

EDTA を使って「水」の硬度を測定しよう

工学部工学科化学システム工学プログラム 狩野 直樹, 宮本 直人

【原 理】

エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) (分子量 = 292.25) は代表的なキレート試薬の一つです。“キレート”とはギリシャ語で“蟹バサミ”のことで、EDTA があたかも蟹のはさみのように目的とする金属イオンを挟み込むようにして保持することからこの名前が付けました。

EDTA は 2 価以上のほとんど全ての金属イオンと 1:1 のキレートを生成し、キレート生成反応はほとんどの場合非常に速く完了します。また、生成キレートは水溶性で、そして多くの場合無色です。

カルシウムイオン (Ca^{2+}) とマグネシウムイオン (Mg^{2+}) は EBT 指示薬と pH7 以上で反応して水溶性の赤色キレートを生成しますが、pH10 付近で EDTA により置換されて、EBT が遊離し、元の青色に戻ります。従って pH10 で EBT を指示薬として EDTA 標準溶液で滴定すれば、カルシウムとマグネシウムの合計濃度を求めることができます。また、 Mg^{2+} は pH12~13 で安定な水酸化物となって EDTA と反応しなくなりますが、 Ca^{2+} は反応します。従って、pH12~13 で NN 指示薬を用いて EDTA 標準溶液で滴定すればカルシウム濃度を求められます。

以上述べた性質を利用して、今回は色々な水に含まれるカルシウムイオン (Ca^{2+}) とマグネシウムイオン (Mg^{2+}) とを定量することで、水の硬度を求めてみましょう。

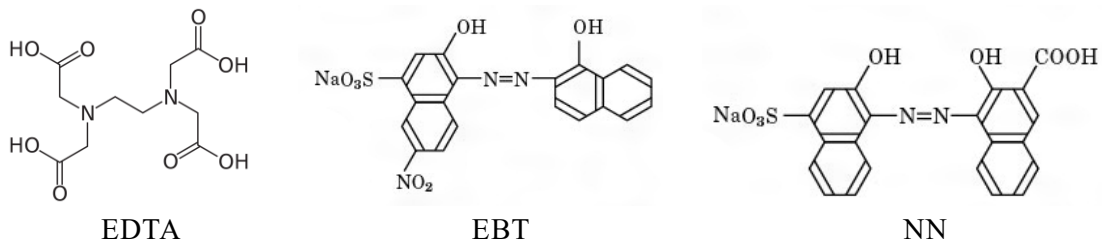


図 1 EDTA, EBT, NN の構造式

<参考> 水の硬度

水の硬度は全硬度とカルシウム硬度に区別されます。全硬度は水中の Ca^{2+} および Mg^{2+} を炭酸カルシウム (CaCO_3) に換算し、水 1 L 中に CaCO_3 として 1 mg 含む場合を硬度 1 度と定義しています (カルシウム硬度は Ca^{2+} のみで計算)。つまり、 Mg^{2+} 1.00 mg が存在していたとすると、これは、 CaCO_3 4.12 mg が存在していたものとして計算されます (CaCO_3 : 分子量 100.1/ Mg^{2+} : 原子量 24.3 = 4.12)。硬度の分類に関する統一的な定義はありませんが、日本では硬度 100 度以下を軟水、100 度以上を硬水と分類するのが一般的です。

一般に市販されているミネラルウォーターには、ペットボトルのラベルに硬度や各イオンの含量が記載されているので確かめてみましょう。

【使用器具】

25ml^{*1} ビュレット , 300ml コニカルビーカー , 25ml ホールピペット

^{*1} ml = cm³

【試薬】

0.01M^{*2} EDTA 溶液 , pH 10 緩衝液^{*3} , 8M KOH 溶液 , EBT 指示薬, NN 指示薬

^{*2} M = mol/L (mol dm⁻³)

^{*3} 20 ml の水に塩化アンモニウム 7g と濃アンモニア水 57ml とを入れ, 水を加えて全量を 100 ml にしたもの。

【試料】

ミネラルウォーター

【実験 1】全硬度 (Ca+Mg) の測定

1. 試料水 50.0 ml をホールピペットでコニカルビーカーにとる。
2. pH 10 の緩衝液 1 ml と EBT 指示薬 1~2 滴を加える。
3. 0.01M EDTA 溶液で滴定する。
 - ・空気酸化防止のため, 滴定時の攪拌は静かに行う。
 - ・終点において溶液は赤色から青色に変わるので, 赤味の完全に消えた点を終点とすること。
 - ・BT 指示薬が多過ぎると終点があはつきりせず, プラス誤差を生じ易いので注意すること。

【実験 2】Ca 硬度の測定

1. 試料水 50.0 ml をホールピペットでコニカルビーカーにとる。
2. 8M KOH 溶液 5 ml を加え, よく攪拌する。
 - ・このとき試料溶液は pH 約 13 になり, Mg は Mg(OH)₂ となる。
3. NN 指示薬を耳かき 1 杯程度 (約 0.1g) 加える。
4. 0.01M EDTA 溶液で直ちに滴定する。
 - ・実験 1 と同様, 攪拌は静かに行う。

以上, 実験1, 2共に 3 回以上行う。

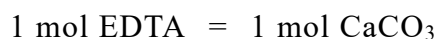
【実験結果】

試料水名： _____

全硬度				Ca 硬度					
回	ビュレットの読み (ml)		滴定量 (ml) ②-①	採用 or 不採用	回	ビュレットの読み (ml)		滴定量 (ml) ②-①	採用 or 不採用
	はじめ①	終点②				はじめ①	終点②		
	00.00	00.00				00.00	00.00		
1					1				
2					2				
3					3				
4					4				
5					5				
採用した滴定量の平均					採用した滴定量の平均				

【結果の整理】

この実験では次の等式が成り立つ。



<計算>

硬度(CaCO₃ mg/L)

$$= \frac{V_{\text{EDTA}}(\text{mL})}{1000} \times 0.01(\text{mol/L}) \times F \times 100.1(\text{g/mol}) \times 1000 \times \frac{1000}{V_{\text{試料水}}(\text{mL})}$$

V_{EDTA} (mL) : 滴定に要した 0.01M EDTA
 0.01(mol/L) : 今回使用した EDTA のモル濃度
 F : 0.01M EDTA のファクター
 100.1(g/mol) : CaCO₃ の分子量
 $V_{\text{試料水}}$ (mL) : 滴定に用いた試料水

以上より, 全硬度, Ca 硬度共に[mg/L]で求めてみよう。

全硬度 =
_____ (mg/L)

Ca 硬度 =
_____ (mg/L)

【問1】

本日測定した水 1.000 L 中に存在するカルシウムイオンとマグネシウムイオンの濃度(mg/L)を計算してみよう。(0.0100M EDTA 1.00ml = 0.401mg Ca = 0.243 mg Mg)

<参考文献,参考 web>

- 1.「新分析化学実験」, 日本分析化学会北海道支部 編, 化学同人, 1989 年
- 2.「分析化学の実験マニュアル」, 岩附正明 太田清久 編著, 日刊工業新聞, 2002 年
- 4.「基礎から学ぶ分析化学」, 井村久則 樋上照男 編, 化学同人, 2015 年
- 3.一般社団法人日本ミネラルウォーター協会 HP, Q&A 集
(http://minekyo.net/publics/index/7/detail=1/c_id=20#page7_20_8)