

水のカルシウム硬度及び総硬度の簡易測定法

金田 高之, 高野 敏^{Ⓞ*}

(1986年9月16日受理)

水道水, 井戸水などの上水道を対象としたカルシウム硬度及び総硬度の簡易比色定量法を開発した。水中のカルシウムイオン及びマグネシウムイオンをクレゾールフタレインコンプレクソンで発色させるに際して, 8-ヒドロキシキノリン-5-スルホン酸でマグネシウムをマスクングしてカルシウム硬度を, 又, クエン酸ナトリウムにてカルシウムとマグネシウムの発色感度を調節し, 等モル感度で分析することにより総硬度をそれぞれ測定することが可能であった。本法は検水を透明な測定容器に採取し, 測定試薬を加えて発色させ, 発色状態を標準発色表と比較することにより行われる。本法を用いて水道水, 井戸水などの硬度を測定したところ, AASによる値と良い一致を示し, 水の硬度の簡易測定法としての有用性が明らかとなった。

1 緒 言

水の硬度測定には EDTA を用いるキレート滴定法が広く用いられており, JIS¹⁾にもカルシウム硬度及び総硬度の測定法として採用されている。この方法はそれほど煩雑な操作を必要としないが, 銅(II), コバルト(II), ニッケル(II), 鉄(III)などの妨害を受けやすいため, マスキング剤としてシアン化カリウムを用いる必要があるなど, 製造現場などでの分析法としては簡便性及び迅速性に欠けるものと考えられる。

一方, 吸光光度法を用いた硬度測定も広く行われており, FIA^{2)~4)}などと組み合わせて多検体が迅速に処理されているが, 分光光度計を用いる比色操作などの専門的技術及び実験設備を必要とするため, 現場での簡易分析法としてはまだ不十分であると考えられる。

そこで著者らは, 水の硬度の簡易目視定量法の検討を行った。その結果, カルシウム(II), マグネシウム(II)の発色試薬としてクレゾールフタレインコンプレクソン(CPC)を用い, カルシウム硬度測定時にはマグネシウムマスクング剤として8-ヒドロキシキノリン-5-スルホン酸(8-HQS)を, 総硬度測定時にはカルシウムとマグネシウムを等モル感度で分析するために, クエン酸ナトリウムをそれぞれ用いて発色させ, その発色状態を黄色色素の共存下で色調の変化により目視定量することにより, 迅速かつ簡便に水のカルシウム硬度及び総硬度を測

定することが可能となった。

2 実 験

2.1 試 薬

GPC(ドータイト試薬)以外はすべて和光純薬工業製特級試薬を用いた。カルシウム及びマグネシウム標準液は, それぞれ塩化カルシウム及び塩化マグネシウムを水に溶解して調製し(Ca 600 mg/l, Mg 300 mg/l), AASにより標定を行った後, 必要に応じて希釈して用いた。

2.1.1 カルシウム硬度測定試薬 CPC 37.5 mg, ピロリン酸ナトリウム 2.0 g, 炭酸水素ナトリウム 10.6 g をめのう乳鉢で粉碎した後ビニル袋に採り, 8-HQS 15.0 g 及び炭酸ナトリウム 42.4 g を加えてよく混合する。

2.1.2 総硬度測定試薬 CPC 37.5 mg, クエン酸三ナトリウム二水和物 15.0 g, 炭酸ナトリウム 12.8 g, ナフトールエロー S 15 mg をめのう乳鉢で粉碎した後ビニル袋に採り, 炭酸水素ナトリウム 32.1 g を加えてよく混合する。

2.2 装 置

吸光度の測定には日立製自記分光光度計 430 型を用い, ハンターの L 値, a 値, b 値⁵⁾の測定には村上色彩研究所製高速分光光度色差計 CMS-1200 型を用いた。 L , a , b 値の測定には内径 25 mm, 高さ 6 mm, 内容量 3.6 ml のアクリル製円盤型透明容器を用いた。

2.3 測定用容器

市販のアクリル製透明容器(内容量 25 ml, 内径 26 mm, 高さ 51 mm)を用いた。

* 花王(株)栃木研究所: 321-34 栃木県芳賀郡市貝町 赤羽 2606

2.4 標準操作

各測定試薬をそれぞれ（カルシウム硬度 0.70 g, 総硬度 0.60 g）測定容器に採り、検水約 20 ml を加え、ふたをして振り混ぜ溶解させ発色させる。発色の状態を測定器の底方向から目視により観察し、色調を標準発色表と比較することにより検水の硬度を求める。なお、色調が標準発色表の中間の場合には、その中間値を測定値とする。

2.5 標準発色表

2.4 に従ってカルシウム標準色を発色させ、三属性（色相、明度、彩度）による色の表示方法⁶⁾を用いて発色状態を表示すると Table 1 に示すようになった。

Table 1 Standard color scale for the determination of water hardness

Water hardness	Standard color		
Calcium hardness (as CaCO ₃ , ppm)			
0	5	Y	8/10
25	10	YR	7/10
50	2.5	YR	6/10
75	10	R	5/12
100	7.5	R	4/12
150	5	R	4/14
Total hardness (as CaCO ₃ , ppm)			
0	7.5	Y	8/10
25	5	Y	8/10
50	10	YR	8/8
75	7.5	YR	7/10
100	2.5	YR	6/10
125	10	R	6/10
150	7.5	R	5/10
200	5	R	5/12

2.6 L, a, b 値の測定

色差測定用容器に試料溶液 3.6 ml を入れ、上側からポリエチレン製ラップで空気が入らないように覆い、更に上側からふたをする。測定用セルを標準白色板の上に載せ、プローブを軽く押し当てながら 400~700 nm の反射光を測定し、ハンターの L, a, b 値を求めた。

3 結果及び考察

3.1 発色試薬の選定

吸光光度法でよく用いられるカルシウムイオン発色試薬には、CPC⁷⁾、グリオキサールピス (2-ヒドロキシアニル)⁸⁾ などがあり、又、マグネシウムイオン発色試薬には、キシリジルブルー I⁹⁾、ヒドロキシナフトールブルー⁴⁾、カルマナイト¹⁰⁾ などがある。これらの中で、発色色

調の見やすさ、感度、遷移金属による妨害の有無、発色状態の安定性などの点から、カルシウム硬度、総硬度ともに発色試薬としては CPC を用いることとした。

CPC は pH 9 以上において種々の金属と錯形成し、575 nm 付近に吸収極大を有する紫色の錯化合物を形成する。従って、水中のカルシウム及びマグネシウムの量により、無色から紫色へと色の濃淡が変化するが、目視定量においては、色の濃淡の変化に比べて色調の変化のほうが結果の判定が容易であることが種々検討した結果明らかとなった。そこで、結果を色調の変化に変えるために、測定系に一定量の色素を添加することとし、青色色素及び黄色色素について検討した結果、黄色色素を添加した場合、結果は黄色から赤色への色調の変化となり目視判定が容易であった。以上のことから、測定系に黄色色素を共存させることとした。

3.2 カルシウム硬度

3.2.1 CPC 量 カルシウムと CPC との安定度定数 ($\log K_{MI}$) は 7.8 と比較的小さいため、CPC の量により発色感度に変化することが予想される。そこで、発色感度に及ぼす CPC 量の検討を行った。その結果、Fig. 1 に示すように CPC 量の多いほうが発色感度が高いことが明らかであるが、目視判定の際には、から試験液の示す吸光度が 0.1 以上になると結果の判定が容易でなくなることから、CPC 量は 0.0017% とした。この CPC 量は測定溶液中での重量百分率を示しており、以下、試薬量はすべて測定溶液中での重量百分率又は絶対量で示すことにした。

3.2.2 マグネシウムマスキング剤 マグネシウム

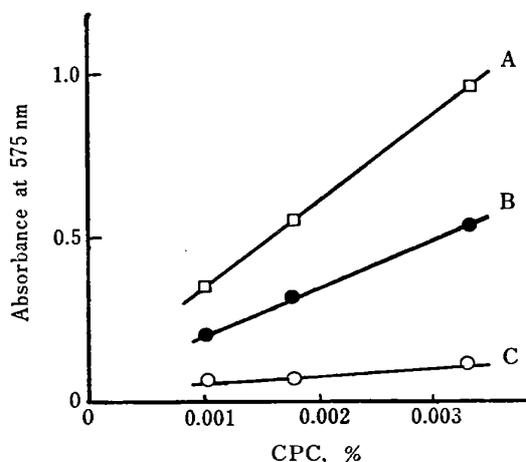


Fig. 1 Effect of *o*-cresolphthalein complexone concentration on the absorbance of the complexes

A: Ca 6 ppm, B: Ca 3 ppm, C: blank

マスキング剤としては, 8-キノリノールが広く用いられているが, 水に難溶であることから, より水溶性の8-HQSを用いることとした. 8-HQSは黄色色素であり, 結果を色調の変化に変える効果も有することから本法には好適であると考えられる. 8-HQSの量を変えてマスキング効果の検討を行い, 結果をTable 2に示した. マグネシウムとCPCとの錯体は570 nmに吸収極大を持つため, カルシウムの測定時にマグネシウムのマスキングが不完全であると, 575 nm (カルシウムとCPCとの錯体の吸収極大波長)より低波長側に吸収極大が現れる. Table 2より, 575 nmにおける相対誤差は8-HQSが0.16~0.5%においてほとんど同じであるが, 0.16%ではマグネシウム量の増加とともに吸収位置の低波長側への変化が見られ, 8-HQSは0.3%以上必要と考えられた. 一方, 試薬の溶解性の点からは0.5%以下が好ましいと考えられ, 又, 目視定量の容易さという点でも0.5%以下が良好であったことから, 8-HQS量は0.33%とした. なお, 8-HQS量が0.33%の場合マグネシウム共存量が20 ppm以下であればほぼ問題なく測定できるものと考えられるが, 20 ppmを越えると正の誤差が大きく測定が困難である.

Table 2 Effect of 8-hydroxyquinoline-5'-sulfonic acid (8-HQS) concentration as a masking agent for magnesium on the determination of calcium

8-HQS, %	Mg added, ppm	λ_{\max} /nm	Error, %
0.16	0	575	—
	20	573	+ 8
	40	572	+12
	60	571	+16
0.33	0	575	—
	20	575	+ 6
	40	574	+14
	60	574	+22
0.50	0	575	—
	20	575	+ 3
	40	574	+10
	60	574	+17

Ca taken : 20 ppm

3.2.3 緩衝剤 吸光度法では, 2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール⁷⁾, ホウ酸緩衝剤²⁾がよく用いられるが, 本法では簡便性を重視し粉末の状態を試薬を添加することにしたため, 吸湿しにくく粉末物性のよいものとして炭酸ナトリウム及び炭酸水素ナトリウムを用いた. マスキング剤として用いる8-HQSは500 nm以下に

幅広い吸収を有しているが, マグネシウム共存量により500 nm以下のスペクトルが変化し, 色調に変化を与え, 目視定量に影響を与える. そこで, この色調の違いを小さくするよう検討を行った. 一例として, 吸光度変化の最も激しかった450 nmでの吸光度を測定した結果をFig. 2に示した. pHが高いほうがマグネシウム共存による吸光度変化は少なく, 又pH 10.0以上であればマグネシウム60 ppmまでほとんど変化が認められず, 色調にも変化が認められなかった. 一方, pH 10.3以上ではから試験液の吸光度が急激に上昇し, 目視定量を困難なものとするため, pHは10.3以下が望ましいと考えられた. 以上のことからpHを10.1とし, 炭酸ナトリウム424 mg, 炭酸水素ナトリウム106 mgを用いることにした.

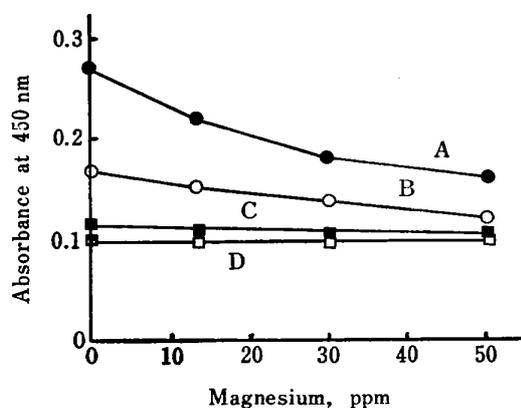


Fig. 2 Effect of magnesium concentration on the absorbance of 8-HQS at various pH

A : pH 9.2, B : pH 9.6, C : pH 10.0, D : pH 10.4

3.2.4 減感剤 全国数十か所から水を採取し, AASによりカルシウムの測定を行ったところ, 5~40 ppmであったことから, 測定範囲は10~60 ppmとし, この範囲内での目視定量が行いやすいように検討を行った. 575 nmにおける吸光度が0.5以上になると目視定量が困難になることから, カルシウム60 ppmにおける吸光度が0.5付近となるように減感剤(感度を低下させる試薬)の添加を検討した. 減感剤としては, カルシウムとCPCとの錯形成反応に競合して発色感度を低下させるものが適すると考えられ, クエン酸ナトリウム, ピロリン酸ナトリウム(SPP), トリポリリン酸ナトリウムについて検討を行った. このうち, クエン酸ナトリウムとSPPを用いて良好な結果を得たが, 粉末物性を考慮しSPPを用いることとした. Fig. 3に示したように, SPPの量を変えることにより, 発色感度を変えるこ

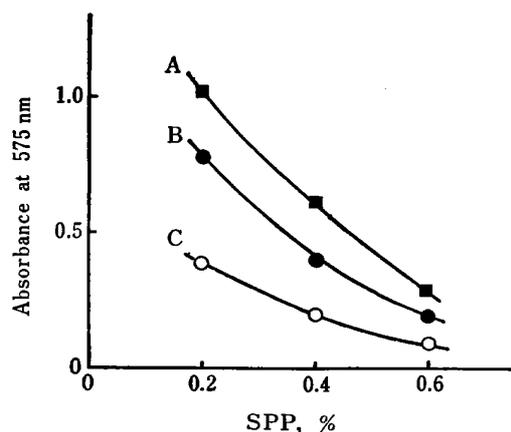


Fig. 3 Effect of sodium pyrophosphate concentration as a desensitizer on the determination of calcium

A : Ca 60 ppm, B : Ca 40 ppm, C : Ca 20 ppm

とができる。Fig. 3 から SPP 量は 0.5% とした。

3.3 総硬度

Cheney ら¹³⁾はマグネシウムの EDTA キレートと検水中のカルシウムイオンとが反応して遊離したマグネシウム及び最初から存在するマグネシウムをポーラログラフィーで、又山根ら⁴⁾は FIA によりマグネシウムの比色定量を行って、それぞれ総硬度の測定を行っている。総硬度を目視定量する場合、等モル感度分析という点からこのような置換反応を利用することが望ましいと考えられるが、CPC によるマグネシウムの吸光度測定は再現性に乏しいことから適当ではないと考えられた。そこで著者らは、カルシウムとマグネシウムの等モル感度分析のために発色感度の調整を試みた。すなわち、カルシウムイオン又はマグネシウムイオンと発色試薬との錯形成反応に際し、発色試薬と競合してカルシウム錯体及びマグネシウム錯体の生成をコントロールすることにより、カルシウムとマグネシウムの発色感度を等しくするような試薬（感度調整剤）の検索を行った。

3.3.1 感度調整剤 CPC を用いてカルシウム及びマグネシウムを発色させると、カルシウムのほうがモル吸光係数が大きいので、測定系に感度調整剤を加えてカルシウムとの錯形成を抑え、カルシウムの感度を相対的に低下させることにした。従って感度調整剤としては、カルシウムとの安定度定数がマグネシウムとの安定度定数より大きく、かつ CPC とカルシウムとの安定度定数よりも小さいものが好ましいと考えられる。そこで種々検討した結果、クエン酸ナトリウムが好適であることが明らかとなった。感度調整剤の検索の方法としては、検

索の簡便性という点から吸光度測定による方法が好ましいと考えられるが、カルシウムの錯体及びマグネシウムの錯体はそれぞれ 575 nm, 570 nm に吸収極大を有しているため、測定波長をどこに設定するかが問題となる。そこで、設定波長として、標準色であるカルシウム錯体の有する 575 nm 及びカルシウムとマグネシウムとが吸収極大波長で等しい吸光度を示すときに等しい吸光度を示す 573 nm を用いて、それぞれの波長において等モル感度を示すときの発色状態を目視で観察したところ、573 nm において等モル感度を示す場合のほうが、カルシウムとマグネシウムの発色色調の違いが小さいことが明らかとなった。そこで、573 nm における吸光度の測定から、等モル感度分析の条件を検討した。クエン酸ナトリウム量及び pH を変化させ、573 nm におけるカルシウム及びマグネシウムの吸光度を測定したところ、Table 3 に示すように pH 9.5, クエン酸ナトリウム濃度 0.67% において、等モル感度分析が可能であった。一方、カルシウムとマグネシウムの CPC 錯体の極大波長は 5 nm 異なることから、573 nm において同じ吸光度を示しても目視定量においては等感度とは言い難い。そこでハンターの L , a , b 値を求め、 a 値及び b 値を用いて検量線を作成すると、Fig. 4 の C 及び D に示すような良好な直線となり、濃度の増加とともに濃い紫色になることが明らかである。更に、カルシウムとマグネシウムでは色調がやや異なっていることが容易に理解できる。

Table 3 Effect of sodium citrate concentration and pH on the ratio of molar sensitivities of calcium and magnesium

Sodium citrate, %	pH	Molar sensitivity	
		Ca	Mg
0.33	9.5	1.00	0.83
0.67	9.1	1.00	1.27
0.67	9.4	1.00	1.11
0.67	9.5	1.00	1.00
0.67	9.7	1.00	0.92
1.00	9.5	1.00	1.18

3.3.2 黄色色素 黄色色素としては、色調変化の見やすさ、水への溶解性及び発色の安定性などを考慮し、ナフトールエロー S を用いることにしたが、色素を添加するとカルシウム、マグネシウムともに検量線が平行移動し、濃度の増加により黄色から赤色へ色調の変化が現れる。Fig. 4 より、黄色色素の有無にかかわらずほぼ同様にカルシウムとマグネシウムの色調が異なっ

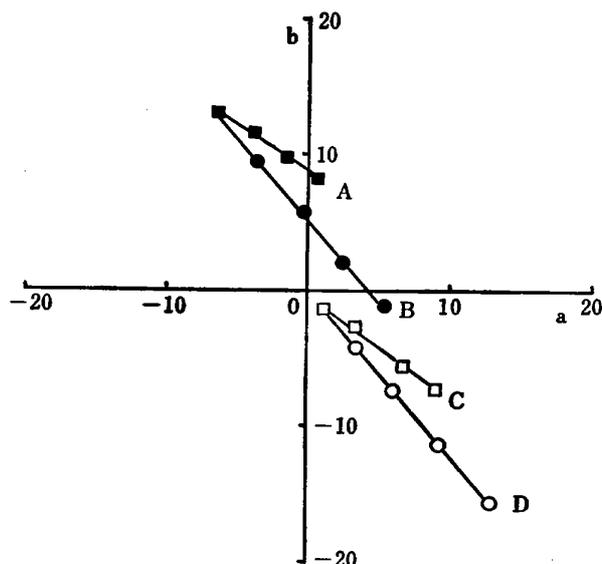


Fig. 4 Calibration curves of calcium and magnesium

A=Mg, B=Ca : in the presence of Naphthol Yellow S; C=Mg, D=Ca : in the absence of Naphthol Yellow S; a, b : Hunter Lab⁵⁾

ているように思われるが, 10 人のパネラーを用いて目視により比較を行うと, 黄色色素を添加したほうがカルシウムとマグネシウムの色調の違いが小さく, 又結果の判定が容易であった. 又, ナフトールエロー S の添加量を変えて 10 人のパネラーにより目視判定を行ったところ, 0.15 mg 添加のものが結果の判定が容易であった. 以上のことから, ナフトールエロー S 0.15 mg を添加することとしたが, まだなおカルシウムとマグネシウムの色調の違いという問題は残る. しかし, 幸いなことに水道水などではカルシウムの存在量が大きく, カルシウムを用いて標準色を作成すれば, 後に述べるように通常の水道水などの測定においてはほとんど問題とならないことが明らかとなった.

3.4 共存元素の影響

Table 4 に示すように, カルシウム硬度測定においては 1 ppm の鉄(III), 銅(II), マンガン(II), 亜鉛(II), アルミニウム(III), 100 ppm の炭酸イオン, 硫酸イオン, リン酸イオン及び 45 ppm のマグネシウム(II) は影響が認められないが, マグネシウム(II) が 60 ppm 共存すると正の誤差を与えた. 総硬度測定においては, 鉄(III), アルミニウム(III) は 1 ppm まで影響が認められないが, 銅(II) は正の誤差を, マンガン(II), 亜鉛(II) は負の誤差をそれぞれ与えた. 又, カルシウムとマグネシウムの発色色調の違いによる誤差はマグネシウム

Table 4 Effect of diverse ions

Ion	Added, ppm	Error, %	
		Calcium hardness	Total hardness
Fe ³⁺	1	+3.6	- 1.1
Cu ²⁺	1	+2.4	+45.0
Mn ²⁺	0.1	+1.2	+14.2
	1	+2.0	+12.1
Zn ²⁺	0.3	+0.8	+ 3.8
	1	+2.2	-48.0
Al ³⁺	0.1	+0.7	- 2.3
	1	+1.2	- 2.1
CO ₃ ²⁻	100	-3.6	- 1.7
SO ₄ ²⁻	100	-2.0	- 2.2
PO ₄ ³⁻	100	+0.4	- 2.7
Mg ²⁺	15	+0.3	+ 3.8
	30	+3.0	+ 6.4
	45	+2.2	-
	60	+8.2	-

Ca taken : 20 ppm

の量とともに大きくなるが, 15 ppm 以下であれば色調の違いをあまり気にせず, カルシウムとマグネシウムを等モル感度で分析することが可能であった.

3.5 定量性及び再現性

2.4 の標準操作に従ってカルシウム標準溶液 20 ml を発色させ, 575 nm, 573 nm における吸光度を測定しカルシウム硬度及び総硬度の検量線を作成したところ, それぞれカルシウムとして 5~60 ppm, 10~80 ppm で良好な直線が得られた. 又, カルシウム 20 ppm 及びマグネシウム 4 ppm を含む溶液を用いて, 繰り返し (n=10) 測定を行ったところ, 相対標準偏差はそれぞれ 2.4%, 1.8% と良好であった. なお, 目視判定での再現性も個人差を含めて全く問題は認められなかった. 本法の標準色は 25 ppm 刻みであり, 目視判定において中間色

Table 5 Determination of water hardness in tap and well waters

Sample	Proposed method		AAS	
	C. H.	T. H.	C. H.	T. H.
Tap water				
A	38	50	36	54
B	62	82	65	89
C	12	25	13	17
Well water				
A	38	50	42	58
B	38	50	36	54

C. H. : Calcium hardness (CaCO₃ ppm); T. H. : Total hardness (CaCO₃ ppm)

の場合はその中間値を定量値とするが、より精度良く測定したい場合は、12.5 ppm 刻みまで標準色を設定することが可能であった。

3.6 実試料の測定

本法を用いて水道水、井戸水、河川水の硬度測定を行い、AAS との比較を行った。その結果、Table 5 に示すように本法による値と AAS の値は比較的良い一致を示しており、本法によれば簡便かつ迅速に水の硬度を測定できることが明らかとなった。

文 献

- 1) JIS K 0101, 工業用水試験方法 (1979).
- 2) G. Nakagawa, H. Wada, C. Wei : *Anal. Chim. Acta*, **145**, 135 (1983).
- 3) H. Wada, A. Yuchi, G. Nakagawa : *Anal. Chim. Acta*, **149**, 291 (1983).
- 4) 山根 兵, 上條幹人 : 分化, **33**, 110 (1984).
- 5) 須賀長市 : “耐候光と色彩”, p. 153 (1977), (スガ試験機).
- 6) JIS Z 8721, 三属性による色の表示方法 (1977).
- 7) W. D. Basson, J. F. van Staden : *Analyst* (London), **104**, 419 (1979).
- 8) H. G. C. King, G. Pruden : *Analyst* (London), **94**, 39 (1969).
- 9) 渡辺寛人, 田中裕晃 : 分化, **26**, 635 (1977).
- 10) 牧野鉄男 : ドージンニュース, **32**, 1 (1985).
- 11) M. C. Cheney, D. J. Curran, K. S. Fletcher III : *Anal. Chem.*, **52**, 942 (1980).

☆

Simple and rapid methods for the determina-

tion of calcium hardness and total hardness in water. Takayuki KANEDA and Satoshi TAKANO (Tochigi Research Laboratories, Kao Corporation, 2606, Akabane, Ichikai-machi, Haga-gun, Tochigi 321-34)

Simple and rapid methods have been developed for the determination of water hardness by colorimetry using *o*-cresolphthalein complexone as a color development agent. In the determination of calcium hardness, 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid was used as a masking agent for magnesium, whereas sodium citrate was used for the determination of total hardness in order to equalize the molar absorptivities of calcium and magnesium. To a transparent cylindrical measurement vessel with 25 ml volume, a 20 ml of water sample and a reagent for the determination of calcium or total hardness were added, and the vessel was vigorously shaken for a minute. The determination of calcium hardness (25~150 ppm as CaCO₃) and total hardness (25~200 ppm as CaCO₃) were easily carried out by comparing the color of sample solution to a standard color scale. In the presence of a yellow dye, color of the sample solution turns from yellow to red with an increase of water hardness. The results of the determination of calcium and total hardness in water by the proposed method agreed well with those by AAS.

(Received September 16, 1986)

Keyword phrases

colorimetric determination of water hardness with *o*-cresolphthalein complexone; masking of magnesium with 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid; equalization of molar sensitivities of calcium and magnesium with sodium citrate; addition of Naphthol Yellow S.