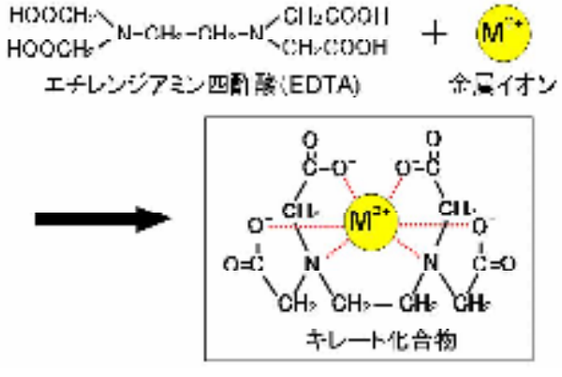
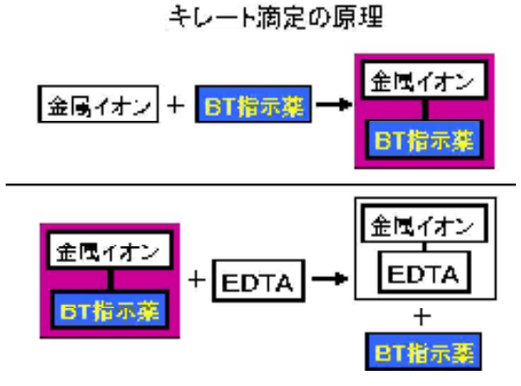
水の硬度測定

水の硬度とは、水に溶けているＣａ$^{2+}$およびＭｇ$^{2+}$ の量をＣａＣＯ$_3$（ppm）に換算したものである。硬度には、全硬度（Ｃａ$^{2+}$とＭｇ$^{2+}$），Ｃａ硬度，およびＭｇ硬度がある

ＥＤＴＡ（エチレンジアミン四酢酸）は、最大６本の腕（６座配位）で２価～４価の金属イオンと、そのイオンの価数に関係なく**１：１で結合**し、安定なキレート化合物を生成する。（キレートとはカニのはさみの意味）この反応を利用した金属イオンの定量法を**キレート滴定法**という。ＥＤＴＡは水にほとんど溶けないので、キレート滴定では水に溶けやすいＥＤＴＡ・２Ｎａを用いる。





全硬度の測定は、試料水のｐＨを約 10 に調整した後，**ＢＴ指示薬**を加えて、ＥＤＴＡ溶液で滴定して求める。ＢＴ指示薬はｐＨ 10 付近では青色を呈するが、Ｃａ$^{2+}$，Ｍｇ$^{2+}$ などの金属イオンを含む溶液中に加えるとキレート化合物を生成し、**赤紫色**を呈する。次に、この溶液にＥＤＴＡ標準溶液を滴下すると，ＥＤＴＡの方がＢＴ指示薬よりも、Ｃａ$^{2+}$，Ｍｇ$^{2+}$ とキレート化合物を作りやすいため、Ｃａ$^{2+}$，Ｍｇ$^{2+}$ はＥＤＴＡと結合して無色のキレート化合物となり、反応終了とともに溶液の色は遊離したＢＴ指示薬により**青色**となる。

ｐＨ 12 ～ 13 において、Ｍｇ$^{2+}$は安定な水酸化物となってＥＤＴＡと反応しなくなるので、このｐＨ領域で作用する**ＮＮ指示薬**を用いて Ｃａ$^{2+}$ のみを定量することができる。

試料水中に含まれる、Ｆｅ$^{2+}$、Ｃｕ$^{2+}$などもＥＤＴＡと反応するが、Ｎａ$_2$Ｓを加えておくと、これらのイオンは安定な硫化物となってＥＤＴＡと反応しなくなる。

※参考にしたホームページ

・岐阜県教育委員会　高校農業実験　より引用
http://gakuen.gifu-net.ed.jp/~contents/kou_nougyou/jikken/SubShokuhin/05/genri.html

・キレート滴定による水の硬度測定
http://www.chem.kindai.ac.jp/kaken/study/06stdata/06st05.html

・エビアン
http://www.evian.co.jp/mineral/

【実験操作】

１．ｐＨ10，12の緩衝液の調製

①ＮａＯＨ 10 ｇを 200mL メスフラスコに入れ、純水を加えてｐＨ 12 の緩衝溶液を作る。
②塩化アンモニウム 14 ｇ と濃アンモニア水 114 ｇ を 200mL メスフラスコに入れ、純水を加えてｐＨ 10 の緩衝溶液を作る。

２．0.010mol/L ＥＤＴＡ標準溶液の調製

①電子天秤を使って、ＥＤＴＡ･２Ｎａを 3.722 ｇを測りとる。
②これをメスフラスコに入れ、純水を加えて全量を 1L にする。栓を手で押さえ、メスフラスコを逆さにし、よく混合し、溶液の濃度を均一にする。

３．全硬度の測定

①ビュレットに、0.010mol/L ＥＤＴＡ･２Ｎａ標準溶液を入れ、ビュレット台にセットする。
②試料水 50mL を、ホールピペットを用いてコニカルビーカーに正確にとる。
③ｐＨ 10 緩衝溶液を駒込ピペットで 5mL 加える。
④５％Ｎａ$_2$Ｓ水溶液を駒込ピペットで 2mL 加える。
⑤ＢＴ指示薬を数滴加える。
⑥ビュレットの 0.010mol/L ＥＤＴＡ標準溶液で滴定を行う。溶液の色が赤紫色から青色になったところが終点である。
⑦　②～⑥を３回繰り返し、滴定値の平均を求める。

４．Ｃａ硬度の測定とＭｇ硬度の計算

①試料水 50mL を、ホールピペットを用いてコニカルビーカーに正確にとる。
②ｐＨ 12 緩衝溶液を駒込ピペットで 5mL 加える。
③５％Ｎａ$_2$Ｓ水溶液を駒込ピペットで 2mL 加える。
④ NN 指示薬を微量加える。
⑤ビュレットの 0.010mol/L ＥＤＴＡ標準溶液で滴定を行う。溶液の色が赤紫色から青色になったところが終点である。
⑥　①～⑤を３回繰り返し、滴定値の平均を求める。

※今回の試料水

①水道水
②エビアン
（参考）100 mL あたり　Ｃａ… 8.0mg　Ｍｇ… 2.6mg　硬度は 304mg/L の硬水
③エビアン 100mL にポリグルタミン酸 1.0g を加え、30 分間撹拌した後、ろ過した液
④エビアン 100mL にキチン･キトサン 1.0g を加え、30 分間撹拌した後、ろ過した液
⑤エビアン 100mL にカキ殻粉末 1.0g を加え、30 分間撹拌した後、ろ過した液

③，④，⑤はろ液 40mL を試料水とする。

【結果】測定した試料水（　　）

全硬度の測定

	１回目	２回目	３回目
最初　ｖ１			
終点　ｖ２			
滴下量　ｖ			
		平均	mL

Ｃａ硬度の測定

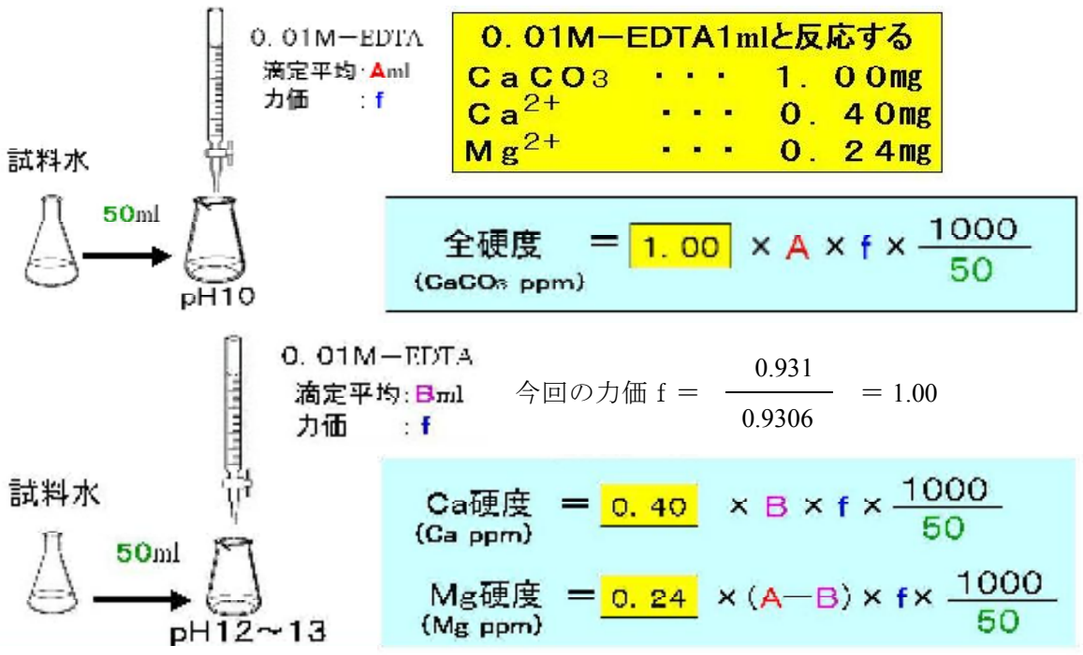
	１回目	２回目	３回目
最初　ｖ１			
終点　ｖ２			
滴下量　ｖ			
		平均	mL

ＥＤＴＡ･２Ｎａ＝372.24，ＣａCO_3＝100，Ｃａ＝40，Ｍｇ＝24

全硬度の計算

Ｃａ硬度の計算

Ｍｇ硬度の計算

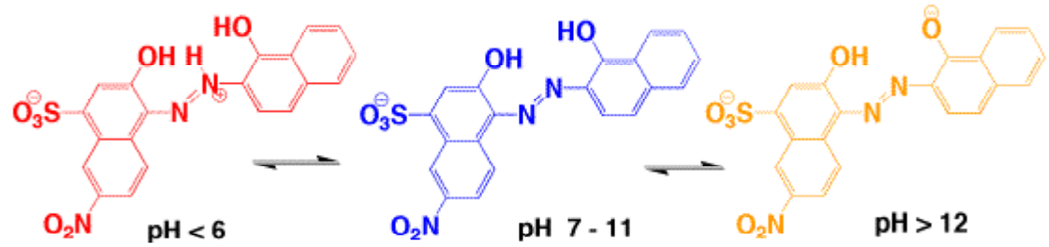


今回の力価 f ＝ 0.931 / 0.9306 ＝ 1.00

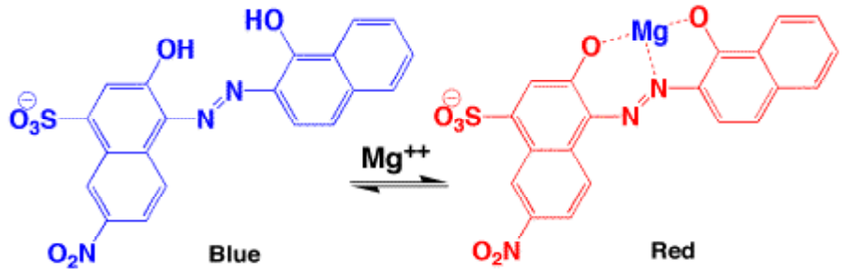
＜まとめ＞

試料水	全硬度 mg/L	Ｃａ硬度 mg/L	Ｍｇ硬度 mg/L
①水道水			
②エビアン			
③エビアン＋ポリグルタミン酸			
④エビアン＋キチンキトサン			
⑤エビアン＋カキ殻粉末			

（参考）**ＢＴ指示薬（ＥＢＴ指示薬）**

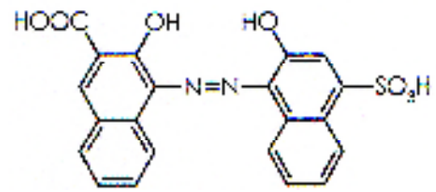


中性では青色であるが、ｐＨ６以下の酸性では赤色の沈殿を生成する。ｐＨ 12 以上ではオレンジ色になる。Ｃａ$^{2+}$，Ｍｇ$^{2+}$ などの金属イオンを含む溶液中に加えるとキレート化合物を生成し、赤紫色を呈する。



ＮＮ指示薬

ｐＨ 12 ～ 13 で青色を呈し、キレートを作ることにより赤色へ変化する。



硬度