

銅イオン電極検出器 F I A 法による全硬度測定法の評価と J I S
法との相関性

坂井 亜紀, 辺見 彰秀, 伊東 哲, 浅野 泰一, 伏貫 義十*

電気化学計器 〒180 東京都武蔵野市吉祥寺北町4-13-14
鹿児島県警 * 〒892 鹿児島市山下町13-1

EVALUATION OF FLOW INJECTION ANALYSIS METHOD FOR TOTAL WATER
HARDNESS USING CUPRIC ION DETECTOR AND CORRELATION WITH
JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD METHOD

Aki SAKAI, Akihide HENMI, Satoshi ITO, Yasukazu ASANO
and Yoshito FUSHINUKI*

DKK CORPORATION : 4-13-14 Kitamachi Kichijoji Musashinoshi, Tokyo 180
*CRIMINAL INVESTIGATION LABORATORY, KAGOSHIMA PREF. POLICE H. Q :
13-1 Yamashitacho Kagoshimashi, Kagoshima 892

1. はじめに

F I A は試薬及び試料の消費量が少なく、省エネルギー的な分析法で、また一度 F I A 系の設定条件を定めておけば、分析結果に個人差がなくルーチン分析に適した、作業効率向上に有効な分析手段である。通産省工業技術院標準部が中心となって F I A 法の規格化も進んでおり、1989年2月にはフローインジェクション分析方法通則が制定された。¹⁾ 次のステップとして、産業界を中心に個別規格への F I A 法の導入が期待されている。

近年、ビルの高層化によりビルの空調は小型ボイラーを効率よく多用する傾向にある。このため、ボイラー水のきめ細かい水質管理を行って、カルシウム、マグネシウム等のスケールの固着を防ぎ、ボイラーの熱交換の効率を向上させるための簡便迅速なボイラー用水質管理システムが要求されている。従来、ボイラーの硬度チェッカーとしてはカルシウム硬度としてのカルシウムイオン電極法が用いられてきた。しかし、この方法ではマグネシウムイオンに感度がないこと、及び管理濃度がカルシウムイオン電極の定量下限である 10^{-5}mol/l 付近であることなどによって、分析結果が正しくボイラー水の水質を反映しているかどうかの問題となっている。ボイラー水の水質を正しく把握するためにマグネシウムイオンにも応じかつマグネシウムイオンにも応じる全硬度として更に高感度で簡便迅速な方法の確立がボイラーの水質を管理する上で要望されている。

今任らは、銅-EDTA錯体溶液をキャリア溶液とする固体膜型銅イオン検出器

F I A法が全硬度の測定に有効であると報告している。²⁾ この方法は、銅イオン電極が定量下限が $5 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$ と高感度であり、選択性も高く、応答も秒のオーダーで濃度変化に追従すること、又銅EDTA錯体の安定度定数が16.8であり常に銅イオンが安定に系に存在するため、系のベースラインが極めて安定であること等の理由により、F I A法を構築する場合の諸条件を満たしている新しい分析法と言える。筆者らは産業界の高感度な全硬度測定法に対する要望を背景に、今任らの方法を評価した。その結果、全硬度用銅イオン電極検出器F I A法は、定量下限が、 $2.5 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$ (Ca^{2+})で相対標準偏差は3%以下であり、また、J I S法(工業用水試験方法K-0101)との相関性も相関係数が $r = 0.999$ と良く一致し本法は、十分に全硬度の新しい分析法として実用性を有すると考えられた。

2. 実験

2. 1 試薬

用いた試薬は総て市販特級品で、試薬の調製にはイオン交換水を用いた。各試薬の調製は、以下の通りである。

0.01 M EDTA標準液：エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム3.72 gを秤量し、イオン交換水に溶解し100 mlに希釈した。

0.01 M 硝酸銅標準液：硝酸銅三水和物6.04 gを秤量し、イオン交換水に溶解し100 mlに希釈した。

0.001 M トリエチレントラミン (Trien) 標準液：トリエチレントラミン1.46 mlをイオン交換水に溶解して1 lにした。

銅イオン濃度緩衝液：0.01 M EDTA標準液12.5 ml、0.01 M 硝酸銅標準液6.25 ml、0.001 M Trien標準液25 mlを250 mlメスフラスコにとりイオン交換水で希釈した。この際pH調整には $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$ 系緩衝液を用い、pHを9.4とした。またイオン強度調整剤として、0.5 M 硝酸カリウムを銅イオン緩衝液に添加した。カルシウムおよびマグネシウムイオン標準液は、EDTA標準液で標定して使用した。

2. 2 F I Aシステム

本法における3流路F I Aシステムは、ギルソン製ミニバルス2型ポンプ、7125型レオダイン製ルーピングジェクター、銅イオン電極検出器(DKK製流れ分析用銅イオン電極7141型、フロー用比較電極4401型、FLC-11型フローセルから構成される)、DKK製COM 20型pH-mVメータ、セコニック製250F型記録計で構成した。図1, 2, 3に流れ分析用銅イオン電極、流れ分析用比較電極およびフローセルの構造を示した。

2.3 FIA系の設定条件

FIA系を構築するための設定条件は検討の結果、カルシウムイオン濃度が 10^{-4} mol/lのレベルの場合、注入量としては、 $200\mu\text{l}$ を採用した。コイル長と流速は、それぞれ500cmと0.9 ml/minをそれぞれ採用した。本法で採用した測定システムは、FIA系を組む場合の基本的なもので、その概略を図4に示した。

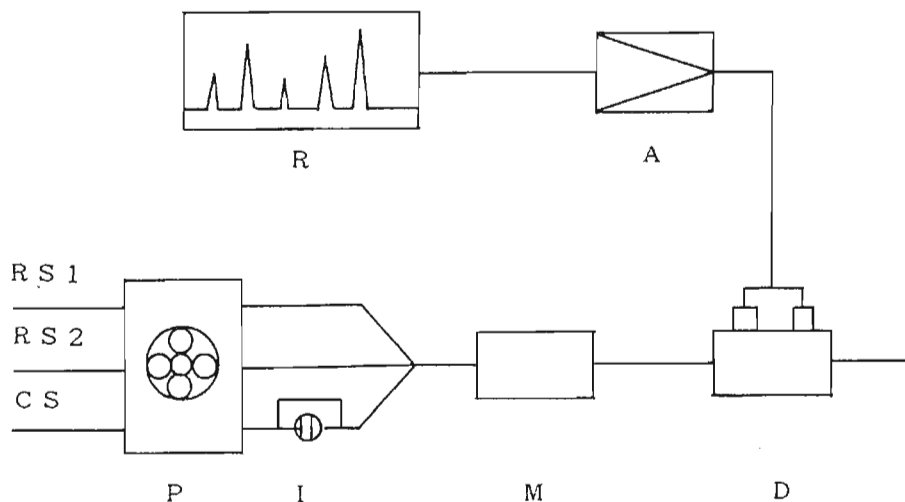


図4 銅イオン電極検出器FIA法の測定システム

RS1:0.01M EDTA,0.01M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$,0.001M Trien, RS2:0.5M KNO_3 ,CS:純水.

P:ぜん動ポンプ, I:インジェクター, M:混合チューブ(長さ500cm,内径0.5mm,ふっ素樹脂製),D:電位測定式銅イオン検出器, A:変換器, R:記録計.

(注)インジェクターから試薬溶液の合流点までのふっ素樹脂製チューブの長さ:30cm.

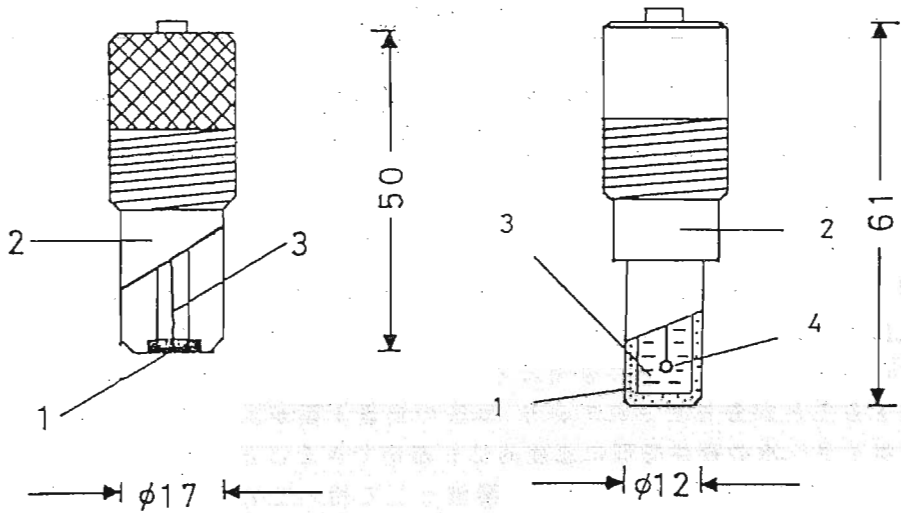


図1 流れ分析用銅イオン電極

図2 流れ分析用比較電極

1. 感応膜
2. エポキシ樹脂製支持管
3. リード線

1. ふっ素樹脂製支持管
2. ふっ素樹脂製液絡部
3. 銀-塩化銀電極
4. 飽和KCl溶液

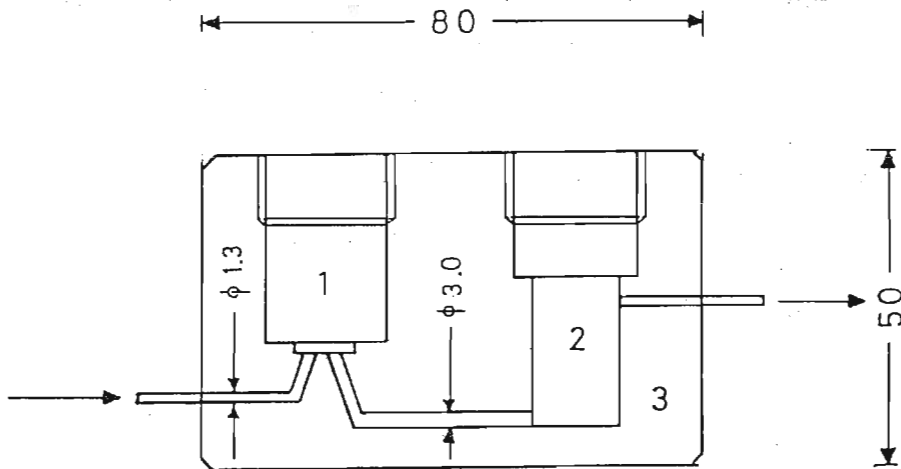


図3 流れ分析用フローセル

1. 流れ分析用硫化銀電極が装着される固定部
2. 流れ分析用比較電極が装着される固定部
3. アクリル樹脂製本体

3. 結果と考察

2. 3で検討したF I A系の設定条件に基づいて、銅イオン電極検出器F I A法の基本特性をカルシウムイオンを標準液として調べた。

3. 1 検量線

図5に示したように、カルシウムイオンの濃度が $1\sim 6\times 10^{-4}\text{mol/l}$ の間で検量線は直線となった。SN比を3とすると定量下限は $2.5\times 10^{-5}\text{mol/l}$ であった。通常の場合、ボイラー水の管理はカルシウムイオン濃度として $5\times 10^{-5}\text{mol/l}$ 以下で管理することが最良とされており、本法の定量下限が $2.5\times 10^{-5}\text{mol/l}$ あることは、本法がボイラー水の硬度管理に感度的にも適用できることを示している。特に本法は、銅-EDTA溶液の流れをキャリア溶液として用いているので、ベースラインが安定であるために測定濃度が、 $0.25\sim 0.5\text{mol/l}$ の低濃度領域におけるF I A信号の信頼性は高かった。10日間にわたるベースラインの安定性は、電位の平均値 \pm 標準偏差で示すと $-209.73 \pm 1.03\text{ mV}$ で示すことができ、相対標準偏差は0.49%であった。この定量範囲内では常に良好な検量線が得られた。

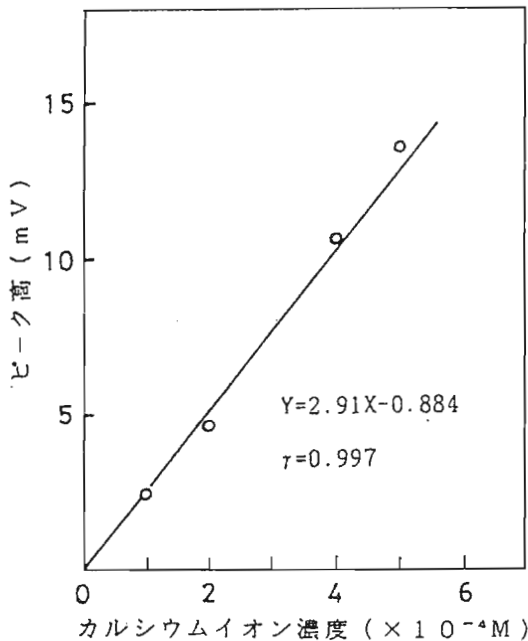


図5 全硬度用銅イオン電極検出器F I A法の検量線

3. 2 短時間測定における再現性

表1に数時間にわたって測定した時の平行精度を示した。本法の再現性は、カルシウムイオン濃度が 0.5, 1, 2, 4.5×10^{-4} mol/l の場合について、本法の再現性を平行精度で示すと(測定回数=5) 相対標準偏差でそれぞれ 2.52, 2.26, 1.10, 0.62, 0.36 % であった。この濃度範囲では測定精度は、相対標準偏差で3%以下であるといえる。

表1 全硬度測定用銅イオン電極検出器/FIA法の再現性 (n=5)

Ca^{2+} (M) $\times 10^{-4}$	ピーク高の平均値 (mV)	標準偏差	相対標準偏差 (%)
0.25	0.66	0.0490	7.42
0.5	1.19	0.030	2.52
1	2.39	0.054	2.26
2	4.46	0.049	1.10
4	10.77	0.067	0.62
5	13.80	0.049	0.36

試料注入量: 200 μ l, コイル長: 500 cm

3. 3 測定日を変えた場合の再現性

約10日間の間に日をかえて3回測定(繰り返し測定回数5回)した時の、異なる濃度における本法の再現精度を表2に示した。カルシウムイオン濃度が、0.25, 0.5, 1, 2, 4.5×10^{-4} mol/l の場合の3日間にわたる測定値の相対標準偏差の平均値はそれぞれ 8.11, 5.17, 1.64, 1.43, 0.46, 0.68 % であった。測定日をかえた時のばらつきは、 0.5×10^{-4} mol/l 以下で測定誤差が大きくなる傾向があった。

これは、この濃度領域ではFIA信号の変化中は1mV以下であり、電極電位そのものに起因していると思われる。

表2 全硬度測定用銅イオン電極検出器/FIA法の測定日を変えた場合の再現性
(n = 5)

Ca ²⁺ (M) × 10 ⁻⁴	測定日	ピーク高の平均値 (mV)	相対標準偏差 (%)
0.25	A	0.64	4.59
	B	0.56	8.75
	C	0.68	11.00
0.5	A	1.01	4.59
	B	0.99	7.00
	C	1.02	3.92
1	A	1.81	2.38
	B	1.94	2.53
	C	1.80	0.00
2	A	3.61	1.94
	B	3.97	1.15
	C	3.32	1.20
4	A	9.18	0.41
	B	11.04	0.44
	C	7.42	0.54
5	A	10.18	1.03
	B	12.23	0.37
	C	10.00	0.63

測定期間 9月14日～9月25日

3.4 全硬度測定用銅イオン電極検出器 F I A 法のカルシウムおよびマグネシウムイオンへの応答とその再現性

表3に本法のカルシウムおよびマグネシウムイオンへの応答を、5回にわたって測定した F I A 信号の平均値として示すと共に、その再現性を相対標準偏差として示した。表から、2価陽イオンとしてのカルシウムイオンとマグネシウムイオンの含量のピークの高さは、いずれの濃度の場合においてもカルシウムおよびマグネシウムイオンが単独で存在した時のピークに比べ、2~12%のばらつきであり2価陽イオンとしてのピーク高さを示している。これらの結果から、本法が全硬度の測定法として適用出来ることは明らかである。

3.5 共存物質の影響

カルシウムイオン濃度が $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ の場合、注入試料に2価鉄、亜鉛、バリウムイオンを共存させてその測定値に与える影響を調べた。その結果を図6に示した。共存物質の共存限界濃度を測定誤差が10%生じる濃度とすると、本法における許容濃度は、上記カルシウムイオン濃度において2価鉄、亜鉛、バリウムイオンの濃度をそれぞれ 1.38, 0.81, 1.35 mg/l 以下に抑える必要がある。

図6 全硬度用銅イオン電極検出器
F I A 法の共存物質の影響

Ca²⁺濃度 10^{-4} M

● Fe²⁺

△ Zn²⁺

○ Ba²⁺

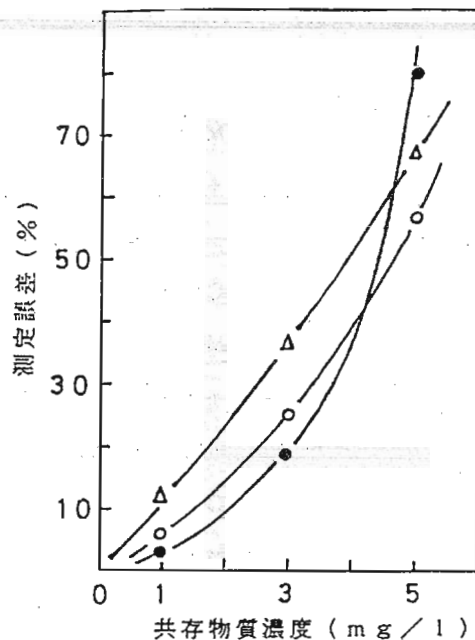


表3 全硬度測定用銅イオン電極検出器FIA法のカルシウムイオン、マグネシウムイオンへの応答と再現性 (n=5)

濃度 (M) × 10 ⁻⁴	二価陽イオン	ピーク高の平均値 (mV)	相対標準偏差 (%)
0.25	Ca ²⁺	0.68	11.00
	Mg ²⁺	0.68	5.88
	Ca ²⁺ +Mg ²⁺	0.65	7.69
0.5	Ca ²⁺	1.02	3.92
	Mg ²⁺	1.10	5.75
	Ca ²⁺ +Mg ²⁺	1.04	5.89
1	Ca ²⁺	1.80	0.00
	Mg ²⁺	1.84	2.66
	Ca ²⁺ +Mg ²⁺	1.76	2.78
2	Ca ²⁺	3.32	1.20
	Mg ²⁺	3.56	2.25
	Ca ²⁺ +Mg ²⁺	3.45	1.42
4	Ca ²⁺	7.42	0.54
	Mg ²⁺	8.36	0.96
	Ca ²⁺ +Mg ²⁺	7.94	1.01
5	Ca ²⁺	10.00	0.63
	Mg ²⁺	12.20	0.52
	Ca ²⁺ +Mg ²⁺	11.12	0.67

3.6 分析時間

図7に示したFIA信号から明らかなように、本法の一試料当りの分析時間は約2分であった。従って1時間当りの分析可能回数は約30サンプルである。

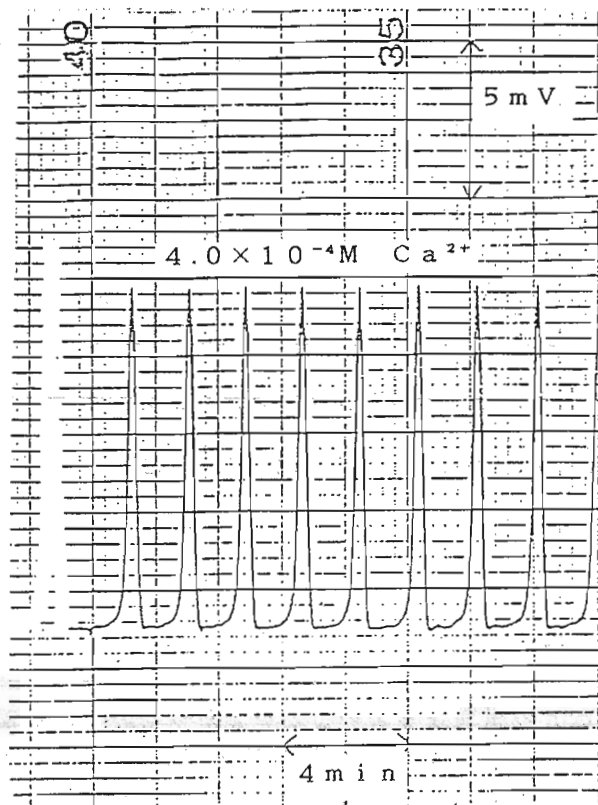


図6 銅イオン電極検出器FIA法の信号

3.7 JIS法³⁾との相関性

同一試料に対して本法とJIS法であるEDTA滴定法を適用し全硬度の分析結果を比較した。その結果を図8に示した。両法の間に関係式 $y = 0.91x + 4.77 \times 10^{-5}$ 相関係数 $r = 0.999$ が得られ、両者の分析結果は、比較的良く一致をすることがわかった。

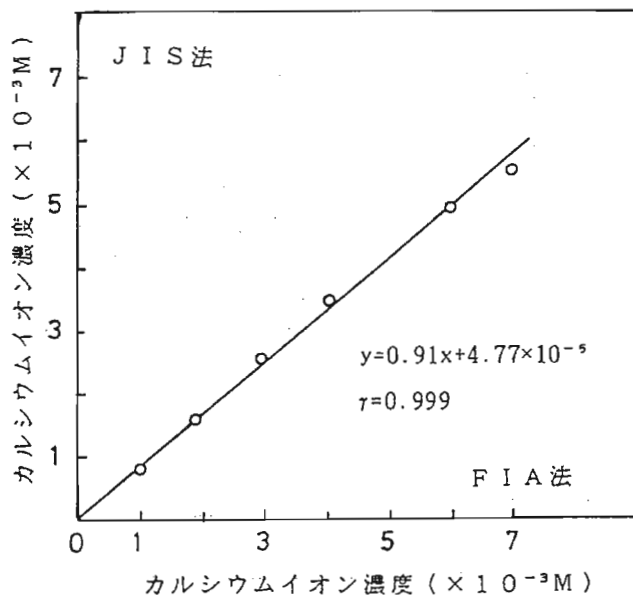


図 8 全硬度用銅イオン電極検出器 F I A 法と J I S 法との相関性

3. 8 実試料への適用

本法は、J I S 法との相関性もよいことが分かったので、水道水（武蔵野，大宮相模原，狭山），河川水（入間川）などの工業用水について、本法を全硬度測定に適用したところ、それぞれ $7.4, 7.6, 5.2, 7.6, 8.7 \times 10^{-4}$ mol/l という結果が得られた。それぞれの試料について測定を 5 回繰り返した時の相対標準偏差も 1.03 % 以下であった。これらの検討結果から、本法は工業用水に十分適用可能であることが明らかになった。

4. まとめ

今任らが開発した全硬度測定用固体膜型銅イオン電極検出器 F I A 法を、評価した。この方法による全硬度測定法に関する筆者らの評価結果は、カルシウムイオン濃度が 0.5×10^{-4} mol/l の場合、5 回測定の再現性は相対標準偏差で 2.52 % であった。定量下限が 0.25×10^{-4} mol/l とカルシウムイオン電極法に比べ感度が高く、分析時間は約 2 分であった。本法の J I S 法との相関性は、相関係数が $r = 0.999$ と良く一致した。又、水道水、河川水等の工業用水などの分析も可能であった。本法は、実用上、ボイラー水質管理用の全硬度測定法として水質の信頼性の確保と化学分析業務の作業効率向上のための簡便迅速な新しい有効な手段と考えられた。

文献

- 1) フローインジェクション分析方法通則, JIS K0126-1989
- 2) 今任稔彦, 石井一也, 石橋信彦: 分析化学, 39, 135 (1990)
- 3) 工業用水試験方法, JIS K0101-1986, p.150

(1991年12月18日受理)