

技術報告

シミュレーション法による電位差滴定の終点誤差の検討

鎌倉 勝 善*

(1981 年 11 月 24 日受理)

シミュレーション法により各種の実験誤差を含む電位差滴定曲線データ（中和滴定）を作り，それをコンピューターで処理したときの終点の誤差について検討した．データにはビュレットの読み取り誤差，pH メーターの読み取り誤差，零点調整誤差及び感度調整誤差が含まれると仮定した．当量点付近の 1 測定点から終点を計算により求める方法では $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{COOH}$ を 0.1 mol dm^{-3} の強アルカリで滴定するとき，およそ pH (6~11) の範囲で終点は一定誤差範囲に収まった．グラン・プロットでは pH メーターの読み取り誤差が終点に最も大きく影響し，次にビュレットの読み取り誤差及び感度調整誤差が影響した．一次及び二次微分法はビュレットの読み取り誤差が終点に最も大きく影響した．一次微分法ではプロットの細かさとデータ数は余り終点精度に影響しなかったが，二次微分法は当量点近くを細かくプロットするほど精度は向上した．

1 緒 言

滴定は基本的な定量手段で，通常指示薬法によって行われる．しかし終点が不明りょうな場合や精度を上げる必要があるときは電位差法が用いられる．当量点の決定方法はいろいろあるが，まず図的な手法と数値処理法に分類される．図的な方法は簡便であるが，再現性の点で数値処理法に劣っている．ここでは中和滴定データのデジタルコンピューター処理における終点誤差の検討を行った．

誤差をコントロールしながら，実験を行うのは非常に難しい．そこで滴定データを酸-塩基平衡から計算し，その過程で各種の実験誤差を付加し，制御された誤差を含む滴定曲線データを得た．

処理方法は当量点付近の 1 測定点から終点を計算により求める方法，グラン・プロット¹⁾²⁾，及び微分法（一次及び二次³⁾）である．微分法はデータを一次又は二次差分値に変換した後，その差分値対体積の関係をある近似式にあてはめ，その関数から当量点を求める方法である．

2 模擬実験と処理方法

2.1 コンピューター

プログラミングは，マイクロコンピューター（シャ-

プ製 MZ-80K）を使用し，ベーシック言語（SP-6010）で行った．ベーシックに組み込まれた乱数は初期化後一連の決まった一様乱数しか発生できない．すなわち初期値を変えることはできないので，2000 個ずつ区切って各組の最初から使用した．正規乱数は 12 個の一様乱数の平均値の分布を利用する方法で得た．

2.2 滴定曲線と実験誤差の付加

滴定曲線のデータは酸を強アルカリで滴定する場合について，水溶液中での酸-塩基平衡から計算で求めた．実験誤差は 4 種類を仮定した．まずビュレットの読み取り誤差で，読み取った体積 V には正規分布をした誤差が含まれるとした．そこで真の体積 V_t を次式で定義した．

$$V_t = V - \sigma_v R \dots\dots\dots (1)$$

ここで σ_v は読み取り値の標準偏差， R は平均 0 で分散 1 の正規乱数である．第 2 の誤差は pH メーターの読み取り誤差で同様に正規分布を仮定した．すなわち読み取り値の標準偏差 σ_p と正規乱数（平均 0，分散 1）との積を真の pH (V_t から計算された値) に加えた．第 3 は pH メーターの pH 7 における零点調整誤差で一定の偏差値 E_z を仮定した．第 4 は pH メーターの感度調整誤差で pH 4 における偏差値 E_s を仮定した．第 2～第 4 の誤差を含む pH は次式で表される．

* 富山工業高等専門学校工業化学科：富山県富山市本郷町 13

$$\text{pH} = \text{pH}_t + \sigma_p R + E_z + E_s(7 - \text{pH}_t)/3 \cdots \cdots (2)$$

ここで pH は読み取った値, pH_t は真の値である.

真の pH は真の体積値 V_t から当量点前, 当量点及び当量点後の三つに分け, 酸-塩基平衡から計算した. 強酸の場合は完全に解離していると仮定し, 存在している酸あるいはアルカリ濃度から pH_t を計算した. 弱酸の場合, 当量点前は次式から pH_t を求めた.

$$\text{pH}_t = \text{p}K_a + \log \frac{C_s}{C_a} \cdots \cdots (3)$$

ここで $\text{p}K_a$ は酸解離指数, C_s は中和により生じた塩濃度, C_a は残っている酸濃度である. 当量点では生じた塩の加水分解の平衡式 (二次方程式) から水酸化物イオン濃度を求め, pH_t に変換した. 当量点後の pH_t は過剰の強アルカリ濃度から求めた.

正規分布をした誤差を含む電位差滴定曲線は異なる正規乱数を用いて 5 回 (Table 2 のデータは 7 回) 作成し, それぞれ終点を求めた (処理の結果にはその平均と標準偏差 σ_{n-1} を示した).

2.3 終点の決定

2.3.1 当量点付近の 1 測定点から終点を計算により求める方法 滴定曲線の計算の逆を行うことによって被滴定液の濃度を求めた. この場合, 弱酸については酸解離定数を必要とする.

2.3.2 グラン・プロット pH と水素イオン濃度 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ との間には次の関係がある (水素イオン活量 $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+]$ を仮定).

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \cdots \cdots (4)$$

強酸の滴定について, 当量点までの $[\text{H}_3\text{O}^+]$ は次式から求まる.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (C_a V_0 - C_b V) / (V_0 + V) \cdots \cdots (5)$$

ここで C_a 及び V_0 は被滴定液の初濃度と体積で, C_b 及び V は滴定液の濃度と体積である. 式 (5) を式 (4) に代入して整理すると

$$(V_0 + V) 10^{-\text{pH}} = C_a V_0 - C_b V \cdots \cdots (6)$$

となり, 左辺を縦軸に V を横軸にしてプロットすると直線関係が得られる. その直線が横軸を切る点を V_0 とすれば被滴定液の初濃度は $C_a = C_b V_0 / V_0$ から求まる. なお直線は線型一次の最小二乗法で決定した.

2.3.3 一次微分法 電位差滴定データの一次差分を体積 V に対しプロットすると, 当量点で極大となる山形の曲線が得られる. この曲線がある近似式にあてはめ, その関数の極大における体積値 V_0 を求めればそれが当

量点に相当する. ここでは次のような近似式を仮定した.

$$P = 1 / \{A(V - B)^2 + C\} \cdots \cdots (7)$$

ここで P は一次微分値 (又は一次差分値), A, B, C は正の係数である. この係数の決定には非線型の最小二乗法を用いた. $V = B$ のとき, P は極大になるので当量点における体積は B となる.

2.3.4 二次微分法 電位差滴定データの二次差分を体積 V に対しプロットすると, 当量点近くで極大から極小へ急激に変化する. 当量点はその曲線が横軸 (体積 V) を切る点である. このような急激な変化のあるところに最小二乗法を適用するのは難しい. そこでいろいろな次数の多項式補間で合計 4 回見掛けの当量点を計算し, 最大と最小値を除いた二つの見掛けの当量点の平均を最終的な当量点とした. 見掛けの当量点は (1) 当量点前後の二つのデータによる一次補間, (2) 当量点前二つ, 当量点後一つのデータによる二次補間, (3) 当量点前一つ, 当量点後二つのデータによる二次補間, (4) 二次補間で使用した全データを用いた三次補間, の四つを求めた.

3 結果と考察

3.1 当量点付近の 1 測定点から終点を計算により求める方法

計器を正確に調整し, 当量点近くの 1 点を求めれば酸-塩基平衡式を用いて当量点を計算することができる. 各実験誤差についての pH と終点誤差との関係を Fig. 1 に示す. 計器の調整が悪い pH メーターの読み取り誤差があれば, 当量点からずれるに従い結果に大きな誤差を与えるようになる. しかし pH の読み取り誤差は pH の全域にわたって同程度の終点誤差を与えている. Fig. 2 は Fig. 1 におけるすべての実験誤差を含む場合の pH と終点誤差との関係を示している. 0.1 mol dm^{-3} 酢酸を 0.1 mol dm^{-3} 強アルカリ溶液で滴定したときはおよそ pH 6~11 の範囲で終点はほぼ一定の誤差範囲内に収まった. 従って, ビュレットの読み取り誤差以外は当量点に近いほど終点の精度が良いから, できる限り当量点近くの 1 点を測定し計算により終点を求めるのに利用できる.

3.2 グラン・プロット

ある滴定条件の下で, 各種の実験誤差がグラン・プロットの結果にどのような影響を及ぼすかを Table 1 に示す. 終点精度に一番大きく影響するのは pH メーター

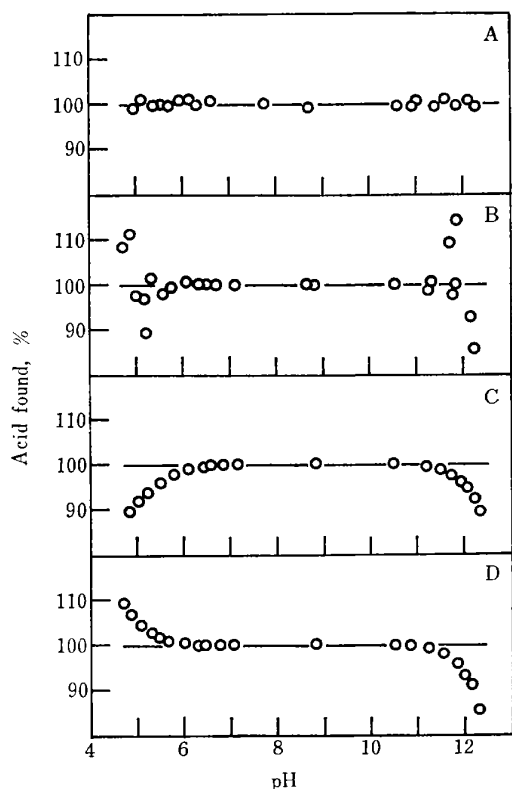


Fig. 1 Variation of end point calculated from a single data point at various pH regions on titration curve (1)

An end point found at 100 % corresponds to the equivalence point; A : Standard deviation of buret reading, $\pm 0.1 \text{ cm}^3$; B : Standard deviation of pH-meter reading, ± 0.1 ; C : Deviation of zero point (pH 7), $+0.1$; D : Deviation of sensitivity at pH 4, -0.1 ; Titrate : $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{COOH}$ ($\text{p}K_a : 4.756$), 20 cm^3 ; Titrant : 0.1 mol dm^{-3} strong base

Table 1 End-point determination by Gran's plot

Experimental error	Acid found $\pm$ SD (%)	
	0	100
Standard deviation of buret reading	$\pm 0.04 \text{ cm}^3$	100.01 ± 0.23
	$\pm 0.1 \text{ cm}^3$	100.41 ± 0.66
Standard deviation of pH-meter reading	± 0.05	100.04 ± 0.74
	± 0.07	100.36 ± 1.18
	± 0.1	99.77 ± 1.96
Deviation of zero point (pH 7)	$+0.1$	100
Deviation of sensitivity at pH 4	-0.1	99.74
	-0.24	99.38

Titrate : 0.1 mol dm^{-3} strong acid, 20 cm^3 ; Titrant : 0.1 mol dm^{-3} strong base, (16.5, 17.0, ..., 19.5) cm^3

の読み取り誤差で、次はビュレットの読み取り誤差と感度調整誤差である。pH の低い所での pH 誤差は結果に大きく影響することは知られている²⁾。又グラン・プロット法は式 (6) に基づいて $(V_0 + V) 10^{-\text{pH}}$ (縦軸) と V (横軸) との直線関係から横軸を切る点を求め終点を決定する方法であるが、pH メーターの零点調整誤差は縦軸のスケールを変えるだけで終点決定には影響しない。しかし pH メーターの感度調整誤差があると直線関係が成立しなくなり、終点決定に影響するようになる。

滴定間隔を変えた場合の結果を Table 2 に示すが、ビュレットの読み取り誤差の影響が大きくなる程度に当量点近くを細かくプロットすると終点の精度は向上する。

3.3 微分法

一次微分法と二次微分法は原理的に類似点が多く、対

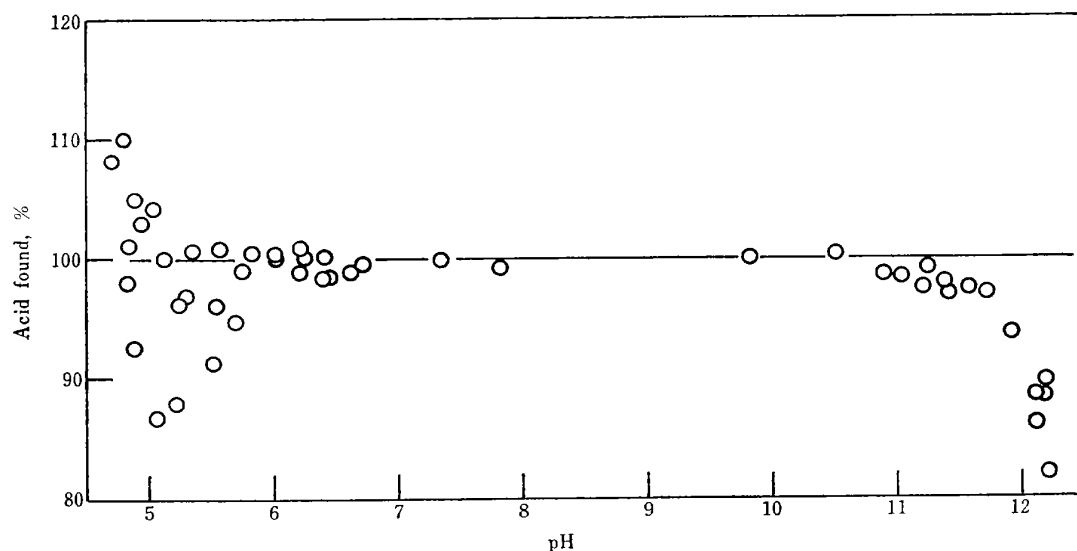


Fig. 2 Variation of end point calculated from a single data point on titration curve (2)

The end points plotted were calculated from the titration data containing all of the experimental errors (A~D) in Fig. 1; Titrate and titrant : Same as for Fig. 1

Table 2 End-point determination by Gran's plot

Titrant volume/cm ³		Acid found±SD(%)
Range	Interval	
10 ~19	1	102.08±3.64
15 ~19	1	100.37±3.44
15.0 ~19.5	0.5	101.43±2.27
17.5 ~19.5	0.5	100.60±2.60
17.50~19.75	0.25	100.79±1.77
18.75~19.75	0.25	100.97±3.08

Experimental errors: Same as for Fig. 2; Titrant: 0.1 mol dm⁻³ strong acid, 20 cm³; Titrate: 0.1 mol dm⁻³ strong base.

象となるデータはほぼ共通しているので、対比しながら考察する。Table 3 に示すようにデータに誤差が含まれない場合、いずれの処理方法にも終点に -0.05 % の誤差が出ている。これは滴定曲線の変曲点が当量点と厳密には一致しないことによるもの⁴⁾ か、あるいはこれらの手法自体に約 0.05 % の誤差が含まれるものと考えられる。又 pH メーターの調整誤差についても実験誤差が無い場合と同じ値の終点誤差を生じさせているが、実験誤差に基づくものではなく同様な理由によるものと考えられる。

Table 3 End-point determination by differential methods

Experimental error	Acid found±SD(%)	
	First differential	Second differential
0	99.95	99.95
Standard deviation of buret reading		
±0.001 cm ³	99.62±0.76	99.54±0.94
±0.005 cm ³	99.85±2.04	99.91±2.18
±0.01 cm ³	100.12±2.00	101.02±1.86
Standard deviation of pH-meter reading		
±0.1	100.04±0.18	100.15±0.45
Deviation of zero point (pH 7)		
+0.1	99.95	99.95
Deviation of sensitivity at pH 4		
-0.1	99.95	99.95

Titrant: pK_a 4.756, 0.01 mol dm⁻³ strong acid, 20 cm³; Titrate: 0.1 mol dm⁻³ strong base, (1.6, 1.7, ..., 2.4) cm³

グラン・プロットでは pH メーターの読み取り誤差が終点に一番大きく影響したが、これらの手法ではビュレットの読み取り誤差が結果に大きく影響している。全体としてこの条件下ではやや一次微分法が優れている。

Table 4 に酸解離指数 pK_a と終点の精度との関係を示してあるが、終点の平均値と標準偏差とも一定のはっきりした傾向を示していない。微分法は pK_a の大きいところに適用できるのが特徴であるが、いずれの方法でも pK_a=8 になると誤差が大きくなる。

Table 4 Effect of acid dissociation constant

pK _a	Acid found±SD(%)	
	First differential	Second differential
3	100.14±2.16	100.16±2.24
4	100.23±1.93	100.21±2.17
4.756	100.14±2.02	100.27±2.06
6	100.57±1.28	100.57±1.61
7.5	101.06±0.89	100.67±1.87
8	100.81±2.04	101.10±2.38

Titrant: 0.01 mol dm⁻³ strong acid, 20 cm³; Titrate: 0.1 mol dm⁻³ strong base, (1.6, 1.7, ..., 2.4) cm³; Experimental error: Standard deviation of buret reading, ±0.01 cm³; Standard deviation of pH-meter reading: ±0.1; Deviation of zero point (pH 7): ±0.1; Deviation of sensitivity at pH 4: -0.1

Table 5 に滴定間隔の影響を示すが、二次微分法は当量点近くを細かくプロットすれば終点の精度が非常に良くなる。これは処理アルゴリズムが補間法をとっている結果である。一次微分法を最小二乗法を採用しており、当量点近くを細かくしてもそれほど効果は期待できない。

Table 5 Effect of data point intervals

Method	Volume/cm ³		Acid found±SD(%)
	Range	Interval	
First differential	1.0 ~3.0	0.2	101.33±1.69
	1.8 ~2.2	0.1	100.50±1.89
	1.6 ~2.4	0.1	100.14±2.02
	1.0 ~3.0	0.1	100.48±1.66
	1.80 ~2.20	0.05	100.11±1.05
	1.800~2.200	0.025	100.32±1.00
Second differential	1.0 ~3.0	0.2	102.61±2.48
	1.6 ~2.4	0.1	100.27±2.06
	1.60 ~2.40	0.05	100.73±1.09
	1.600~2.400	0.025	100.08±0.70

Titrant: pK_a 4.756, 0.01 mol dm⁻³ strong acid, 20 cm³; Titrate: 0.1 mol dm⁻³; Experimental error: Same as for Table 4

文 献

- 1) G. Gran: *Analyst* (London), **77**, 661 (1952).
- 2) 吉森孝良: "分析化学[II]", 新実験化学講座 9 巻, p. 371 (1977), (丸善).
- 3) H. V. Malmstadt, E. R. Fett: *Anal. Chem.*, **26**, 1348 (1954).
- 4) A. F. Isbell, R. L. Pecsok, R. H. Davies, J. H. Purnell: *Anal. Chem.*, **45**, 2363 (1973).

☆

Studies on the end-point errors of potentiometric titration by digital simulation. Katsuyoshi KAMAKURA (Department of Industrial Chemistry, Toyama Technical College, 13, Hongo-cho, Toyama-shi, Toyama)

End-point errors involved in various methods of determining an end-point in pH-metric titrations were studied by digital simulation of the experimental errors. The experimental errors were given for the buret

(Received Nov. 24, 1981)

end-point determination of potentiometric titration;
error of analytical value; computer simulation.

XXX