

# Microsoft Excel のテーブル機能を利用した 酸塩基滴定曲線シミュレーション

吉村 季織

国立大学法人東京農工大学大学院生物システム応用科学教育部, 〒 184-8588 小金井市中町 2-24-16  
e-mail: yosimura@cc.tuat.ac.jp

(Received: July 28, 2005; Accepted for publication: October 24, 2005; Published on Web: February 28, 2006)

VBA によるプログラミングなどをすることなく、Microsoft Excel の基本機能のみで酸塩基滴定のシミュレーションを行う方法を開発した。ある滴定体積に対応する pH を求めるためには、近似計算が必要であるが、これを 1 枚のワークシート上で行った。また、滴定曲線をシミュレートするには、滴定体積を変化させて pH の計算をしなくてはならない。このシミュレーションを Excel が基本的に持っている機能の一つ、“テーブル”機能を用いて実現した。

この方法を用いて、クエン酸 - 水酸化ナトリウム、アンモニア - 塩酸といった、弱酸(塩基) - 強塩基(酸)滴定だけでなく、クエン酸 - アンモニアという弱酸 - 弱塩基滴定についてもシミュレーションを行った。また、炭酸が混入している場合や、滴定体積や pH データの数値を丸めることによって発生する誤差を含んだ滴定曲線についてもシミュレーションできることを示した。

キーワード: Excel, テーブル, 滴定曲線, シミュレーション, 二分法

## 1 はじめに

酸塩基平衡および滴定は、分析化学の中で実験的にも理論的にも最も基本的な項目の 1 つである。酸塩基滴定では、等量点から試料濃度、滴定曲線の形状から解離定数を算出することができる。筆者が運営しているウェブサイト“滴定曲線解析サービス”[1]でも滴定曲線から酸解離定数を算出するサービスを行ってきた。これまで学生からの依頼もいくつかあったが、そこから感じたことは「滴定曲線の形が持つ意味を理解できていない」と言うことである。限られた実験時間の中で、十分な理解ができるほどの滴定を行うことは難しい。滴定実験のシミュレーションを行い、酸塩基平衡の理論、滴定曲線の特性を十分理解すれば、実験をより活かすことができると期待される。

しかしながら、教科書レベルでは正確とは言い難い近似による解法を用いて滴定曲線を描くにとどまっている。コンピュータによる計算を行うことで、より正

確な滴定曲線を得ることができる。現在入手可能なソフトウェア [2, 3] はあるが、任意の実験条件での滴定曲線を描けない。ソースコードが公開されているプログラム [3–5] であれば、それを書き換えることで、任意の滴定曲線を描くことができる。こういったプログラムやその計算原理を、現在最も利用されているソフトウェアである表計算ソフトウェア上で記述・計算することができれば、プログラムをする事なしに滴定実験のシミュレーションを行うことができる。代表的な表計算ソフトウェアである Lotus 1-2-3 を用いた滴定曲線の作成法 [6, 7] が紹介されているものの、マクロ言語を利用しており、プログラムと完全に切り離されたとは言えない。

そこで本稿では、南部らの方法 [5] を基に、プログラムを行うことなく、現在最も普及しているソフトウェアの一つである Microsoft Excel の基本機能の一つ、“データテーブル”(以下“テーブル”)を用いて滴定曲線をシミュレートする方法を紹介する。また、

炭酸の溶解や、滴定体積や pH の誤差など実験的にあり得る誤差要因の影響についても考察した。

## 2 理論式と解法

滴定とは、要するに酸や塩基が溶解している溶液を混合する問題と扱うことができる。ここではまず、複数種類の酸や塩基が溶解している 2 種類の溶液 ( 溶液 S と溶液 T ) をそれぞれ  $V_S, V_T$  ml 混合する場合の式を示す。電荷バランスの式に酸・塩基の解離平衡式と質量バランスの式を代入して整理すると、以下の式を導くことができる。

$$q_{H_2O}V_{total} + (\sum q_{BS-} - \sum q_{AS-})V_S + (\sum q_{BT+} - \sum q_{AT-})V_T = 0$$

$$q_{H_2O} = [H^+] - [OH^-], \quad V_{total} = V_S + V_T. \quad (1)$$

ある pH 条件で酸が解離して生じる負電荷の濃度を  $q_{A-}$  mol·l<sup>-1</sup> と表し ( 濃度であるため、電荷が負であっても、正の値になることに注意 )、同様に塩基がある pH で解離して生じる正電荷の濃度を  $q_{B+}$  mol·l<sup>-1</sup> と表す。酸の逐次解離定数  $K_{a1}, K_{a2}, \dots, K_{an}$ 、塩基の逐次解離定数  $K_{b1}, K_{b2}, \dots, K_{bm}$ 、を用いて  $q_-, q_+$  は式 (2), (3) のようになる。

$$q_{A-} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{iK_{Ai}}{[H^+]^i}}{1 + \sum_{i=1}^n \frac{K_{Ai}}{[H^+]^i}} C_A, \quad K_{Ai} = \prod_{j=1}^i K_{aj}. \quad (2)$$

$$q_{B+} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{iK_{Bi}}{[OH^-]^i}}{1 + \sum_{i=1}^n \frac{K_{Bi}}{[OH^-]^i}} C_B, \quad K_{Bi} = \prod_{j=1}^i K_{bj}. \quad (3)$$

ここで、 $C_A, C_B$  はそれぞれ酸と塩基の濃度である。また、 $q_{AS-}$  は溶液 S に溶解している酸 ( $H_nA$ ) から生じる電荷濃度を示す。Σ 記号が付いているのは、溶液 A に複数種の酸が溶解している場合は、それぞれの酸についての  $q_{A-}$  を求める必要があることを示している。

溶液 S を試料溶液、溶液 T を滴定剤溶液と見なし、 $V_S$  を固定したまま  $V_T$  を変化させることで、滴定実験をシミュレーションすることができる。しかしながら、式 (1), (2), (3) を見て分かるように、pH を  $V_T$  の関数として解くことは非常に困難か不可能である。そこで、滴定曲線をシミュレートするためには、任意の  $V_T$  において式 (1) が成立する pH を求める必要がある。

この問題をこれまで筆者が行ってきたようにソルバーを用いることで容易に解くことができる。しかし

ながら、ソルバー 1 回の実行で解くことのできる問題は 1 つである。よって、滴定の 1 滴毎に ( つまり  $V_T$  の条件を変える毎に )、個別の問題としてソルバーを実行する必要があり、数十から数百の滴定を手動で行うのは非常に効率が悪いので、VBA を用いたプログラミングが必要になり、Excel の機能のみで実現するという本稿の趣旨に反する。そこで、本稿では最適化による pH 計算部分をワークシート上で行い、“テーブル”機能と結びつけることで効率的に滴定曲線を描くことができるようにする。

ここでまず、式 (1) の左辺を正味荷電量  $Q_{net}(pH)$  と定義する。溶液の正味荷電は、0 でなくてはならない。この問題は、南部らの方法 [5] と同じものである。本研究では、この問題を Excel により適した方法として、二分法 (bisection method) を用いて解くことにした。

証明は省くが、pH に関して  $Q_{net}$  は単純減少関数である。また、 $pH = -$  および  $pH =$  の極限において  $Q_{net}$  は、それぞれ  $-, -$  となる。このことは、実数の中には  $Q_{net} = 0$  となる pH が 1 つだけ存在することを示している。このように 2 点での符号が異なり、解が 1 つのみと分かっている場合、二分法を用いれば確実に解を求めることができる。二分法を Figure 1 に示した。まず  $f(x_A)$  と  $f(x_B)$  で符号が異なる場合、 $f(x) = 0$  なる点が  $x_A$  と  $x_B$  の間に存在しなければならないことから、まずこの 2 点の midpoint、 $x_C = (x_A + x_B)/2$  を求める。 $f(x_C) = 0$  となることはまずあり得ないので、 $f(x_A)$  と  $f(x_B)$  のうち  $f(x_C)$  と異なる符号を持つ方を選べば、その点と  $x_C$  の間に解が存在することになるし、その範囲は  $x_A$  と  $x_B$  の間よりもより狭くなっている。同様の操作を繰り返すことで、少しずつではあるが確実に解に近づけてゆく ( 範囲を狭めてゆく ) ことができる。

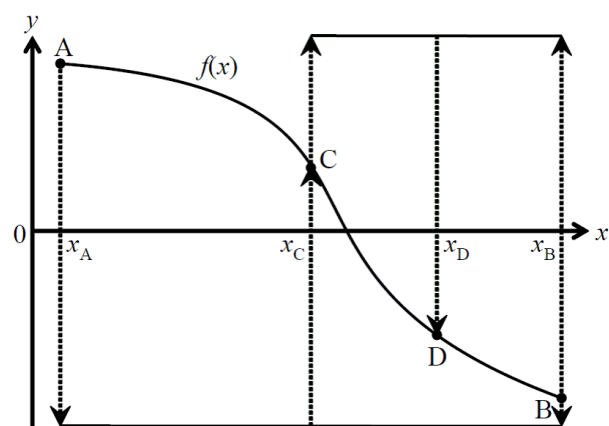


Figure 1. The procedure of bisection method.

### 3 クエン酸 - 水酸化ナトリウム滴定曲線

クエン酸を水酸化ナトリウムで滴定する場合を例に、まずは任意の  $V_T$  における pH を Excel を用いて計算する方法を説明する。クエン酸の逐次  $pK_a$  はそれぞれ、2.90, 4.34, 5.66[8] とした。  $5.00 \times 10^{-3}$  M のクエン酸水溶液 100 ml を  $1.00 \times 10^{-1}$  M の水酸化ナトリウム水溶液で滴定する場合を考えた。この場合、 $q_{AS-}$  はクエン酸由来の電荷であり、 $q_{cit-}$  と表す。 $q_{cit-}$  は式 (2) を用いると、

$$q_{cit-} = \frac{\frac{K_{A1}}{[H^+]} + 2 \frac{K_{A2}}{[H^+]^2} + 3 \frac{K_{A3}}{[H^+]^3}}{1 + \frac{K_{A1}}{[H^+]} + \frac{K_{A2}}{[H^+]^2} + \frac{K_{A3}}{[H^+]^3}} C_{cit}$$

$$= \frac{10^{pH-pK_{a1}} + 2 \times 10^{2pH-pK_{a1}-pK_{a2}} + 3 \times 10^{3pH-pK_{a1}-pK_{a2}-pK_{a3}}}{1 + 10^{pH-pK_{a1}} + 10^{2pH-pK_{a1}-pK_{a2}} + 10^{3pH-pK_{a1}-pK_{a2}-pK_{a3}}} C_{cit} \quad (4)$$

となる。一方、水酸化ナトリウムは完全に解離すると考え、 $q_{BT+} + q_{NaOH+} = C_{NaOH} = 0.1$  とした。Figure 2 に  $V_T = 0$  のときの計算に用いたワークシートを示す。同時に最低限必要なセル内の式も示した。これ以外のセルに関しては、コピーを行えばよい。二分法により解を求めるので、初期 pH 範囲 (セル A7 と A8) に必ず解が含まれるようにするために、故意に一般的な pH の範囲よりも広く、それぞれ pH = -5 と 19 に設定した。セル A9 は初期 pH 範囲の midpoint、すなわち平均値  $((A7+A8)/2)$  とした。セル B7 から I7 に Figure 2 内に与えられている対応する式を入力すれば、7 行目 (pH = -5 のとき) の  $q_{H2O}$ 、 $q_{cit-}$ 、 $q_{NaOH+}$ 、そして  $Q_{net}$  をそれぞれ求めることができる。B7 から I7 までの範囲をコピーし、B8 から I9 の範囲に張り付ければ pH = 19 と midpoint (pH = 7) での  $Q_{net}$  が求められる。このようにして、2 点とその midpoint での  $Q_{net}$  を求めた。次に A10 と A11 には、新しい pH 範囲を指定しなくてはならない。もし、midpoint での  $Q_{net}$  (19 の値) が負であるならば、 $Q_{net} = 0$  を含むようにするため、新しい pH の範囲はセル A7 の値から A9 の値までとなり、それぞれを A10 及び A11 の値とする。一方、midpoint での  $Q_{net}$  が正の場合、同様の議論により、新しい pH の範囲は、A9 の値から A8 の値までとなり、これらを A10, A11 の値とする。この判定を行うために、Figure 2 内の式を A10, A11 に代入した。今回の例では、midpoint での  $Q_{net}$  が負であったため、新しい pH の範囲は -5 から 7 までとなった。A9 を A12 へ、B7 から I9 の範囲を B10 から I12 の範囲へそれぞれコピーすると、新しい pH 範

囲とその midpoint での  $Q_{net}$  が求まる。Figure 2 では midpoint を示す行を明示的に灰色にした。以後、A10 から I12 の範囲をコピーして、3 行ずつ下がりながら順次ペースト (すなわち、A13 から I15 の範囲にペースト、A16 から I18 の範囲にペースト ...) すれば、自動的に新しい範囲と midpoint の計算が行われる。本稿では、52 回目に算出される midpoint での pH 値、2.698... を採用した。この pH を式 (1) に代入し、 $V_T$  に関して解くと、 $V_T = 5.53 \times 10^{-15}$  ml と充分 0 に近い値となった。 $V_T$  (セル H3 の値) を変化させれば、収束する pH (セル A162 の値) が変化することが分かる。

次に滴定曲線のシミュレーションを行う。ここでは、Excel が基本的な機能として持っている“テーブル” (今回は、 $V_T$  1 つのみをパラメータとしているので、“単入力テーブル”と呼ばれる) 機能を用いて、滴定体積  $V_T$  の増加とそれに伴う pH の変化が表として出力されるようにする。“テーブル”は最適化分析ツールのひとつで、入力値が変化すると計算結果がどのように変化するか (今回の場合、 $V_T$  が変化すると pH がどのように変化するか) を表形式に簡単にまとめることができる機能である。計算内容が単純であれば、1 ~ 数個のセルを用いて直接数式を書き込むことでこのような表を作成することができる。しかし、今回の例のように複雑な計算過程を経る場合は、数個のセルでは表現しきれないため、“テーブル”を利用すると便利である。

ここでは、1 ml ずつ 25 ml までの滴定をシミュレートする。まず、Figure 3(1) に示すようにセル L2 から L27 に 0 から 25 までの数値を 1 間隔で記入する。pH 計算部分の  $V_T$  であるセル H3 に “=L2” を代入し、滴定体積データ  $V_T$  の先頭セル L2 を参照する。こうすることで、pH 計算部分では  $V_T = 0$  のときの pH がセル A162 に算出される。この値を M2 から参照 (=A162 を代入) する。セル L2 に代入した滴定体積 (0 ml) に対応する pH 値 (2.698...) が計算されて、セル M2 に出力される。L 列に記入されているように、 $V_T = 1, 2, \dots, 25$  ml と滴定シミュレーションを進めるためには、これらの数値を順次 L2 に代入、M2 に出力される pH 値を該当する滴定体積の右のセルにコピーすればよい。すなわち、L3 に記入されている滴定体積 (1 ml) をセル L2 に代入し、セル M2 にはこの滴定体積に対応する pH = 2.843... が出力される。この pH 値をセル M3 にコピーする。同様の作業を L4, L5... と続けることで滴定曲線を作成することができる。

|     | A                    | B                        | C                     | D                       | E                       | F                         | G         | H                          | I                |
|-----|----------------------|--------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|-----------|----------------------------|------------------|
| 1   |                      |                          | クエン酸                  |                         |                         |                           |           | NaOH                       |                  |
| 2   |                      |                          | $V_0/\text{ml}$       |                         |                         |                           |           | $V_T/\text{ml}$            |                  |
| 3   |                      |                          | 100                   |                         |                         |                           |           | 0                          |                  |
| 4   |                      |                          | $\text{p}K_{a1}$      | $\text{p}K_{a2}$        | $\text{p}K_{a3}$        | $C_{\text{cit}}/\text{M}$ |           | $C_{\text{NaOH}}/\text{M}$ |                  |
| 5   |                      |                          | 2.90                  | 4.34                    | 5.66                    | 0.005                     |           | 0.1                        |                  |
| 6   | pH                   | $q_{\text{H}_2\text{O}}$ | $K_{A1}/[\text{H}^+]$ | $K_{A2}/[\text{H}^+]^2$ | $K_{A3}/[\text{H}^+]^3$ | $q_{\text{cit}}$          |           | $q_{\text{NaOH}^+}$        | $Q_{\text{net}}$ |
| 7   | initial values       | -5                       | 100000                | 1.259E-08               | 5.754E-18               | 1.259E-28                 | 6.295E-11 | 0.1                        | 10000000         |
| 8   |                      | 19                       | -100000               | 1.259E+16               | 5.754E+30               | 1.259E+44                 | 0.015     | 0.1                        | -10000002        |
| 9   |                      | 7                        | 0                     | 12589.254               | 5754399.4               | 125892541                 | 0.0147805 | 0.1                        | -1.478051        |
| 10  |                      | -5                       | 100000                | 1.259E-08               | 5.754E-18               | 1.259E-28                 | 6.295E-11 | 0.1                        | 10000000         |
| 11  |                      | 7                        | 0                     | 12589.254               | 5754399.4               | 125892541                 | 0.0147805 | 0.1                        | -1.478051        |
| 12  |                      | 1                        | 0.1                   | 0.0125893               | 5.754E-06               | 1.259E-10                 | 6.222E-05 | 0.1                        | 9.993778         |
| 13  |                      | 1                        | 0.1                   | 0.0125893               | 5.754E-06               | 1.259E-10                 | 6.222E-05 | 0.1                        | 9.993778         |
| 14  |                      | 7                        | 0                     | 12589.254               | 5754399.4               | 125892541                 | 0.0147805 | 0.1                        | -1.478051        |
| 15  |                      | 4                        | 1E-04                 | 12.589254               | 5.7543994               | 0.1258925                 | 0.0062856 | 0.1                        | -0.618564        |
| 154 | 2.69867433188284E+00 | 0.0020014                | 0.6290343             | 0.0143664               | 1.57E-05                | 0.0020014                 |           | 0.1                        | 1.962E-14        |
| 155 | 2.69867433188288E+00 | 0.0020014                | 0.6290343             | 0.0143664               | 1.57E-05                | 0.0020014                 |           | 0.1                        | -1.28E-14        |
| 156 | 2.69867433188286E+00 | 0.0020014                | 0.6290343             | 0.0143664               | 1.57E-05                | 0.0020014                 |           | 0.1                        | 3.331E-15        |
| 157 | 2.69867433188286E+00 | 0.0020014                | 0.6290343             | 0.0143664               | 1.57E-05                | 0.0020014                 |           | 0.1                        | 3.331E-15        |
| 158 | 2.69867433188288E+00 | 0.0020014                | 0.6290343             | 0.0143664               | 1.57E-05                | 0.0020014                 |           | 0.1                        | -1.28E-14        |
| 159 | 2.69867433188287E+00 | 0.0020014                | 0.6290343             | 0.0143664               | 1.57E-05                | 0.0020014                 |           | 0.1                        | -4.64E-15        |
| 160 | 2.69867433188286E+00 | 0.0020014                | 0.6290343             | 0.0143664               | 1.57E-05                | 0.0020014                 |           | 0.1                        | 3.331E-15        |
| 161 | 2.69867433188287E+00 | 0.0020014                | 0.6290343             | 0.0143664               | 1.57E-05                | 0.0020014                 |           | 0.1                        | -4.64E-15        |
| 162 | 2.69867433188287E+00 | 0.0020014                | 0.6290343             | 0.0143664               | 1.57E-05                | 0.0020014                 |           | 0.1                        | -5.83E-16        |

$B7:=10^{-A7}-10^{(A7-14)}$      $C7:=10^{(\$A7-C\$5)}$      $D7:=C7*10^{(\$A7-D\$5)}$      $E7:=D7*10^{(\$A7-E\$5)}$   
 $F7:=(C7+2*D7+3*E7)/(1+C7+D7+E7)*\$F\$5$      $H7:=\$H\$5$      $I7:=B7*(\$C\$3+\$H\$3)+(-F7)*\$C\$3+(H7)*\$H\$3$   
 $A9:=(A7+A8)/2$      $A10:=IF(I9<0, A7, A9)$      $A11:=IF(A9=A10, A8, A9)$

Figure 2. The worksheet for calculating pH by bisection method, an example of citric acid - NaOH titration at 0 ml titration volume. The pH values can be calculated by substituting given titration volumes for H3 cell.

この面倒な作業を自動化するのが“テーブル”である。滴定体積  $V_T$  が記入されているセルと、対応する pH を出力するためのセル、すなわち L2 から M27 までの範囲を選択し {Figure 3(1)}、メニューの[ツール]-[テーブル]を選ぶと、Figure 3(2) のようなダイアログボックスが表示される。この“列の代入セル”に  $V_T$  の先頭行である “L2” (最適化部分に参照されている) を代入する。こうすることで、入力データである滴定体積は列方向に記入されており、これらのデータをセル L2 に代入することで計算を行う、という設定ができる。そうして、“OK” をクリックすれば、各  $V_T$  が M2 に代入され、pH 計算部分で算出された pH が各  $V_T$  の隣のセルに代入される {Figure 3(3)}。Figure 4 に結

果のグラフを示した。滴定が進むにつれて pH が上昇すること、等量点が 15 ml に現れることなどが正しく再現されている。異なった条件での滴定であっても、試料溶液・滴定剤の濃度や体積を変更するだけで、滴定曲線の形状も変化する。もちろん、 $V_T$  の間隔は 1 ml 以外でも、等間隔でなくても構わない。この場合、テーブル機能を使用するために選択する範囲は、滴定点の数によって異なる。例えば、0.2 ml 間隔で 25 ml までの滴定をシミュレーションする場合、滴定体積データは 126 必要となり、Figure 3(1) のように選択する領域は、L2 から M127 までとなる。Figure 4 にはこの 0.2 ml 間隔で滴定した場合のシミュレーション結果も載せた。なめらかな曲線が描けていることが分かる。

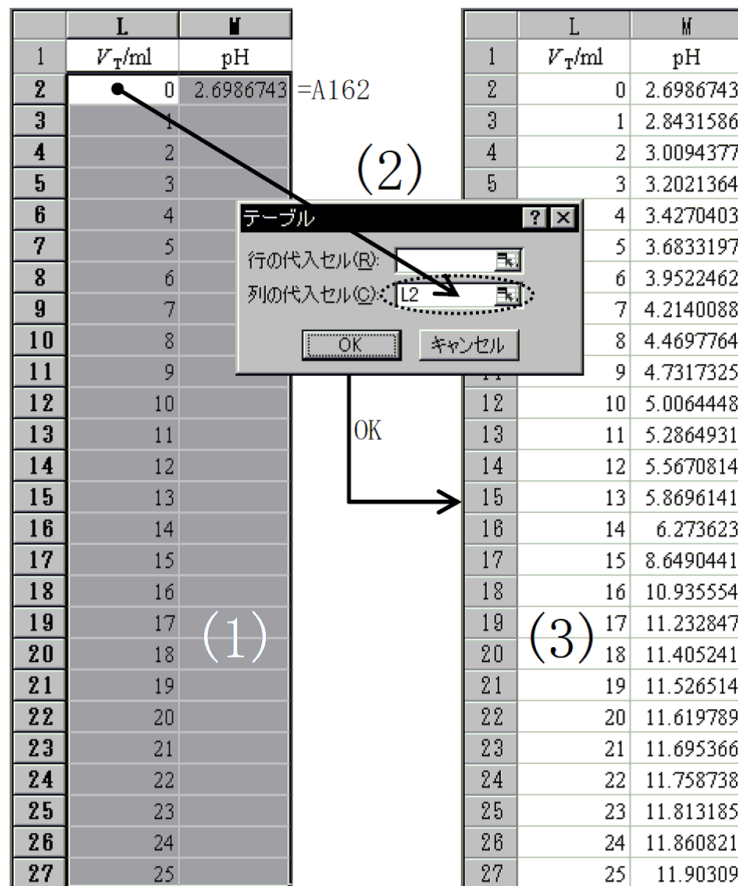


Figure 3. Usage of "table" in Excel. (1) selecting input and output data area, (2) setting of dialog box, (3) output data.

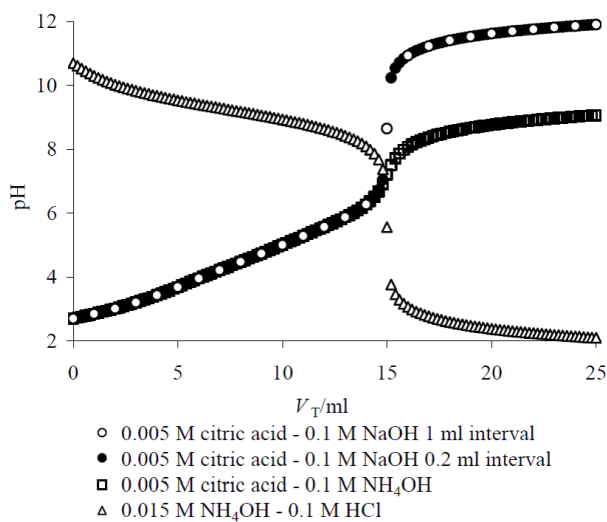


Figure 4. Simulated titration curves.

#### 4 いくつかのシミュレーション実験

本方法は、塩基を酸で滴定する場合や弱酸を弱塩基で滴定するシミュレーションも可能であり、 $1.50 \times 10^{-2}$  M 水酸化アンモニウム水溶液 100 ml を  $1.00 \times 10^{-1}$  M 塩酸で滴定する場合と  $5.00 \times 10^{-3}$  M のクエン酸水溶液を  $1.00 \times 10^{-1}$  M 水酸化アンモニウム水溶液で滴定する場合のシミュレーションを行った。この場合、アンモニア由来の電荷量  $q_{NH_4OH^+}$  は式 (3) と、アンモニアの  $pK_b = 4.76$ [8] を用いて計算した。

滴定曲線は様々な要因がその形状変化を引き起こし、解析結果に影響を及ぼす。その代表として、空気中の  $CO_2$  の混入がある。ここでは  $CO_2$  が試料溶液と滴定剤にあらかじめ溶解している場合について考える。また、滴定剤を滴下する量や pH 値が丸められることを考慮した滴定曲線も作成する。さらに得られた結果を、前報 [9] の方法に従って解析し、これらの要因による解析結果への影響を考察する。

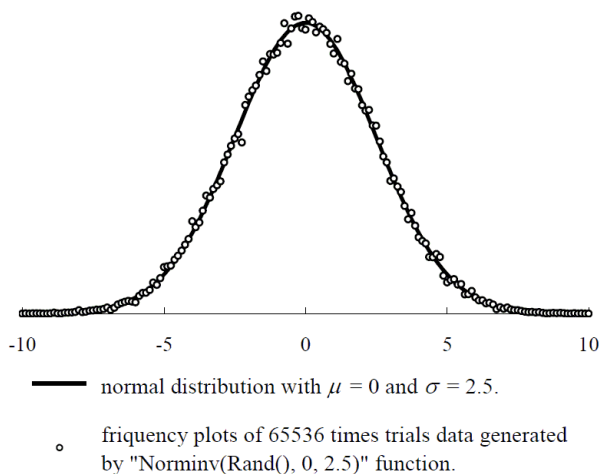


Figure 5. Comparison between normal distribution and generated data.

炭酸が溶解していることによる滴定曲線への影響は、前述のクエン酸を水酸化ナトリウムで滴定する場合を基にして、試料溶液、滴定剤の両方に炭酸が溶解している場合について考えた。炭酸の影響を見るためには、炭酸由来の負電荷の大きさ  $q_{\text{H}_2\text{CO}_3^-}$  を求めて式(1)の中に入れてやればよい。炭酸の逐次  $pK_a$  を 6.35, 10.33[8]、濃度を  $5.00 \times 10^{-4}$  M (影響を明確に示すために高めに設定した) として、 $q_{\text{H}_2\text{CO}_3^-}$  を計算した。シミュレーションは、0.2 ml 間隔で 25 ml まで行った。

滴下量や pH のデータが丸められてしまうことは直接滴定曲線の形状に影響を及ぼす。滴定剤を滴下する量には必ず変動が含まれている。言い換えると、0.2 ml ではない滴下量を 0.2 ml するために誤差が発生することになる。本研究では、この誤差を正規分布で表した。Excel のセルに、"`=Norminv(Rand(),0,2.5)`" と入力すれば、平均 0、標準偏差 2.5 となる正規分布をもつ乱数を発生させることができる。この方法で発生させた乱数 (65536 回試行) の平均値は 0.00277、標準偏差は 2.49 であり、その度数分布表と平均 0、標準偏差 2.5 の正規分布の形状はよく一致している (Figure 5)。シミュレーションでは、標準偏差を 0.2 ml の 2%、すなわち 0.002 として滴下量の変動を発生させ、0 から 25 ml まで変動を加えた滴定体積を生成した。こうして生成した各滴下量を Figure 2 で示すワークシートのセル L2 以降に数値として張り付けた (式のまま張り付けるとテーブルが正しく機能しない)。そうすると、それぞれの滴定体積に対応する pH が M 列に正しく算出される。このままでは誤差を含まないデータ

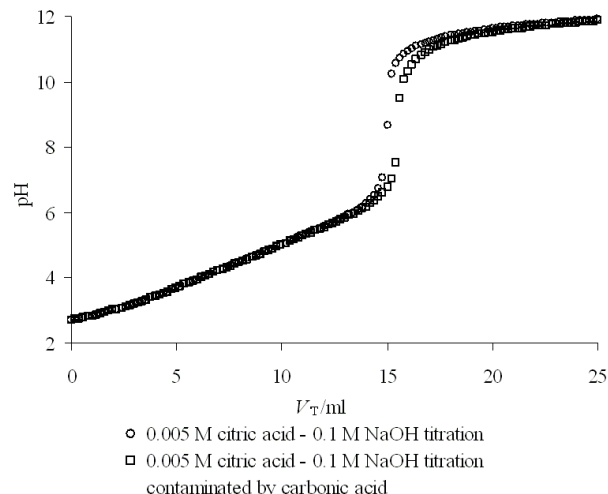


Figure 6. Citric acid - NaOH titration curve with and without carbonic acid contamination.

なので、数値を丸めることで誤差を発生させる。例えば、最初の 1 滴のシミュレーションにおいて、変動計算により滴下量が 0.2001 ml と決まったとする。  $5.00 \times 10^{-3}$  M クエン酸 100 ml を  $1.00 \times 10^{-1}$  M 水酸化ナトリウムで滴定する場合、pH は 2.726... と計算される。記録されるデータは、滴下量は想定している 0.2 ml とし、pH は小数点第二位で四捨五入し 2.73 とする。このようにして滴下量、pH とともに誤差を含んだデータを生成できるようになった。より現実的な条件でのシミュレーションとして、丸め誤差と炭酸の溶解による両方の誤差を含んだシミュレーションをクエン酸滴定に関して行った。この丸めの誤差は、乱数を用いているため偶然誤差として現れるので、5 回試行した。得られた滴定曲線は、前報 [9] に従って  $pK$  を算出した。

## 5 結果と考察

Figure 4 には水酸化アンモニウムを塩酸で滴定した場合、クエン酸を水酸化アンモニウムで滴定した場合の滴定曲線も示してある。本方法が、酸 - 塩基滴定、塩基 - 酸滴定のどちらともよくシミュレーションできることを示している。クエン酸を水酸化ナトリウムで滴定した場合と、水酸化アンモニウムで滴定した場合は興味ある差が見られた。両方とも等量点まではほぼ滴定曲線が重なっていた。これは、弱塩基であっても酸性水溶液中ではほぼ完全に解離しているため、強

Table 1. Estimated  $pK_a$  and concentration of citric acid.

|             | no contamination |      | CO <sub>2</sub> contamination |       | CO <sub>2</sub> contamination and round-off error and error |                   |                     |                   |
|-------------|------------------|------|-------------------------------|-------|---|-------------------|---------------------|-------------------|
|             | $pK_a$           | C/mM | $pK_a$                        | C/mM  | $pK_a^{*1)}$  | sd <sup>*2)</sup> | C/mM <sup>*1)</sup> | sd <sup>*2)</sup> |
| citric acid | 2.92             | 5.01 | 2.92                          | 5.03  | 2.91  | 0.047             | 5.00                | 0.0202            |
|             | 4.35             | 4.98 | 4.35                          | 5.02  | 4.36  | 0.0129            | 5.07                | 0.0556            |
|             | 5.64             | 5.00 | 5.66                          | 5.17  | 5.67  | 0.0142            | 5.14                | 0.0955            |
|             |                  |      | 6.47                          | 0.360 | 6.49  | 0.117             | 0.352               | 0.0890            |
|             |                  |      | 10.33                         | 0.581 | 10.38   | 0.0406            | 0.604               | 0.0299            |
|             |                  |      | 14.00                         | 12.86 | 12.44   | 1.64              | 1.80                | 2.46              |

\*1) average value of 5 times trials. \*2) standard deviation

塩基と同等の働きをしているためである。しかしながら、等量点を越えると水酸化アンモニウムで滴定した方は、pHの上昇が抑えられた。これは塩基性側ではpHの上昇につれて水酸化アンモニウムの解離が次第に抑えられるようになるため、pHの上昇も抑えられたためである。

Figure 6には理想的なクエン酸の滴定曲線と炭酸に汚染されている場合を示した。丸め誤差による滴定曲線の変化は図上では明確に見られなかったため、省いた。炭酸汚染がある滴定では、等量点までにより多くの滴定剤が必要であった。これは、試料溶液および滴定剤に溶解している炭酸の中和のためにより多くの滴定剤が必要となったためである。しかし、等量点付近以外は大きな差が見られなかった。

滴定曲線から試料溶液に含まれる酸の強さと濃度の解析を行った。炭酸汚染や丸め誤差が存在しない場合 (Table 1 左列)、三価の酸であるクエン酸を3つの酸として分けることに成功している。また、 $pK_a$ はクエン酸の逐次  $pK_a$  に近く、濃度も約 5 mM と設定値をよく再現していた。 $pK_a$ の値がわずかながら設定値と異なるのは、滴定曲線に誤差が含まれているからではなく、三価の酸を三種の一価酸として扱って解析を行ったことから生じたものである。炭酸が溶解している試料溶液、滴定剤での滴定曲線の解析結果 (Table 1 中列)からは、クエン酸以外の3つの酸の存在が見られた。 $pK_a$  6.47 および 10.33の酸は、炭酸由来の酸である。クエン酸の  $pK_a$  5.66 と炭酸の  $pK_a$  6.47の酸の濃度がそれぞれ過大、過小評価されているのは、この2つの酸の強さが近いこと、0.2の  $pK_a$  間隔では完全に酸を分離できなかったことによる。 $pK_a$  14の酸は、滴定剤に炭酸が溶解していたことが原因となって現れ

たとえられる。解析は  $1.00 \times 10^{-1}$  M 水酸化ナトリウムで滴定しているものとして行っている。しかしながら、実際には炭酸がわずかに存在するため、pHの上昇がわずかながらではあるが抑えられる。この現象は、試料溶液中に非常に弱い酸が大量に存在しているように見えるため、 $pK_a$  14という弱酸が高濃度存在しているという解析結果となった。Table 1 右列は、炭酸のとけ込みに加えて滴定量と pH に丸め誤差が発生する場合の解析結果である。この誤差は滴定毎に変動するので、5回シミュレーションの解析結果の平均値と標準偏差を示してある。丸め誤差が無い場合と比べて、クエン酸と炭酸に関する  $pK_a$  や濃度は近い値となっているものの、丸め誤差が解析結果に変動を生じさせていることが分かる。とくに、 $pK_a$  14の酸は本来存在しないため、大きく変動していた。このように、滴定曲線の比較だけでは分からないようなわずかな差も、今回紹介した方法でシミュレートできていることが分かった。もちろん滴定曲線をシミュレートするだけであれば、丸め誤差までを考える必要はないが、解析方法の評価などを行う場合、実験の操作や数値の扱いがどのように解析結果に影響するかを見積もる必要があると思われる。そのような場合、本法は有効なツールとなるであろう。

## 6 おわりに

Microsoft Excel が基本的に持っている (VBA を使わない) 機能だけで、滴定曲線をシミュレートする方法を紹介した。さらに、実験によって生じる誤差をシミュレーションに組み込む一例も示した。本方法の特

徴のひとつは柔軟性である。計算法(式(1))と、ワークシートでの解の求め方(Figure 2)、テーブル機能の利用法(Figure 3)を理解すれば、任意の滴定をシミュレートすることができる。また、3価までの酸を強塩基で滴定する場合であれば、クエン酸を水酸化ナトリウムで滴定するワークシートをそのまま流用できる。2価酸であれば、 $pK_{a3}$ を十分大きな値にすると、第三解離はしないことと近似できるし、硫酸のように、第一解離が完全に起こると考えられる場合には、 $pK_{a1}$ を-100程度の十分小さな値にすることによって近似可能である。

本方法にはいくつか注意すべき点があるので、ここで触れておく。まず、テーブル機能についてであるが、Excelの初期設定では、全ての計算が自動になっている。セルにデータ入力などをすると再計算を行うので、テーブルも再計算される。計算の内容にもよるが、テーブル機能はPCに負担をかける。最近のPCの能力ではそれほど負担にならないと思われるが、もし負担をかけているように感じる(再計算に時間がかかる)ようであれば、メニューの[ツール]-[オプション]から[計算方法]タグを選択、“テーブル以外自動”をチェックすることをおすすめする。こうすることによって、“F9”キー押すことによって再計算を実行することができる。また、プログラムによる計算をしていないので、滴定の終了判定をあるpHになったとき、解を求める際の収束判定条件を $Q_{net}$ がある値以下になったときといった条件設定ができない。どちらの問題に関しても、ユーザーがあらかじめ設定した回数行うことになる。あまり多くの回数計算を行っても意味がないが、少ないと中途半端なところでシミュレーションが終わったり、収束が満足できないものであったりす

る可能性がある。やや多めに設定しておくが良い。

こういった問題点もあるが、本方法はこれまで報告してきた方法と同様にExcelがインストールされている多くのPCのユーザーに、計算機による滴定曲線のシミュレーションを行う機会を与えるものである。

## 参考文献

- [1] 吉村, 滴定曲線解析サービス,  
<http://www.tuat.ac.jp/~mt2459/members/yosimura/TCAS/index.html>
- [2] 株式会社 インターテクノ, ITC 製品紹介『滴定曲線作成プログラム』.  
<http://www.i-t-c.co.jp/eigy/product/tekitei/>
- [3] Takuya, Java Forest > 酸塩基滴定曲線,  
<http://clustera.skr.jp/java/tcurve.html>
- [4] 平尾公彦, 藤田裕子, 水谷清, 名古屋大学教養部紀要 *B* 自然科学・心理学, **30**, 51 (1986).
- [5] 南部透, 吉村忠与志, 会報 *JAPC*, **12**, 403 (1990).
- [6] L. S. Reich and S. H. Patel, *Am. Lab.*, **27(8)**, 36 (1995).
- [7] L. S. Reich, *Am. Lab.*, **29(24)**, 29 (1997).
- [8] 日本化学会編, 化学便覧基礎編 *II*, 改訂4版, 丸善 (1993).
- [9] 吉村季織, 岡崎正規, 中川直哉, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **2**, 49 (2003).

# Simulation of Acid-Base Titration Curve by Using Table-Function in Microsoft Excel

Norio YOSHIMURA

Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology,  
2-24-16 Nakacho Koganei, Tokyo 184-8588, Japan  
*e-mail: yosimura@cc.tuat.ac.jp*

A simulation method for acid – base titration was developed by using not VBA programming but fundamental functions of Microsoft Excel. For calculating a pH value corresponding to a given titration volume, an approximation is need. In this study, the approximation was computed on a worksheet of Excel. Moreover, for simulating a titration curve, the pH value must be calculated for every dropping of titrant. The simulations were performed by using “table” which is one of the fundamental functions of Excel.

Using this method, not only weak acid (base) – strong base (acid) titrations such as citric acid – sodium hydroxide and ammonium hydroxide – hydrochloric acid, but also weak acid – weak base titrations such as citric acid – ammonium hydroxide were simulated. The effect of errors, which arise from carbonic acid contamination and the round-off operations of titration volumes and pH values, on titration curves were discussed.

**Keywords:** Excel, Table, Titration curve, Simulation, Bisection method

