

Microsoft Excelソルバーによる酸解離定数および濃度の決定

吉村 季織^{a*}, 岡崎 正規^a, 中川 直哉^b

^a 東京農工大学大学院生物システム応用科学研究所, 〒 184-8588 小金井市中町 2-24-16

^b 電気通信大学, 〒 182-8585 調布市調布ヶ丘 1-5-1

*e-mail: yosimura@cc.tuat.ac.jp

(Received: September 29, 2000; Accepted for publication: January 9, 2001; Published on Web: February 14, 2001)

Microsoft Excel に添付されている最適解の検索ツール、ソルバーを用いて滴定曲線から酸の解離定数及び濃度を決定することを試みた。滴定曲線は、クエン酸水溶液を水酸化ナトリウム溶液で滴定することによって得た。滴定曲線の式は、解離定数の複雑な非線形方程式で表されるが、ソルバーではそのことを意識することなく解が得られた。逐次解離定数はそれぞれ 1.44×10^{-3} 、 5.15×10^{-5} 、 2.29×10^{-6} M、濃度は 5.14×10^{-3} M が得られ、文献値、実際の値によく一致していた。この計算を行うのに必要な時間は、Pentium 90MHz 搭載のパソコンでも 8.60 秒であり、十分な実用性を持つ。今後の CPU の発展から考えると、ソルバーはさらに多くの変数を持つ問題にも対応可能な強力な道具となり得る。

キーワード: Excel, Solver, Titration Curve, Dissociation Constant, Citric Acid

1 緒言

パーソナルコンピュータ上で用いられている表計算ソフトウェアの中でも、Microsoft Excel (以下 Excel) は現在最も広く利用されている。Excel には通常表計算ソフトとしての機能以外にも、統計ツールやデータベース機能など様々な機能が付加されている。ソルバーもそのひとつであり、専門的な知識を持たなくても最適化を行うことが可能となる。

多くの化学者が Excel を用いて検量線の作成や、データ整理、統計処理などに利用している。また Excel 使用者の数からすれば非常に少ないが、ソルバーを用いた化学への応用として、金属錯体の生成定数の算出 [1] や、質量スペクトルのピークフィッティング [2] などで優れた結果が報告されている。本研究では、滴定曲線からクエン酸の解離定数の決定にソルバーを利用することを試みた。この問題を解くための方法の一つとして、非線形最小二乗法を利用した方法 [3] が提案されているが、多価酸は 1 価酸の混合と近似されている。Excel ソルバーを用いれば、そのような仮定をする必要はない。本報告の目的は、解離定数の決定を例とし、Excel ソルバーの化学問題解決への有用性を示すことである。

2 滴定曲線の理論式

代表的な 3 価酸のクエン酸を例として、3 価の酸の滴定について考察する。実験的には、強塩基溶液の滴定体積 V_{Bexp} とそれに対応する pH がデータとして得られる。3 価の酸を濃度 C_B の強塩基で滴定したとき、被滴定溶液をある pH にするために必要とされる滴定体積の理論値 V_{Bcal} は、

$$V_{Bcal} = \left\{ \frac{\frac{K_1}{[H^+]} + 2\frac{K_1K_2}{[H^+]^2} + 3\frac{K_1K_2K_3}{[H^+]^3}}{1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1K_2}{[H^+]^2} + \frac{K_1K_2K_3}{[H^+]^3}} C_A - ([H^+] - [OH^-]) \right\} \frac{V_A}{C_B + ([H^+] - [OH^-])} \quad (1)$$

と表される [4]。ここで K_1 、 K_2 、 K_3 は逐次解離定数、 C_A 、 V_A はそれぞれ酸水溶液の初期濃度と体積である。それぞれの V_{Bexp} に pH が対応しており、その各 pH と任意の解離定数および濃度を用いて V_{Bcal} を式 (1) から計算できる。実験値に理論値をフィッティングさせるには、差の二乗和、 $\sum_{pH} (V_{Bcal} - V_{Bexp})^2$ が最小になるような K_1 、 K_2 、 K_3 、 C_A を求めなくてはならない。

これは非線形最小二乗問題であり、非負の制限が付く。ソルバーでは、差の二乗和を目的関数とし、 K_1 、 K_2 、 K_3 、 C_A を変数とした非負制限付きの最小化を行えばよい。

3 滴定

$5.12 \times 10^{-3} \text{M}$ のクエン酸水溶液 100ml を $1.35 \times 10^{-1} \text{M}$ の水酸化ナトリウム水溶液で滴定した。滴定体積は 1 滴あたり 0.10ml とし、pH10.03 まで行い 116 組の実験値を得た。

4 計算

ソルバーは Excel の“ ツール ”メニューの中の“ ソルバー ”を選択すれば起動する (ただしインストール方法によっては追加設定をする必要がある)。そして、ワークシート上に準備しておいた目的関数、変数、制約条件 (今回はない) を所定の場所に入力して実行すればよい。すなわち、Excel を使う基本的な知識があればよく、作業としては線形や非線形最適化の区別をする必要がないことが重要な特徴の一つである。本研究では、Excel 2000 を用いた。

計算では、クエン酸の解離定数と濃度を未知数とし、各解離定数 (変数) の初期値を 1、濃度 (変数) の初期値を 0 として計算を行った。Figure 1 にソルバーのパラメータとオプションの設定を示した。

“ パラメータ設定 ”の“ 目的セル ”には、二乗和の計算結果を示すセルのアドレスを指定した (このセルは変数の変化が反映されるように、式を入力しておく)。最小二乗法であるから、二乗和が最小になるようにしなくてはならないので、“ 目標値 ”として“ 最小値 ”を選択した。“ 変化させるセル ”への入力は解離定数を示すセルのアドレス、濃度を示すセルのアドレスの順に記入した。“ オプション設定 ”では、変数 K_1 、 K_2 、 K_3 、 C_A が非負に制限されるので、“ 非負数を仮定する ”をチェックした (非負制限のみは、パラメータ設定の制約条件よりもこちらの方が便利である)。今回の計算においては、これら以外のパラメータ、オプションは一切追加、



Figure 1. Parameters(left) and option(right) for the calculation by Solver.

変更等を行わなかった(とくに“精度”の設定は重要と思われるが、筆者の経験では変更する必要はなかった)。ちなみに、今回用いなかったが“制約条件”は頻繁に必要な。たとえば、 K_1 と K_2 の和が10を越えない、つまり $K_1 + K_2 \leq 10$ 、といった条件を付加する際には制約条件に追加設定しなくてはならない。

5 結果と考察

フィッティングの結果を Figure 2 に示す。視覚的にも明らかのように、良いフィッティングが得られた。平均二乗誤差は $7.33 \times 10^{-4} \text{M}^2$ であった。 K_1 、 K_2 、 K_3 はそれぞれ、 1.44×10^{-3} 、 5.15×10^{-5} 、 $2.29 \times 10^{-6} \text{M}$ と見積もられ(文献値 [5] ではそれぞれ 1.26×10^{-3} 、 4.57×10^{-5} 、 $2.19 \times 10^{-6} \text{M}$)、濃度は $5.14 \times 10^{-3} \text{M}$ と実際の濃度 ($5.12 \times 10^{-3} \text{M}$) に近い値を示した。得られた解離定数も、文献によって値が離れていることを考慮すれば、十分に信頼できる値である。また、Figure 2 のような変化に乏しい滴定曲線を解析することは容易ではないが、ソルバーでは容易に、それも解離定数と濃度を同時に求めている。今回結果は示さないが、1価酸の酢酸や、2価酸のフマル酸でも良い結果が得られた。理論的に作成した滴定曲線を用いた場合、濃度未知では5価酸を扱うことができなかったが、濃度既知では5価酸でも良い結果を得ることができた。

計算速度は、実用性を決定する重要な要素である。特に、今回程度の問題を解くために数時間を要するようでは、実用的とは言えない。ソルバーは Excel の上で動いているので、その計算速度は専用に開発されたソフトウェアには及ばないのは当然である。しかし Pentium 90MHz 搭載のパソコンでさえ 8.60 秒程度と、十分に実用に耐えうる計算速度であった。Pentium III 650MHz 搭載パソコンに至っては、1.11 秒と格段に短縮された。現在使われているほとんどの機種では、2 秒以下の時間で計算を完了できると予測される。現時点では CPU の最大クロックは 1.5GHz 程度にまでなっており、さらに最近 CPU 製造会社間での競争が激しく、2002 年には 3GHz に達すると言われている [6-8]。したがって、今後より多くの変数を持つ問題や複雑な問題であっても、ソルバーによってストレスを感じることなく解くことができるようになるであろう。また、Excel のソルバーを用いる利点の一つは、普段使い慣れている Excel の上で使うということである。新しいソフトウェアの使用法を覚えることや、プログラムの労力を考えると、計算

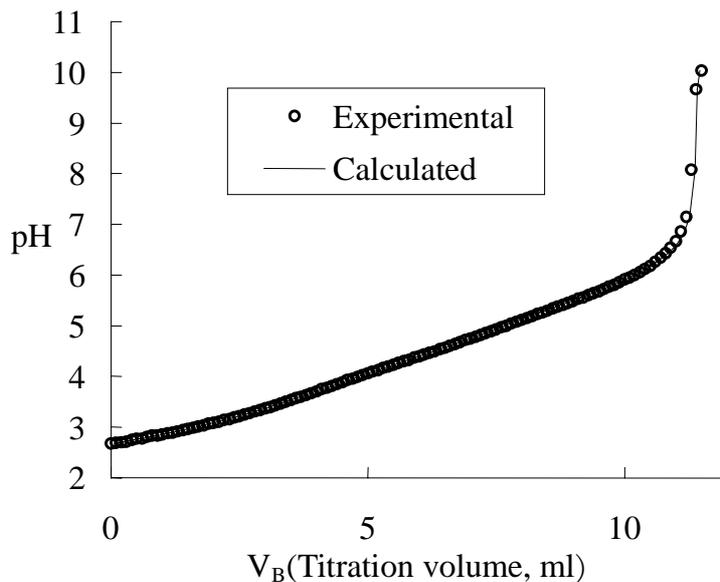


Figure 2. Experimental and calculated titration data of citric acid solution with NaOH solution.

時間が長いことはそれほど欠点にはならないと言ってよいだろう。

このように良いことが多いように見えるソルバーであるが、誰でも使いやすい分、基本的な過ちを犯しやすい可能性もある。たとえば、今回のクエン酸の例でも適当な初期値を選んでやらないと、まともな回答が得られなかった。さらに、“変化させるセル”への記入順序が適当でない場合も不当な回答がでた。これらの解を採択しないための判断基準を設けておくことが必要である。今回の計算では、グラフ化して視覚的に判断する方法を用いた。ソルバーの扱いは簡単であるが、十分な注意を払って利用しなくてはならない。

このことをよく意識した上で使用すれば、ソルバーは非常に強力な道具である。また、Excelの持つ自由度を受け継いでいるので、Excel上で表現可能な問題であれば、どんな問題でも対応可能である。つまり、それだけの可能性を秘めているとあって良い。ゆえに、固定観念を与えることを避けるために、必要最低限のことを記述したつもりである。本報告を読み、興味を持たれたならば、ぜひお手元のExcelで実行してみることをお勧めする。

最適化及び、ソルバーの使用についての助言を頂き、東京農工大学大学院生物システム応用科学研究科、秋澤 淳助教授に感謝の意を表明する。

参考文献

- [1] N. Maleki, B. Haghghi and A. Safavi, *Microchem. J.*, **62**, 229 (1999).
- [2] R. C. Eanes and R. K. Marcus, *Spectrochem. Acta Part B*, **55B**, 403 (2000).
- [3] F. Ingman, A. Johansson, S. Johansson and R. Karlsson, *Analytica Chimica Acta*, **64**, 113 (1973).

- [4] J. J. Kankare, *Talanta*, **22**, 1005 (1975).
- [5] 化学会編, 化学便覧 基礎編 II, 改訂 4 版, 丸善 (1993), p.318.
- [6] 後藤宏茂, 月刊アスキー, **24**, No.273, 202 (2000).
- [7] 後藤宏茂, 月刊アスキー, **24**, No.274, 206 (2000).
- [8] 後藤宏茂, 月刊アスキー, **24**, No.275, 194 (2000).

Determination of Dissociation Constants and Concentration by Microsoft Excel Solver

Norio YOSHIMURA^{a*}, Masanori OKAZAKI^a and Naoya NAKAGAWA^b

^aGraduate School of Bio-Applications and Systems Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology

2-24-16 Nakacho Koganei, Tokyo, 184-8588 Japan

^bThe University of Electro-Communications

1-5-1 Chofugaoka, Chofu, Tokyo, 182-8585 Japan

*e-mail: yosimura@cc.tuat.ac.jp

The dissociation constants and concentration of an acid were determined from a titration curve by Microsoft Excel Solver. It is standard attachment of Microsoft Excel Package and a tool for solving optimization problems. A sample titration curve was obtained by the titration of citric acid solution with sodium hydroxide solution. Despite the fact that a titration curve equation is represented as a complicated non-linear equation, Solver was easily able to find a solution. As a result, the first, second and third step dissociation constants and concentration of citric acid were 1.44×10^{-3} , 5.15×10^{-5} , 2.29×10^{-6} M and 5.14×10^{-3} M, respectively. These values were sufficiently close to those in the literature and to experimental values. Calculation time for solving the problem was 8.60 second by even a personal computer with Pentium 90MHz. Since CPU is rapidly developed, Solver may become a powerful tool for problems with more variables in the near future.

Keywords: Excel, Solver, Titration Curve, Dissociation Constant, Citric Acid

