

問題 11 アンペロメトリーを用いた滴定 : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ による Pb^{2+} の滴定

アンペロメトリーは電気活性種の定量のために用いられる、精度の高い電気分析的方法の一つである。この方法において作用電極は（参照電極に対して）分析物の酸化もしくは還元に適切な電圧に保たれる。分析物は作用電極の表面で酸化もしくは還元され、作用電極を流れる電流が測定される。この電流の大きさは分析物の濃度に正比例しているため、分析物の定量のために用いられる。また、この方法は滴定終了点の検出にも用いることができる。この問題において、滴定の経過をモニタリングするために電流測定が用いられた。20cm³の鉛（II）イオンの溶液を 0.0020 mol dm⁻³二クロム酸カリウム溶液で滴定した。作用電極として滴下水銀電極(DME, dropping mercury electrode)を用い、支持電解質として硝酸カリウムを用いた溶液中で鉛（II）イオンと二クロム酸イオンを還元するために（飽和カロメル電極(SCE, saturated calomel electrode)に対して）-0.8Vの電圧を印加した。この滴定における二クロム酸カリウム溶液の滴下量と電流の関係が表 1 に示されている。

参照 : Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis, 5th edition, John Wiley & Sons, New York, pp630.

表 1. 滴定データ

Volume of 0.0020 mol dm ⁻³ dichromate (cm ³) ¹	Current (microampere) ²
0.00	9.8
2.00	8.0
4.00	6.0
6.00	4.0
8.00	2.2
10.00	3.5
12.00	5.5
14.00	7.6
16.00	9.5

11.1) 滴定曲線を描き、滴定終了点を求めなさい。(滴定終了点は滴定曲線の傾きが変化している点である。)

11.2) 滴定により起こる反応の化学反応式を書きなさい。

11.3) 滴定された溶液の鉛 (II) イオンの濃度を計算しなさい。

¹ 0.0020 mol dm⁻³ 二クロム酸カリウム溶液の滴下量 (単位は cm³)

² 電流の測定値 (単位は μA)