総合論文[†]

炭素滴電極を用いるポーラログラフィー

巽 広 輔¹

グラファイト粉末と低粘度流動パラフィン等のバインダー液体を混合して調製した液状炭素を電極として用い、ポーラログラフィーを行った。液状炭素はシリンジポンプにより送液し、炭素滴をキャピラリーの先端から水溶液中へ吐出させた。これを作用電極とし、フェロセンカルボン酸 (FcCOO^-) についてポーラログラフィーを行った結果、明瞭な限界電流をもつ FcCOO^- の1電子酸化波が観察された。対数プロット解析を行うと、炭素滴が小さいときほどオーム降下の影響が小さくなり、傾きが可逆波の理論値に近づいた。限界電流値の濃度依存性から Ilkovič 式に基づいて求められた FcCOO^- の拡散係数は、白金ディスク電極でのサイクリックボルタンメトリーから求められたそれとほぼ同程度であり、Ilkovič 式が炭素滴電極にも近似的に適用可能であることが示された。正側及び負側の電位窓、ならびにゼロ電荷電位についても検討した。

1 緒 言

滴下水銀電極 (Dropping mercury electrode, DME) を用いるポーラログラフィーは、かつて汎用された電気化学測定法であり、負側に広い電位窓と電極表面の自動更新に伴う高い再現性という大きな利点を有している。原子吸光法等の機器分析が普及する以前は、各種金属イオン等の分析における標準的な測定方法であったが、近年は、実験室での毒劇物の管理が厳しくなるとともに、水銀の使用が敬遠され、ポーラログラフィーもしだいに用いられなくなった。

水銀以外の電子伝導性液体を電極として用いる電気化学測定の試みは、古くはガリウム (融点 30 °C) を滴下極として用いるポーラログラフィーの研究があるが、測定可能な電位領域が狭い、滴下時間の制御が困難、といった問題点があった¹⁾²⁾。より近年では、ガリウム・インジウム・スズの合金、融点 -19 °C) 等のガリウム合金を電極として用いた研究例がある^{3)~5)}。また、高温 (~1000 °C) で金属を熔融させ、熔融塩中でポーラログラフィーを行った研究例もある⁶⁾。しかしながら、いずれも水銀に匹敵するような高い利便性・汎用性を与えるものでなく、実用化には至っていない。

R. N. Adams は 1958 年、カーボンペースト電極について初めて報告した論文の中で、「さらに液状の炭素-プロモホルムペーストを用いて、滴下炭素電極 (dropping carbon electrode) を作製した」と述べた⁷⁾。その後、彼らの研究

グループから多くの論文が出されたが、「滴下炭素電極」についての実験結果は結局示されなかった⁸⁾ (これについての経緯は Švancara らの総説^{9)~11)} を参照)。また、他のグループからも、これに類する研究は報告されなかった。そこで著者らは、Adams によって提案されたまま誰も実験結果を得ていないと思われる「滴下炭素電極」について、再検討することとした^{12)~14)}。いくつか基礎的な知見が得られたので、ここに総合論文としてまとめて報告する。

2 炭素滴電極 (Dropping carbon fluid electrode, DCFE)

2.1 電極材

2.1.1 炭素粉末 平均粒径 7 μm (TGP-7, 東海カーボン製) 及び 3 μm (UF-G5, 昭和電工製) のグラファイト粉末を用いた。これらはいずれも不定形の粒子からなり、比較的広い粒度分布をもつ (前者は 2~15 μm , 後者は 1~10 μm)。表面処理等は行わず、そのまま実験に供した。

2.1.2 バインダー液体 予備的検討において、フタル酸ジオクチル (Diocetyl phthalate, DOP), *n*-ドデカン, プロモホルム, ジョードメタン, 流動パラフィン, 低粘度流動パラフィン (PARLEAM[®] 4, 日油製), の6種のバインダー液体を用いた。いずれも精製せずそのまま実験に供した。このうち、*n*-ドデカン, プロモホルム, ジョードメタンについては、液状炭素の調製後すぐに炭素粉末とバインダー液体が分離してしまうため (後述 2.1.3 の③を参照), 再現性のよい電気化学測定を行うことができなかった。DOP, 流動パラフィン, PARLEAM 4 については、より安定な液状炭素が調製できたが、このうち流動パラフィンは

[†] 「分析化学討論会」特集 (第 65 巻第 12 号)

* E-mail: tatsumi@shinshu-u.ac.jp

¹ 信州大学理学部: 390-8621 長野県松本市旭 3-1-1

Fig. 1 Schematic illustration of the capillary for DCFE using a Pasteur pipet¹²⁾

ポーラログラフィーにおいて高い流動性を得るのが困難であったため（後述 2・1・3 の②を参照），以降の実験では用いなかった。

2・1・3 液状炭素の調製 炭素滴電極に用いる液状炭素は，上記の炭素粉末とバインダー液体を混合して調製した。ここで必要とされる電極材の物性は，①高い電子伝導性，②高い流動性，③組成の安定性，の三つである。このうち①と②については，両立させることが以下の理由により困難である。すなわち，高い電子伝導性を持たせるためには炭素粉末の割合を多くすればよいが，そうすると流動性が失われてしまう。逆に炭素粉末の割合を少なくすれば，流動性は高まるが電子伝導性が低くなってしまう。そこで本研究では，種々の割合で炭素粉末とバインダー液体を混合し，電子伝導性と流動性がともにポーラログラフィーで使用可能な，いわば妥協点を試行錯誤により見いだした。一例として，平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ のグラファイト粉末と PARLEAM 4 から調製した液状炭素については，それらの質量比が 4 : 11 の場合に最も適当なものが得られた。この液状炭素の電気伝導率は $3.5\ \text{mS cm}^{-1}$ （水銀の約 300 万分の 1，グラファイトの約 20 万分の 1），粘度は $1.0\ \text{Pa s}$ （水の約 1000 倍，グリセロールと同程度）であった。

一方③については，炭素粉末（密度 $\sim 2\ \text{g cm}^{-3}$ ）がバインダー液体（多くは密度が $1\ \text{g cm}^{-3}$ 以下）中で沈降し，長時間放置すると分離してしまうということが問題となった。この傾向は，炭素粉末の粒径が大きいとき特に顕著であった。研究開始当初はこれを防ぐため，DOP に密度 $3.3\ \text{g cm}^{-3}$ のジヨードメタンを添加することによりバインダー液体の密度が炭素粉末のそれに近くなるよう調製していたが¹²⁾¹³⁾，ジヨードメタンは揮発性のためドラフト内で実験する必要がある，また +600 mV より正の電位領域において酸化されることが見いだされたため，これを用いない

Fig. 2 Schematic illustrations of (A) capillary for DCFE and (B) glass syringe connected to the capillary¹⁴⁾

液状炭素が望まれた。そこで最近の研究では，測定の直前にボルテックスミキサーを用いて炭素粉末とバインダー液体を混合し，ただちに測定に供することにより，炭素粉末の沈降の影響を最小限にとどめた¹⁴⁾。平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ のグラファイト粉末と PARLEAM 4 からなる液状炭素については，調製後約 20 分はこの影響が見られなかった。

2・2 キャピラリー及び送液装置

2・2・1 キャピラリー 液状炭素を電解質溶液中へ吐出させるためのキャピラリーとして，研究開始当初はパスツールピペット（先端の内径 $1.0\ \text{mm}$ ）を用いた（Fig. 1）が¹²⁾，電極部分のオーム降下の影響が大きかったため，できるだけ炭素滴を小さくして電流値を下げる必要があった。そこで最近の研究では，小さい炭素滴を得るため，ステンレス鋼製吸上げ針（注射針の先端が 90° でカットされたもの）を用いた（Fig. 2A）¹⁴⁾。異なる径のキャピラリーを試験したところ，上述した平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ グラファイト粉末と PARLEAM 4（質量比 4 : 11）の液状炭素に対しては，外径 $0.55\ \text{mm}$ ・内径 $0.37\ \text{mm}$ のものが最も適当であった。それより細いものも使用することはできたが，キャピラリーが頻繁に詰まり，不便であった。ステンレス鋼製キャピラリーは，ポテンシostatの作用電極クリップを直接つなげば炭素滴との電氣的コンタクトが取れるので便利である。ただし，キャピラリーの金属が露出した部分をそのまま電解質溶液に挿入すると，その表面で電極反応を起こしてしまう。そこで絶縁スプレー（ハヤコート Mark2，サンハヤト）により電解質溶液に触れる部分を絶縁コートしてから使用した。この絶縁コートの主成分はポリビニル系樹脂である。コートを施したキャピラリーと施していないキャピラリーで，炭素滴形成に顕著な違いは見られなかった。

2・2・2 送液装置 研究開始当初は，液状炭素ためを測定セル上方に配置し，自然滴下により送液していた（Fig. 1）が¹²⁾，最近の研究では，電極流出速度を制御する

Fig. 3 Pictures of the DCFE (21 g graphite powder + 49 mL DOP-CH₂I₂ 1 : 1 (v/v)) in water (from left to right)¹²⁾

ためにシリンジポンプを用いた¹⁴⁾。上述のステンレス鋼製キャピラリーをルアーロックハブで内径 1 mm のタイゴンチューブに接続し、他端に取り付けたもう一つのルアーロックハブで 2 mL のガラスシリンジに接続した (Fig. 2B)。ガラスシリンジに上記の液状炭素を充填し、シリンジポンプ (FP-1100, メルクエスト製) により 28~142 $\mu\text{L min}^{-1}$ で送液した。

2・3 電気化学セルの構成

上記の電極材、キャピラリー、送液装置からなる DCFE を作用極、銀・塩化銀電極 (0.1 mol L⁻¹ 塩化カリウム) を参照極、白金線を対極として、3 電極式でポーラログラフィーを行った。研究開始当初に用いていたジョードメタンを含む DCFE (密度 1.56 g cm⁻³) の場合は、キャピラリーは電解質溶液の液面から下向きに配置した (Fig. 3)¹²⁾¹³⁾。一方、ジョードメタンを含まない DCFE については、電極の密度が電解質溶液より小さい (密度 0.90 g cm⁻³) ので、炭素滴を浮上させるためにキャピラリーは測定セルの底面から上向きに配置した (Fig. 4)¹⁴⁾。このとき、より大きい浮力を炭素滴にもたせてキャピラリーから滴が離脱しやすくなるよう、支持電解質として飽和塩化セシウム (濃度約 10 mol L⁻¹, 密度 1.9 g cm⁻³) を用いた。この溶液中での参照極の電位は -9.3 mV *vs.* 飽和カロメル電極 (Saturated calomel electrode, SCE) であった。

なお、滴の離脱による電極表面の自動更新ということを表すため、従来「滴下」という語が用いられてきたが、本測定法、とくに滴が「浮上」するものに対して「滴下」は用いにくい。本稿では、下向きと上向きの両方の電極を扱うことを考慮し、向きを示す表現を避けて「炭素滴電極」という語を用いる。

Fig. 4 Pictures of the DCFE (4 g graphite powder + 11 g PARLEAM 4) in saturated CsCl (from left to right)¹⁴⁾

3 DCFE を用いるポーラログラフィー

3・1 充電電流の測定

以下では主に、平均粒径 3 μm グラファイト粉末と PARLEAM 4 (質量比 4 : 11) からなる DCFE を作用極として用いたポーラログラフィーの結果を示す。まず、電解質溶液中に酸化還元物質を添加しない条件下で、充電電流を測定した。Fig. 5A は、(a) 空気飽和及び (b) アルゴン飽和下での測定結果である。空気飽和の条件では、-0.5 V 付近から溶存酸素の還元波が見られたが、アルゴン飽和の条件ではこれが消失した。正側の電位領域において (a) と (b) は完全に重なった。測定可能な電位の範囲、いわゆる電位窓は、およそ -1 ~ +1 V *vs.* SCE と、カーボンペースト電極等の炭素電極と同程度であり⁸⁾¹⁵⁾、バインダー液体の酸化還元の影響は見られなかった。DME は DCFE と比較して、負側に広い電位窓を持つものの、正側の電位窓は狭い (およそ -2 ~ 0 V *vs.* SCE)。したがって DCFE は、DME に対して相補的なポーラログラフィー用電極となりうると考えられる。

Fig. 5B は、Fig. 5A の 0 ~ 400 mV *vs.* SCE の電位領域を拡大したものであるが、印加電位を正の向きに掃引すると、充電電流の向きが途中で負から正に逆転していることが観察された。これは、印加電位の変化に伴う電極表面電荷の逆転を表しており、ここからゼロ電荷電位を決定することができる。Fig. 5B の挿入図は、100 ~ 250 mV *vs.* SCE の電位領域をさらに拡大したものであるが、印加電位が 170 mV *vs.* SCE のときには負の充電電流、210 mV *vs.* SCE のときには正の充電電流が観察され、その間での電位領域では充電電流が非常に小さく、またその変化は不規則であった。したがって、ここで用いた DCFE のゼロ電荷電位はおよそ 190 mV *vs.* SCE と求められた。この値は文献値 140 ~ 200 mV *vs.* SCE^{16)~18)} と近い値であった。ただし、DCFE には炭素だけでなくバインダー液体も含まれているので、ゼロ電荷電位はその種類や割合によっても変化しう

Fig. 5 (A) Background current under (a) air-saturated and (b) argon-saturated conditions; (B) Expansion of (A)

Polarography was performed at the flow rate of $57 \mu\text{L min}^{-1}$ and scan rate of 2 mV s^{-1} ¹⁴⁾.

と考えられる。

3・2 フェロセンカルボン酸 (FcCOO^-) のポーラログラフィー

本研究では、測定対象としてフェロセンカルボン酸 (FcCOO^-) を用いた。 FcCOO^- は、たいていの電極において電子移動速度が速く、可逆な1電子酸化還元波を与えるので、電気化学応答を評価するためにしばしば用いられる。 Fig. 6A, B, C は、いずれも DCFE により得られた FcCOO^- のポーラログラムであるが、 Fig. 6A は、研究開始当初に平均粒径 $7 \mu\text{m}$ グラファイト粉末と DOP+ジヨードメタンからなる DCFE をパスツールピペットから滴下した際に得られたポーラログラム ¹²⁾、 Fig. 6B は、同じ電極材でジヨードメタンの混合比を減らした DCFE をガラスキャピラリーから滴下した際に得られたポーラログラム ¹³⁾、 Fig. 6C は、平均粒径 $3 \mu\text{m}$ グラファイト粉末と PARLEAM 4 (質量比 4 : 11) からなる DCFE をステンレス鋼製キャピラリーから吐出した際に得られたポーラログラム ¹⁴⁾ である。キャピラリーの開口部の内径は、 Fig. 6A で 1.0 mm, Fig.

Fig. 6 Polarograms of FcCOO^- with different capillaries

(A) Pasteur pipet (1.0 mm opening) ¹²⁾, (B) glass capillary (0.5 mm opening) ¹³⁾, and (C) stainless steel capillary (0.37 mm opening) ¹⁴⁾. Concentrations of FcCOO^- : (A) (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2 mmol L^{-1} ; (B) (a) 0, (b) 4.0, (c) 8.0 $\mu\text{mol L}^{-1}$; (C) (a) 0, (b) 10, (c) 48 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Fig. 7 Plot of $\bar{I}_{\text{lim}}$ against C^* at the flow rate of $43 \mu\text{L min}^{-1}$ ¹⁴⁾

6B で 0.5 mm, Fig. 6C で 0.37 mm である。これらを比較すると、研究開始当初は電極の滴下に伴う電流の増減のばらつきが大きく、また限界電流も観察されなかったのに対し、キャピラリーや電極材及びその混合比を改良することによって明瞭な限界電流を持つポーラログラフ波が観察されるようになったことがわかる。

研究開始当初の DCFE を用いるポーラログラフィーにおいて限界電流が観察できなかった主な理由は、電極部分の大きい電気抵抗によって生じるオーム降下が、ポーラログラムを横に広がった形にしてしまうことであった。上でも述べたように、ここで用いた液状炭素は、通常の金属やグラファイトといった電子伝導体と比較して、きわめて小さい電気伝導率を有している。電気伝導率を上げるために炭素粉末の割合を増やせば、粘度が上昇して流動性が失われるので、液状炭素の組成によりこの問題を解決することは困難であった。また、ポジティブフィードバック回路による IR 補償も、回路の抵抗が周期的に変化するため困難であった。そこで、よりオーム降下の影響を小さくするための策として、電極をより小さくする方向で改良した。電極を小さくできれば、液状炭素内の電子伝導距離が短くなり電極部分の電気抵抗が小さくなるばかりでなく、電極表面積が小さくなるのに伴い電流値も小さくなるので、(電流) $\times$ (抵抗) で表されるオーム降下の影響はより小さくできる。

ポーラログラムの形状は、印加電位 E を $\bar{I}/(\bar{I}_{\text{lim}} - \bar{I})$ の対数（ここで $\bar{I}$ は電流の平均値、 $\bar{I}_{\text{lim}}$ は限界電流の平均値を表す）に対してプロットして得られる直線の傾きで評価できる。理論的には、可逆な 1 電子移動波において 59.2 mV/decade (25 °C) となるが、これより大きな傾きは、ポーラログラムが横へ広げられた形となっていることを示

す。Fig. 6B 及び 6C のポーラログラムについての対数プロットの傾きは、それぞれ 121 mV/decade 及び 66.6 mV/decade と、可逆波の理論値より大きく、先に述べたオーム降下の影響によりポーラログラムが横へ広げられていることがわかる。両者を比較すると、炭素滴が大きい Fig. 6B (縦 3.0 mm, 横 1.8 mm) の場合に傾きがより大きく、オーム降下の影響をより強く受けていることが示唆された。一方、炭素滴が小さい Fig. 6C (縦 2.0 mm, 横 1.5 mm) では可逆波の傾きに近い値が得られた。したがって、DCFE を用いるポーラログラフィーは、炭素滴を小さくすれば、実験条件によっては可逆波に近いポーラログラフ波を与えることが示された。

Fig. 7 は、Fig. 6C のポーラログラムの $\bar{I}_{\text{lim}}$ を FcCOO^- のバルク濃度 C^* に対してプロットしたものである。回帰直線の式は以下の式 (1) のようになり、測定した範囲内で $\bar{I}_{\text{lim}}$ は C^* に比例した。

$$\bar{I}_{\text{lim}} / \mu\text{A} = (0.0107 \pm 0.0003) \times (C^* / \mu\text{M}) + (-0.036 \pm 0.038) \quad (1)$$

ここで “ $\pm$ ” 以下の数値は 95 % 信頼限界を表す。 $\bar{I}_{\text{lim}}$ を与える理論式として、以下の Ilkovič 式が知られている ^{19)~21)}。

$$\bar{I}_{\text{lim}} = 8 \left(\frac{3\pi}{7} \right)^{1/2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{2/3} nFD^{1/2} q^{2/3} \tau^{1/6} C^* \quad (2)$$

ここで n , F , D , q , τ はそれぞれ、電極反応に関与する電子数、ファラデー定数 (= 96485 C mol⁻¹)、反応物の拡散係数 (cm² s⁻¹)、電極流出速度 (cm³ s⁻¹)、滴下時間 (s) を表す。係数は $8 \times (3\pi/7)^{1/2} \times (3/4\pi)^{2/3} = 3.5723\dots$ の値を持つ。この式は、一定速度 q で電極が流出するとともに球形の電極表面積が大きくなり、同時にその界面近傍に形成される反応物の拡散層が薄くなる、という仮定に基づき得られる、いわば幾何学的な式であるので、DME だけでなく DCFE についても成り立つと考えられる。Fig. 7 の直線の傾きと式 (2) から、 FcCOO^- の水溶液中での拡散係数を求めると、 $(7.8 \pm 0.4) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ となり、Pt 電極でのサイクリックボルタンメトリーから求めた $(5.6 \pm 0.6) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と近い値を示した。したがって、DCFE においても Ilkovič 式は近似的に成り立つことが示された。

Fig. 8 は、 C^* を一定 ($10 \mu\text{mol L}^{-1}$) の条件下で電極流出速度 q を変化させて得られた $\bar{I}_{\text{lim}}$ を、 $q^{1/2}$ に対してプロットしたものである。Ilkovič 式において、 $\bar{I}_{\text{lim}}$ は $q^{2/3}$ に比例するが、強制滴下装置を用いない自然滴下のポーラログラフィーにおいては、滴下時間 τ が q に反比例するため、 $\bar{I}_{\text{lim}}$ は $q^{2/3-1/6} = q^{1/2}$ に比例すると予想される。実際に、 q が $1.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ より小さい場合には $\bar{I}_{\text{lim}}$ が $q^{1/2}$ に比例する

Fig. 8 Plot of $\bar{I}_{\text{lim}}$ against $q^{1/2}$ at $C^* = 10 \mu\text{mol L}^{-1}$ (14)

結果が得られた。一方、 q が $1.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ より大きい場合には、 $\bar{I}_{\text{lim}}$ が頭打ちになる結果が得られた。 q が大きい条件においては、界面張力の釣り合いが失われ炭素滴が伸びた形となったため、球形の電極成長を仮定している Ilkovič 式からの予想と差が生じたものと考えられる。

4 結 言

DCFE を用いるポーラログラフについて基礎的な検討を行い、DCFE に適した液状炭素の組成を見いだすとともに、実験条件によっては可逆波に近いポーラログラフ波を与えること、限界電流の濃度依存性及び電極流出速度依存性が近似的に Ilkovič 式に従うこと等を示すことができた。しかしながら、汎用性、利便性の高い測定法にしているためには、まだいくつも課題がある。今後検討する予定の課題を以下に挙げる。

まず電極材料については、先にも述べたように高い電子伝導性と高い流動性をもつものを見いだすことが重要である。炭素素材としてはグラファイト粉末が適していると思われるが、今後はカーボンブラックやカーボンナノチューブ等を導電補助剤として添加することも検討したい。高い流動性を持たせるためには、非イオン性界面活性剤等を分散剤として添加することも考えられる。また、グラファイト粉末の代わりに金、銀、白金等の金属粉末を用いることも検討している。

送液装置については、より高圧で送液できるポンプを利用すれば、より細いキャピラリーを用いることができるようになり、オーム降下の影響をさらに小さくできると期待される。

かつて DME を用いたポーラログラフにおいては、機械的な強制滴下装置（ドロップノッカー）が用いられたが、DCFE においても、ドロップノッカーは有効であると考え

られる。ただし、DCFE は粘度が高いため、再現性良く滴をキャピラリーから離脱させるためには新たな工夫が必要と思われる。ドロップノッカーが確立すれば、滴下と電位パルスと同調させるパルスポーラログラフが可能となり、微量分析への道も開ける。

さらには、電極表面の自動更新の利点を活かして、 p -ニトロフェノールのような電極表面の汚れ（いわゆる electrode fouling）が顕著な化合物へも対象を広げていきたい。

謝 辞

本研究の一部は、科学技術振興費及び科学研究費（若手研究（B）JP23760746、基盤研究（C）JP16K05812）の補助を受けて行いました。ここに謝意を表します。電極素材を提供いただきました東海カーボン(株)、昭和電工(株)、日油(株)の各社に謝意を表します。また、信州大学理学部ならびに同大学院総合理工学研究科の卒業研究・修士論文研究として、実験を行ってくれた学生の皆さん（芝 南風、田中翔悟、清家成彬、久保 景の各氏）に感謝いたします。

文 献

- 1) P. A. Giguère, D. Lamontagne : *Science*, **120**, 390 (1954).
- 2) R. B. Escue, T. H. Tidwell, D. K. Dickie : *J. Electroanal. Chem.*, **12**, 220 (1966).
- 3) P. Surmann, H. Zeyat : *Anal. Bioanal. Chem.*, **383**, 1009 (2005).
- 4) V. V. Emets, B. B. Damaskin : *J. Electroanal. Chem.*, **491**, 30 (2000).
- 5) V. V. Emets, B. B. Damaskin : *J. Electroanal. Chem.*, **528**, 57 (2002).
- 6) G. Stehle, J. J. Duruz, D. Landolt : *Electrochim. Acta*, **27**, 783 (1982).
- 7) R. N. Adams : *Anal. Chem.*, **30**, 1576 (1958).
- 8) R. N. Adams : *"Electrochemistry at Solid Electrodes"*, (1969), (Marcel Dekker, New York).
- 9) I. Švancara, A. Walcarius, K. Kalcher, K. Vytřas : *Cent. Eur. J. Chem.*, **7**, 598 (2009).
- 10) I. Švancara, K. Vytřas, K. Kalcher, A. Walcarius, J. Wang : *Electroanalysis*, **21**, 7 (2009).
- 11) I. Švancara, K. Kalcher, A. Walcarius, K. Vytřas : *"Electroanalysis with Carbon Paste Electrodes"*, (2012), (CRC Press, Boca Raton).
- 12) H. Tatsumi, M. Shiba : *Electrochem. Commun.*, **10**, 160 (2012).
- 13) H. Tatsumi, S. Tanaka : *Electrochim. Acta*, **135**, 255 (2014).
- 14) H. Tatsumi, N. Seike, K. Kubo : *J. Electroanal. Chem.*, **779**, 236 (2016).
- 15) A. J. Bard, L. R. Faulkner : *"Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications"*, 2nd Ed., (2001), (Wiley, New York).
- 16) Y. Oren, I. Glatt, A. Livnat, O. Kafri, A. Soffer : *J. Electroanal. Chem.*, **187**, 59 (1985).
- 17) D. Golub, Y. Oren, A. Soffer : *Carbon*, **25**, 109 (1987).
- 18) D. Golub, A. Soffer, Y. Oren : *J. Electroanal. Chem.*, **260**, 383 (1989).

- 19) D. Ilkovič : *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, **6**,
198 (1934).
20) 館 勇編：“ポーラログラフイー”，(1954)，(岩波書

- 店).
21) J. Heyrovský, J. Kůta : “*Principles of Polarography*”,
(1966), (Academic Press, New York).

Polarography with Dropping Carbon Fluid Electrodes

Hirosuke TATSUMI¹

E-mail : tatsumi@shinshu-u.ac.jp

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Shinshu University, 3-1-1, Asahi, Matsumoto-shi, Nagano 390-8621

(Received July 25, 2016; Accepted September 20, 2016)

Polarography with dropping carbon fluid electrodes (DCFES) was studied. Carbon fluids were prepared by mixing graphite powder and binder liquids (low-viscosity liquid paraffin, *etc.*), delivered by a syringe pump, and injected from the tip of a capillary into a test solution. Using this carbon drop as a working electrode, the polarography of ferrocenecarboxylate (FcCOO^-) was performed. Well-defined polarograms with clear limiting currents were observed when the size of the DCFE was sufficiently small. A log plot analysis showed that IR drop was significant at large DCFEs, but nearly reversible polarographic waves could be obtained at small DCFEs. The dependence of the limiting current on the concentration of FcCOO^- and on the flow rate of the electrode was in fairly good agreement with the prediction from the Ilkovič equation, suggesting that the equation was applicable to DCFE. The available potential range and the potential of zero charge were also discussed.

Keywords: polarography; carbon fluid; liquid electrodes; dropping electrodes; Ilkovič equation.