カーボンペースト電極の実際

北 川 豊 吉

(大阪市立大学理学部化学教室)

1. ま え が き

白金電極に代る高正電位における陽極酸化反応の指示電極として wax impregnated Carbon¹⁾, Pyrolytic Carbon²⁾および Glassy Carbon³⁾が開発され、数多くの研究報告もあり、指示電極としての有用性が一般にみとめられている。

著者は主として分析に利用する有機試薬の水溶液中における陽極酸化反応について、白金円板電極、Glassy Carbon 電極の他に R.N. Adams によって開発されたカーボンペースト電極⁴⁾(Carbon Paste Electrode, CPE)を用いて検討を行なっている。CPE の特徴は白金電極とことなり電極表面の酸化が起りにくく、比較的容易に、安価に再現性のよい電極表面が得られることである。特に水溶液中の陽極酸化反応についてユニークな利点をもっている。同時に CPE 固有の欠点も見出されている。

CPE に関する総説⁵⁾が既に本誌に報告されているが、以下に主として著者の経験にもとづいて CPE の実際について紹介する。

2. 白金電極と炭素電極

2・1 白金電極

固体電極として一般に使用されているのは白金電極であり、白金電極表面の白金黒化による活性化が電極反応の可逆性に重要な影響を及ぼすことが多くの研究者により確認されている⁶⁾。

たとえば、Feldberg およびその協同研究者⁷⁾等の白金電極表面の化学的、電気化学的な詳細な研究によれば、電極の表面状態に次の三つの状態が存在することを認めている。即ち

(a) Oxidized State (記号 $\text{Pt}(\text{O})_x$)(b) Half-reduced State (記号 $\text{Pt}(\text{OH})_x$)

(c) Reduced or Clean State (記号 Pt)

ここではXは integer である必要はないが、(O)は電極表面に単に化学収着 (Chemisorbed) した酸素原子を表わす。(a)の状態は電極を化学的に、または電気化学的に強く酸化すれば得られる。(b)の(OH)は化学収着した hydroxyl group を表わし、この状態は、たとえば1規定の過塩酸または硫酸中で $\text{Pt}(\text{O})_x$ が生成する電位から、それが還元されて Pt となる電位へ電極電位をくりかえし変化させることにより作り得る。この(b)の状態は活性状態ともいわれ、たとえば Iodate⁸⁾, Oxygen⁹⁾ 等の還元反応の電子授受反応速度を増加させると報告されている。(c)の状態は白金電極表面の表面酸化物を化学的にまたは電気化学的に充分還元することによって得られる。

白金電極表面の酸化被膜の存在により電極反応が阻害されることは一般的な現象で、たとえばシュウ酸¹⁰⁾、過酸化水素¹¹⁾、ヒ素(III)¹²⁾、チオシアン酸イオン¹³⁾、亜硝酸イオン¹⁴⁾、メタノール¹⁵⁾および Co(II) EDTA 錯イオン¹⁶⁾の酸化反応について確認されている。水溶液中の酢酸イオンの陽極酸化反応による反応生成物の割合が白金表面の酸化状態によりかなり異なることも認められている¹⁵⁾。白金電極表面への吸着に関する研究も多く¹⁶⁾、 HCHO ¹⁷⁾および HNF_2 ¹⁸⁾への塩素イオン、チオシアン酸イオンおよびアミルアルコールのような吸着しやすい物質の白金活性表面への吸着による電極反応の阻害もよく知られている事実である。

以上のように白金電極を高正電位での陽極酸化反応の指示電極として水溶液中で使用する場合問題となる点が多い。

2・2 炭素電極

炭素電極として最近広く用いられているものは Pyrolytic Carbon³⁾, Glassy Carbon⁹⁾および Carbon Paste⁴⁾である。Mamantov 等¹⁹⁾によると Pyrolytic Carbon 電極での酸化被膜の生成に関する報告もあるが、一般に白金電極表面とことなり表面酸化の影響もすくなく、水溶液は勿論有機溶媒および熔融塩中での指示電極としての有用性がみとめられている。Glassy Carbon 電極については S. Yamada 等²⁰⁾ および H.E. Zittel 等²¹⁾ の基礎的検討が報告されており、Pyrolytic Carbon 電極については Elving 等のピリジンの陽極酸化反応²¹⁾、酢酸緩衝液中での Sodium Tetraphenyl borate の陽極酸化反応²²⁾、アゾベゼン、アゾキシベンゼンおよびヒドラゾベンゼンの還元²³⁾²⁴⁾、Zittel 等の水溶液中のヨードイオンの陽極酸化²⁵⁾についての報告がある。また炭素電極を用いると水溶液中の酢酸の陽極酸化反応が通常の Kolbe 反応とことなり、 $2\text{CH}_3\text{COO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{CO}_2 + 2e$ なる反応で主として酢酸メチル (82%) が生成する²⁶⁾。これに反し白金では通常の Kolbe 反応が起る。このように白金電極と炭素電極で電極反応が異なるという興味ある現象も報告されている。しかしながら炭素電極においても白金電極と同様電極表面吸着の現象は避けがたいようである。

3. カーボンペースト電極

3・1 グラファイト

Adams はグラファイトとして National Carbon Company の Graphite G.P. 38 を推奨している⁵⁾。

著者は人造、土状、ピッチ等各種グラファイト、アセチレンブラックおよび活性炭を用いて 1.5 M 塩化カリウム中のフェロシアンイオンの陽極酸化波のクロノポテンシオメトリーおよび静止電極ボルタメトリーについて検討した。その結果、活性炭はそのままでは粒子があらく使用し得ない。またメノウ乳鉢でよくすり、メッシュをそろえて使用したが良好な結果は得られなかった。フェロシアンイオンのように反応生成物が可溶な場合には、クロノポテンシオグラムの

二重戸の充電部の曲線にわずかの差違が認められる場合もあるが、活性炭の場合をのぞき、波形解析の結果は Fig. 1 のごとくほぼ一電子可逆波であることを示す⁷⁾。

Fig. 1. Relations of (A) $\log\{(\sqrt{\tau}-\sqrt{t})/\sqrt{t}\}$ vs. E and (B) $\log\{(\sqrt{\tau}-\sqrt{t})/\sqrt{\tau}\}$ vs. E obtained with 2.5mM $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ in 1.5M KCl

著者の経験では通常のグラファイト (不純物のできるだけすくないもの) の粒度をそろえて用いれば十分使用し得るものと思う。

3・2 有機溶媒

水溶液中で使用する場合、有機溶媒の具備すべき条件として、水と全然混合しないこと、溶媒自身が電氣的に不活性であること、不純物として電氣的活性物質を含まないこと、および長期間使用しうるため不揮発性であることが要求される。検討された有機溶媒⁴⁾²⁸⁾として carbon tetrachloride, Bromoform, Benzene, 1-Bromonaphthalene, 1-Chloronaphthalene, 1-methylnaphthalene, 2-ethyl naphthalene *n*-Undecane および Nujol がある。クロノポテンシオグラムが使用する溶媒によって不良 (ill-defined) になる場合がしばしば見られるが、著者等の検討の結果も Adams と同様 Nujol が最も一般性があるように思われる。

非水溶媒中では上述の CPE は使用できないが 3.3g の Graphite, 1.4g の Sodium lauryl sulfate および 2.5ml の Nujol を混合し、よく練ったものは acetonitrile, nitromethaneお

よび propylene carbonate中で Fig. 2 に示すような範囲で使用しようと報告されている²⁹⁾。しかしこの電極は Dimethylformamide, Dimethylsulfoxide および酢酸中では使用できない。この電極は長時間非水溶媒電解液に浸しておくと、再現性が非常に悪くなる。これは有機溶媒と電極が幾分なじむため、電極の表面状態が変化する結果と考えられる。この点が今後の研究課題であろう。しかしながら Pyrolytic Carbon, Glassy Carbon 等非水溶媒に適した電極も既に研究されておるので、多少の不便(たとえば Glassy Carbon をダイヤモンドカッターで切って電極として使用する場合、エッジが非常にかけやすく再現性ある電極が得られにくい)はあるが、Glassy Carbon 電極を使用する方が無難なように思われる。また熔融した Ceresine Wax にグラファイト粉末を加え、よく練り、熱時このペーストをテフロンにつめて、これを冷却後使用することにより、80%エタノール中においてハイドロキノンのモノメチルエーテルの定量を行なった報告³⁰⁾もある。

Fig. 2. Background cyclic voltammograms (E vs. S.C.E.)

- a. Acetonitrile at carbon paste
 - b. Acetonitrile at platinum
 - c. Nitromethane at carbon paste
 - d. Propylene carbonate at carbon paste
- Supporting electrolyte 0.1M TEAP in all cases. All potentials vs. a saturated calomel electrode.
TEAP (Tetraethylammonium Perchlorate)

3.3 グラファイトと Nujol の割合

CPE を使用する場合に非常に重要な点の一

つである。混合割合およびテフロンへのつめ具合がピーク電流、遷移時間およびクロノポテンシオグラムに影響を及ぼす。Fig. 3 に混合割合とピーク電流の関係の一例を示す。著者の実験によれば10グラムのグラファイトに対し、6~7ml の Nujol を加え、ピーナツバター状によく練ったものを容器に入れ密栓しておけば、長時間再現性のある結果が得られる。しかし同じ混合割合でも、テフロンへのペーストのつめ具合により、クロノポテンシオグラムに可成りの変化を及ぼす。その一例を Fig. 4 に示

Fig. 3. Variation of peak current with paste composition for $10^{-3}M$ $K_4Fe(CN)_6$ in 1M KCl.

Fig. 4. Chronopotentiogram of anodic oxidation of ferrocyanide ion

- (A) In case of the presence of appreciable resistance of carbon paste electrode.
- (B) In case of negligible resistance of carbon paste electrode.

2.5mM $K_4Fe(CN)_6$, 1.5M KCl $i_0 = 164.5 \mu A/cm^2$

す。したがってペーストをテフロン of 凹みに十分に詰め、平らな机上(ガラス板上)に白紙を置き、おさえつけながら電極面を平らにするようにすればば再現性のある結果が得られる。この操作に多量の熟練を必要とする。

3・4 電極の構造

Adams 等によって報告された電極の構造を Fig. 5(a) に示す。著者は CPE を回転円板電極としても使用できるように Fig. 5(b) の電極を使用している。Stainless Steel と CPE の間の接続を水銀を用いて実験を行なってみたが、好結果が得られなかったので、現在では CPE 自身で Stainless Steel と直接接続させ、好結果を得ている。Bard³¹⁾によって指摘されているように電極反応生成物の濃度差にもとづく自然対流のため、また遷移時間が長くなると完全な平面拡散とは考えられないため、遷移時間定数が電流密度の増加と共に減少する傾向がみられる。したがって正確な測定には Fig. 5(c) の型の電極を使用することが望ましい。

Fig. 5. Carbon paste electrode holder. T. Teflon plug with well 1/4 inch diameter, 3/16 inch deep. C. Carbon paste, P. Platinum wire, G. Glass tube, S. Stainless steel (diameter 3mm).

電極面積は Adams 等によると $0.2\sim 0.3\text{cm}^2$ が用いられるが、電極面積を大きくすると再現性も悪く、実面積が幾何学的断面積に比して約 20~30% 大きい。また Beilby 等³²⁾も指摘しているように電極面積を大きくするとクロノポテンシオグラムの波形の歪みが大きくなる。著者は以上の実験結果より電極面積として $0.06\sim 0.08\text{cm}^2$ の電極を使用した。Table 1 に 1M 塩

化カリ中のフェロシアンイオンの酸化波の遷移時間定数と電流密度との関係を示す。フェロシアンイオンの拡散定数 $0.63\times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{sec}$ 、酸化電子数 1 を Sand 式³³⁾に入れて電極面積を求めると、幾何学的断面積と + 3% 以内で一致する結果が得られた²⁷⁾。

Table 1. Transition times for the oxidation of 2.5mM $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ at various current densities.

i_0 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	τ (sec)	$i_0\tau^{1/2}/c$
129.0	17.3	215
116.5	22.3	220
100.4	29.4	217
91.8	36.4	220
86.1	43.1	226
74.6	54.9	222

$$\frac{i_0\tau^{1/2}}{c} = \frac{nFD^{1/2}\pi^{1/2}}{2} = 215$$

geometrical cross section 0.0697cm^2

実際の電極面積は上述のように Stackelberg³⁴⁾の決定した拡散定数の値を用い、1M 塩化カリウム中のフェロシアンイオンの遷移時間を種々の電流密度で測定し、Sand 式を用いて決定した。白金電極およびその他の新しい電極の検討に hydroquinone の酸化波がその基準として用いられるか³⁵⁾、精製の容易さ、クロノポテンシオグラムの可逆度の検討の結果、著者はフェロシアンイオンの酸化波より決定するのが適当と考えた。可逆二電子酸化反応と考えられている o-dianisidine も 1 規定硫酸中の拡散定数 D が $0.47\times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{sec}$ ³⁶⁾ とあたえられているので、電極面積の決定および波形解析のチェックに好適と思われる。

また CPE 電極表面の微分容量の測定は Adams によって行なわれ、Nujol Paste の場合には白金電極にくらべてかなり低い値が得られている³⁷⁾。

3・5 Background Current

Fig. 6 および Fig. 7 にそれぞれ陽極側³⁷⁾および陰極側³⁸⁾の Background Current を示す。陽極側では白金電極と異なり電極表面酸化の影響もなく、極めて良好な Background Current

Fig. 6. Anodic Background Runs for Carbon Paste Electrode.

0.05M Britton Robinson Buffer

- a) pH 2.5 b) pH 4.2, c) pH 5.2,
d) pH 7.0 e) pH 10.2.

Fig. 7. Typical cathodic background runs for CE-NjP.

- A. 1M perchloric acid ;
B. 1M hydrochloric acid ;
C. 1M sodium acetate-acetic acid ;
D. 1M sodium perchlorate ;
E. 1M potassium chloride ;
F. 1M potassium nitrate ;
G. 1M ammonia-ammonium chloride ;
H. 1M sodium hydroxide.

Table 2. Reduction of metal ions at stationary CE-NjP electrodes

Electroactive species	Medium	$E_{p/2}$ (V vs. S.C.E.)
Bismuth (III)	M HClO ₄	(-) 0.19
	M NaClO ₄	0.25
	M HCl	0.19
	M KNO ₃	0.12
	M NaAc-MHAc	0.32
Tin (II)	M HCl	0.57
	M HClO ₄	0.54
	M NaClO ₄	0.61
Cadmium (II)	M HClO ₄	0.88
	M HCl	0.84
	M KCl	0.84
	M NaClO ₄	0.78
	M NH ₄ Cl-MNH ₄ OH	0.99
	M NaAc-MHAc	0.86
Lead (II)	M NaClO ₄	0.53
	M HClO ₄	0.56
	M HCl	0.56
	M KNO ₃	0.53
	M NaAc-MHAc	0.61
Cobalt (II)	M NH ₄ Cl-M NH ₄ OH	0.98
	M NaClO ₄	0.82
Iron (II)	M KCl	0.99
	M NaClO ₄	0.98
Copper (II)	M HClO ₄	0.23
	M HCl (2nd wave)	0.46
	M KCl (1st wave)	0.20
	M KCl (2nd wave)	0.40
	M NH ₄ Cl-Cl-M NH ₄ OH (1st wave)	0.18
	M NH ₄ Cl-Cl-M NH ₄ OH (2nd wave)	0.67
Thallium (I)	M HClO ₄	0.83
	M HCl	0.83
	M NaClO ₄	0.84
	M KCl	0.84
	M NH ₄ Cl-M NH ₄ OH	0.83
Nickel (II)	M KNO ₃	0.97

CE-NjP (Carbon-Nujol Paste Electrode)

を示す。これに反して陰電位の Background Current は CPE 中に存在する酸素の還元波があらわれる。この還元波の完全除去は極めて困難で、著者は定電位電解法等を用いて検討したが、完全除去はできなかった、この電流値は電極面積 0.08cm^2 、走査速度 $0.2\text{V}/\text{min.}$ で 1M KCl 支持電解質中で約 $0.8\mu\text{A}$ であった。しかしながら陰電位側の最終上昇は白金とことなり負電位まで使用できるため、Table 2 のように各種の金属イオンの還元波が得られている³⁹⁾。ただし CPE を用いて酸素の還元波より負電位で析出する金属イオンの定量分析への応用は不適である。

3・6 可逆性

Adams³⁹⁾等は Table 3 に示すごとく、二、三の酸化還元系の電極反応速度定数 k_s を白金電極と CPE について比較した。一般に白金電極にくらべて CPE では若干可逆度は悪くなる。銀イオンの還元が白金電極では可逆的に進行するのに反し、CPE では不可逆反応であること³⁷⁾等、二、三の研究結果も同様なことを指摘している¹⁸⁾⁴⁶⁾。

Table 3. Comparison of k_s Values at Platinum and Carbon Paste Electrodes

System	Background	k_s (cm/sec)	
		Pt	CPE
Fe(III)-Fe(II)	$1\text{M H}_2\text{SO}_4$	4.3×10^{-3}	5.4×10^{-5}
Fe(CN) $_6^{3-}$ -Fe(CN) $_6^{4-}$	1M KCl	9×10^{-2}	7.1×10^{-3}
Ce(IV)-Ce(III)	$1\text{M H}_2\text{SO}_4$	3.7×10^{-4}	3.8×10^{-4}

3・7 再現性

CPE の場合、同一電極を使用する場合の再現性は電極反応生成物が可溶性系では極めてよい。一方電極反応生成物が不溶性場合には金属イオンによってその再現性の良否がことなる。たとえば銀イオンの 1M 硝酸カリウム中のクロノポテンシオグラムは既報³⁷⁾のごとく非常によいが、水酸化ナトリウム溶液中中の Tl(I) ⁴⁰⁾ の陽極酸化波は Fig. 8 のごとく最初の1・2回クロノポテンシオグラムに異常現象を示し、3回目以後にはほぼ再現性のよい結果が得られた。こ

Fig. 8. Potential-time Curves for Tl^+ (10^{-3}M) in 1M NaOH

- (a) 1st Scan $i_0 = 181\mu\text{A}/\text{cm}^2$
 (b) 2nd Scan "
 (c) 3rd Scan "

の異常現象は Pb(II) ⁴¹⁾ の陽極酸化、 Pd(II) ⁴¹⁾ の還元の場合にもあらわれる。同様な現象は水銀電極についても既に報告⁴²⁾されており、更に詳細な検討が続けている。一方静止電極ボルタメトリーの場合には、可溶性生成物の系は勿論、不溶性塩析出の系でも、 0.08cm^2 の電極面積、走査速度 $0.2\sim 0.25\text{V}/\text{min.}$ の範囲で $10^{-5}\sim 8 \times 10^{-5}\text{M}/\text{l}$ で良好な比例性がみとめられる²⁷⁾⁴⁰⁾⁴¹⁾。

著者等の実験によると Tl(I) 、 Pb(II) および Fe(II) の陽極酸化波、 Hg(II) 、 Ag(I) 、 Pd(II) の還元波で良好な比例関係がみとめられている。

次に使用の都度電極を新しく作りかえた場合の再現性については、復極剤の種類によりかなり異なるが、特に $+1.0\text{V}$ (vs. SCE) 附近の陽極酸化波については再現性の悪い場合が多い。著者等の経験では同一電極を用いた場合でも、静止電極ボルタメトリーのピーク電流値は最初の走査では若干大きく、2回目以後からはほぼ安定したピーク電流値が得られる。したがって比較的再現性の得やすい電極前処理法として行なっている方法を紹介しますと次のようである。新しく電極を作りかえた後、Britton-Robinson

緩衝液 (pH2.1~2.4) 中で +1.2V (vs. SCE) に電位を設定する。電流値は急速に減少して 2~3 分後一定値 (ほとんどゼロに近い値) に達したのち、その電極を蒸留水で洗浄し、ついで被検液について測定すれば再現性のよい結果が得られる。あるいは上述の緩衝液中で 0 V より +1.2~1.3V (vs. SCE) まで 2~3 回走査させたのち、被検液の加電圧—電流曲線をもとめてもよい。著者等の報告した EDTA およびその類縁化合物の陽極酸化反応の場合には表面活性剤 Polyacrylamide 0.005% 程度を共存させることにより再現性のよい結果が得られた。

現在までの所、信頼できる前処理法が確立されていないので、種々の検討を行ない、経験的に再現性の最もよい方法を採用している現状である。

3・8 研究例

CPE のユニークな利点をいかした報告が現在までにかなりある。最近の研究例をのべると Au⁴⁴⁾, Ag⁴⁴⁾ および Hg⁴⁵⁾ は anodic stripping 法を用い $2.5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-9}$ M の濃度範囲で定量し得た。Davis⁴⁶⁾ は 1 規定硫酸中の Br⁻-Br₂ 系のクロノポテンシオメトリーについて検討し、CPE では不可逆であり Br₂ の吸着を確認した。Kuwana 等⁴⁷⁾ は水溶液中で不溶性の有機物の研究への新しい方法を提案した。即ち Ferrocene を *n*-Undecane, graphite とよくねり、金属アマルガムから金属イオンを anodic stripping する場合と同様な考えで Ferrocene-Ferricinium 系の電気化学的諸性質に影響する要因について詳細な検討を行なった。Adams およびその協同研究者等は CPE の基礎的検討の他に、主として Cyclic Voltammetry により *p*-nitroaniline の酸化還元波⁴⁸⁾, *N,N*-dimethylaniline の陽極酸化波⁴⁹⁾, *p*-aminophenol⁵⁰⁾ および *p*-methoxyphenol⁵¹⁾ の酸化反応機構について検討した。*p*-aminophenol および *p*-methoxyphenol についてはそれぞれ

なる反応機構を推定している。その他 *N*-methylaniline⁵²⁾, *N,N* dimethylaniline-*p*-toluidine⁵²⁾, Crystal violet および Malachite green⁵³⁾ の陽極酸化反応機構, rotating disk electrode による *o*-dianisidine の酸化反応⁵⁴⁾ について検討している。

著者等は分析に利用する有機試薬の陽極酸化反応についてクロノポテンシオメトリー、静止電極ボルタメトリーおよび定電位電解法を用いて検討しており、EDTA およびその類縁化合物の陽極酸化反応⁴³⁾, 二価金属 EDTA キレート陽極酸化反応⁵⁵⁾⁵⁶⁾⁵⁷⁾, Hydroxyethyliminodiacetic acid およびその金属キレートの陽極酸化反応⁵⁸⁾, チロンおよびその金属キレートの陽極酸化反応⁵⁹⁾, チロシン、トリプトファン等のアミノ酸の陽極酸化反応⁶⁰⁾ について検討している。

4. む す び

CPE の特徴および欠点について著者の経験にもとづいて紹介した。CPE は水溶液中の陽極酸化反応および酸素波より正電位における還元反応にユニークな利点を持つ。CPE とその他の炭素電極との比較については、検討が十分でないのでその優劣は論じ難い。しかしながら CPE の適用限界を誤ることがなければ、白金電極に代る高正電位での指示電極として十分利用しうるものと確信している。

有機物の酸化反応はその反応機構が複雑なため、解明しにくい点が多いけれども、CPE をはじめ種々の炭素電極を利用することにより、この方面の研究が一層盛んになることを期待する。著者の不勉強で重要な文献が見落されているかも知れない。皆様の御叱正をお願いいたします。

終りに固体電極に関し有益な御助言をいただきました本学工学部長浦教授および同研究室の方々ならびに

黒谷教授に深謝いたします。

文 献

- 1) P.J. Elving, D.L. Smith : *Anal. Chem.*, **32**, 1849 (1960).
- 2) H.A. Laitinen, D.R. Rhodes : *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 413 (1962).
- 3) H.E. Zittel, F.J. Miller : *Anal. Chem.*, **37**, 200 (1965).
- 4) C. Olson, R.N. Adams : *Anal. Chem. Acta*, **22**, 582 (1960).
- 5) R.N. Adams : this journal, **11**, 71 (1963).
- 6) S. Shibata : *Bull. Chem. Soc. Japan* **39**, 779 (1966). and references therein.
- 7) S.W. Feldberg, C.G. Enke, and C.E. Bricker : *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 826 (1963).
- 8) F.C. Anson : *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1557 (1959).
- 9) J.J. Lingane : *J. Electroanal. Chem.*, **2**, 296 (1961).
- 10) F.C. Anson, F.A. Schultz : *Anal. Chem.*, **35**, 1114 (1963).
- 11) J. Giner : *Z. Elektrochem.*, **64**, 491 (1960).
- 12) D. Daves : *Talanta*, **3**, 335 (1960).
- 13) S. Gilman, M.W. Breiter : *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 1099 (1962).
- 14) F.C. Anson : *ibid.*, **110**, 436 (1963).
- 15) M. Fleischmann, J.R. Mansfield and L. Wynne-Jones : *J. Electroanal. Chem.*, **10**, 511 (1965), **10**, 522 (1965).
- 16) E. Gileadi : *ibid.*, **11**, 137 (1966) and references therein.
- 17) 泉, 大橋, 上村, 長浦 : 日化誌, **87**, 918 (1966).
- 18) G.A. Ward, C.M. Wright : *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4333 (1964).
- 19) G. Mamantov, D.B. Freeman : *J. Electroanal. Chem.*, **9**, 305 (1965).
- 20) S. Yamada, H. Sato : *Nature*, **193**, 261 (1962).
- 21) W.R. Turner, P.J. Elving : *Anal. Chem.*, **37**, 467 (1965).
- 22) W.R. Turner, P.J. Elving : *ibid.*, **37**, 207 (1965).
- 23) L. Chuang, P.J. Elving : *ibid.*, **37**, 1506 (1965).
- 24) L. Chuang, I. Fried and P.J. Elving : *ibid.*, **37**, 1528 (1965).
- 25) F.J. Miller, H.E. Zittel : *J. Electroanal. Chem.*, **11**, 85 (1966).
- 26) W.J. Koehl, Jr. : *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4686 (1964).
- 27) T. Kitagawa, H. Takao and Y. Fujikawa : *Japan Analyst*, **15**, 446 (1966).
- 28) F.A. Schultz, T. Kuwana : *J. Electroanal. Chem.*, **10**, 95 (1965).
- 29) L.S. Marcoux, K.B. Prater, B.G. Prater and R.N. Adams : *Anal. Chem.*, **37**, 1446 (1965).
- 30) J.R. Covington, R.J. Lacoste : *Anal. Chem.*, **37**, 420 (1965).
- 31) A.J. Bard : *Anal. Chem.*, **33**, 11 (1961).
- 32) A.L. Beilby, B.R. Mather : *Anal. Chem.*, **37**, 766 (1965).
- 33) H.J.S. Sand : *Phil. Mag.*, **1**, 45 (1901).
- 34) M. von Stackelberg, M. Pilgram, and V. Toome : *Z. Elektrochem.*, **57**, 342 (1953).
- 35) P.J. Lingane : *Anal. Chem.*, **36**, 1723 (1964).
- 36) T.A. Miller, B. Lamb, K. Prater, J.K. Lee and R.N. Adams : *Anal. Chem.*, **36**, 418 (1964).
- 37) T. Kitagawa : *Japan Analyst in press* (1966).
- 38) C. Olson, R.N. Adams : *Anal. Chim. Acta.*, **29**, 358 (1963).
- 39) Z. Galus, R.N. Adams : *J. Phys. Chem.*, **67**, 896 (1963).
- 40) 北川, 藤川, 高尾 : 日化第18年会, 19402 (1965).
- 41) 北川, 高尾, 吉田 : 日化第18年会, 19403 (1965).
- 42) 石橋, 藤永, 永井, 岡本 : 日化誌, **81**, 744 (1960).
- 43) T. Kitagawa, S. Tsushima : *Japan Analyst*, **15**, 452 (1966).
- 44) S.P. Perone : *Anal. Chem.*, **35**, 2091 (1963).
- 45) P. Emmott : *Talanta*, **12**, 651 (1965).
- 46) D.G. Davis, M.S. Everhart : *Anal. Chem.*, **36**, 38 (1964).
- 47) T. Kuwana, W.G. French : *ibid.*, **36**, 241 (1964).
- 48) C. Olson, H.Y. Lee and R.N. Adams : *ibid.*, **2**, 396 (1961).
- 49) Z. Galus, R.N. Adams : *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2061 (1962).
- 50) D. Hawley, R.N. Adams : *ibid.*, **10**, 376 (1965).
- 51) D. Hawley, R.N. Adams : *J. Electroanal. Chem.*, **7**, 163 (1964).
- 52) Z. Galus, R.N. Adams : *J. Phys. Chem.*, **67**, 862 (1963).
- 53) Z. Galus, R.N. Adams : *J. Phys. Chem., Soc.*, **86**, 1666 (1964).
- 54) Z. Galus, C. Olson, H.Y. Lee and R.N. Adams : *Anal. Chem.*, **34**, 164 (1962).

55) T. Kitagawa, S. Tsushima : <i>Bull. Chem. Soc. Japan</i> 39, 636 (1966). 56) T. Kitagawa, S. Tsushima : <i>This Journal</i>, 14 106 (1966)	57) 北川, 兼井, 津島 : 日化第19年会にて報告 58) 北川 : 分化第15年会にて報告 59) 北川 : 分化第15年会にて報告 60) 北川, 分化第15年会にて報告

Summary

The Procedural Aspects of Carbon Paste Electrode

By Toyokichi KITAGAWA

Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka City University,
Sugimoto-cho, Sumiyoshi-ku, Osaka, Japan

It has been studied by numerous authors that oxide films and other coatings on the surface of platinum have significant effects on the reversibility of many electrode reactions. The graphite electrode, such as wax-impregnated, pyrolytic and glassy carbon electrode, also have been investigated by many authors for the purpose of lowering residual current without affecting faradaic currents to the same extent, which resulted in greatly increased sensitivity and it was reported that the current measurement reproducibility was excellent with some reversible system.

Although Mamantov et al. found evidence of electrochemical and chemical oxidation producing films on pyrolytic graphite, the graphite electrode, especially a carbon paste electrode, possesses unique advantages and to give excellent precision in anodic voltammetry.

The present review introduces some procedural aspect necessary for optimum results from the view point of quantitative analysis.

Homogeneous pastes were prepared by mixing 10 grams graphite and 6 to 7 ml Nujol until the carbon appeared uniformly wetted. The electrode was prepared by packing the Teflon cavity with the paste and smoothing the surface. The electrode area was evaluated by chronopotentiometric oxidation of ferrocyanide in 1 M potassium chloride using $0.63 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ as the value of the diffusion coefficient. The electrode area was in accord with the measured geometrical area within the relative error of +3% using the electrode area less than 0.1 cm^2 . (Table 1) The resistance of carbon paste must be considered if the electrode area are large (0.2 to 0.3 cm^2) and the condition of packing Teflon cavity with the paste is not compact. (Fig. 4) The determination of transition time τ can be made very easily, because any trouble such as the oxidation of the electrode surface does not occur. Chronopotentiometric transition time constants for the anodic oxidation of ferrocyanide ion in potassium chloride were found to be constant to $\pm 3\%$ or better, although every experimental results showed a little decrease in $i_0\tau^{1/2}/C$ with decreasing transition time. Potential-time curves obtained for the anodic processes of thallium ion in sodium hydroxide solution were ill-defined and variable in shape. (Fig. 8) Useful cathodic and anodic range in various pH solutions are given in Fig. 6 and 7, respectively. One of the most remarkable characteristics of carbon paste electrode is the extreme low level and flatness of the residual current over the useful potential range. On the other hand, a relatively small but non-removable oxygen wave in the paste itself is found on the cathodic

side which could not be removed completely by deaeration. Since the cathodic range extends to -1.2 to -1.4 V. *vs.* S.C.E. and the oxygen wave has a very flat plateau ($8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ at the scan rate of 0.2 V./min.), cathodic reduction waves of many metal ions can be obtained. Anodic background current at a fresh carbon paste electrode varies with the kind of graphite used and the paste composition. Therefore, the carbon paste electrode was kept at $+1.2$ V. *vs.* S.C.E. in a Britton-Robinson buffer (pH 2.1 to 2.3) just before scanning toward the anodic side. Background current reaches to some value less than $0.3 \mu\text{A}$. Then the electrode surface was cleaned with distilled water. By this treatment, reproducibility of both the peak current and the peak potential for the anodic oxidation of EDTA and its related compounds were excellent in the presence of 0.005% polyacrylamide as a surfactant. Carbon paste electrode prepared with 3.3 grams of graphite, 1.4 grams of sodium lauryl sulfate and 2.5 ml Nujol was used successfully for the anodic voltammetry in acetonitrile. The reproducibility, however, was not good. (Fig. 2) Table 3 summarizes the comparisons of k_s values at platinum and carbon paste electrode. The rates of charge transfer at the carbon paste electrode were slightly slower than those for the same system at platinum. Recent investigations of the anodic oxidation mechanisms of organic substances such as p-aminophenol, N, N-dimethylaniline, o-dianisidine, crystal violet and EDTA and its related compounds were introduced.

In conclusion, the carbon paste electrode can be utilized successfully for the anodic oxidation of the organic substances in aqueous solution.