

イオン交換体を添加しない可塑化ポリ塩化ビニル膜型 電極の陰イオンに対する応答性

正留 隆*¹, 楊 継光*², 今任稔彦*³, (故)石橋信彦*⁴

(1991年12月26日受理)

イオン交換体を加えず、オルトニトロフェニルオクチルエーテル (*o*-NPOE) で可塑化したポリ塩化ビニル (PVC) 膜を感応膜とする電極を作製し、種々の陰イオンに対する応答を調べた。アルキル鎖の炭素数が 10 以上のアルキル硫酸イオンに対してネルンスト的応答を示した。アルキルスルホン酸、アルキルカルボン酸イオンに対しては、アルキル鎖の炭素数が 11 以下のイオンに対してネルンスト的応答を示さなかったが、ドデシルベンゼンスルホン酸イオンとジ-2-エチルヘキシル-スルホコハク酸イオンに対してはネルンスト的応答を示した。その他の陰イオンに対する応答性の検討の結果、ナフタレンスルホン酸イオンや過塩素酸イオンに対してはネルンスト的応答を示さなかったが、テトラフェニルホウ酸イオン及び 8-アニリノ-1-ナフタレンスルホン酸イオンではネルンスト的応答を示した。電極の陰イオンに対する応答特性と、それらイオンの疎水性とを関連づけるために、イオン交換体として塩化トリオクチルメチルアンモニウムを含む *o*-NPOE 可塑化 PVC 膜を感応膜とする塩化物イオン電極を用いて、これらイオンの選択係数を測定した。この結果より、イオン交換体を添加しない *o*-NPOE で可塑化した PVC 膜を感応膜とする電極は、塩化物イオン基準で約 $10^{5.5}$ 以上の選択係数値をもつ陰イオンに対してネルンスト的応答を示すことが分かった。

1 緒 言

液膜型界面活性剤イオン選択性電極によるイオン性界面活性剤の直接電位差分析あるいは、電位差滴定分析については多数の報告がある^{1)~14)}。又、同電極はイオン性界面活性剤と高分子との相互作用の研究のために、高分子が共存する溶液中の界面活性剤イオンの活量の測定にも用いられている³⁾⁵⁾。これらの測定に用いられている界面活性剤イオン電極の感応膜は、目的の界面活性剤とその反対電荷をもつイオン交換体とのイオン対を適当な溶媒に溶解した液膜あるいは可塑化ポリ塩化ビニル (PVC) 膜である^{2)~5)7)~14)}。著者らは、既報でイオン交換体を添加せず、オルトニトロフェニルオクチルエーテル (*o*-NPOE) で可塑化した PVC 膜を感応膜とするイオン電極が、ドデシル硫酸イオンやドデシルトリメチ

ルアンモニウムイオンなどの陰、陽イオン性界面活性剤及びテトラフェニルホウ酸イオンに良好に応答することを報告した^{15)~17)}。本電極は感応膜にイオン交換体を加えていないにもかかわらず、上記イオンに応答するので電極の応答機構上興味深い。応答に関与するものとして、PVC や可塑剤中の不純物としての陽イオンサイトや陰イオンサイトの存在あるいは、界面活性剤イオンの電極膜界面への選択的吸着及び分配などが考えられる。実際、Pungor, Buck ら^{18)~20)}は、PVC 膜中に 0.05~0.5 mM 程度の陰イオンサイトが存在することを、PVC 粉末や可塑化 PVC 膜のイオン交換容量の測定、可塑化 PVC 膜のインピーダンスの測定により確認している。Bergveld ら²¹⁾は、ESCA などを用いて、PVC 中の陰イオンサイトの存在を指摘している。著者ら²²⁾は、イオン感応性電界効果トランジスターを用いて、イオン性界面活性剤に対する応答性を検討した結果、可塑剤のみの膜ではイオン性界面活性剤に反応しないことを認めた。本報ではこの電極の応答機構の解明の一助とすることを目的として、種々の陰イオン性界面活性剤に対する電極の応答性と選択性との関係を検討した。すなわちアルキル硫酸イオン、アルキルスルホン酸イオン、アルキルカルボン酸イオンに対する本電極の応

*¹ 有明工業高等専門学校工業化学科: 836 福岡県大牟田市東萩尾

*² 寧夏計量研究所: 中華人民共和国寧夏回族自治区銀川市公園街 8 号

*³ 九州大学工学部応用物質化学教室: 812 福岡県福岡市東区箱崎

*⁴ 近畿大学九州工学部工業化学教室: 820 福岡県飯塚市柏の森

答性を検討するとともに、イオン交換体を含有する従来型の可塑化 PVC 膜電極を用いて、上記イオン種の選択係数を求めた。又、二、三の疎水性陰イオンについても同様のことを検討した。更に種々のオルトニトロフェニルアルキルエーテルの誘導体で可塑化した PVC 膜を感応膜とする電極の陰イオン性界面活性剤に対する応答性も検討した。

2 実 験

2.1 試 薬

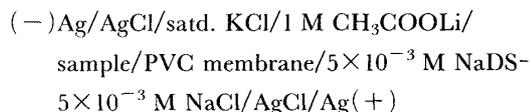
アルキル硫酸ナトリウム（関東化学製）、アルキルスルホン酸ナトリウム及びアルキルカルボン酸ナトリウム（東京化成製）は適当な溶媒で2回再結晶した後使用した。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（和光純薬工業製 ABS 測定用）及びジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム（関東化学製1級、純度、96.3%）はそのまま用いた。PVC は和光純薬工業製（重合度1100）をそのまま用いた。塩化トリオクチルメチルアンモニウム（TOMACl）、*o*-NPOE 及び *o*-ニトロフェニルフェニルエーテル（NPPE）は同仁化学研究所製をそのまま用いた。アルキル鎖の炭素数が10、12及び14のオルトニトロフェニルアルキルエーテルは、Allen らの方法²³により合成し用いた。その他の試薬には市販特級品を用いた。

2.2 PVC 膜の作製

1.0 g の可塑剤と 0.4 g の PVC 粉末をテトラヒドロフラン（THF）に溶解し、その溶液を直径 6.8 cm の平底ガラス皿上に流し込み、48 時間以上室温で放置して膜厚約 0.2 mm のイオン交換体を添加しない PVC 膜を作製した。又イオン交換体として TOMACl を含む PVC 膜を、*o*-NPOE 1.0 g、PVC 0.3 g、TOMACl 0.2 g の組成で同様にして作製した。

2.3 電極の組み立てと電位の測定

作製した PVC 膜から直径約 0.6 cm の円形膜を切りとり、その一つを電気化学計器製の電極胴体の所定の部分に PVC の THF 液を接着剤としてはりつけ、電極を作製した。作製した電極の膜の内外を測定対象イオンの 10^{-3} ~ 10^{-2} M 溶液に約 2 時間浸し、コンディショニングを行った。電極の内部液には 5×10^{-3} M NaCl と 5×10^{-3} M ドデシル硫酸ナトリウム（NaDS）との混合溶液を用いた。この電極のイオン性界面活性剤に対する応答性を検討するために、以下に示す電池系を構成し、その起電力を室温で測定した。



なお、アルキルカルボン酸イオンに対する応答性の検討には、試料溶液の pH を Tris/HCl 緩衝液で約 8.5 に調節して行った。アルキルカルボン酸イオン以外のイオンに対する応答性の検討には、試料溶液の pH の調整は特に行わなかった。又選択係数の測定には、TOMACl を含む PVC 膜を感応膜とする可塑化 PVC 膜型塩化物イオン電極を用いた。この場合には、電極内部液として 10^{-2} M NaCl を用いた。

単独溶液法²⁴により Cl^- イオンを基準として選択係数を求めた。

3 結果及び考察

3.1 界面活性剤イオンに対する選択係数

イオン交換液膜型イオン電極の選択性は、通常電極膜へのイオンの分配性の大きさに支配される²⁵。この分配性はイオンの疎水性の大きさと関係があるのでイオン電極の選択係数値により、イオンの疎水性の評価が可能

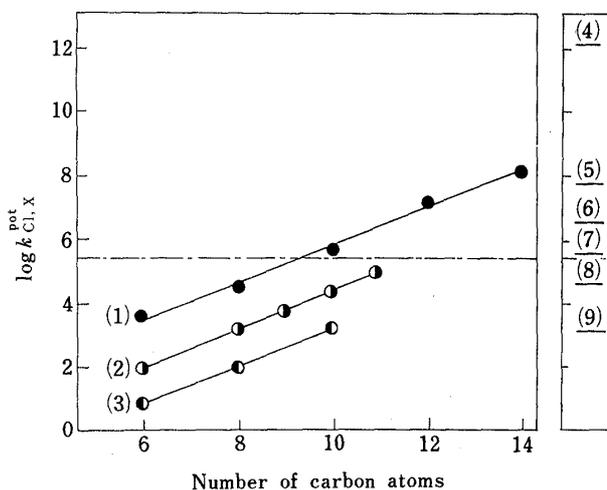


Fig. 1 The selectivity coefficients of an electrode based on *o*-nitrophenyl octyl ether-plasticized PVC membrane containing trioctylmethylammonium chloride to anionic surfactants and several hydrophobic anions

(1) alkyl sulfate ions, (2) alkanesulfonate ions, (3) alkylcarboxylate ions, (4) tetraphenylborate ion, (5) dodecylbenzenesulfonate ion, (6) 8-anilino-1-naphthalenesulfonate ion, (7) di-2-ethylhexyl sulfosuccinate ion, (8) perchlorate ion, (9) 2-naphthalenesulfonate ion

である。そこで TOMACI を含む *o*-NPOE 可塑化 PVC 膜を感応膜とする塩化物イオン電極について、種々の陰イオン性界面活性剤と数種の陰イオンに対する選択係数を求めた。Fig. 1 に Cl^- イオンを基準とするアルキル鎖の炭素数の異なるイオン性界面活性剤に対する選択係数の対数値とアルキル鎖の炭素数との関係を示した。併せて数種の陰イオンに対する値も示した。選択係数はアルキル硫酸イオン、アルキルスルホン酸イオン、アルキルカルボン酸イオンのいずれについても、アルキル鎖の炭素数が多くなるにつれて規則的に増加し、その傾きはほぼ等しく約 0.55~0.6/炭素数である。本水²⁶⁾²⁷⁾はイオン会合抽出におけるイオンの抽出性の相対的尺度として、陽イオンに対して C 値、陰イオンに対して A 値を割り当て、抽出定数 ($\log k_{\text{ex}}$) は、 $\log k_{\text{ex}} = C + A$ で表されることを報告している。

この研究で用いた陰イオン性界面活性剤の A 値については、アルキル硫酸イオンとアルキルスルホン酸イオンに対して $A = 0.59n + \text{定数}$ (n は、全炭素数)、アルキルカルボン酸イオンに対して $A = 0.59(n-1) + \text{定数}$ で表されることを溶媒抽出実験より示している。すなわち、上記陰イオン性界面活性剤の抽出定数の対数値と炭素数との間には、傾き 0.59 の直線関係が成り立つ。この関係は著者らの Cl^- イオンを基準とした陰イオン性界面活性剤に対する選択係数の対数値とアルキル鎖の炭素数との関係(傾き約 0.55~0.6/炭素数)とほぼ一致している。又上記化合物に対する選択係数を同じアルキル鎖の炭素数で比較すると、選択性の序列は、アルキル硫酸イオン(1) > アルキルスルホン酸イオン(2) > アルキルカルボン酸イオン(3)の順となり、これは本水が提案している有機陰イオンの抽出性の尺度 A 値の序列と定性的に一致している²⁶⁾²⁷⁾。(1)と(2)の選択性の差は選択係数の対数値で約 1.5 であり、(2)と(3)の選択性の差は選択係数の対数値で約 1.2 であった。本水が水-クロロホルム系で求めている(1)~(2)及び(2)~(3)間の A 値の差はいずれも約 1.7 で、本研究で得られた対応する選択性の差よりやや大きい。これは溶媒の差異によるものと考えられる。

Fig. 1 に示すように、ドデシルベンゼンスルホン酸イオンに対する選択係数値は $\log k_{\text{Cl},x}^{\text{pot}} = 7.8$ であり、ドデシルスルホン酸イオンの選択係数値は、(2)の直線外挿より $\log k_{\text{Cl},x}^{\text{pot}} = 5.5$ と推定される。この二つの選択係数の差より、ベンゼン環 1 個の増加はアルキル鎖長の炭素数が約 4 個の増加に相当すると言える。

3.2 イオン交換基を加えない *o*-NPOE で可塑化した PVC 膜型電極の応答特性の検討

Fig. 2~Fig. 5 に *o*-NPOE で可塑化した PVC 膜型電極のアルキル硫酸イオン (Fig. 2)、アルキルスルホン酸イオン (Fig. 3)、アルキルカルボン酸イオン (Fig. 4) 及び 2-ナフトレンスルホン酸イオンと 8-アニリノ-1-ナフトレンスルホン酸 (ANS) イオン (Fig. 5) に対する応答性を示す。アルキル硫酸イオンの場合、アルキル鎖の炭素数が 10 以上の場合に良好なネルンスト的応答を示し、炭素数が 6 と 8 の場合には良好なネルンスト的応答を示していない。Fig. 3 に示すようにアルキルスルホン酸イオンの場合、アルキル鎖の炭素数が 11 のイオンに対して、 10^{-4} M から 10^{-2} M の濃度範囲でネルンストこう配よりやや低い応答(約 40 mV/decade)を示しているが、アルキル鎖の炭素数が 10 以下のイオンに対しては、ネルンスト的応答を示していない。一方ドデシルベンゼンスルホン酸イオンに対しては、約 10^{-5} M から約 10^{-3} M の範囲で、55 mV/decade の傾きをもつネルンスト的応答を示した。この場合 10^{-3} M 以

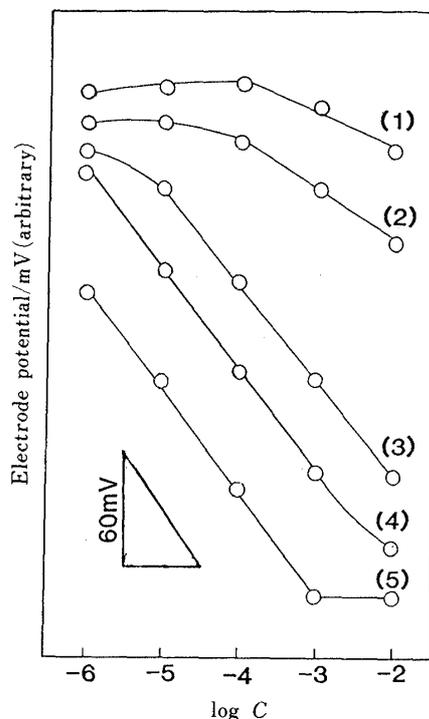


Fig. 2 Potential response of *o*-nitrophenyl octyl ether-plasticized PVC membrane electrode to alkyl sulfate ions

(1) hexylsulfate ion, (2) octylsulfate ion, (3) decylsulfate ion, (4) dodecylsulfate ion, (5) tetradecylsulfate ion

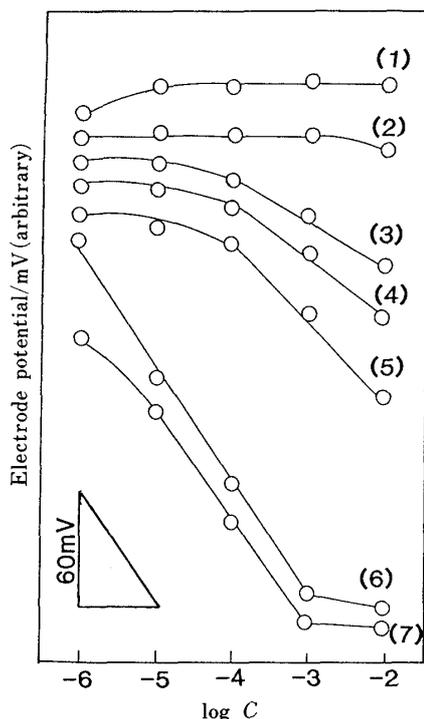


Fig. 3 Potential response of *o*-nitrophenyl octyl ether-plasticized PVC membrane electrode to alkanesulfonate ions

(1) 1-hexanesulfonate ion, (2) 1-octanesulfonate ion, (3) 1-nonanesulfonate ion, (4) 1-decanesulfonate ion, (5) 1-undecanesulfonate ion, (6) di-2-ethylhexyl sulfosuccinate ion, (7) dodecylbenzenesulfonate ion

上で電位が一定となるのは、ドデシルベンゼンスルホン酸イオンのミセル形成による活量の低下のためである。又、ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸イオンに対しては、約 10^{-6} M ~ 10^{-3} M の濃度範囲で良好なネルンスト的応答を示した。この場合の 10^{-3} M 付近の屈曲点もジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸イオンの臨界ミセル濃度に対応している。アルキルカルボン酸イオンに対しては、Fig. 4 に示すようにアルキル鎖の炭素数が 11 以下のイオンに対してネルンスト的応答を示していない。なおアルキル鎖の炭素数が 13 以上のアルキルスルホン酸及びアルキルカルボン酸については、水への溶解度が低く室温では 10^{-2} M 程度の溶液が調製できなかったため、これらのイオンに対する応答性は検討していない。

界面活性剤以外のイオンに対する応答性は以下のようである。過塩素酸イオンに対する 10^{-4} M から 10^{-2} M の濃度範囲における応答性は、ネルンストこう配よりかなり低い (20~30 mV/decade)。2-ナフタレンスルホン

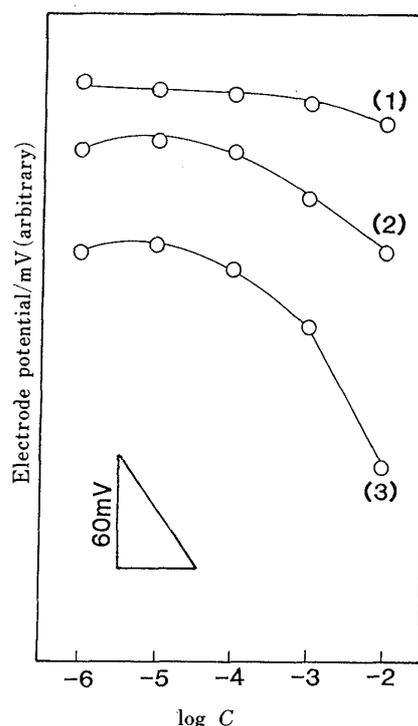


Fig. 4 Potential response of *o*-nitrophenyl octyl ether-plasticized PVC membrane electrode to alkyl-carboxylate ions

(1) nonanoate ion, (2) decanoate ion, (3) laurate ion

酸イオンに対しては、 10^{-5} ~ 10^{-2} M の濃度範囲で約 35 mV/decade の応答を示した。ANS イオンに対しては、 10^{-5} M ~ 10^{-2} M の濃度範囲で良好なネルンスト的応答を示し、 10^{-6} M ~ 10^{-5} M の濃度範囲では、スーパーネルンスト的応答を示した。

一般に、スーパーネルンスト的応答は、感応膜内のイオン交換体の濃度が試料溶液中の目的イオン濃度よりも高く、膜内の対立イオンが目的イオンによって容易に交換される場合、特に試料濃度が低い場合に観察される²⁸⁾。従ってこの電極の ANS イオンに対するその低濃度領域でのスーパーネルンスト的応答は、電極感応膜の PVC あるいは可塑剤中の陽イオン交換サイトの存在を示唆している。又、テトラフェニルホウ酸イオンに対しては、ネルンスト的応答をすることを既に報告している¹⁷⁾。

以上のことから *o*-NPOE 可塑化 PVC 膜型電極は、Fig. 1 の破線で示すように $\log K_{Cl,i}^{pot}$ が、約 5.5 以上の選択係数値をもつイオンに対してネルンスト的応答をすると言える。

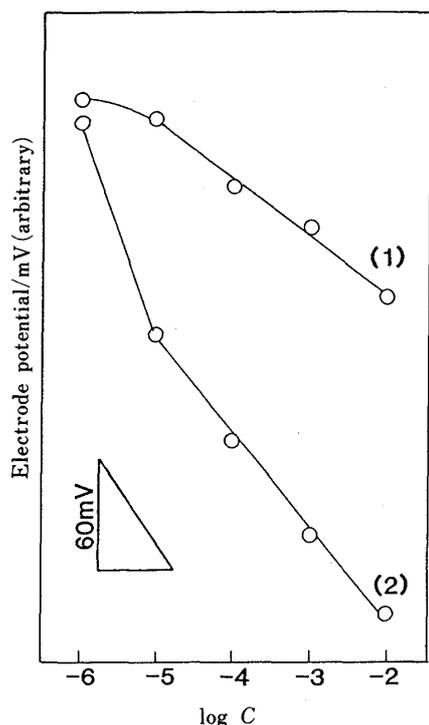


Fig. 5 Potential response of *o*-nitrophenyl octyl ether-plasticized PVC membrane electrode to hydrophobic ions

(1) 2-naphthalenesulfonate ion, (2) 8-anilino-1-naphthalenesulfonate ion

3.3 種々の可塑剤で可塑化した PVC 膜型電極のドデシル硫酸イオン (DS^-) に対する応答性の検討

NPPE 並びに長鎖アルキル基 (C_{10} , C_{12} , C_{14}) をもつ *o*-ニトロフェニルアルキルエーテルで可塑化した PVC 膜型電極の DS^- に対する応答性の検討結果を Table 1 に示す。Table 1 より可塑剤である *o*-ニトロフェニルアルキルエーテルのアルキル鎖の炭素数が増加するに従って、可塑化 PVC 膜型電極の DS^- に対する感度が、低下する傾向が認められた。 DS^- に対する検量線の傾き、直線的応答領域の点で *o*-NPOE で可塑化した電極が、最も性能が良いことが分かった。可塑剤のアルキル鎖の炭素数が増加するに従って、可塑剤と PVC との相溶性が低下し、作製した PVC 膜から可塑剤がしみだす現象が観察された。このため可塑剤のアルキル鎖の炭素数が増加するに従って、PVC 膜中の可塑剤が試料溶液中に溶出しやすくなり、陰イオンの輪率が低下し、電極の性能の低下がみられたものと推定される²⁹⁾。

以上本研究から得られる結論をまとめると次のようである。

Table 1 Performance of dodecyl sulfate ion-selective electrode based on plasticized PVC membrane

Plasticizer	Linear response range (slope)
NPPE	10^{-5} M to 10^{-2} M (52 mV/decade)
NPOE	10^{-5} M to 10^{-2} M (56 mV/decade)
NPDecE	10^{-5} M to 10^{-2} M (52 mV/decade)
NPDE	10^{-5} M to 10^{-2} M (48 mV/decade)
NPTDE	10^{-5} M to 10^{-2} M (42 mV/decade)

NPPE: *o*-nitrophenyl phenyl ether; NPOE: *o*-nitrophenyl octyl ether; NPDecE: *o*-nitrophenyl dodecyl ether; NPDE: nitrophenyl dodecyl ether; NPTDE: *o*-nitrophenyl tetradecyl ether

(1) イオン性界面活性剤のアルキル鎖の炭素数と液膜型イオン電極の同イオンに対する選択係数(塩化物イオン基準)の対数値との間には、傾き約 0.55~0.6 の直線関係があり、同じ炭素数のアルキル鎖長をもつ界面活性剤の選択係数の順序は、アルキル硫酸イオン>アルキルスルホン酸イオン>アルキルカルボン酸イオンの順であった。

(2) *o*-NPOE で可塑化した PVC 膜型の電極は、*o*-NPOE で可塑化したトリオクチルメチルアンモニウムイオンをイオン交換体とする電極の Cl^- イオン基準の選択係数値が、約 $10^{5.5}$ 以上のイオンに対してネルンスト的応答を示す。

(3) PVC 膜の可塑剤として、*o*-NPOE 誘導体を用いた電極の間でその性能について比較した場合、*o*-NPOE を用いた電極がドデシル硫酸イオンに対して最も良い応答性を示す。

イオン交換体を添加しない可塑化 PVC 膜型陰イオン性界面活性剤電極の応答性としては、界面活性剤イオンの膜への分配性と関連したイオンの疎水性が関与していることが推定された。今後、界面活性剤イオンの PVC 膜界面への吸着性の、応答に対する寄与についても検討する予定である。

文 献

- 1) M. M. Khalil, D. F. Anghel, C. Luca: *Anal. Lett.*, **19**, 807 (1986).
- 2) I. Satake, S. Noda, T. Maeda: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 2581 (1983).
- 3) G. C. Krescheck, I. Constantinidis: *Anal. Chem.*, **56**, 152 (1984).
- 4) B. J. Birch, D. E. Clarke: *Anal. Chim. Acta*, **67**, 387 (1973).
- 5) B. J. Birch, D. E. Clarke: *Anal. Chim. Acta*, **70**,

- 417 (1974).
- 6) T. Maeda, M. Ikeda, M. Shibahara, T. Haruta, I. Satake: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 94 (1981).
 - 7) A. Yamauchi, T. Kunisaki, T. Minematsu, Y. Tomokiyo, T. Yamaguchi, H. Kimizuka: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2791 (1978).
 - 8) S. G. Cutler, P. Meares, D. G. Hall: *J. Electroanal. Chem.*, **85**, 145 (1977).
 - 9) 石橋信彦, 小原人司: 分析化学, **21**, 100 (1972).
 - 10) 片岡正光, 神原富民: 電気化学, **43**, 209 (1975).
 - 11) 片岡正光, 上田誠一, 神原富民: 日化, **1980**, 1442.
 - 12) T. Kobayashi, M. Kataoka, T. Kambara: *Talanta*, **27**, 253 (1980).
 - 13) K. M. Kale, E. L. Cussler, D. F. Evans: *J. Phys. Chem.*, **84**, 593 (1980).
 - 14) 原 博一, 岡崎 敏, 藤永太一郎: 日化, **1980**, 1645.
 - 15) T. Masadome, T. Imato, N. Ishibashi: *Anal. Sci.*, **3**, 121 (1987).
 - 16) N. Ishibashi, T. Masadome, T. Imato: *Anal. Sci.*, **2**, 487 (1986).
 - 17) 正留 隆, 今任稔彦, 石橋信彦: 分析化学, **36**, 508 (1987).
 - 18) G. Horvai, E. Graf, K. Toth, E. Pungor, R. P. Buck: *Anal. Chem.*, **58**, 2735 (1986).
 - 19) K. Toth, E. Graf, G. Horvai, E. Pungor, R. P. Buck: *Anal. Chem.*, **58**, 2741 (1986).
 - 20) E. Linder, E. Graf, Z. Niegreis, K. Toth, E. Pungor, R. P. Buck: *Anal. Chem.*, **60**, 295 (1988).
 - 21) A. van den Berg, P. D. van del Wal, M. Skowronska Ptasinska, E. J. R. Sudholter, D. N. Reinhoudt, P. Bergveld: *Anal. Chem.*, **59**, 2827 (1987).
 - 22) T. Masadome, S. Wakida, Y. Kawabata, T. Imato, N. Ishibashi: *Anal. Sci.*, **8**, 89 (1992).
 - 23) C. H. F. Allen, J. W. Gates, Jr.: *Org. Synth.*, Collective volume 3, p. 140 (1955).
 - 24) G. J. Moody, J. D. R. Thomas: "Selective Ion Sensitive Electrode", (1971), (Merrow, Watford Herts).
 - 25) J. Sandblom, G. Eisenman, J. L. Walker, Jr.: *J. Phys. Chem.*, **71**, 3862 (1967).
 - 26) 本水昌二: 分析化学, **33**, 31 (1984).
 - 27) 本水昌二: 分析化学, **38**, 147 (1989).
 - 28) W. E. Morf: "Studies in Analytical Chemistry 2, The Principles of Ion-Selective Electrodes and Membrane Transport", (1981), (Elsevier, Amsterdam).
 - 29) U. Oesch, W. Simon: *Anal. Chem.*, **52**, 692 (1980).



Anion response characteristics of an electrode based on plasticized poly(vinyl chloride) membrane without added ion exchanger. Takashi MASADOME^{*1}, Ji-guang YANG^{*2}, Toshihiko IMATO^{*3} and (the late) Nobuhiko ISHIBASHI^{*4} (^{*1} Department of Industrial Chemistry, Ariake National College of Technology, Higashi-Hagio, Omuta-shi, Fukuoka 836; ^{*2} Ning Xia Research Laboratory of Metrology, No. 8 Park St. Ying Chuan Ningxia, P. R. China; ^{*3} Department of Chemical Science and Technology, Faculty of Engineering, Kyushu University, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka 812; ^{*4} Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kinki University in Kyushu, Kayanomori, Iizuka-shi, Fukuoka 820)

The potential response of an electrode, based on an *o*-nitrophenyl octyl ether (*o*-NPOE)-plasticized PVC membrane without added ion exchanger, to alkyl sulfate, alkanesulfonate, alkylcarboxylate ions and to several hydrophobic anions was investigated. The electrode exhibits the Nernstian response to alkyl sulfate ions having more than ten carbon atoms in alkyl chains. For alkanesulfonate ions, the electrode shows the Nernstian response to dodecylbenzenesulfonate and di-2-ethylhexylsulfosuccinate ions, but does not to ions with less than eleven carbon atoms in alkyl chains. For alkylcarboxylate ions with seven to eleven carbon atoms in alkyl chains, the electrode does not show the Nernstian response, but does to tetraphenylborate and 8-anilino-1-naphthalenesulfonate ions. In order to correlate the response characteristics of the *o*-NPOE-plasticized PVC membrane electrode to the anionic entities with the hydrophobicity of the ions, the selectivity coefficients of an electrode based on an *o*-NPOE-plasticized PVC membrane containing trioctylmethylammonium chloride as an ion-exchanger was measured, because hydrophobicity of ions is related to the partition properties of ions between an aqueous solution and the electrode membrane. As a result, the *o*-NPOE-plasticized PVC membrane electrode was found to show the Nernstian response to hydrophobic anions with a selectivity coefficient of more than 10^{5.5}. The potential response of the electrode, based on the PVC membrane plasticized with *o*-NPOE deriva-

tives, to dodecyl sulfate ion was also investigated. The best plasticizer among *o*-nitrophenyl phenyl ether and *o*-nitrophenyl alkyl ethers (C_8 , C_{10} , C_{12} and C_{14}) for the dodecylsulfate ion-selective electrode in terms of linear response range and sensitivity was *o*-NPOE.

(Received December 26, 1991)

Keyword phrases

o-NPOE-plasticized PVC membrane electrode; relationship between the response of the electrode and the hydrophobicity of ions; alkylsulfate ion; alkylcarboxylate ion; alkane sulfonate ion; selectivity coefficients.
