

## 第四級アンモニウム塩を用いた高分子支持膜型塩化物 イオン電極の選択性に対する可塑剤の効果

柴田 康久<sup>①†</sup>, 小沢 理, 宮城 宏行<sup>\*†</sup>

(1992年8月10日受理)

アルキル基の炭素数が12~18のメチルトリアルキル及びテトラアルキルアンモニウム塩を感応物質とする高分子支持膜型塩化物イオン電極を試作し、選択性に対する可塑剤の効果について検討した。可塑剤にはエーテル、エステル及びアルコール化合物を用いた。すべての電極は良好なネルンスト応答を示し、スロープ感度は-52~-56 mV/decade、直線範囲は $10^{-4}$ ~ $5 \times 10^{-1}$  mol/l であった。メチルトリドデシルアンモニウム塩を用いた塩化物イオン電極の可塑剤にエーテルやエステル化合物を用いると、その種類によらず親油性イオンに対する選択性は低い。しかし、アルコール化合物を用いると、過塩素酸イオンに対する選択性を2~3倍改善できた。又、アルコール化合物は芳香族よりも脂肪族化合物のほうが効果的であった。本研究で用いた種々の第四級アンモニウム塩を感応物質とする塩化物イオン電極の選択性改善に対し、脂肪族アルコール化合物は最適な可塑剤であることが分かった。

### 1 緒 言

塩化物イオンの測定には比色法<sup>1)</sup>、酵素法<sup>2)</sup>、イオンクロマトグラフィー<sup>3)</sup>及びイオン電極法<sup>4)</sup>などがある。中でもイオン電極は迅速かつ簡便な分析が可能であるため、医療や工業計測などの分野で広く利用されている。塩化物イオン電極には塩化銀を用いた固体膜型電極と、感応物質を可塑剤と共に高分子膜中に分散させた高分子支持膜型電極がある。固体膜型電極の選択性は銀イオンと塩化物イオン及び共存イオンとの溶解度積の比ではほぼ決定されるため、選択性改善の余地は少ない。

高分子支持膜型塩化物イオン電極の感応物質には従来から各種の第四級アンモニウム塩が用いられてきた<sup>5)</sup>。又、新たな感応物質を用いて選択性の改善を図る試みとして有機スズ化合物<sup>6)</sup>、大環状ポリアミン化合物<sup>7)</sup>及び金属イオンが配位したポルフィリン化合物<sup>8)9)</sup>や有機リン化合物<sup>10)</sup>などを用いる陰イオン電極が報告されている。これらの感応物質を用いると選択性の序列が Hofmeister 順列とは異なるため注目されているが、チオシアニ酸イオンなどの親油性イオンに対して親和性が高く、塩化物イオンに対する選択性は十分ではない。著者

ら<sup>11)</sup>は第四級アンモニウム塩に関する系統的な研究に基づき、塩化物イオン電極の感応物質に4本の長鎖アルキル基を有するテトラアルキルアンモニウム塩を用いると、従来の第四級アンモニウム塩を用いる場合よりも選択性改善に効果的であることを明らかにした。

一方、第四級アンモニウム塩を用いた塩化物イオン電極の選択性に対する可塑剤の影響に関し、Wegmann<sup>12)</sup>や石和田ら<sup>13)</sup>が検討している。しかし、最適な可塑剤を選択する観点から系統的に調べられた報告はない。そこで、本研究では種々の長鎖アルキル基を有する第四級アンモニウム塩を感応物質として用い、塩化物イオン電極の特性に及ぼす可塑剤の効果を明らかにして最適な可塑剤を見いだすこととした。

### 2 実 験

#### 2・1 試 薬

塩化物イオン電極の感応物質にはメチルトリドデシルアンモニウム塩 [MTDDA, Polyscience (アメリカ)]、メチルトリテトラデシルアンモニウム塩 (MTTDA, 同仁化学研究所), 著者らが Kunitake ら<sup>14)</sup>と同様の方法で合成したメチルトリヘキサデシルアンモニウム塩 (MTHDA), メチルトリオクタデシルアンモニウム塩 [MTODA, Fluka (スイス)] 及びテトラドデシルアンモニウム塩 (TDDA, Fluka) を用いた。可塑剤にはエステル化合物のアジピン酸ジオクチル (DOA, 和光純薬工

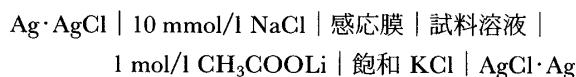
\* (株)日立製作所中央研究所: 185 東京都国分寺市東恋ヶ窪 1-280

† 現在 (株)日立製作所計測器事業部: 312 茨城県勝田市市毛 882

業), アジピン酸ビス(1-ブチルペンチル) (BBPA, Fluka), セバシン酸ジオクチル (DOS, 和光純薬工業), フタル酸ジベンチル (DPP, 和光純薬工業), リン酸トリス(2-エチルヘキシル) (TEHP, 和光純薬工業), エーテル化合物の *o*-ニトロフェニルオクチルエーテル (NPOE, 同仁化学研究所) 及びアルコール化合物の 5-フェニル-1-ペンチルアルコール [5-PP, Aldrich (アメリカ)], 1-デシルアルコール (1-DA, 東京化成工業) と 1-ウンデシルアルコール (1-UDA, 東京化成工業) を用いた。感應膜のマトリックスには平均重合度が 1100 のポリ塩化ビニル (PVC, 和光純薬工業) を使用した。その他の試薬はすべて特級品 (和光純薬工業) を用いた。

## 2・2 感應膜及び電極の製作

所定量の感應物質, 可塑剤及び PVC を約 3 ml のテトラヒドロフラン (THF) に溶解し, キャスティング溶液を調製した。すべてのキャスティング溶液は感應物質や可塑剤の種類によらず同一組成とした。感應膜及び塩化物イオン電極の製作法は既報<sup>11)</sup>と同じである。比較電極にはダブルジャンクション形の銀/塩化銀電極を使用し, 両電極から成る電池の構成は



とした。

## 2・3 測定装置

起電力の測定には既報<sup>11)</sup>と同じ自作装置を用いた。又, 可塑剤の親油性評価<sup>15)</sup>に用いた逆相クロマトグラフは日立製 L-6000 型ポンプ (流量: 1 ml/min), レオダイン製 7125 型サンプルインジェクター (100  $\mu$ l), 日立製 3056 型シリカ-ODS 分離カラム及び東ソー製 RI-8 型示差屈折計で構成した。溶離液にはアセトニトリル/水 {4/1 (vol%)} を用いた。

## 2・4 測定方法

選択係数は単独溶液法<sup>16)</sup>により算出し, 妨害イオン濃度は 0.1 mol/l とした。

## 3 結果と考察

### 3・1 エステル系及びエーテル系可塑剤と選択性

MTDDA を感應物質とする塩化物イオン電極の可塑剤に 5 種類のエステル化合物 (DOA, BBPA, DOS, DPP, TEHP) と 1 種類のエーテル化合物 (NPOE) を

用い, 電極特性を調べた。すべての電極は良好なネルンスト応答を示し, スロープ感度は  $-54 \sim -56 \text{ mV/decade}$ , 直線範囲は  $10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$  であった。各電極の選択性係数を Fig. 1 に示した。エステル及びエーテル化合物のいずれを用いても各種陰イオンに対する選択性係数はほとんど変わらない。すなわち, リン酸一水素イオンなどの親水性イオンに対する選択性は良いが, 電極はチオシアン酸イオンや過塩素酸イオンのような親油性イオンに対して応答しやすいと言える。又, DOA と BBPA 及び DOA と DOS の比較結果から, エステル化合物はその酸又はアルコール部を変えた類縁化合物を可塑剤に用いても, 選択性係数は変わらないと予想された。それゆえ, 可塑剤にエステルやエーテル化合物を用いて塩化物イオン電極の選択性を改善することは困難と考えられた。

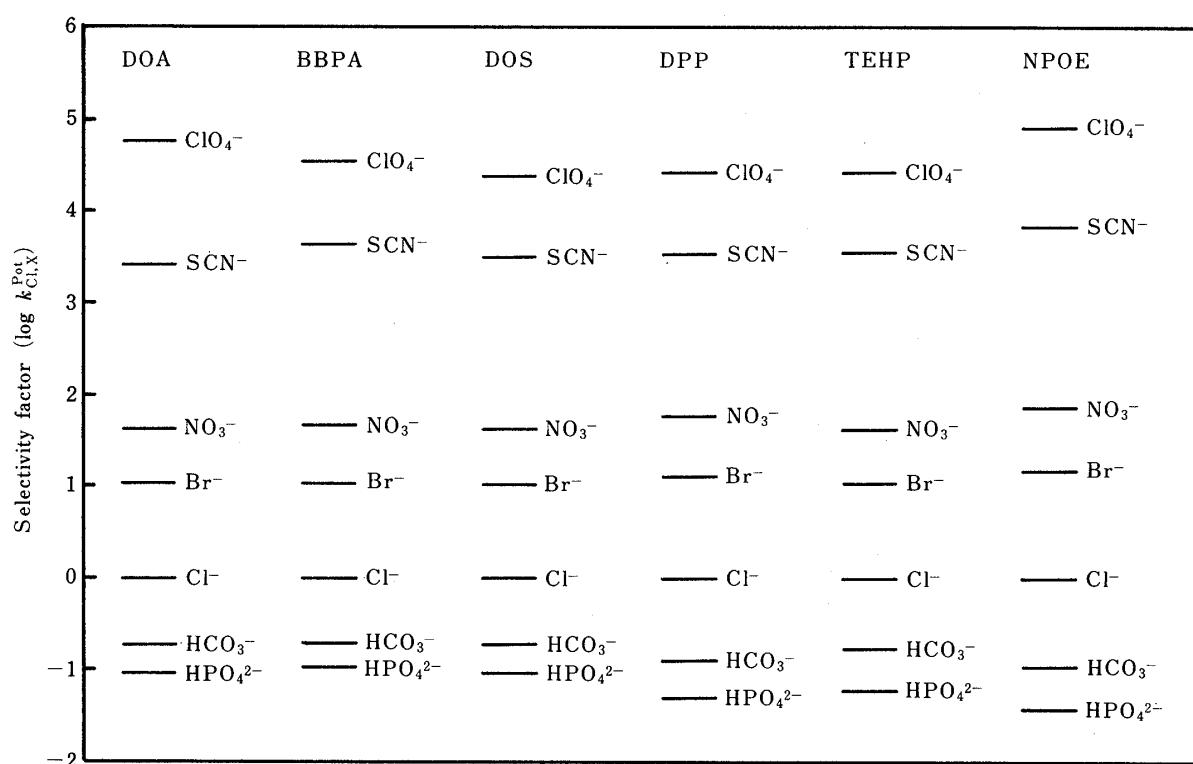
### 3・2 アルコール系可塑剤と選択性

可塑剤としてアルコール化合物の 5-PP と 1-UDA を用い, 3・1 と同様に電極特性を調べた。スロープ感度 ( $-55 \sim -56 \text{ mV/decade}$ ) や直線範囲 ( $10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ ) 及び 90% 応答時間 (10 秒以下) は, 可塑剤にエステルやエーテル化合物を用いたときと同じであった。選択性係数を算出し, 結果を Fig. 2 に示した。Fig. 1 との比較から明らかなように可塑剤にアルコール化合物を用いると, エステルやエーテル化合物を用いる場合よりも親油性イオンに対する選択性改善が顕著である。特に, 過塩素酸イオンに対する選択性を 2~3 けた改善できることが分かった。一方, 親水性イオンに注目すると, アルコール化合物はリン酸一水素イオンに対する選択性を 4~10 倍高める効果も見いだされた。又, 本実験では同じ炭素数を有する 1-UDA と 5-PP を用いたが, 両者の比較から 1-UDA を可塑剤に用いたほうが親油性イオンに対する選択性は高いことが分かる。従って, アルコール化合物は脂肪族化合物のほうが芳香族化合物よりも選択性改善に有効であると考えられた。

### 3・3 脂肪族アルコール化合物の有効性

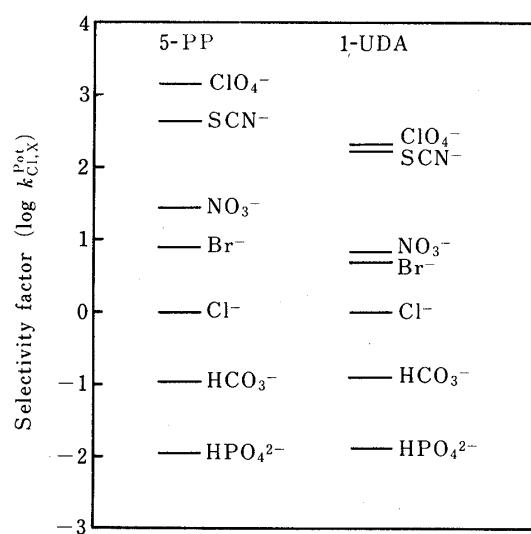
MTDDA 以外の第四級アンモニウム塩を用いた塩化物イオン電極に対し, 脂肪族アルコール化合物の効果の有無について調べた。本実験では, 感應物質としてメチルトリアルキルアンモニウム塩の MTTDA, MTHDA 及び MTODA とテトラアルキルアンモニウム塩の TDDA を用いた。

**3・3・1 MTTDA を用いた塩化物イオン電極の選択性** 感應物質に MTTDA を用いた塩化物イオン電極



**Fig. 1** Selectivity factors of chloride ion-selective polymeric membrane electrodes (Cl-ISEs) based on ester, ether compounds as plasticizers

Sensing material: methyltridodecylammonium salt (MTDDA); DOA: dioctyl adipate; BBPA: bis(1-butylpentyl) adipate; DOS: dioctyl sebacate; DPP: dipentyl phthalate; TEHP: tris(2-ethylhexyl) phosphate; NPOE: *o*-nitrophenyl octyl ether



**Fig. 2** Selectivity factors of Cl-ISEs based on alcohol compounds as plasticizers

Sensing material: MTDDA; 5-PP: 5-phenyl-1-pentyl alcohol, 1-UDA: 1-undecyl alcohol

に対し, 可塑剤にはエステル化合物の DOA, エーテル化合物の NPOE 及びアルコール化合物の 1-UDA を用いた。それぞれの電極のスロープ感度 ( $-52 \sim -56$  mV/decade) や直線範囲 ( $10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1}$  mol/l) は, 感應物質に MTDDA を用いた場合と同じであった。選択性を調べた結果を Fig. 3 に示したが, 親油性イオン及びリン酸一水素イオンに対する選択性係数は  $DOA \approx NPOE > 1\text{-UDA}$  であった。従って, MTDDA を用いた塩化物イオン電極に対しても, 脂肪族アルコール化合物はエステルやエーテル化合物より親油性イオンや二価陰イオンに対する選択性を高めるのに有効であることが分かった。

**3・3・2 MTHDA 及び MTODA を用いた塩化物イオン電極の選択性** MTDDA や MTDDA よりも更にアルキル基の炭素鎖が長い MTHDA と MTODA を感應物質とする塩化物イオン電極に対し, 可塑剤には NPOE と 1-UDA を用いた。Fig. 4 に選択性係数を示したが, どちらの感應物質を用いても 1-UDA を可塑剤とする電極は, NPOE を用いる場合よりも親油性イオン

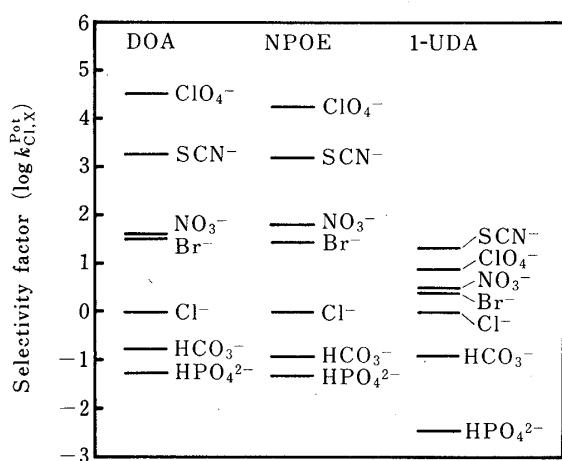


Fig. 3 Selectivity factors of Cl-ISEs based on methyltritetradeclammonium salt(MTTDA) as a sensing material

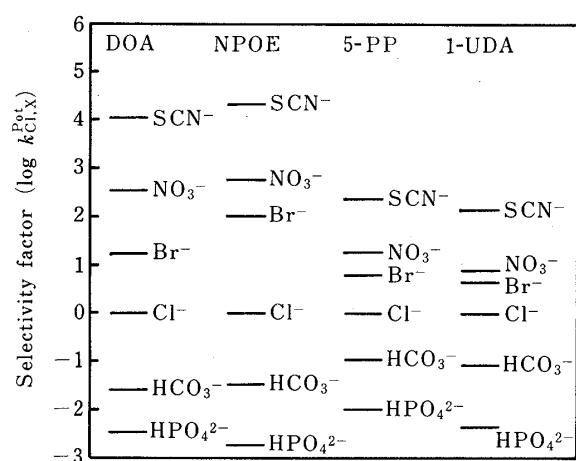


Fig. 5 Selectivity factors of Cl-ISEs based on tetradodecylammonium salt(TDDA) as a sensing material

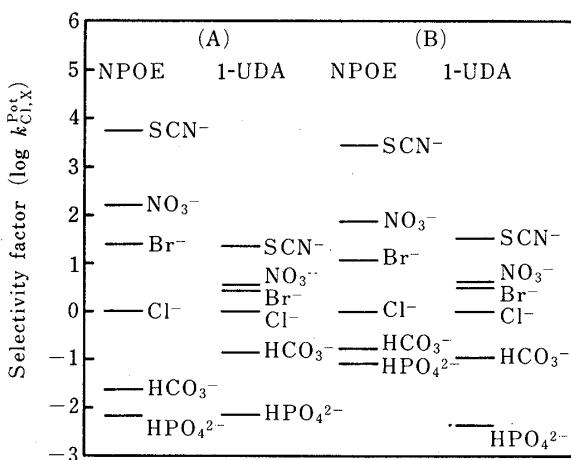


Fig. 4 Selectivity factors of Cl-ISEs based on methyltrihexadecylammonium salt [MTHDA, (A)] and methyltrioctadecylammonium salt [MTODA, (B)] as sensing materials

に対する選択性が高い。特に、チオシアニ酸イオンに対する選択性を2倍以上改善できることが分かった。

従って、長鎖アルキル基を有するメチルトリアルキルアンモニウム塩を用いた4種類の塩化物イオン電極に対し、脂肪族アルコール化合物の有効性を確認できた。

### 3・3・3 TDDAを用いた塩化物イオン電極の選択性

感応物質として4本のドデシル基を有するTDDAを用いた塩化物イオン電極に対し、可塑剤としてDOA、NPOE、5-PP及び1-UDAを用いた。スロープ感度(-52~-56 mV/decade)や直線範囲( $10^{-4}$ ~ $5 \times 10^{-1}$  mol/l)などはメチルトリアルキルアンモニウム塩を用

いた場合と同等であった。選択性を調べた結果をFig. 5に示した。TDDAは3本のドデシル基を有するMTDDAの場合と異なり、いずれの可塑剤を用いても親水性イオンに対する選択性は高いことが分かった。著者らは既報<sup>11)</sup>で、4本の長鎖アルキル基を有するテトラアルキルアンモニウム塩はアルキル鎖長によらず親水性イオンに対して選択性が高いなどの特異性を示すことを明らかにした。従って、可塑剤の種類に無関係な、親水性イオンに対する高い選択性はTDDAの特質かも知れない。一方、親油性イオンに対する選択性係数はNPOE > DOA > 5-PP > 1-UDAであった。TDDAに対する1-UDAの効果は、アルキル基の炭素数が12~18のメチルトリアルキルアンモニウム塩の場合と同様であることが分かった。

本実験で検討した5種類の塩化物イオン電極に対し、いずれの場合も脂肪族アルコール化合物は親油性イオンに対する選択性を高めるのに効果的であった。従って、第四級アンモニウム塩を感応物質とする塩化物イオン電極の選択性改善には、脂肪族アルコール化合物が最適な可塑剤と考えられる。

### 3・4 選択性支配因子の検討

3・4・1 第四級アンモニウム塩のアルキル鎖長 第四級アンモニウム塩を用いた塩化物イオン電極の選択性には感応膜と試料溶液界面での溶媒抽出機構に基づくイオンの分配性が関与する<sup>17)18)</sup>。そこで、異なる可塑剤を用いたときのメチルトリアルキルアンモニウム塩のアルキル基の炭素数と、チオシアニ酸イオン及びリン酸一

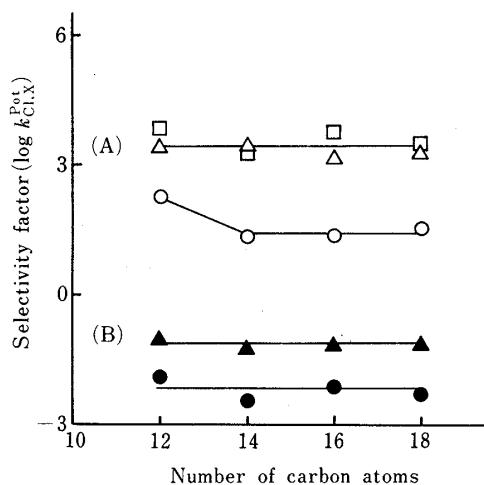


Fig. 6 Plots of the selectivity factors to  $\text{SCN}^-$  (A) and  $\text{HPO}_4^{2-}$  (B) against the number of carbon atoms of alkyl chain in methyltrialkylammonium salts

Plasticizer — (A) ○: 1-UDA, □: NPOE, △: DOA, (B) ●: 1-UDA, ▲: DOA

水素イオンに対する選択性の関係を Fig. 6 に示した。可塑剤に DOA と NPOE を用いた場合には、アルキル基の種類によらず選択性はほぼ同じ値である。一方、可塑剤に 1-UDA を用いると、アルキル基の炭素数が 14 以上の場合と 12 の場合ではチオシアン酸イオンに対する選択性に有為な差が認められた。この結果から、イオンの分配性に対してアルキル基の炭素鎖が関与していることが推定された。しかし、Fig. 6 から明らかなようにメチルトリアルキルアンモニウム塩を感応物質とする場合にはそのアルキル基の炭素鎖を長くするよりも、可塑剤にアルコール化合物を用いることのほうが選択性改善には効果的であると思われた。

**3・4・2 選択性とエンタルピー変化** イオンの分配性に関する水和のエンタルピー変化と選択性の関係について調べた結果を Fig. 7 に示した。3・4・1 で選択性に対するアルキル鎖長の関与が示唆されたことから、感応物質には MTDDA と MTTDA を選んだ。可塑剤に NPOE を用いると、感応物質によらず選択性と水和のエンタルピー変化との間には良い相関が認められた。可塑剤が DOA の場合にも両者の間には良好な相関が得られた。一方、可塑剤が 1-UDA の場合にはどちらの感応物質を用いても過塩素酸イオンは相関関係から外れ、その度合は MTTDA を用いたほうが大きいことが分かった。このような過塩素酸イオンの特異性は感応質が MTHDA や MTODA の場合も同様であった。これ

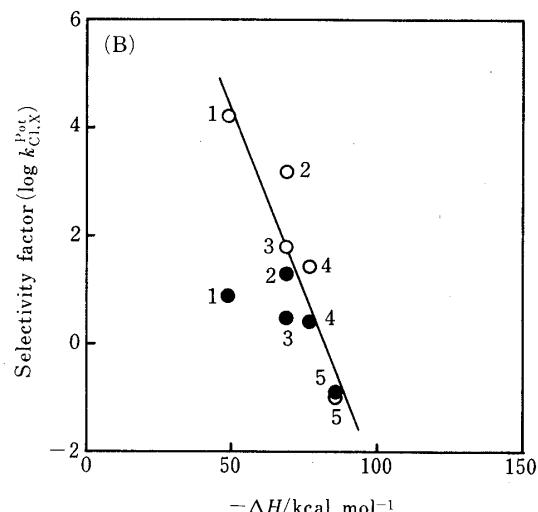
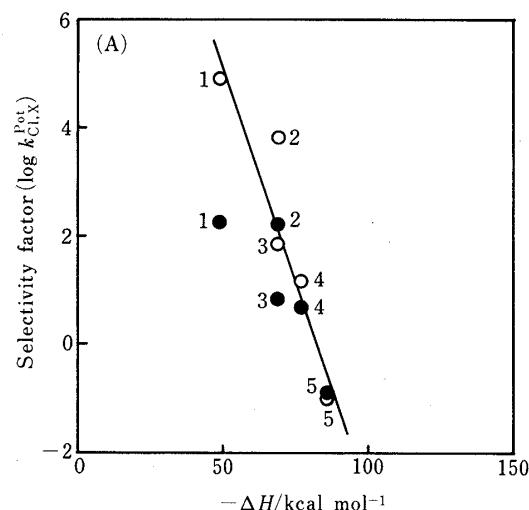


Fig. 7 Relationship between selectivity factors and enthalpy changes of hydration

(A) ○: MTDDA/NPOE, ●: MTDDA/1-UDA, (B): ○ MTTDA/NPOE, ● MTTDA/1-UDA; (1):  $\text{ClO}_4^-$ , (2):  $\text{SCN}^-$ , (3):  $\text{NO}_3^-$ , (4):  $\text{Br}^-$ , (5):  $\text{HCO}_3^-$ . Selectivity factors to  $\text{ClO}_4^-$  in MTDDA/1-UDA and MTTDA/1-UDA systems were not included in the regression line, respectively.

は、著者らが既報<sup>11)</sup>で明らかにした 4 本の長鎖アルキル基を有するテトラアルキルアンモニウム塩の場合と同じである。従って、塩化物イオン電極の選択性を改善するために可塑剤として 1-UDA を用いることは、感応物質に長鎖アルキル基を有するテトラアルキルアンモニウム塩を用いるのと同じ効果をもたらすものと思われる。又、可塑剤に 1-UDA と NPOE を用いたときの選択性の差違から推察すると、アルコール化合物はその固有の化学的性質に基づいてイオンの分配性を抑制する作用を

Table 1 Selectivity factors to thiocyanate ion and parameters of plasticizers

Plasticizer	Selectivity factor ( $\log K$ )	Viscosity $\eta \times 10^2$ ( $\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	Lipophilicity		Dielectric constant ( $\epsilon_r$ )
			$\log P$	$V_r/\text{ml}$	
DPP	3.5	23.6 <sup>19)</sup>	4.9 <sup>19)</sup>	4.9	4 <sup>21)</sup>
TEHP	3.6	12.5 <sup>19)</sup>	7.9 <sup>19)</sup>	9.1	8 <sup>22)</sup>
DOA	3.4	14.4 <sup>19)</sup>	8.0 <sup>19)</sup>	19.7	4.0 <sup>23)</sup>
BBPA	3.6	—	9.3 <sup>20)</sup>	29.8	—
DOS	3.5	20.2 <sup>19)</sup>	10.0 <sup>19)</sup>	60.1	4.0 <sup>23)</sup>
NPOE	3.8	13.8 <sup>19)</sup>	5.4 <sup>19)</sup>	5.8	23.6 <sup>23)</sup>
5-PP	2.6	—	—	2.1	—
1-DA	2.1	—	—	4.2	8.1 <sup>24)</sup>
1-UDA	2.2	—	—	5.5	—

1-DA: 1-decyl alcohol; Sensing material: MTDDA

有しているのかもしれない。

**3・4・3 可塑剤の性質** 親油性の妨害イオンとしてチオシアニ酸イオンを選び、分配性の観点からその選択性と可塑剤の粘性 ( $\eta$ )、親油性 {親油性パラメータ ( $\log P$ ) 又は逆相クロマトグラムの保持容量 ( $V_r$ )} 及び比誘電率 ( $\epsilon_r$ ) の関係を調べた。Table 1 の結果から、可塑剤の粘性や親油性は選択性に影響を及ぼさないことが分かる。石和田ら<sup>13)</sup>はメチルトリオクチルアンモニウム塩を感応物質とする塩化物イオン電極の可塑剤に 1-デシルアルコール ( $\epsilon_r=8.1$ ) とニトロベンゼン ( $\epsilon_r=34.5$ ) を用いて選択性への影響を検討し、可塑剤には 1-デシルアルコールのほうが適しており、選択性の差は可塑剤の比誘電率の違いに基づくことを示唆した。Table 1 から明らかなように、本実験においても 1-DA や 1-UDA の有効性が示された。感応物質として用いた第四級アンモニウム塩の種類は異なるが、塩化物イオン電極の可塑剤にはアルコール化合物が適している点で著者らの結果は石和田らと一致する。

ところで、各種可塑剤を用いたときのチオシアニ酸イオンに対する選択性とその比誘電率の関係を調べたところ、Table 1 から両者の間には明確な相関はないことが分かった。このことから、イオンの分配性には可塑剤の比誘電率以上に影響を及ぼす因子があるものと推定される。同じ比誘電率を有する TEHP と 1-DA を用いたときの選択性を比較すると、可塑剤の比誘電率よりも可塑剤がプロトン性溶媒 (アルコール化合物) であるか、非プロトン性溶媒 (エステル及びエーテル化合物) であるかの違いが選択性に影響を及ぼしている可能性も考えられる。石橋ら<sup>25)</sup>はイオン会合体を感応物質とする液膜型イオン電極の溶媒としてニトロベンゼンとクロロホルムを用いたときの選択性の差違から、陰イオン

と液膜溶媒分子間の相互作用も選択性に関係することを示した。陰イオンと溶媒分子の相互作用として水素結合に基づく溶媒和がある。プロトン性溶媒は非プロトン性溶媒よりも陰イオンに対する溶媒和能が高いことから、プロトン性溶媒の水素結合性が陰イオンの分配に影響を及ぼしているのかもしれない。

おわりに、本研究を進めるに際しご指導ご討論いただいたスイス連邦工科大学 W. Simon 教授、九州大学国武豊喜教授及び日立製作所計測器事業部保田和雄博士に深謝いたします。

(1990 年 4 月、日本化学会第 59 春季年会)  
において一部発表

## 文 献

- 1) D. M. Zall, D. Fisher, M. Q. Garner: *Anal. Chem.*, **28**, 1665 (1956).
- 2) T. Ono, J. Taniguchi, H. Mitsumaki, F. Takahata, A. Shibuya, Y. Kasahara, F. Koshimizu: *Clin. Chem.*, **34**, 552 (1988).
- 3) 日本分析化学関東支部編: “高速液体クロマトグラフィーハンドブック”, p. 279 (1985), (丸善).
- 4) 石橋信彦: ぶんせき, **1976**, 209.
- 5) J. Koryta: *Anal. Chim. Acta*, **139**, 1 (1982).
- 6) U. Wuthier, H. V. Pham, R. Zünd, D. Welti, R. J. J. Funck, A. Bezegh, D. Ammann, E. Pretsch, W. Simon: *Anal. Chem.*, **56**, 535 (1984).
- 7) Y. Umezawa, M. Kataoka, W. Takami, E. Kimura, T. Koike, H. Nada: *Anal. Chem.*, **60**, 2392 (1988).
- 8) R. Stepánek, B. Kräutler, P. Schulthess, B. Linde-mann, D. Ammann, W. Simon: *Anal. Chim. Acta*, **182**, 83 (1986).
- 9) A. Hodinár, A. Jyo: *Chem. Lett.*, **1988**, 993.
- 10) 鎌田薩男, 野村信治, 大橋弘三郎: 分析化学, **39**, 677 (1990).
- 11) 柴田康久, 小沢 理, 冲 直人, 宮城宏行: 分析化学, **41**, 5 (1992).

- 12) D. Wegmann, H. Weiss, D. Ammann, W. E. Morf, E. Pretsch, K. Sugahara, W. Simon: *Mikrochimica Acta (Wien)*, **1984** III, 1.
- 13) 石和田仁志, 鈴木孝治, 白井恒雄: 分析化学, **31**, 71 (1982).
- 14) T. Kunitake, N. Kimizuka, N. Higashi, N. Nakajima: *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1978 (1984).
- 15) 貝原徳紀, 宝田智恵美, 中川照眞, 田中 久: 第49回分析化学討論会講演要旨集, p. 73 (1988).
- 16) 宗森 信, 日色和夫訳: “イオン選択性電極”, p. 18 (1977), (共立出版); {G. J. Moody, J. D. R. Thomas: “Selective Ion Sensitive Electrode”, (1971), (Merrow Publishing, Watford Herts)}.
- 17) H. J. James, G. P. Carmack, H. Freiser: *Anal. Chem.*, **44**, 853 (1972).
- 18) A. Jyo, M. Torikai, N. Ishibashi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 2862 (1974).
- 19) U. Oesch, W. Simon: *Anal. Chem.*, **52**, 692 (1980).
- 20) U. Oesch, P. Anker, D. Ammann, W. Simon: “Proceedings of the Forth Scientific Session on Ion-Selective Electrodes”, (1984), (Akadémiai Kiadó, Budapest).
- 21) 田村 裕, 木村恵一, 庄野利之: 日化, **1980**, 1648.
- 22) W. E. Morf, W. Simon: *Hung. Sci. Inst.*, **44**, 1 (1977).
- 23) U. Fiedler: *Anal. Chim. Acta*, **89**, 111 (1977).
- 24) 日本化学会編: “化学便覧基礎編 II”, p. 501, (1984), (丸善).
- 25) 石橋信彦, 小原人司, 上村信行: 分析化学, **21**, 1072 (1972).



**Effect of plasticizers on selectivity of chloride ion-selective polymeric membrane electrodes based on quaternary ammonium salts.** Yasuhisa SHIBATA<sup>†</sup>, Satoshi OZAWA and Hiroyuki MIYAGI<sup>†</sup> (Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd., 1-280, Higashikoigakubo, Kokubunji-shi, Tokyo 185; <sup>†</sup> Present address: Instrument Division, Hitachi, Ltd., 882, Ichige, Katsuta-shi, Ibaraki 312)

Effect of plasticizers on selectivity of chloride ion-selective polymeric membrane electrodes (Cl-ISEs) based on quaternary ammonium salts was studied. Methyltrialkylammonium salts and a tetraalkylammonium salt with long alkyl chains having 12~18 carbon atoms were used as sensing materials and ester, ether and alcohol compounds were used as plasticizers. All Cl-ISEs showed good Nernstean slope of  $-52 \sim -56$  mV/decade and wide linearity range of  $10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1}$  mol/l. But, it was shown that selectivity was affected by the kind of plasticizers. When alcohol compounds were used, the selectivity factors to lipophilic anions were reduced. Especially, selectivity factor to  $\text{SCN}^-$  was 2~3 orders of magnitude smaller than that of ether and ester compounds. This result was obtained by all Cl-ISEs based on quaternary ammonium salts used in this study. From the comparison of alcohol compounds with same carbon atoms (1-undecyl alcohol and 5-phenyl-1-pentyl alcohol), it seemed that aliphatic alcohol was more effective than aromatic alcohol as a plasticizer in order to improve the selectivity of Cl-ISEs.

(Received August 10, 1992)

**Keyword phrases**

chloride ion-selective polymeric membrane electrode; quaternary ammonium salt; plasticizer; selectivity factor; aliphatic alcohol compound.