

報 文

ニュートラルキャリアー型リチウムイオンセンサー
感応膜におけるイオン液体の添加効果大上 良介¹, 大崎 秀介¹, 矢嶋 摂子¹, 木村 恵一^{®1}

イオン選択性電極の感応膜材料としてイオン液体を用いた可塑化ポリ塩化ビニル膜を作製し、そのセンサー性能を評価した。ニュートラルキャリアーとしてリチウムキャリアーであるポリエーテルアミド誘導体を用いた場合、膜溶媒としてイオン液体であるヘキサフルオロリン酸 1-ブチル-3-メチル-イミダゾリウムと汎用膜溶媒である 2-ニトロフェニルオクチルエーテルの混合物を用いることで、従来の膜と比較してリチウムイオン選択性の向上が認められた。

1 緒 言

イオン選択性電極 (ion selective electrode, ISE) は、様々なイオンを含む混合溶液中において、特定のイオンを選択的に検出することができるセンサーである。ISE はこれ以外にも小型化が可能、使用が簡便、応答が速い、という様々な利点を有する分析機器であり、環境、臨床分野などにおいて実用化が進められている。この ISE の特性はイオン感応膜に依存する。イオノホアとして電気的に中性である化合物を用いたニュートラルキャリアー型イオンセンサーにおいて、膜中のニュートラルキャリアーの性能が電位応答に大きな影響を及ぼすことはいままでの間、その他の構成成分によってもその影響を受ける場合がある。既に本研究室では、膜溶媒として液晶を用いることで従来の ISE にはなかった選択性スイッチング機能を発現できることを報告している^{1)~4)}。本研究では、膜溶媒としてイオン液体を使用することで、センサー性能が向上することを期待して実験を行った。

イオン液体とはカチオンとアニオンから構成される塩で、常温付近で液体となるため常温溶融塩とも呼ばれている。このイオン液体は、熱安定性、不揮発性、難燃性、電気伝導性等の特徴があり、そのカチオンとアニオンの組み合わせにより親水性～疎水性の調節が可能である⁵⁾。このような特徴から、イオン液体は有機合成、触媒、抽出^{6)~9)}、分離分析^{10)~12)}などの分野において通常の有機溶媒に取って代わるものとして、グリーンケミストリーの観点から注目されている。ISE は優れた分析装置であるが、感応膜が有機溶媒を含むことが問題点の一つとして挙げられており、イオン液体を膜溶媒として使用することにより、それ

が解決できると期待される。また、イオン液体の使用により、その極性等を反映したイオンセンサーが構築できると考えられる。現在のところ、イオン液体を ISE の膜溶媒として用いた例は、イオン液体を用いた可塑化高分子膜による界面活性イオンの検出についての報告¹³⁾、アニオン選択性ニュートラルキャリアーを用いたイオン液体含有ポリ塩化ビニル (PVC) 膜による硫酸イオン選択性の向上についての報告¹⁴⁾など、数例しか報告されていない¹⁵⁾。本研究では、カチオン選択性ニュートラルキャリアーを含むイオン液体を用いた可塑化高分子膜を作製し、そのセンサー性能を評価することを目的として実験を行った。

2 実 験

2.1 試 薬

塩化リチウム (関東化学製)、塩化ナトリウム (和光純薬製)、塩化カリウム (シグマアルドリッチジャパン製)、硝酸アンモニウム (関東化学製) は、すべて試薬特級を購入し、精製せずにそのまま使用した。PVC (ナカライテスク製) は、テトラヒドロフラン (THF)、メタノールにより 3 回再沈殿したものを用いた。イオン感応膜作製に用いた THF (紫外部吸収スペクトル用純溶媒、同仁化学製)、2-ニトロフェニルオクチルエーテル (NPOE、和光純薬製)、ヘキサフルオロリン酸 1-ブチル-3-メチル-イミダゾリウム (BMIm-PF₆、関東化学製)、テトラキス(*p*-クロロフェニル)ホウ酸カリウム (KTPCIPB、同仁化学製) は精製せずに用いた。イオン液体 1-ブチル-3-メチル-イミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド (BMIm-Tf₂N)、ニュートラルキャリアーとして用いた *N,N'*-ビス[3'-(10"-ウンデセニルオキシカルボニル)プロピル]-*N,N'*,5,5'-テトラメチル-3,7'-ジオキサノナンジアミド(1) は合成したものを用いた (Fig. 1)。

¹ 和歌山大学システム工学部: 640-8510 和歌山県和歌山市栄谷 930

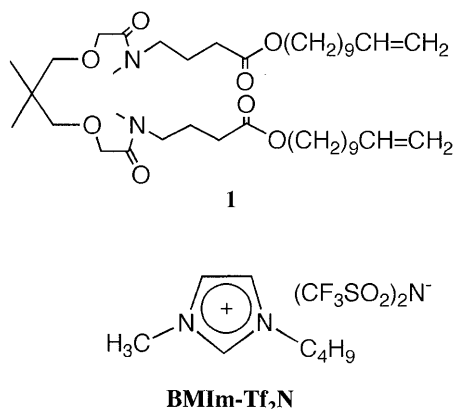


Fig. 1 Chemical structure of compound **1** and BMIm-Tf₂N

2・2 合成

臭化 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム：塩化カルシウム管を備えた 100 mL ナスフラスコに 1-メチルイミダゾール 2.0 g (24 mmol) と 1-ブロモブタン 3.3 g (24 mmol) を加え、60℃ で 15 時間^{かくはん}撹拌した。反応終了後、イオン交換水 100 mL を加え、分液漏斗を用いて酢酸エチル 50 mL で 3 回洗浄した。ロータリーエバポレーターにより溶媒を留去した後、60℃ で 20 時間真空乾燥した（黄色粘性液体、収率 95%）。¹H-核磁気共鳴（NMR）（400 MHz CDCl₃） δ 0.97 (t, J = 14.6 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.39~1.41 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.89~1.91 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 4.13 (s, 3H, NCH₃), 4.34 (t, J = 14.7 Hz, 2H, NCH₂CH₂), 7.38 (s, 1H, NCHCHNCH₂), 7.48 (s, 1H, CH₃NCHCH), 10.33 (s, 1H, NCHN).

1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド：200 mL 三角フラスコにビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドリチウム 2.6 g (9.1 mmol) のメタノール溶液 100 mL を加え、そこに臭化 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム 2.0 g (9.1 mmol) のメタノール溶液 50 mL をゆっくり滴下した。室温で 20 時間撹拌し、反応を終了した。ロータリーエバポレーターにより溶媒を留去し、得られた液体を遠沈管に移した。更にイオン交換水 50 mL を加え、手で激しく振り混ぜ、遠心分離（5000 rpm）を 5 分間行った後、水相を除去した。この水による洗浄操作を 10 回繰り返すことで精製を行った後、70℃ で 12 時間真空乾燥を行った（黄色粘性液体、収率 92%）。¹H-NMR（400 MHz, CDCl₃） δ 0.97 (t, J = 15.1 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.37~1.39 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.84~1.88 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 3.96 (s, 3H, NCH₃), 4.19 (t, J = 14.6 Hz, 2H, NCH₂CH₂), 7.26~7.28 (m, 2H, NCHCHN), 8.82 (s, 1H, NCHN).

17-アザ-12-オキサ-13-オキソ-オクタデカ-1-エン：ディーンスターク管、還流冷却管を備えた 300 mL のナスフラス

コに、4-メチルアミノ酪酸塩酸塩 7.0 g (46 mmol), 4-トルエンスルホン酸一水和物 9.4 g (49 mmol), 10-ウンデセン-1-オール 16.6 g (98 mmol), ベンゼン 100 mL を加えて 3.5 時間還流した。その後、室温まで冷却し、溶媒をロータリーエバポレーターで留去した。これに、ベンゼン 200 mL と飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 100 mL を加えて抽出を行った。有機相を硫酸ナトリウムで脱水し、溶媒をロータリーエバポレーターで留去した。ミクロ蒸留装置（0.15 mmHg, 70℃）により、10-ウンデセン-1-オールを取り除いた。¹H-NMR スペクトルの結果、目的物の 4-トルエンスルホン酸塩が得られたことが確認できた（黄褐色粘稠液体^{ちゅう}, 収率：50.9%）。¹H-NMR（300 MHz, CDCl₃） δ 8.73 (br, 2H, NH₂⁺), 7.74 (d, 2H, J = 9.0 Hz, SO₃CCH), 7.19 (d, 2H, J = 6.0 Hz, CH₃CCH), 5.79 (m, 1H, CH = CH₂), 4.95 (m, 2H, CH = CH₂), 4.01 (t, 2H, J = 7.5 Hz, OCH₂), 3.01 (m, 2H, CH₂CO), 2.70 (3H, t, J = 6.0 Hz, CH₃NH₂⁺), 2.37 (2H, m, CCH₃, NH₂⁺CH₂), 2.04 (m, 4H, NH₂⁺CH₂CH₂, CH₂CH = CH₂), 1.57 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.34 [m, 12H, OCH₂CH₂(CH₂)₆].

ジエチル-5,5-ジメチル-3,7-ジオキサノナンジオエート：塩化カルシウム管、滴下漏斗を備えた 500 mL の三つ口フラスコにネオペンチルグリコール 12.8 g (0.12 mol), ジクロロメタン 250 mL を加え、氷冷しながら撹拌した。次に、ジアゾ酢酸エチル 35.5 g (0.31 mol) をジクロロメタン 100 mL に溶解したものを漏斗を用いて加えた。更に、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル 8.8 g (0.062 mol) をジクロロメタン 15 mL に溶解し、0℃ に保ったまま、滴下漏斗を用いて約 1 時間かけて滴下した（色が黄色から無色に変化した）。氷冷しながら 5 時間撹拌した後、更に室温で 1 晩撹拌した。反応終了後、イオン交換水 150 mL で 3 回洗浄した。有機相に硫酸マグネシウムを加えて脱水し、溶媒をロータリーエバポレーターで留去した。減圧蒸留を行った（0.1 mmHg 90℃~100℃）（無色液体、収率 51%）。¹H-NMR（300 MHz, CDCl₃） δ 4.21 (q, 4H, J = 9.0 Hz, OCH₂CH₃), 4.07 (s, 4H, OCH₂COO), 3.34 (s, 4H, CH₂OCH₂COO), 1.28 (t, 6H, J = 6.0 Hz, OCH₂CH₃), 0.95 [s, 6H, (CH₃)₂C].

5,5-ジメチル-3,7-ジオキサノナンジカルボン酸：還流冷却管を備えた 200 mL のナスフラスコに水酸化カリウム 16.9 g (0.301 mol), エタノール 200 mL を加えて室温で撹拌した。水酸化カリウムが溶解した後、ジエチル-5,5-ジメチル-3,7-ジオキサノナンジオエート 17.4 g (0.063 mol) をピペットで加えて 12 時間還流撹拌した。その後、室温まで冷却し、溶媒をロータリーエバポレーターで留去した。イオン交換水 100 mL を加え、ジエチルエーテル 100 mL で 2 回洗浄した。水相に 6 M 塩酸を加え酸性（pH 試験紙で確認）にし、酢酸エチル（100 mL × 5）で溶媒抽

Table 1 Ion-selective membrane compositions (mg)

Membrane	Supporting material PVC	Membrane solvents		Neutral carrier 1	Anionic additive KTPClPB
		Ionic liquids	NPOE		
A	18.6	—	48.0	2.8	0.6
B	18.6	12.0 (BMIm-PF ₆)	36.0	2.8	0.6
C	18.6	24.0 (BMIm-PF ₆)	24.0	2.8	0.6
D	18.6	36.0 (BMIm-PF ₆)	12.0	2.8	0.6
E	18.6	48.0 (BMIm-PF ₆)	—	2.8	0.6
F	18.6	24.0 (BMIm-Tf ₂ N)	24.0	2.8	0.6
G	18.6	48.0 (BMIm-Tf ₂ N)	—	2.8	0.6

出を行った。有機相に硫酸マグネシウムを加え脱水し、溶媒をロータリーエバポレーターで留去した（淡黄色粘性液体，収率：66.8%）。¹H-NMR（300 MHz, CDCl₃） δ 4.13（m, 4H, OCH₂COOH），3.36（m, 4H, CCH₂O），0.95（s, 6H, CH₃）。

5,5-ジメチル-3,7-ジオキサノナンジオイルジクロリド：滴下漏斗，窒素導入管を備えた 50 mL の三口フラスコに 5,5-ジメチル-3,7-ジオキサノナンジカルボン酸 1.0 g（4.6 mmol），脱水ベンゼン 30 mL，脱水ピリジン 15 滴を加えて窒素気流下で，室温にて攪拌した。その後，滴下漏斗でオキサリルクロリド 1.7 g（13 mmol）をゆっくり滴下し，室温で 3 日間攪拌を行った。反応終了後，溶媒をロータリーエバポレーターで留去した。脱水ベンゼン 20 mL を加えて溶媒をロータリーエバポレーターで留去する操作を 3 回繰り返し，過剰のオキサリルクロリドを取り除いた。精製せずにそのまま次の反応を行った（淡黄色液体，粗収率：100%）。¹H-NMR（300 MHz, CDCl₃） δ 4.41（m, 4H, OCH₂COCl），3.36（m, 4H, CCH₂O），0.94（m, 6H, CH₃）。

N,N'-ビス[3'-(10"-ウンデセニルオキシカルボニル)プロピル]-N,N',5,5-テトラメチル-3,7-ジオキサノナンジアミド (1)：還流冷却管，滴下漏斗，窒素導入管，塩化カルシウム管を備えた 100 mL 三口フラスコに，17-アザ-12-オキサ-13-オキソ-オクタデカ-1-エン 3.8 g（8.6 mmol），脱水トリエチルアミン 3.1 g（31 mmol），脱水ベンゼン 40 mL を加えて，窒素雰囲気下，1 時間還流攪拌を行った。その後，5,5-ジメチル-3,7-ジオキサノナンジオイルジクロリド 1.16 g（4.51 mmol）を脱水ベンゼン 10 mL に溶解し，滴下漏斗からゆっくり滴下した後，19 時間還流した。室温まで放冷後，更に室温で 3 日間攪拌を行った。ガラスフィルター（G-4）を用いて吸引ろ過を行い，溶媒をロータリーエバポレーターで留去後，ゲル浸透クロマトグラフィーにより精製を行った（淡黄色粘性液体，収率 7.8%）。¹H-NMR（300 MHz, CDCl₃） δ 5.78（m, 2H, CH=CH₂），4.95（m, 4H, CH=CH₂），4.09（m, 8H, OCH₂CO, COOCH₂），3.36（m, 4H, NCH₂），3.28（s, 4H, CH₂OCH₂CO），3.00, 2.92（s, 6H, NCH₃），2.31（m, 4H, CH₂COO），2.05（m,

4H, CH₂CH=CH₂），1.85（m, 4H, NCH₂CH₂），1.62（m, 4H, COOCH₂CH₂），1.34 [m, 24H, OCH₂CH₂(CH₂)₆], 0.93（m, 6H, CCH₃）。

2・3 イオン感応膜の作製

支持体，膜溶媒，ニュートラルキャリアー，アニオン排除剤を Table 1 に示す組成で混合し，THF 1 mL に完全に溶解させ，その THF 溶液をガラスシャーレ（内径 1.6 cm）に展開し，フタをした状態で THF を室温にて数日かけて自然蒸発させた。作製したイオン感応膜は直径 7 mm の円形にコルクボーラーで切り抜き，フィリップス電極（Philips IS-561 型，Willi Möller AG Glasbläserei）に取り付け，これを 1.0×10^{-2} M LiCl 溶液で 1 晩コンディショニングを行った後，電位応答測定に用いた。

2・4 電位応答測定

電位応答測定は，電位差計（東興化学製，Digital pH/ION meter TP-1000）により，25℃で行った。参照電極としてはダブルジャンクション型 Ag/AgCl 電極（電気化学計器製 4083-0.65C）を用いた。電位応答に用いたセルは以下のとおりである。

Ag | AgCl | 3.0 M KCl || 1.0×10^{-1} M NH₄NO₃ || 試料溶液 | 感応膜 | 1.0×10^{-2} M LiCl | AgCl | Ag

作製した ISE の選択係数は，混合溶液法（妨害イオン濃度 1.0×10^{-2} M）により決定した。

2・5 有機相へ抽出された Cl⁻の検出

PVC（54.0 mg，30 wt%）と膜溶媒（BMIm-PF₆ 又は NPOE，126.0 mg，70 wt%）のみを用いて膜を作製し，塩化リチウム水溶液（0.0 M，0.10 M，1.0 M）に 24 時間浸漬した。膜の表面をイオン交換水で 3 回洗浄後，エタノール 10 mL に浸漬し，膜溶媒を抽出した。その後，エタノールを留去することで得られた膜溶媒 200 μ L に対してイオン交換水 500 μ L を加えて逆抽出を行い，得られた水相中の塩化物イオン濃度を陰イオンクロマトグラフィー

(DIONEX 製, DX-AQ) により測定した。

3 結果と考察

3.1 Li^+ に対する電位応答測定

作製した膜の Li^+ に対する電位応答を測定した。その結果を Fig. 2 及び Table 2 に示す。イオン液体として BMIm-PF₆ を用いた場合, BMIm-PF₆ と NPOE の含有量の比率が 25 : 75 (B), 50 : 50 (C) の膜においてネルンスト応答に近い傾き ($57.2 \sim 57.3 \text{ mV decade}^{-1}$) の電位応答が得られた。これは, NPOE のみを膜溶媒として用いた膜 (A) の電位応答 ($57.6 \text{ mV decade}^{-1}$) とほぼ同じ値である。イオン液体を添加しても Li^+ の活量変化に対して良好に応答することを示している。しかし, BMIm-PF₆ と NPOE の含有量の比率が 75 : 25 の膜 (D), 膜溶媒として BMIm-PF₆ のみを用いた膜 (E) では膜電位の傾きが非常に小さく, 良好な電位応答は得られなかった。電位応答の直線範囲については, イオン液体を含まない膜 A が最も広く ($\log a_{\text{Li}} = -4.5 \sim -1.1$), イオン液体の含有量が多くなるにつれて狭くなり, 膜 E では直線性を認めることができなかった。また, BMIm-Tf₂N を用いた場合, BMIm-Tf₂N : NPOE = 50 : 50 の膜 (F) では $59.2 \text{ mV decade}^{-1}$ の良好な応答が得

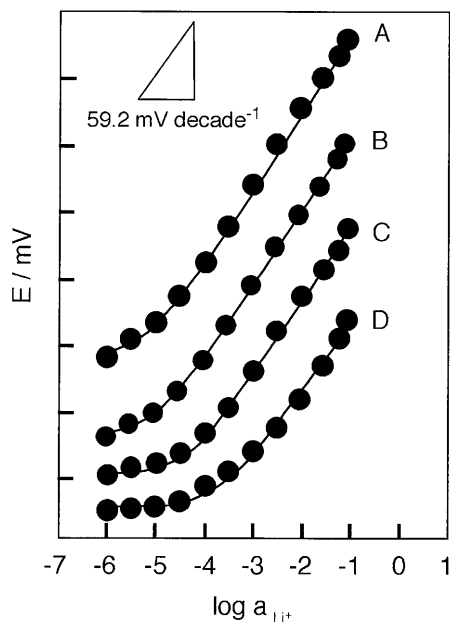


Fig. 2 EMF responses of ISEs based on BMIm-PF₆ to Li^+

られたが, BMIm-Tf₂N のみの膜 (G) では良好な応答が得られなかった。また, BMIm-PF₆ と同様, イオン液体の含有量が多くなるにつれて直線範囲も狭くなった。以上より, イオン液体の含有量が増加すると電位応答が妨害されていると考えられる。

3.2 抽出実験

イオン液体を用いて作製した膜において, 電位応答が妨害されるのは, イオン対抽出によるものではないかと考え, 膜相に抽出された Cl^- を水相へ逆抽出し, 陰イオンクロマトグラフィーにより測定した。その結果を Table 3 に示す。NPOE を用いた膜とイオン液体を用いた膜の結果を比較すると, イオン液体を用いた膜のほうが過剰の塩化物イオンが検出された。また, イオン交換水に浸漬させた場合では, どちらの膜も小さな値を示していることからバックグラウンドによる影響はほとんどないと考えられる。この結果から, イオン液体を膜溶媒として用いた場合, 通常の ISE の応答機構とは異なり, イオン対抽出により膜電位が打ち消されていると考えられる。

3.3 Li^+ 選択性の検討

ネルンスト応答が得られた膜 (A, B, C, F) について, Na^+ , K^+ に対する Li^+ の選択係数を混合溶液法により算出した。その結果を Table 4 に示す。膜溶媒として NPOE のみを用いた膜よりも BMIm-PF₆ と NPOE を混合して用いた膜のほうが高い Li^+ 選択性を示し, イオン液体と NPOE との割合が 50 : 50 のもの (C) が最も高い Li^+ 選択性を示した。このことから, BMIm-PF₆ の含有量が多いほど Li^+ 選択性が向上することが示された。しかし, BMIm-Tf₂N を用いた膜 (F) では, イオン液体の割合が膜 C と等しいにもかかわらず, イオン液体を含まない膜 A と同程度の

Table 2 Ion sensor properties of the ISEs

Membrane	Slope/ mV decade^{-1}	Linear range/ $\log a_{\text{Li}}$
A	57.6	$-4.5 \sim -1.1$
B	57.3	$-3.5 \sim -1.6$
C	57.2	$-4.0 \sim -2.5$
D	39.9	$-3.0 \sim -2.0$
E	— ^{a)}	—
F	59.2	$-2.5 \sim -2.1$
G	15.9	$-3.0 \sim -2.0$

a) $< 10 \text{ mV decade}^{-1}$

Table 3 Cl^- concentrations (mM) in PVC membranes after extraction of LiCl

Membrane	Deionized water	0.10 M LiCl	1.0 M LiCl
PVC/BMIm-PF ₆	1.0 ± 0.27	115 ± 30	140 ± 12
PVC/NPOE	0.039 ± 0.005	0.58 ± 0.14	0.33 ± 0.21

Table 4 Selectivity coefficients ($\log k_{Li,J}^{pot}$)

Membrane	$J=K$	$J=Na$		
		—	In 1×10^{-6} M HF	In 1×10^{-6} M HCl
A	-1.95 ± 0.16	-1.23 ± 0.08	-1.72 ± 0.19	-1.29 ± 0.05
B	-2.16 ± 0.23	-1.27 ± 0.12	— ^{a)}	— ^{a)}
C	-2.40 ± 0.20	-1.60 ± 0.03	— ^{a)}	— ^{a)}
F	-2.08 ± 0.04	-1.35 ± 0.05	— ^{a)}	— ^{a)}

a) not determined

選択性を示した。

3・4 HF が Li^+ 選択性に及ぼす影響

BMI_m-PF₆ を用いた膜において, Li^+ 選択性が向上する原因として, イオン液体の PF₆⁻ が加水分解することで発生する HF の影響が考えられる。この影響を確認するため, NPOE のみを膜溶媒として用いた膜 (A) を用いて測定溶液中に 1×10^{-6} M HF を添加し, Na⁺, K⁺ に対する Li^+ の選択係数を算出した。その結果を Table 4 に示す。HF を添加して測定を行った場合, 添加しない場合よりも, Na⁺ に対して高い Li^+ 選択性を示した。また, 1×10^{-6} M HCl を添加した場合についても同様の測定を行ったが, Li^+ 選択性の向上は確認されなかった。これより, F⁻ がイオン選択性に影響を与えていることが示唆された。また, BMI_m-Tf₂N を用いた膜 (F) において, Li^+ 選択性がほとんど変化しなかったのは, PF₆⁻ と比較して (CF₃SO₂)₂N⁻ は安定であり, F⁻ が生じにくいためであると考えられる。以上より, BMI_m-PF₆ を添加した膜では, 膜と水相の界面で PF₆⁻ が水と穏やかに反応し, それによって生じた F⁻ が水相中に溶出し, Li^+ 選択性に影響を与えていると考えられる。

文 献

1) K. Kimura, Y. Kawai, S. Yajima, Y. Sakurai: *Chem.*

Commun., **2001**, 1302.

- 2) K. Kimura, Y. Kawai, S. Oosaki, S. Yajima, Y. Yoshioka, Y. Sakurai: *Anal. Chem.*, **74**, 5544 (2002).
- 3) S. Oosaki, Y. Kawai, S. Yajima, K. Kimura: *Anal. Sci.*, **20**, 1165 (2004).
- 4) S. Oosaki, H. Hayasaki, Y. Sakurai, S. Yajima, K. Kimura: *Chem. Commun.*, **2004**, 5226.
- 5) J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, D. Rogers: *Green Chem.*, **3**, 156 (2001).
- 6) M. L. Dietz, J. A. Dzielawa, I. Laszak, B. A. Young, M. P. Jensen: *Green Chem.*, **5**, 682 (2003).
- 7) S. Chun, S. V. Dzyuba, R. A. Bartsch: *Anal. Chem.*, **73**, 3737 (2001).
- 8) K. Shimojo, M. Goto: *Anal. Chem.*, **76**, 5039 (2004).
- 9) T. Nakashima, T. Kawai: *Chem. Commun.*, **2005**, 1643.
- 10) J. Ding, T. Welton, D. W. Armstrong: *Anal. Chem.*, **76**, 6819 (2004).
- 11) T. M. Letcher, A. Marciniak, M. Marciniak: *J. Chem. Eng. Data*, **50**, 1294 (2005).
- 12) D. W. Armstrong, L. He, Y. S. Liu: *Anal. Chem.*, **71**, 3873 (1999).
- 13) N. V. Shvedene, D. V. Chernyshov, M. G. Khrenova, A. A. Formanovsky, V. E. Baulin, I. V. Pletnev: *Electroanalysis*, **18**, 1416 (2006).
- 14) C. Coll, R. H. Laberto, R. M. Manez, J. Soto, F. Sancenon, M. J. Segui, E. Sanchez: *Chem. Commun.*, **2005**, 3033.
- 15) A. Safavi, N. Maleki, F. Tajabadi, F. Sedaghatpour: *Electroanalysis*, **19**, 582 (2007).

Addition Effect of Ionic Liquid to Neutral-Carrier-Type Lithium-Ion Sensing Membranes

Ryosuke OOUE¹, Syusuke OOSAKI¹, Setsuko YAJIMA¹ and Keiichi KIMURA¹

¹ Faculty of Systems Engineering, Wakayama University, 930, Sakaedani, Wakayama-shi, Wakayama 640-8510

(Received 14 March 2008, Accepted 4 June 2008)

Plasticized poly(vinyl chloride) membranes containing an ionic liquid as the membrane solvent were prepared, and the ion-sensor properties of the ISEs were studied. When the ratio of ionic liquids to NPOE was less than 1, the ISEs showed near-Nernstian responses. However, as the ratio became higher than 1, the slope of the EMF responses became smaller. The selectivity for lithium ion was enhanced by the addition of ionic liquid into the membranes, when a poly-ether-amide derivative was used as the neutral carrier (lithium ionophore).

Keywords : ion-selective electrodes ; ionic liquids ; neutral carriers ; lithium-ion selectivity.