報 文

ジオキシム型 Schiff 塩基-ポリ塩化ビニル感応膜の銀イオン選択性評価

植田 正人^{®*}, 駒井 章代*, 藤森 啓一*, 森内(川上)隆代*,
澁谷 康彦*

Evaluation of a dioxime-type Schiff base-poly (vinyl chloride) membrane as a silver-ion selective electrode

Masato UEDA, Akiyo KOMAI, Keiichi FUJIMORI,
Takayo MORIUCHI-KAWAKAMI and Yasuhiko SHIBUTANI*

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology, 5-16-1, Omiya, Asahi-ku, Osaka 535-8585

(Received 26 April 2002, Accepted 24 July 2002)

A poly(vinyl chloride) (PVC) membrane electrode based on *N,N'*-bis(2'-hydroxyimino-1'-phenylpropylidene)-1,3-propane-diamine, PHO3 (previously reported), showed excellent performance as a silver(I) ion sensor. The lifetime of this electrode was about 20 days. Therefore, to improve the lifetime for a dioxime-type Schiff based PVC membrane electrode, three kinds of PHO3 derivatives (PHEtO3, PHPrO3, and PHBuO3) that converted the PHO3 methyl group with ethyl, propyl or butyl group were synthesized, respectively. These Schiff bases (PHEtO3 and PHPrO3) gave good performance with a near-Nernstian response, 45~51 mV decade⁻¹, in the Ag⁺ activity range from 5.0×10^{-7} to 7.9×10^{-2} M. The Ag⁺ selectivity values with respect to K⁺, $-\log K_{Ag,K}^{pot}$ were 4.35 and 4.30 (fixed interference method). Among the these tested Schiff bases, a *N,N'*-bis(2'-hydroxyimino-1'-phenylbutylidene)-1,3-propane-diamine (PHEtO3) based NPOE(plasticizer) -KTPClPB (anion excluder) system electrode showed superior performance during an observation period of more than 2 months, though the Ag⁺ selectivity coefficient with respect to K⁺, $-\log K_{Ag,K}^{pot}$ was reduced from 4.35 to 2.95 due to the hydrolysis of Schiff bases.

Keywords : dioxime type Schiff base; silver ion selective electrode; lifetime of PVC membrane electrode; selectivity coefficient.

1 緒 言

銀イオンは、殺菌剤¹⁾²⁾やめっき液としては用いられる重要な金属であり、その銀イオン濃度測定に用いる液膜型銀イオンセンサー用のニュートラルキャリアが数多く開発されているが^{3)~12)}、実用性を考慮した場合、解決すべき様々な問題点を持っているのも現状である。著者らは銀イオン用のニュートラルキャリアとして、ソフト金属への配位力が硫黄より弱い窒素原子を配位原子種として採用し、芳香族ケトンとジアミンとの脱水縮合により容易に得

られ、4座配位子としても働くジオキシム型 Schiff 塩基に着目した。一般に、ジオキシム型 Schiff 塩基は各種金属イオンと比較的安定な錯体を作ることが報告されており¹³⁾、当初イオン選択性が発現するか否かが懸念された。しかし、合成したジオキシム型 Schiff 塩基のうち、 α -イソニトロソプロピオフェノンと 1,3-ジアミノプロパンからなる *N,N'*-ビス(2'-ヒドロキシイミノ-1'-フェニルプロピリデン)-1,3-プロパンジアミン (PHO3) をイオン感応物質とする可塑化ポリ塩化ビニル (PVC) 膜電極は、銀イオンに対して広い濃度範囲でネルンスト応答するとともに、従来の銀イオン用ニュートラルキャリアに匹敵するイオン選択性を発揮することを見いだした¹⁴⁾。しかし、その電極寿命は

* 大阪工業大学工学部応用化学科: 535-8585 大阪府大阪市旭区大宮 5-16-1

Scheme 1 Structure of dioxime-type Schiff bases

約 20 日間と短い。

本研究では、より実用的な銀イオン用のニュートラルキャリアーを得ることを目的とし、PHO3 の持つ銀イオン捕そくサイトを維持しつつ、側鎖にアルキル基を持つ数種の誘導体の合成を試みた。すなわち、PHO3 のニュートラルキャリアーとしての機能発現は、二つの窒素原子が対角線的に銀イオンに配位することによってもたらされるため、その構造を維持しつつ脂溶性を向上させるために PHO3 のメチル基をエチル基、*n*-プロピル基あるいは *n*-ブチル基で置換した誘導体を合成した。これらの誘導体も PHO3 と同様の反応によって、安定な固体として容易に単離でき、PVC 膜電極膜とする際の膜溶媒に対する溶解性も良好であることを認めた。次いで、各誘導体のイオン感応物質としての有用性を評価するために、ジオキシム型シッフ塩基-PVC-膜溶媒-添加塩からなる PVC 膜電極を作製し、電位差測定を行い、混合溶液法 (FIM) に従い選択性を評価した。

2 実 験

2.1 試 薬

ジオキシム型シッフ塩基の合成に用いた試薬；フェニル-*n*-プロピルケトン、*n*-ブチルフェニルケトン、*n*-ペンチルフェニルケトンは東京化成製を、1,3-ジアミノプロパンはシグマアルドリッチ製を入手した。

電極膜作製に用いた試薬；*o*-ニトロフェニルオクチルエーテル (NPOE)、2-フルオロ-2'-ニトロジフェニルエーテル (FNDPE) は和光純薬製、テトラキス(4クロロフェニル)ホウ酸カリウム (KTpCIPB)、セバシン酸ジ(2-エチルヘキシル) (DOS) は東京化成製を入手した。

2.2 ジオキシム型シッフ塩基の合成

まず、アルキルフェニルケトンに亜硝酸ブチルと塩化水素ガスを反応させる^{15)~17)}ことにより、モノオキシムを得た。次いで、Scheme 2 に示すように *n*-ヘキサンを溶媒として相当するモノオキシム約 25.0 mmol と 1,3-ジアミノプロパン約 12.5 mmol を、ディーントラップを取り付けたフラスコ中で還流することによって、白色固体として目的物を得た。得られた粗結晶をジエチルエーテル、水、*n*-ヘキサンの順で洗浄し乾燥させた。得られた化合物の組成等

Scheme 2 Reaction between oxime and diamine

については、元素分析 (ヤナコ CHN Corder MT-5)、NMR スペクトル測定 (バリアン Unity 300)、IR 吸収スペクトル測定 (島津 FTIR-8600PC) 及び融点測定 (Laboratory Devices MEL-TEMP II) により確認した。

・ジオキシム型シッフ塩基の物性

N,N'-ビス(2'-ヒドロキシイミノ-1'-フェニルブチリデン)-1,3-プロパンジアミン (PHEtO3)；白色固体。FT-IR (KBr neat) ν (cm⁻¹) 3229, 1614, 762, 706. ¹H NMR (アセトン, 300 MHz) δ (ppm) 10.3 (s, 2H, OH $\times$ 2), 7.3, 7.0 (m, 10H, ArH), 3.3 (t, 4H, J = 6.75 Hz, CH₂ $\times$ 2), 2.7 (q, 4H, J = 7.50 Hz, CH₂ $\times$ 2), 1.9 (m, 2H, CH₂), 1.0 (t, 6H, J = 5.85 Hz, CH₃ $\times$ 2). 融点: 143-144°C. 元素分析: C : H : N = 70.51 : 7.28 : 14.27 (計算値: 70.38 : 7.19 : 14.27)

N,N'-ビス(2'-ヒドロキシイミノ-1'-フェニルペンチリデン)-1,3-プロパンジアミン (PHPrO3)；白色固体。FT-IR (KBr neat) ν (cm⁻¹) 3279, 1620, 760, 704. ¹H NMR (メタノール, 300 MHz) δ (ppm) 10.3 (s, 2H, OH $\times$ 2), 7.2, 6.9 (m, 10H, ArH), 3.2 (t, 4H, J = 6.70 Hz, CH₂ $\times$ 2), 2.6 (t, 4H, J = 7.65 Hz, CH₂ $\times$ 2), 1.8 (m, 2H, CH₂), 1.4 (m, 4H, CH₂ $\times$ 2), 0.8 (t, 6H, J = 7.35 Hz, CH₃ $\times$ 2). 融点: 137-138°C. 元素分析: C : H : N = 71.30 : 7.68 : 13.25 (計算値: 71.40 : 7.67 : 13.32)

N,N'-ビス(2'-ヒドロキシイミノ-1'-フェニルヘキシリデン)-1,3-プロパンジアミン (PHBuO3)；白色固体。FT-IR (KBr neat) ν (cm⁻¹) 3246, 1618, 700. ¹H NMR (アセトン, 300 MHz) δ (ppm) 10.3 (s, 2H, OH $\times$ 2), 7.3, 6.9

(m, 10H, ArH), 3.2 (t, 4H, $J = 6.75 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2 \times 2$), 2.7 (t, 4H, $J = 7.64 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2 \times 2$), 1.9 (m, 2H, CH_2), 1.5 (m, 4H, $\text{CH}_2 \times 2$), 1.3 (m, 4H, $\text{CH}_2 \times 2$), 0.9 (t, 6H, $J = 7.20 \text{ Hz}$, $\text{CH}_3 \times 2$). 融点: $135\text{--}136^\circ\text{C}$. 元素分析: C : H : N = 72.29 : 8.09 : 12.49 (計算値: 72.30 : 8.10 : 12.55)

2.3 電極の組み立てと起電力の測定

電極膜の調製: PVC 58.0 mg (29.2 wt%), 膜溶媒 136.0 mg (68.3 wt%), イオン感応物質としてジオキシム型 Schiff 塩基 4.0 mg (2.0 wt%) 及び添加塩 (KTPClPB) 1.0 mg (0.50 wt%) を約 3 ml のテトラヒドロフラン (THF) に溶解した溶液を 3 日間静置して THF を自然蒸発させた. 得られたフィルム (膜の厚さ: 0.3 mm) から膜を切り抜きブランクチップ (電気化学計器製 7904L) 上に接着させた.

起電力測定: 上述の方法で製膜した電極膜を 0.1 M KCl 溶液に約 12 時間浸してコンディショニングした後, この電極チップに内部溶液として 0.1 M KCl 溶液を満し, 銀-塩化銀電極 (電気化学計器製 4083) の先端に取り付け指示電極とした. そして, ダブルジャンクション型の銀-塩化銀電極 (同社製 7904L) を参照電極とし, これらを電位差計 (同社製 IOL-50) に接続して下記に示す電池を構成し, 銀イオンの活量 ($5.0 \times 10^{-7} \sim 7.9 \times 10^{-2} \text{ M}$) に対する応答電位を, IUPAC¹⁸⁾ 及び JIS K 0122¹⁹⁾ に従い計測した.

Ag-AgCl/3.3 M KCl/0.1 M CH_3COOLi /sample soln./PVC membrane/0.1 M KCl/AgCl-Ag

電極電位の値は測定溶液に浸してから 5 分後に読み取り, この間の溶液はマグネチックスターラーでかくはんし, 温度は恒温水槽 (小松エレクトロニクス ELC CTE-310) で $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ に保った. なお, 試料溶液の調製に用いた試薬は, 市販品の特級又はそれに準ずる品質の硝酸塩を用い, 脱イオン水を蒸留して得た精製水 [抵抗 $1.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ (25°C) 以上の JIS K 0557²⁰⁾ により規定された A2 以上の純度] に溶解させた. 調製した各種金属塩の 0.1 M 溶液の pH は 4.5 前後であり, 測定電位に及ぼす水素イオンの影響は等しいとみなされるため溶液の pH 調整は行っていない.

3 結果と考察

3.1 ジオキシム型 Schiff 塩基を用いた電極の基本特性

電極の基本特性を調べるために, はん用される可塑性剤である NPOE を用いて調製した NPOE-KTPClPB 系の PVC 膜電極について, まず銀イオンの検量線を作成した. その

Table 1 Characteristics for a calibration plot of silver ion selective electrode based on dioxime-type Schiff base derivatives

Carrier	Slope/mV decade ⁻¹	Linear range (log a_{Ag^+})
PHO3 ¹⁴⁾	59.2	-6.3 ~ -1.1
PHEtO3	50.6	-6.0 ~ -1.1
PHPrO3	45.8	-6.3 ~ -1.1
PHBuO3	39.0	-6.0 ~ -1.1

Fig. 1 Selectivity coefficients of PHO3, PHEtO3, PHPrO3 and PHBuO3 derivatives based PVC membrane electrodes (NPOE-KTPClPB system)

ときに得られた検量線の傾きと, 直線応答範囲を Table 1 に示す.

Table 1 に示すように, 銀イオンの検量線の傾きは, アルキル側鎖が, エチル, プロピル, ブチルと長くなるほどネルンスト応答から離れるものの, すべての電極は広い濃度範囲で銀イオンに対して直線的に応答した. なお, 各電極の 95% 応答時間は, PHO3 の場合と同様に 10 秒以下であり, 迅速に応答することを確認している.

3.2 銀イオン選択性に及ぼすアルキル側鎖の影響

銀イオン選択性に及ぼすアルキル基の長さの影響を調べるために, 各種陽イオンを一定の濃度で共存させて銀イオンの検量線を作成し, それに基づいて各種妨害イオンに対する銀イオンの選択係数 ($K_{\text{Ag,M}}^{\text{pot}}$) を FIM¹⁸⁾²¹⁾ により算出した. その結果を Fig. 1 に示す.

Fig. 1 に見られるように, アルキル基の長さがメチル基より長くなると, カリウムイオンに対する選択性は格段に改善され, $\log K_{\text{Ag,M}}^{\text{pot}}$ の値は PHO3 の場合 -3.35 であったものが PHEtO3 では -4.35, PHPrO3 では -4.30, PHBuO3 では -4.50 に改善され, また同じアルカリ金属であるナトリウムイオンに対する良好な選択性も保持されている. 一方, タリウム (I) 並びに銅 (II) イオンなどに

Table 2 Characteristics for a calibration plot of silver ion selective electrodes based on PHEtO3

Membrane solvent	Slope/ mV decade ⁻¹	Linear range (log a_{Ag^+})
DOS	77.2	-4.5 ~ -1.6
NPOE	50.6	-6.0 ~ -1.1
FNDPE	59.6	-5.0 ~ -1.1

Fig. 2 Effect of the membrane solvent on the silver ion selectivity of PHEtO3 based PVC membrane electrodes

対する銀イオン選択性については、PHEtO3、PHPrO3及びPHBuO3の順に $\log K_{Ag,Tl}^{pot}$ が -1.90, -1.60, -1.10 及び、 $\log K_{Ag,Cu}^{pot}$ が -3.60, -3.03, -1.95 と低下した。このことから、ブチル基以上の長鎖アルキル基の導入を断念した。

3.3 PHEtO3系の電極性能に及ぼす膜溶媒の影響

ニュートラルキャリアー型PVC膜電極の性能は、膜溶媒並びに添加塩の種類に影響されることがよく知られている。ここでは、PHO3に次いで銀イオン選択性に優れ、後述するように最も長寿命であったPHEtO3系の電極について、比誘電率(ϵ)の異なる膜溶媒FNDPE($\epsilon=50$)、DOS($\epsilon=4.8$)を用いた場合の電極の基本特性(銀イオンの検量線の直線応答範囲とその傾き)と銀イオン選択性を評価した。得られた結果を各々、Table 2とFig. 2に示す。

Table 2に示すように、検量線の傾きは、DOS > FNDPE > NPOE、また直線応答範囲については、NPOE > FNDPE > DOSであり、用いる膜溶媒の優劣は付けがたいが、NPOE($\epsilon=24$)の場合、検量線の傾きは50.6 mV decade⁻¹とネルンスト応答の傾きよりは劣るものの、 $1.0 \times 10^{-6} \sim 7.9 \times 10^{-2}$ Mと直線応答範囲も広く、高濃度

Fig. 3 Lifetime of PHO3, PHEtO3, PHPrO3 and PHBuO3 derivatives based PVC membrane electrodes

The values show the slopes of the calibration curves (unit: mV decade⁻¹).

領域での電位低下は観察されず、電位安定性にも優れていた。

一方、銀イオン選択性、 $\log K_{Ag,M}^{pot}$ については、Fig. 2に見られるように、膜溶媒の種類によって銀イオン選択性が大いに変わり、DOSの場合は、銅(II)イオンによる妨害が、またFNDPEの場合、タリウム(I)イオンによる妨害が大きくなる。このような膜溶媒の種類によるイオン選択性の変化については、ラリアート型クラウンエーテル²²⁾あるいはテトラエステル型カリックス[4]アレン²³⁾の場合についても認められ、PVC膜中でのニュートラルキャリアーのコンホメーション変化によるものと考えられる。なお、試みた膜溶媒ではNPOEが最も適しているが、最適な膜組成についてはさらなる検討が必要である。

3.3.1 ジオキシム型シッフ塩基をニュートラルキャリアーとする電極の寿命 ジオキシム型シッフ塩基を用いた電極の寿命を評価するために、NPOE-KTpClPB系の電極について、コンディショニング溶液に保存しながら、一定期間ごとに $\log K_{Ag,K}^{pot}$ を調べ、その値を経過日数に対してプロットした。その結果をFig. 3に示す。なお、各プロットの近傍の数値は、FIMでイオン選択性を評価した際の銀イオンの検量線に見る直線応答範囲の傾きを表す。Fig. 3に見られるように、約12時間のコンディショニング直後に求めた $\log K_{Ag,K}^{pot}$ はPHEtO3、PHPrO3、及びPHBuO3については各々、-4.35, -4.30, -4.50と、銀イオン選択性に優れるが、その後は、20日までの間、PHEtO3、PHPrO3、PHBuO3の順に銀イオン選択性の低下が若干見られる。しかし、20日以降の挙動についてはPHO3の場合と大きく異なり、60日以上にわたって $\log K_{Ag,K}^{pot}$ が各々、-2.95, -2.55, 及び-2.45とほぼ一定の値を示す。これらの事実から電極寿命には、当初予想され

Fig. 4 NMR spectra of PHEtO3 in d^6 -acetone-aqueous solution

(a): immediately after the adjustment; (b): after a day progress; (c): after 10 days progresses

たジオキシム型 Schiff 塩基の膜外への流出以外に, 加水分解による膜中でのニュートラルキャリア量の減少が考えられ, 図中に示した検量線の傾きの変化 (使用開始時には $50.6 \text{ mV decade}^{-1}$ であったものが, 10, 20 日後に 46.3, 36.8 と低下し, その後はほぼ一定となる) に現れると思われる。そこでジオキシム型 Schiff 塩基の加水分解の程度を検討するために, Schiff 塩基 4 mg, 水 1 mg, 重アセトン 1 ml で調製した試料についての ^1H NMR スペクトルの時間変化を調べた。その結果, 代表的なシグナル変化について, Fig. 4 に試料調製直後 (a), 1 日経過後 (b), 10 日経過後 (c) としてまとめて示す。(a) では 10.3 及び 3.3 ppm 付近に各々 $-\text{CH}_2=\text{N}-\text{OH}$ 及び $-\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ に基づくシグナルが観察されるが, 1 日経過後の (b) では 10.5 及び 3.4 ppm 付近に加水分解生成物の $-\text{CH}_2=\text{N}-\text{OH}$ 及び $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ に基づくと思われる新たなシグナルが各々現れた。その後, 時間の経過に伴って, イミド結合に隣接する $-\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ に基づくシグナルの強度が減少し, これに対応して $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ に基づくと思われるシグナルの強度の増加が認められる。ほかの誘導体についても, 同様のスペクトル変化が観察された。そこで, 液性を電極膜中での条件に近づけるために, Schiff 塩基 4 mg ($1 \times 10^{-5} \text{ mol}$), 水 0.4 mg ($2 \times 10^{-5} \text{ mol}$), 膜溶媒 4.0 mg 及び重アセトン 1 ml からなる試料について ^1H NMR スペクトルを測定し, 前述した $-\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ と $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ の積分値の比を用いて加水分解の割合を見積も

Fig. 5 Effect of membrane solvent on the hydrolysis ratio (hydrolyzate/Schiff base) of PHEtO3

った。その結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 から分かるように, 試料調製後から約 10 日間で急激に加水分解するが, 約 20 日経過した後, ほぼ平衡に達することが分かる。加水分解に及ぼす膜溶媒の影響は, ほぼ同じとみなされるが, NPOE を含む場合, 20 日以降の分解が緩やかであることもうかがえる。この結果は, 前述の Fig. 3 で示した PHEtO3 系の電極についての, 経過日数に対するイオン選択性の変化の状況とよく一致する。以上の結果から, 膜調整後 20 日前後までニュートラルキャリアの加水分解が徐々に進行するため, 膜中でのニュートラルキャリアの量が減少し, その結果, 銀イオンに対する応答性が低下するとともに, 妨害イオンに対する選択性が悪化するものと推定した²⁴⁾²⁵⁾。

4 総 括

本研究では銀イオン用ニュートラルキャリアーとして有望な PHO3 の電極寿命の向上を期待して, PHO3 のオキシムの側鎖であるメチル基をエチル基, n -プロピル基, n -ブチル基とした PHEtO3, PHPrO3 及び PHBuO3 を合成した。各誘導体のカリウムイオンに対する銀イオンの選択性は大きく改善されたが, タリウム (I) イオン, 銅 (II) イオンに対する選択性はエチル基, プロピル基, ブチル基の順に低下することが分かった。電極寿命については, 加水分解により若干の影響を受けるが, PHEtO3-NPOE-KTpClPB 系の電極の場合, 60 日以上 $\log K_{\text{Ag,K}}^{\text{Pot}} \approx -3$ を保ち, カリウムイオンに対して高い選択性を示した。同時に, 銀イオンの濃度範囲 $5.0 \times 10^{-7} \sim 7.9 \times 10^{-2} \text{ M}$ において直線応答した。

以上, PHEtO3 をイオン感応物質とする PVC 膜電極のイオン選択性, 95% 応答時間, 寿命等の基本特性は, 代表的な銀イオン用ニュートラルキャリアーであるチアクラ

ウンエーテル誘導体⁸⁾、及びカリックス[4]アレン誘導体¹²⁾のそれに匹敵するものであり、今後、電極膜作製条件の最適化を計るとともに応用面についても検討したい。

なお、本研究の一部は、日本学術振興会から交付された科学研究費補助金(基盤研究(C)(2), No.12650800)に基づいて行われた。

(2002年5月, 第63回分析化学討論会において一部発表)

文 献

- 1) 西野 敦, 富岡敏一, 富田勝己, 小林 晋: “抗菌剤の科学安全性と快適性を求めて”, p. 71 (1997), (工業調査会).
- 2) 大谷朝男: “多様化する無機系抗菌剤と高度利用技術” p. 6 (1997), (アイピーシー).
- 3) P. Bühlmann, E. Pretsch, E. Bakker: *Chem. Rev.*, **98**, 1593 (1998).
- 4) J. Casabo, L. Mestres, L. Escriche, F. Texidor, C. Pérez-Jiménez: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **991**, 1969.
- 5) P. L. H. M. Cobben, R. J. M. Egberink, J. B. Bomer, P. Bergveld, W. Verboom, D. N. Reinhoudt: *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10573 (1992).
- 6) J. Casabo, C. Pérez-Jiménez, L. Escriche, S. Alegret, E. Martinez-Fabregas, F. Teixidor: *Chem. Lett.*, **1990**, 1107.
- 7) F. Texidor, M. A. Flores, L. Escriche, C. Vinas, J. Casabo: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 963.
- 8) D. Siswanta, K. Nagatsuka, H. Yamada, K. Kumakura, H. Hisamoto, Y. Shichi, K. Toshima, K. Suzuki: *Anal. Chem.*, **68**, 4166 (1996).
- 9) M. Lerchi, F. Orsini, Z. Cimerman, E. Pretsch, D. A. Chowdhury, S. Kamata: *Anal. Chem.*, **68**, 3210 (1996).
- 10) H. Hisamoto, E. Nakagawa, K. Nagatsuka, Y. Abe, S. Sato, D. Siswanta, K. Suzuki: *Anal. Chem.*, **67**, 1315 (1995).
- 11) R. K. Mahajan, M. Kumar, V. Sharma, I. Kaur: *Analyst (Cambridge)*, **126**, 505 (2001).
- 12) T. Shinohara, H. Higuchi, Y. Senba, K. Ohto, K. Yoshizuka, K. Inoue: *Anal. Sci.*, **17**, 889 (2001).
- 13) R. R. Gagné, J. L. Allison, R. S. Gall, C. A. Koval: *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7170 (1977).
- 14) 植田正人, 森内(川上)隆代, 澁谷康彦: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **50**, 619 (2001).
- 15) H. Hartung, J. C. Munch, W. A. Deckert, F. Crossley: *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 3317 (1930).
- 16) H. Hartung, J. C. Munch: *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 2262 (1929).
- 17) H. Hartung, F. Crossley: *Org. Syntheses*, **2**, 363 (1943).
- 18) Y. Umezawa, K. Umezawa, H. Sato: *Pure. Appl. Chem.*, **67**, 507 (1995).
- 19) JIS K 0122, イオン電極測定方法通則 (1997).
- 20) JIS K 0557, 用水・排水の試験に用いる水 (1998).
- 21) E. Bakker, P. Bühlmann, E. Pretsch: *Chem. Rev.*, **97**, 3083 (1997).
- 22) K. Kimura, M. Yoshinaga, K. Funaki, Y. Shibutani, K. Yakabe, T. Shono, M. Kasai, H. Mizufune, M. Tanaka: *Anal. Sci.*, **12**, 67 (1996).
- 23) Y. Shibutani, H. Yoshinaga, K. Yakabe, T. Shono: *J. Incl. Phenom.*, **19**, 333 (1994).
- 24) P. Bühlmann, S. Yajima, K. Tohda, K. Umezawa, S. Nishizawa, Y. Umezawa: *Electroanalysis*, **7**, 811 (1995).
- 25) S. Yajima, K. Tohda, P. Bühlmann, Y. Umezawa: *Anal. Chem.*, **69**, 1919 (1997).

要 旨

N,N-ビス(2'-ヒドロキシイミノ-1'-フェニルプロピリデン)-1,3-プロパンジアミン (PHO3) を用いた電極は、既報のように、銀イオンセンサーとして優れた性能を発揮するが、その電極寿命は約 20 日間と短い。そこで、本研究では、PHO3 の優れた銀イオン選択性を維持しつつ、電極寿命を向上させる試みとして、PHO3 のメチル基をエチル基、*n*-プロピル基、あるいは *n*-ブチル基とした 3 種の誘導体を合成し、その各々について銀イオン選択性、寿命を比較検討した。その結果、これらシッフ塩基、*N,N*-ビス(2'-ヒドロキシイミノ-1'-フェニルプロピリデン)-1,3-プロパンジアミン (PHEtO₃) 及び *N,N*-ビス(2'-ヒドロキシイミノ-1'-フェニルペンチリデン)-1,3-プロパンジアミン (PHPrO₃) を用いた電極は、良好な結果を示した。すなわち銀イオン濃度が $5.0 \times 10^{-7} \sim 7.9 \times 10^{-2}$ M において傾き $45 \sim 51$ mV decade⁻¹ で直線的に電位応答し、カリウムイオンに対する銀イオンの選択係数の対数値 $-\log K_{Ag,K}^{pot}$ は、各々、4.35, 4.30 を示した。また、PHEtO₃ を用いて作製した *o*-ニトロフェニルオクタールエーテル (NPOE)-テトラキス(4-クロロフェニル)ホウ酸カリウム (KTpCIPB) 系の電極の場合、シッフ塩基の加水分解によって $-\log K_{Ag,K}^{pot}$ が 4.35 から 2.95 へと低下するものの、2 か月間以上にわたり使用可能であることが分かった。