ノ ー ト

核磁気緩和時間を用いる異なる溶媒で作製した イオン選択性電極膜の可塑化評価

関口ゆりあ¹, 桑岡 右京¹, 服部真太郎¹, 藤森 啓一¹, 浦濱 圭彬², 森内(川上)隆代^{*1}

1 緒 言

ポリ塩化ビニル (poly(vinyl chloride, PVC) 膜電極に代表される高分子液膜型イオン選択性電極 (ion-selective electrode, ISE) は, 簡便かつ迅速に目的イオン濃度を測定できるため, 医療・環境分野で広く汎用されている化学センサーである^{1)~5)}. 高分子液膜型 ISE のイオン感応物質として, 特定のイオンの電極膜への透過性を増加させる能力をもつ認識化合物=イオノフォアが使用されるが, 抗生物質を主とする天然イオノフォアに加え, 簡易な構造ながら天然イオノフォアを上回る機能を発揮する数多くの人工イオノフォアの開発が進んでいる. 高分子液膜型 ISE の性能は, このイオノフォアによって主に決まるが, イオノフォアは感応膜と呼ばれるセンシング膜中に約 1~7 wt% 程度しか含まれていない. 感応膜は, 高分子剤・可塑剤・イオノフォア・添加塩の 4 種の膜成分から構成され, ほとんどが高分子剤と可塑剤 (例えば 28 wt% と 69 wt%) から成る. したがって, イオノフォア以外の膜成分, つまり高分子剤・可塑剤・添加塩の性質によっても著しい性能改善が得られることは, 多数の研究によって報告されており, これら膜成分の化学的性質が識別能に与える影響については数々の論文で詳細に議論されている. しかし, 化学的性質と物理的性質の両方が電極性能に影響することは明らかであり, 電極膜の物性計測は電極性能の改善に大きく寄与すると期待される. これまで, 感応膜のインピーダンス・膜抵抗・誘電率・イオン伝導率・時電流測定・第二次高調波発生・フーリエ変換赤外分光全反射・原子間顕微鏡・走査電子顕微鏡・走査型電気化学顕微鏡・エックス線光電子分光測定などが報告されているが, 化学的性質と比較してこれら物理的性質についての調査は詳細に行われてはいない. また, 高分子液膜型 ISE の電極性能に大きく影響すると考えられる可塑化に関する物性評価法は, いまだ開発されていない. 高分子液膜型 ISE は, 血液などの生体試料中

のイオン濃度測定に使用されている生化学自動分析装置にも組み込まれており, さらなる性能改善は社会的ニーズでもある. なお, ここでの可塑化とは, 相溶性や柔剛性を含めた意味である.

プロトン (¹H) 核磁気緩和現象には縦緩和現象と横緩和現象があるが, 横緩和現象の自由誘導減衰 (free induction decay, FID) シグナルの数値解析から得られる横緩和時間 T_2 は, 分子運動性と相関があり, 分子運動性が低いと短く, 分子運動性が高いと長くなることが知られている. 高分子剤の高次構造評価においては特に着目されており, 例えば架橋構造が多いと横緩和時間 T_2 は短く, 架橋が少ないと長くなることが見いだされている^{6)~10)}. しかし, これまで様々な分野で ¹H 核磁気緩和現象を利用する試みが行われたにもかかわらず, 磁気共鳴画像 (magnetic resonance imaging, MRI) を例外として, あまり物性評価法として発展しなかった. ¹H 核磁気緩和現象は原子・分子レベルでの現象であるので, それらの ¹H 核磁気緩和シグナル (T_1 に対する回復曲線あるいは T_2 に対する減衰曲線) には本来分子構造, 結晶化度, 分子の絡み度合い等の情報が含まれている. しかし, 実際得られるシグナルは極めて単純で, これが発展しなかった要因のひとつと言える. しかしながら, 単一材料であっても複数の横緩和時間 T_2 成分を有していることが多く, 試料の不均一性などを分子レベルもしくは原子密度のオーダーで示唆できる点は大きな利点である.

著者らは, ¹H 核磁気緩和現象の横緩和時間 T_2 を PVC 電極膜の可塑化評価に用いることを着想し, 電極膜の新規物性評価法としての開発に取り組んできた. 具体的には, 固体試料や液体試料の ¹H 核磁気緩和現象を簡便に測定できるパルス核磁気共鳴 (nuclear magnetic resonance, NMR) を使用して横緩和現象を観測し, その FID シグナルを数値解析することにより PVC 電極膜の可塑化評価を行っている^{11)~13)}. 著者らは先に述べた欠点を克服するための数値処理手法として, 得られた FID シグナルの直接数値微分による緩和スペクトルを提案している. これは FID シグナルを対数時間で一次微分するというもので, 単純だった FID シグナルから微少な変化の検出が可能となる^{14)~17)}. 緩和

* E-mail: takayo.moriuchi@oit.ac.jp

¹ 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

² 兵庫県立大学大学院工学研究科機械系工学専攻: 671-2201 兵庫県姫路市書写 2167

スペクトルについては、異なる分野の国内外の数名の研究者が逆ラプラス変換を用いる数値処理手法で精力的に研究しておりこれが主流になりつつあるが、逆ラプラス変換を用いる手法ではメインピークの核磁気緩和挙動を単純表現するにとどまっている。一方、著者らが提案する手法は、FID シグナルでは視覚的には差が識別できない違いをも数値評価及び可視化できる。つまり、逆ラプラス変換法とは全く性質の異なる数値処理法であり、数値化・可視化できる情報量が多い点で有用性が高い。これまでに著者らは、異なる可塑剤から成る PVC 電極膜を Hahn Echo 法で横緩和時間 T_2 測定した結果、感応膜の個々の膜成分の T_2 値とその成分比から算出した膜全体の T_2 値が感応膜の柔軟性を数値化していること、そして、その柔軟性が電極性能に大きく影響することを見いだした¹¹⁾。また、可塑剤含量の異なる PVC 電極膜の Solid Echo 法並びに Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) 法の FID シグナルから可塑化度合いを緩和スペクトルとして視覚化することに成功し、可塑化が電極性能に大きく影響することを示した¹²⁾。最近では、用いる PVC の重合度の違いが低濃度領域の電位応答性に影響し、またそれが Hahn Echo 法の FID シグナルの減衰度合いと相関性があることも見いだした¹³⁾。さらに、下部臨界温度をもつポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)高分子剤が PVC 電極膜の中でもその物性を発揮して電極性能に作用することを、Hahn Echo 法の横緩和時間 T_2 の測定結果から初めて論証した¹⁸⁾。

以上のように、PVC 電極膜の可塑化の度合いは、用いた可塑剤の種類やその含有率、また、高分子剤の重合度や性質によっても変化した。本研究では、電極膜作製溶媒の種類による PVC 電極膜の可塑化変化の有無について、パルス NMR で測定した横緩和時間 T_2 で評価できるかを検証した。なお、本研究では、血中 Na^+ イオン濃度測定に使用されるビス(12-クラウン-4)化合物をイオノフォアとして含有する PVC 電極膜をモデル ISE 膜として用いた。そして、横緩和時間 T_2 測定時に用いるパルスシーケンス (Solid Echo 法・Hahn Echo 法・CPMG 法) の検討も行った。

2 実 験

2.1 試 薬

試薬はすべて、入手可能な最高グレードの市販品を用いた。高分子剤としての PVC は、和光純薬工業の重合度 1100 をテトラヒドロフラン/メタノールで精製して使用した。イオノフォア・可塑剤・添加塩には、同仁化学研究所のビス(12-クラウン-4) (bis[(12-crown-4)methyl]-20dodecyl-2-methylmalonate, bis(12-crown-4))、オルト-ニトロフェニルオクチルエーテル (2-nitrophenyl octyl ether, *o*-NPOE)、テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ホウ酸ナトリウム (tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate sodi-

um salt, NaTFPB) を用いた。

2.2 PVC 電極膜の作製

bis(12-crown-4) を含有する PVC 電極膜の膜組成は、PVC 28.1 wt%, *o*-NPOE 68.9 wt%, bis(12-crown-4) 2.5 wt%, NaTFPB 0.5 wt% であった。すべての膜成分 (282.17 mg) を 5 mL サンプル管に入れ、3 mL の膜作製溶媒を加えて完全に溶解した。1~3 日かけて膜作製溶媒を蒸散させ、1 枚の PVC 電極膜を得た。膜作製溶媒として使用したのは、テトラヒドロフラン (tetrahydrofuran, THF)、1,4-ジオキサン (dioxane)、アセトン (acetone)、メチルエチルケトン (methyl ethyl ketone, MEK)、クロロホルム (chloroform) である。作製した 5 種の PVC 電極膜の膜成分の組成 (質量) は同一とし、溶媒残存量も 3 ± 0.5 wt% に制御した。

2.3 パルス NMR による T_2 測定

パルス NMR は、日本分光製 JEOL JNM-MU-25 (25 MHz) を 25 °C で使用した。 ^1H 核磁気横緩和時間 T_2 の FID シグナルは、Hahn Echo 法・Solid Echo 法・CPMG 法のパルスシーケンスを利用して観測した。作製した PVC 電極膜は、外径 10 mm ϕ の NMR 試料管に入れた。測定の際、パルス照射が膜の中央に当たるように位置を調整した。PVC 粉末や可塑剤単体も測定した。

Hahn Echo 法の FID データに Weibull 関数をフィッティングさせる数値解析を行い、分子運動性の異なる成分の横緩和時間 T_2 とそれらの成分比 F を算出した。なお、今回得られた 2 種の横緩和時間 T_2 の値はいずれも長く、分子運動性の相対的に高い成分に相当するものであったので、横緩和時間を T_{2L} 、 T'_{2L} 、その成分比を F_L 、 F'_L と表示した。さらに、得られた T_2 とその成分比 F から、平均 T_2 値を計算した。すなわち、平均 T_2 値 = $T_{2L} \times F_L + T'_{2L} \times F'_L$ であり、これは PVC 電極膜全体の横緩和時間 T_2 を意味する¹³⁾。

緩和スペクトルは、Solid Echo 法や CPMG 法の FID スペクトルを対数時間で一次微分することにより作成した。緩和スペクトルの精度を上げるため、Solid Echo 法や CPMG 法は同条件下様々な時間範囲で測定してデータ数を増やした。測定したデータは、正規化後統合した^{14)~17)}。

2.4 電位差測定による ISE 評価

作製した PVC 電極膜の性能評価は、 1.0×10^{-1} mol L $^{-1}$ 酢酸リチウム (CH_3COOLi) 水溶液を内部溶液とする銀-塩化銀ダブルジャンクション電極 (東亜 DKK 製 MR-501DS) を比較電極とし、内部に銀-塩化銀電極をもつ液膜実験キット (東亜 DKK 製 7904L) を指示電極として用いた ISE を構築して行った。指示電極のイオン感応膜は、PVC 電極膜を直径約 6 mm ϕ の円形にくり抜いてブランクチップ先端に貼り付け、一昼夜自然乾燥して得た。貼り付けたイオ

ン感応膜は, $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 塩化ナトリウム (NaCl) 水溶液に全体を一晩浸してコンディショニングした. そして, ブランクチップ内に $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ NaCl 水溶液の内部溶液を満たして液膜実験キットに取り付け, 30 分以上水洗いしたのち, 各種陽イオン溶液に対する応答電位を pH/mV メーター (TOKO 製 TP-1000SP) で測定した. 構築した電池の構成は, $\text{Ag-AgCl} \mid 3.3 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl} \parallel 0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOLi} \mid \text{sample solution} \parallel \text{membrane} \parallel 0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl} \mid \text{AgCl-Ag}$ であった. 測定中は, 測定溶液を恒温槽で 25°C 一定に保った. 陽イオンの測定溶液は, それらの塩化物で調整した. 活量係数は, Davis の式に従って計算した¹⁹⁾. ナトリウム (Na^+) イオンに対する各種イオンの選択係数は, 典型的な改良版国際純正・応用化学連合 (international union of pure and applied chemistry, IUPAC) 手順による混合溶液法 (fixed interference method, FIM 法) で決定した²⁾⁴⁾²⁰⁾.

3 結果と考察

3.1 Hahn Echo 法による ^1H 核磁気横緩和時間 T_2 測定

PVC 電極膜の分子運動性は可塑性度合いに直に影響を受け, その ^1H 核磁気横緩和時間 T_2 の値も著しく変わる. つまり, PVC 電極膜の可塑性が電極膜作製過程で用いた溶

媒によって変化するのかどうかを定量的に評価するためには, ^1H 核磁気横緩和時間 T_2 値を比較すればよい. そこで, 本研究では, 同じ膜組成の PVC 電極膜を 5 種類の異なる溶媒を使って準備した. なお, 可塑性への影響を考慮し, 各 PVC 膜中の溶媒残量は $2.6 \sim 3.4 \text{ wt}\%$ とした.

まず, 作製した 5 種の PVC 電極膜の写真を, Fig. 1 に示した. 同じ膜組成にもかかわらず, 各々の PVC 電極膜は目で明らかに異なっていた.

PVC 電極膜は柔らかい固体であるので, 一般的に考えると ^1H 核磁気横緩和時間 T_2 値取得のための最も適したパルスシーケンスは Hahn Echo 法である. そこで, まず Hahn Echo 法をパルスシーケンスとして FID データを測定した. そして, 得られた Fig. 2 の FID データからそれら 5 種の PVC 電極膜の ^1H 核磁気横緩和時間 T_2 を算出し, Table 1 に示した. いずれの PVC 電極膜も, 比較的分子運動性の高い横緩和時間 T_{2L} を 2 種ずつ有しており, さらに, より分子運動性が高いほう (T'_{2L}) が $68.4 \sim 80.5\%$ を占める主となる成分であった. 分子運動性の高い成分は, 柔らかい成分とも言える. よって, 測定した PVC 電極膜は大別すると硬さの異なる 2 種の柔らかい成分から構成されてお

Fig. 1 Digital images of the potentiometric PVC membranes

All of the prepared potentiometric PVC membranes were composed of PVC as a polymer, *o*-NPOE as a membrane plasticizer, bis(12-crown-4) as an ionophore, and NaTFPB as an anion excluder. The components of a potentiometric PVC membrane were dissolved in *ca.* 3 mL organic solvent.

Fig. 2 FID signals with the Hahn-Echo pulse sequence of the potentiometric PVC membranes

Table 1 Results of proton transverse relaxation time T_2 measured by pulsed NMR

utilized solvent	residual solvent (wt%)	FID analyses				average T_2 (ms)
		T_{2L} (ms)	F_L (%)	T'_{2L} (ms)	F'_L (%)	
THF	3.08	1.41	22.8	17.02	77.2	13.46
dioxane	3.37	2.05	31.2	15.26	68.8	11.14
acetone	2.56	1.71	31.6	16.15	68.4	11.59
MEK	3.30	0.67	23.9	14.63	77.2	11.45
chloroform	2.82	1.23	19.5	13.53	80.5	11.13

FID analyses were estimated from FID signals obtained by the Hahn-Echo pulse sequence.

Fig. 3 Normalized derivative spectra of PVC, NPOE and their mixtures with the Solid-Echo and CPMG pulse sequences

り、より柔らかい成分が主であると理解できる。次に、2種の T_2 値とそれらの成分比 F から横緩和時間 T_2 の平均値を計算した。すなわち、 T_2 値と F の総和 $\Sigma(T_2 \times F)$ を平均 T_2 値として Table 1 に示した。この平均 T_2 値は、PVC 電極膜全体の横緩和時間 T_2 を意味する。Table 1 の平均 T_2 値を比較すると、 $\text{THF} > \text{acetone} > \text{MEK} > \text{dioxane} > \text{chloroform}$ の順になっており、この順に PVC 電極膜全体の可塑化度合いが高いことが示唆された。ここで、今回測定した PVC 電極膜の膜組成はいずれも同じであるので、平均 T_2 値の違いは電極膜作製過程で用いた溶媒によって導かれた可塑化度合いの差となる。よって、膜作製溶媒によって可塑化度合いが異なり、 $\text{THF} > \text{acetone} > \text{MEK} > \text{dioxane} > \text{chloroform}$ の順に可塑化が大きいことが分かった。しかし、その可塑化度合いの差異は小さく、以前の研究で見られた可塑剤の種類¹¹⁾や含量の違い¹²⁾ほど大きくなかった。

ここで、高分子剤との相溶性を考える指標として溶解度パラメータ (Solubility Parameter: SP 値) が提唱されており、PVC の SP 値は 9.6、そして本研究で用いた溶媒の SP 値は THF 9.2, dioxane 9.8, acetone 10.0, MEK 9.3, chloroform 9.4 である²¹⁾。一般的に SP 値は高分子剤と可塑剤の相溶性を考える際に用いられるが、溶媒に適用すると、値の近い dioxane が最も PVC に適した溶媒となる。しかし、平均 T_2 値の結果とは一致しなかった。これは、PVC は容易に溶解できない高密度の結晶領域を部分的にもっていて、可塑剤で結晶性が著しく低下したとは言え、THF が特に PVC の結晶領域の溶解に有効だったからだろう²¹⁾。

3.2 Solid Echo 法及び CPMG 法による ^1H 核磁気横緩和時間 T_2 測定

膜作製溶媒による可塑化度合いの違いを詳細に視覚化するため、次に、Solid Echo 法及び CPMG 法をパルスシーケンスとして FID シグナルを測定した。PVC 電極膜全体の

Fig. 4 Normalized derivative spectra of the five potentiometric polymeric membranes

分子運動性を数値評価するには Hahn Echo 法は最適であるが、測定時間が Solid Echo 法及び CPMG 法と比べて非常に長くデータポイント数も少ないため、分子運動性の違いを詳細に観察するには向いていない。本研究では、分子運動性の低い成分領域観察のために Solid Echo 法、そして、分子運動性の高い成分領域観察のために CPMG 法を使用した。そして測定した FID シグナルを対数時間で一次微分することで、緩和スペクトル $S(t)$ を得た。よって、緩和スペクトルの $1.5 \sim 100 \mu\text{s}$ の領域は Solid Echo 法、そして、 $100 \sim 2,000,000 \mu\text{s}$ の領域は CPMG 法の FID データから算出した。

まず初めに、PVC が可塑剤と混合するとどのように緩和スペクトルが変化するかを確かめた。すなわち、溶媒を使用しない条件下で PVC 粉末と *o*-NPOE を 2:1, 1:1, 1:2 の重量混合比で混ぜ、 ^1H 核磁気横緩和時間 T_2 を測定した (Fig. 3)。その結果、可塑剤の混合比が増えるに従って、短い時間領域にあった PVC 本来のピークは著しく減少し、長い時間領域にあった *o*-NPOE 本来のピークは短い時間領域側にシフトすることが分かった。これは、PVC の微結晶部や高分子鎖に *o*-NPOE が入り込んだり高分子鎖の絡みを解いたりすることで PVC は可塑化されて著しく分子運動性が高くなり、逆に *o*-NPOE は PVC の高分子鎖に捕捉されて分子運動性が低くなったためと考えられる。さらに、可塑剤含量の増加に伴って可塑化が進むと同時に系全体がより均一になっていることも分かった。

次に、膜作製溶媒の異なる 5 種類の PVC 電極膜の緩和スペクトルを Fig. 4 に示した。いずれの PVC 電極膜も、Fig. 3 同様、PVC 本来のピークは著しく減少し、 $100 \sim 200,000 \mu\text{s}$ の時間領域に大きな幅広いピークを認めた。そのなかでも、MEK は短い時間領域側に、一方、acetone は長い時間領域側に幅広くピークが寄っていた。また、それらのピークの約 $10,000 \mu\text{s}$ 付近にある底値の緩和時間を比較すると、 $\text{chloroform} < \text{MEK} < \text{THF} < \text{dioxane} < \text{acetone}$ の順に長

Fig. 5 EMF responses of Na^+ -ISEs of the five potentiometric polymeric membranes based on bis(12-crown-4)

くなっていた。これらの結果は、先の Hahn Echo 法で得られた平均 T_2 値からの可塑性の順番とは違っている。これは、Hahn Echo 法が PVC 電極膜全体を観察しているのに対して、比較した CPMG 法は分子運動性の高い成分を観測している結果と言える。すなわち、 $100 \sim 200,000 \mu\text{s}$ の時間領域の幅広いピークは、膜中の可塑剤を主とする分子運動性の高い成分の差異を観測できたことになる。以上のように、Solid Echo 法と CPMG 法を使用した測定では、異なる膜作製溶媒で作製した PVC 電極膜内の可塑性の差異を視覚化することができた。

ここで、ビス(12-クラウン-4)誘導体をイオノフォアとして含有する Na^+ イオン-ISE 研究において、ビス(12-クラウン-4)誘導体のマロン酸部位に導入された置換基は 12-クラウン-4 の対面性から識別能に影響するだけでなく²²⁾²³⁾、相溶性の面からも電極性能に影響することが報告されている²⁴⁾。この事実を踏まえると、ビス(12-クラウン-4)をイオノフォアとする Na^+ イオン-ISE において相溶性がよい PVC 電極膜は、よい電極性能が期待される。Table 1 と Fig. 4 の結果から、THF は均一で可塑性がよい。よって、THF が膜作製溶媒として適していることが示唆された。

3.3 PVC 電極膜の作製

同一膜組成の PVC 電極膜の電極性能が膜作製溶媒によってどの程度変化するかを調べるため、実際に ISE を構築して電位差測定法で評価した。Dioxane は揮発が悪く、chloroform は揮発が極めて早い。そのため、これらの膜作製溶媒を用いた PVC 電極膜のブランクチップへの貼付けがうまく行かず、ISE のイオン感応膜は得られなかった。

Fig. 6 Selectivity coefficients of Na^+ -ISEs of the five potentiometric polymeric membranes based on bis(12-crown-4) by the fixed interference method (FIM)

よって、dioxane と chloroform を除いた 3 種の膜作製溶媒を用いた ISE を構築し、それらの電位応答性やイオン選択性能を調べた。

まず、 Na^+ イオンに対する電位応答を調べた。ISE を用いる定量において、Nernstian 応答を基準に活量（濃度）計算をするため、ISE が Nernstian 応答を示すかどうかは重要である。Fig. 5 に示すように、いずれの電極も $10^{-3.53} \sim 10^{-1.10}$ の活量範囲では極めて良好な Nernstian 応答 (59.16 mV/decade) を見せ、膜作製溶媒の違いは見られなかった。また、 $10^{-6.30} \sim 10^{-5.52}$ の活量範囲では、いずれの電極も約 15 mV/decade の電位応答しか示さなかった。一方、 $10^{-3.53} \sim 10^{-5.52}$ の活量範囲では、膜作製溶媒の違いがはっきりと現れた。すなわち、THF と MEK を膜作製溶媒に用いた ISE は $10^{-4.53}$ までの活量範囲で Nernstian 応答が見られたが、acetone を膜作製溶媒に用いた ISE は電位応答が鈍かった。

次に、他のイオン共存下での Na^+ イオンに対する識別能を調べた。特に、血液サンプルではカリウム (K^+) イオンに対する Na^+ イオン識別能が問題となる。Fig. 6 には、混合溶液法 (FIM 法) で算出した Na^+ イオンに対する各種イオンの選択係数を示す。ここでも、acetone を膜作製溶媒に用いた ISE は著しく悪いイオン選択性を示した。また、電位応答性には違いは見られなかったが、Fig. 6 には THF と MEK の違いがはっきりと示された。すなわち、THF を膜作製溶媒に用いた ISE は、MEK を膜作製溶媒に用いた ISE よりも 2.0 倍高い K^+ イオンに対する Na^+ イオン識別能を示した。

4 結 言

本研究では、血中 Na^+ イオン濃度測定に使用されるビス

(12-クラウン-4)化合物をイオノフォアとして含有するPVC電極膜をモデルイオン選択性電極(ISE)膜として、電極膜作製溶媒の種類による同一膜成分のPVC電極膜の物性変化の有無を ^1H 核磁気緩和時間 T_2 で評価できるかを検証するため、3つのパルスシーケンス(Solid Echo法・Hahn Echo法・CPMG法)を駆使してパルスNMR測定を行った。また、これらのPVC電極膜の電極性能が同一膜組成ながら膜作製溶媒によってどの程度変化するかを調べるため、実際に電位差測定法で評価した。

パルスシーケンスとしてHahn Echo法を用いた横緩和時間 T_2 測定から、それぞれのPVC電極膜全体の横緩和時間 T_2 (平均 T_2 値)が算出できた。今回の実験ではPVC電極膜の膜成分が同一であることより、それらの差異は電極膜作製過程で用いた溶媒によって導かれた可塑化度合いの違いであった。THFを膜作製溶媒に用いた電極膜の数値が一番大きかったことより、THFが最も可塑化度合いが高いことが分かった。

Solid Echo法とCPMG法のパルスシーケンスを用いた横緩和時間 T_2 測定から緩和スペクトルを作製し、膜作製溶媒の違うPVC電極膜内の可塑化状態の差異をより詳細に視覚化することができた。そして、THF、MEK、acetoneは異なる可塑化分布をしていることが示され、MEKは分子運動性の低い成分含量が多く、acetoneは分子運動性の高い成分含量が多く、THFが最も均一であった。

THF、MEK、acetoneを膜作製溶媒に用いて作製したISEの電極性能を実際に比較すると、acetoneは電位応答性に劣り、またTHFと同等の良好な電位応答性を見せたMEKのイオン選択性はTHFより劣っていた。よって、電位応答性及びイオン選択性ともに、THFが最も優れていることが示された。

以上より、血中 Na^+ イオン濃度測定に使用されるビス(12-クラウン-4)化合物をイオノフォアとして含有する同一膜成分のPVC電極膜では、Hahn Echo法のパルスシーケンスを用いて測定した膜全体の横緩和時間 T_2 が大きくSolid Echo法とCPMG法のパルスシーケンスを用いた横緩和時間 T_2 測定結果で示される可塑化状態が均一である電極膜ほど、電位応答性・イオン選択性に優れることが示唆された。イオノフォアなど膜成分が異なる場合にも、横緩和時間 T_2 測定結果と電位差測定結果に同様の傾向が見られるかどうかは、今後の検討が必要である。

謝 辞

本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金令和2年度「基盤研究(C)」(プロトン核磁気緩和時間測定を用いる可塑剤の新規動的・物性評価法の開発課題番号19K05533)の支援によりなされたことを付記し、ここに謝意を表します。

文 献

- 1) Y. Umezawa: "CRC Handbook of Ion-Selective Electrodes: Selectivity Coefficients", Edited by B. Raton, A. Arbor, (1990), (CRC Press, Boston).
- 2) E. Bakker, P. Bühlmann, E. Pretsch: *Chem. Rev.*, **97**, 3083 (1997).
- 3) Y. Umezawa, P. Bühlmann, K. Umezawa, K. Tohda, S. Amemiya: *Pure Appl. Chem.*, **72**, 1851 (2000).
- 4) E. Bakker, M. T. Diaz: *Anal. Chem.*, **74**, 2781 (2002).
- 5) E. Bakker, E. Pretsch: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 5660 (2007).
- 6) R. Folland, J. H. Steven, A. Charlesby: *J. Poly. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16**, 1041 (1978).
- 7) R. Folland, A. Charlesby: *Polymer*, **20**, 211 (1979).
- 8) R. Folland, A. Charlesby: *Polymer*, **20**, 207 (1979).
- 9) G. C. Munie, J. Jonas, T. J. Rowland: *J. Poly. Sci., Polym. Chem. . Ed.*, **18**, 1061 (1980).
- 10) H. Kimoto, A. Fukuda, A. Asano, T. Kurotsu: *Anal. Sci.*, **21**, 315 (2005).
- 11) T. Moriuchi-Kawakami, M. Kizuki, H. Takeuchi, Y. Shibutani: *Analyst*, **136**, 897 (2011).
- 12) T. Moriuchi-Kawakami, Y. Kanaya, Y. Urahama: *Talanta*, **127**, 146 (2014).
- 13) T. Moriuchi-Kawakami, Yuria, Sekiguchi, S. Hattori, T. Otsuki, K. Fujimori, T. Moriuchi, Y. Urahama: *Analyst*, **145**, 3832 (2020).
- 14) 浦濱圭彬: 日本接着学会誌 (*J. Adhes. Soc. Jp.*), **46**, 53 (2010).
- 15) 浦濱圭彬, 岸 肇, 西村元宏: 日本接着学会誌 (*J. Adhes. Soc. Jp.*), **46**, 332 (2010).
- 16) 浦濱圭彬, 佐々木眞利子, 加藤陽介, 伊東慶子, 中村吉伸, 岸 肇: 日本接着学会誌 (*J. Adhes. Soc. Jp.*), **47**, 46 (2011).
- 17) 浦濱圭彬, 濱田佑基, 岸 肇, 伊東慶子, 中村吉伸: 日本接着学会誌 (*J. Adhes. Soc. Jp.*), **47**, 98 (2011).
- 18) T. Moriuchi-Kawakami, H. kurikawa, H. Matsumoto, Y. Shibutani: *Analyst*, **136**, 4141 (2011).
- 19) C. W. Davies: *J. Chem. Soc.*, 2093 (1938).
- 20) E. Bakker, E. Pretsch, P. Bühlmann: *Anal. Chem.*, **72**, 1127 (2000).
- 21) 黄慶雲: "接着の化学と実際", 第4版, 高分子化学会刊行会, p. 26-27 (1962), (丸善).
- 22) M. Tanaka, H. Mizufune, T. Shono: *Chem. Lett.*, **19**, 1419 (1990).
- 23) T. Moriuchi-Kawakami, R. Aoki, K. Morita, H. Tsujioka, K. Fujimori, Y. Shibutani, T. Shono: *Anal. Chim. Acta.*, **480**, 291 (2003).
- 24) T. Shono, M. Okahara, I. Ikdeda, K. Kimura, H. Tamura: *J. Electroanal. Chem.*, **132**, 99 (1982).

Evaluation for Plasticization of Ion-selective Electrode Membranes Prepared from Different Solvents Using Proton Spin Relaxation Time

Yuria SEKIGUCHI¹, Ukyo KUWAOKA¹, Shintaro HATTORI¹, Keiichi FUJIMORI¹,
Yoshiaki URAHAMA² and Takayo MORIUCHI-KAWAKAMI^{*1}

^{*} E-mail : takayo.moriuchi@oit.ac.jp

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

² Graduate School of Engineering, University of Hyogo, 2167, Shosha, Himeji-shi, Hyogo 671-2201

(Received October 23, 2020; Accepted November 18, 2020)

The proton spin-spin relaxation times (T_2) of ion-selective electrode membranes prepared from different solvents were investigated. The potentiometric polymeric membranes based on bis(12-crown-4) as an ionophore for the Na^+ ion-selective electrodes were chosen as model ISE membranes. The solvents applied to the preparation of the potentiometric polymeric membranes were tetrahydrofuran (THF), 1,4-dioxane, acetone, methylethylketone (MEK) and chloroform. T_2 measurements were performed using the Hahn-Echo, Solid-Echo and Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) pulse sequences. Analyses of the T_2 measurements by Hahn-Echo pulse sequences could provide the average T_2 values of the whole potentiometric polymeric membranes. The average T_2 values will indicate the degree of plasticization for the whole membranes. Moreover, the normalized derivative spectra by T_2 measurements of the Solid-Echo and CPMG pulse sequences could visualize the degree of plasticization for such potentiometric polymeric membranes. On the other hand, differences in the solvents were found to affect the electromotive force (EMF) response in the low-concentration region of the Na^+ ions and selectivity coefficients for the ISE membranes. These results reveal a relationship of the acquired T_2 measurement data with the EMF response and the ion-selectivity for a series of the Na^+ -ISEs based on bis(12-crown-4). The most plasticized ISE membrane by THF exhibited the best EMF response and ion-selectivity.

Keywords: pulsed NMR; proton spin-spin relaxation times; ion-selective electrode; plasticization.