

マイクロ流路ペーパー分析デバイスにおけるイオン選択性電極による電位差検出法

芝浦工業大学工学部応用化学科 内谷徳宏, 正留 隆

ペーパーは低コストで柔軟な電子デバイスの基板として、使い捨てセンサあるいはマイクロ流路ペーパー分析デバイス (Microfluidic paper-based analytical devices, μ PADs) において主に用いられている。 μ PADs の作製法については既に解説がある。^{1,2)} ここでは、 μ PADs におけるイオン選択性電極 (ISE) による電位差検出法^{3,7)}について述べる。

Whitesides ら³⁾は、電解質を定量するための ISE 検出 μ PADs を作製した。図 1 にペーパーに基づくイオン検出デバイスを示す。ペーパーデバイス、プリントされたワックスバリアーで定義されたペーパー参照電極、ペーパー ISE 及び 3 つのゾーン (サンプル、セントラルコンタクト、レフェレンス) からなっている。サンプルゾーンとレフェレンスゾーンが明確に定義されており、10 μ L 以下の少量のサンプル体積でイオンの定量が可能である。さらに、指示電極と参照電極がワックスインプリントペーパー基板上に紙型プリント Ag/AgCl インクを置くことにより非常に低コストで作られた。図 1(a) に Cl⁻ 検出デバイスを示す。二つの Ag/AgCl 電極がサンプルゾーンとレフェレンスゾーンにプリントされている。サンプル溶液とレフェレンス溶液が各々のゾーンに加えられると、2 つのゾーンはコンタクトゾーンに拡散し、電気的にゾーンが繋がりを、塩橋として作用する。Cl⁻ イオンの検出の場合には ISE 感応膜は必要でない。指示電極の電位が Cl⁻ イオン濃度の対数に比例して応答するので、二つの Ag/AgCl 電極の間の電位差から Cl⁻ イオン濃度が求められる。 10^{-3} から 1 M の濃度範囲の Cl⁻ イオンに対して、ネルンスト的応答が観察されている。陽イオンに対する ISE 検出 μ PADs システムを図 1(b) に示す。一般的な ISE に用いられているイオノフォアと陰イオン排除剤を含む可塑性ポリ塩化ビニル (PVC) 膜が ISE 感応膜として用いられている。図 1(a) の Cl⁻ イオン検出 μ PADs と異なり、Ag/AgCl 指示電極が別のペーパーに印刷されており、これがサンプルゾーンの上の ISE 感応膜に対して物理的に押し付けられている。この配置は一般的な ISE の内部参照電極と内部溶液の配置と類似している。このデバイスは、K⁺ イオンに対して、 10^{-4} ~ 10^{-1} M、Na⁺ イオンに対して、 10^{-3} ~ 1 M、Ca²⁺ イオンに対して 10^{-4} ~ 10^{-1} M の濃度範囲でそれぞれ直線的電位応答を示した。

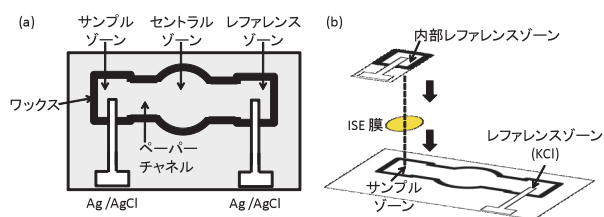


図 1 ペーパーに基づくイオン検出デバイス³⁾
(a) Cl⁻ センシングデバイス, (b) 陽イオンセンシングデバイス

Bobacka ら⁴⁾はろ紙を用いるペーパーマイクロ流路サンプリング (paper-based microfluidic sampling) を電位差検出に用いている。図 2 にペーパーマイクロ流路サンプリングを用いる K⁺ イオン電位差測定システムを示す。ISE はいわゆる coated-wire 型電極である。K⁺-ISE は、イオンから電子のトランスジューサーとしてのポリ (3,4-エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT) と、感応膜としてイオノフォアとしてのバリノマイシンを含む可塑性 PVC 膜からなっている。参照電極は、テトラブチルアンモニウム-テトラブチルホウ酸塩を含む可塑性 PVC 膜と PEDOT からなっている。ろ紙の下部は試料溶液に浸されている。試料溶液は毛管力によって、ろ紙の細孔を通して電極接触部分に上部方向に移送され、電極間の電位差が測定される。電位応答はろ紙の形状及び細孔サイズに依存し、B タイプの形のろ紙の場合には、ろ紙の細孔が T1 (ポアサイズ 12-25 μ m)、T2 (ポアサイズ 4-12 μ m)、T3 (ポアサイズ 2 μ m) の場合には、それぞれ K⁺ イオンに対して 53.6, 56.7, 59.4 mV/decade のネルンスト的応答を示した。K⁺-ISE のスロープ感度と電位ドリフトに及ぼす測定時間の影響も検討した。上記 3 種の全てのろ紙に対して、300-900 秒後のスロープ感度はネルンスト的応答を示したが、細孔サイズが小さくなるにつれてスロープ感度は増加した。これは、ろ紙が電極/試料溶液界面でのイオン平衡と電位形成に影響を与えることを示している。測定時間が長くなるにつれて電位ドリフトは小さくなり、600-900 秒後の電位ドリフトは 0.01 mV/s 以下であった。C 及び D タイプのろ紙の形状の K⁺-ISE の K⁺ イオンに対する検出限界濃度は約 10^{-30} M と、通常のバッチ法に比べて 3 桁高かった。 μ PADs における ISE を用いる電位差測定法のさらなる発展が期待される。

文献 1) 大平慎一, J. FIA, 2013, **30**, 128. 2) 金田 隆, ぶんせき, 2015, 499. 3) G. M. Whitesides *et al.*, Anal. Chem., 2014, **86**, 9548. 4) J. Bobacka *et al.*, Analyst, 2014, **139**, 2133. 5) J. Bobacka *et al.*, Sensors and Actuators B, Chem., 2015, **207**, 933. 6) J. Bobacka *et al.*, Sensors and Actuators B, Chem., 2016, **224**, 325. 7) R. E. Gyurcsanyi *et al.*, Electroanalysis, 2012, **24**, 146.

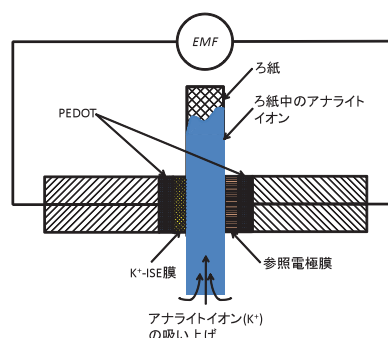


図 2 ペーパーマイクロ流路サンプリングによる電位差測定システム⁴⁾