

イオン選択ナノピペットの開発

¹工学院大教養, ²工学院大応化
○高見知秀¹, 西山北斗², 渡辺 悠²

Development of ion-selective nanopipette

○Tomohide Takami¹, Hokuto Nishiyama², Haruka Watanabe²
¹ *Division of Liberal Arts, Kogakuin University, Japan*
² *Department of Applied Chemistry, Kogakuin University, Japan*

【Abstract】 We have been developing ion-selective nanopipette probes that can detect various kinds of ions in liquid, such as sodium, potassium, and cesium ions, selectively. The ion-selective nanopipette probes will be able to observe distributions of ion concentrations for selected ions with three dimensional mapping, which can provide different information of the ion distributions with the other methods such as ion probe method using fluorescent microscope.

【序】 水溶液中の特定の金属イオンを迅速かつ安価に検出、測定する手法として、イオン選択電極(ion-selective electrode, ISE)が挙げられる。特に、中性イオノフォアを用いたカチオン ISE は数多く報告されてきた。また、アニオンセンサについては、生体内イオンの検出や環境分析の面から、迅速かつ簡便に目的にイオンを検出できるものが望まれている。最近では新規ニュートラルキャリアや金属錯体をイオノフォアとするセンサが数多く報告されつつある。[1]

我々は、先端径 100 nm のガラス製ナノピペット内に ISE を作製する研究を行ってきた。[2] そこで本研究では、様々なカチオンをターゲットとしたナノピペットの ISE を作製して、その性能を検証した。特に本発表では、セシウムイオンをターゲットとしたナノピペット ISE を作製したので報告する。

【実験方法】 まず ISE の選択性を検証するために、図 1 に示した既存の方法で ISE を作製した。ポリ塩化ビニル・可塑剤(NPOE)・イオンリガンド・アニオンリペル用添加剤をそれぞれ 32,62,5,1 mg とって混合し、これを 1 mL の THF で溶解してイオン選択膜用の溶液を調製した。この溶液を”Solution A”とする (図 1)。この溶液をガラスシャーレに入れて 1 昼夜自然乾燥させて溶媒を蒸発させて、イオノフォアを有する PVC 膜を形成した。外径 7 mm、肉厚 0.8 mm のガラス管を 7 cm の長さに切断し、作製した PVC 膜をエポキシ系接着剤で接着した。その膜の上に 0.01 M 電解液[MCl aq (M は選択するターゲットの元素)]を充填し、その電解液中に、直径 0.20 mm の銀線(ニラコ社、純度 99.99%)に参照電極用銀塩化銀インク(BAS 社)を塗布した銀塩化銀電極を挿入して、ガラス管電極を作製した。

次に図 2 にガラス製ナノピペット内に ISE を作製する方法を示す。ナノピペットはナリシゲ製ガラス管 GD-1 から Sutter 社のプラー(P-1000)で作製した。まず、マイクロシリンジを用いてナノピペットの先端に純水を充填し、少量のシクロヘキサンを充填した後、前述の溶液 A を充填し、1 昼夜自然乾燥させ、純水の上にイオノフォアを有する PVC の膜を形成した。その膜の上に電解液として 0.01 M 電解液を充填し、その電解液中に、直径 0.20 mm の銀線(ニラコ社、純度 99.99%)に参照電極用銀塩化銀イン

ク(BAS 社)を塗布した銀塩化銀電極を挿入して、ガラス管電極を作製した。本研究では、作製の手順中でシクロヘキサンを用いることで、Solution A の溶媒である THF と水が混ざるのを防止する手法を開発した。なお、このシクロヘキサンは自然乾燥の際に THF と共に蒸散する。

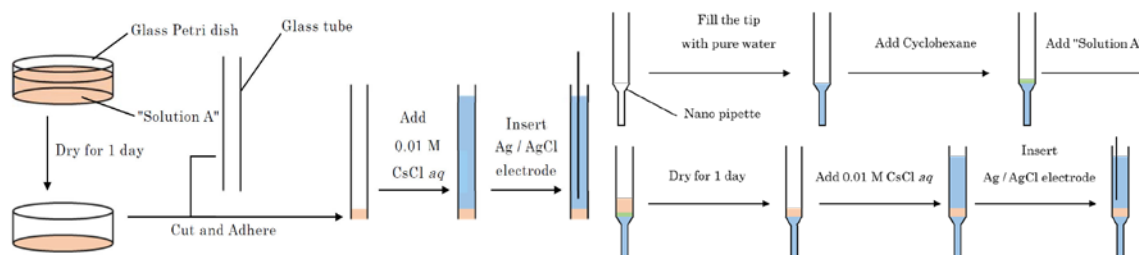


Fig. 1. Procedure of fabricating conventional ISE. **Fig. 2.** Procedure of fabricating ISE in nanopipette.

本研究では、NaCl, KCl, CsCl についてそれぞれ、 $10^{-5} \sim 10^{-1}$ mol/L の水溶液を作製して検出された応答電位 E [V]を計測し、各イオノフォア (Na: bis(12-crown-4), K: bis(benzo-15-crown-5), Cs: 1,3-alternate thiocalix[4]biscrown-6,6)を用いたときの単独溶液法によって比較評価した。同じ濃度 C_M [M]の M,N イオン溶液に対する応答電位をそれぞれ E_M, E_N [V]とすると、イオン M, N の選択係数は

$$\log K_{M,N}^{Pot} = \frac{(E_N - E_M)Z_M F}{2.303RT} - \frac{Z_M - Z_N}{Z_N} \log C_M$$

となる。ここで、 Z_M および Z_N はそれぞれイオン M および N の価数を表す。[3]

今回使用した試料溶液の中で、電極に反応しうるイオンは全て陽イオンであるため、上式で求めた選択係数の値が負であれば選択性があるということになる。

【結果・考察】表 1 に、上記の式を用いて求めた選択係数の値を各濃度について示す。

Table 1. Selectivity coefficient for conventional ISE (left) and nanopipette ISE (right).

C [M]	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}		10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
$\log K_{Cs,K}^{Pot}$	-5.82	-6.66	-13.5	-21.3	-25.9		-0.921	-0.807	-2.122	-1.270	-0.867
$\log K_{Cs,Na}^{Pot}$	-5.16	-7.48	-15.3	-25.0	-30.3		-0.277	-0.108	-0.872	-0.741	-0.687

この表に示された値から、今回イオン選択膜に使用したセシウムイオノフォアは、計測した濃度範囲ではイオン選択性があるということがわかる。したがって、今回作製したイオン選択性ナノピペットはセシウムイオンの選択性を発現していることが確認された。しかし、この表の右に示されたナノピペット ISE の選択係数の値は、左に示した汎用の ISE での値と比較して、必ずしも満足できる結果とはならなかった。ナノピペット内に作製した PVC 膜を光学顕微鏡で観察したところ、一部ナノピペット内壁から剥離して明らかなリークを形成する例が多数見られた。Solution A 充填後の自然乾燥過程において、純水との界面や Solution A の状態がどのように変化していくのかを明らかにすることで、より良い状態の選択膜を形成するための、溶液の濃度や量、乾燥時間といった条件を改善していくことが今後の課題として挙げられる。

【謝辞】本研究で用いたナノピペットを提供された静岡大学の岩田先生に感謝します。

【参考文献】

- [1] 矢嶋摂子, 木村恵一, “イオンセンシングの最近の動向”, *分析化学* **49**, 279 (2000).
- [2] T. Takami, B. H. Park, and T. Kawai, *Nano Convergence* **1**, 17 (2014) (review paper).
- [3] 日本工業標準調査会, “イオン電極測定方法通則”, JIS K 0122-1997, 1997年9月20日改正.