

# マイクロチップによる無機イオンの測定（第 1 報）

－ 硝酸イオンの測定 －

加藤 健\*, 浅野健治\*\*, 小泉洋人\*\*

## 1. はじめに

近年、化学研究の分野では化学システムのマイクロ化・集積化の研究が注目されている。微小化学物質分析システム（ $\mu$ -TAS）のメリットはどこでも分析することが可能であるという点である。現場ですばやく測定結果を知る必要があるため、環境測定の分野においても  $\mu$ -TAS の活用が求められている。

本研究では測定対象物として硝酸イオン（ $\text{NO}_3^-$ ）に着目した。硝酸性窒素による人体への影響は、小児に多いメトヘモグロビン血症や、発ガン物質となる N-ニトロソ化合物（ニトロソアミン）がよく知られている。過剰な硝酸性窒素を含む飲料水を摂取することにより深刻な症状を招く可能性がある。

硝酸イオンは銅・カドミウムカラム還元・ナフチルエチレンジアミン吸光光度法等で測定することが JIS に規格されている。しかし操作が煩雑であるという欠点がある。またイオンクロマトグラフ法も使用されるが、装置が高価であり、測定時間が長いといった問題がある。これより迅速かつ安価で分析することができる電気化学測定による硝酸イオンの分析を検討した。環境サンプルへの適用を考えているため、マイクロチップによる電気化学測定を試みた。

## 3. 実験方法

### 3.1 硝酸イオン測定

参照極には銀・塩化銀電極、作用極には硝酸イオン選択膜を修飾した電極を使用した。本実験ではエレクトロメータにより水溶液中における参照極と作用極の電位を測定した。

### 3.2 キャピラリー修飾電極

マイクロチップにおける硝酸イオン測定を行う前に、本実験ではまずキャピラリー修飾電極による測定を試みた。

キャピラリー修飾電極には、25  $\mu\text{l}$  容量のガラス製キャピラリーを用いた。このキャピラリーに 0.1 (mol l<sup>-1</sup>) KCl 溶液を吸引させた。溶液の入ったキャピラリー末端にイオノフォアを修飾した。次にあらかじめ処理した Ag / AgCl 金属線をキャピラリー内に差し込み、シリコン樹脂でふたをした。この電極を乾燥させたものを作用極として実験に使用した。作製したキャピラリー修飾電極を用いて図 1 のようにして溶液の電位を測定した。図 2 にキャピラリー修飾電極を示す。

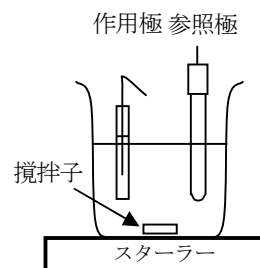


図 1 測定系模式図

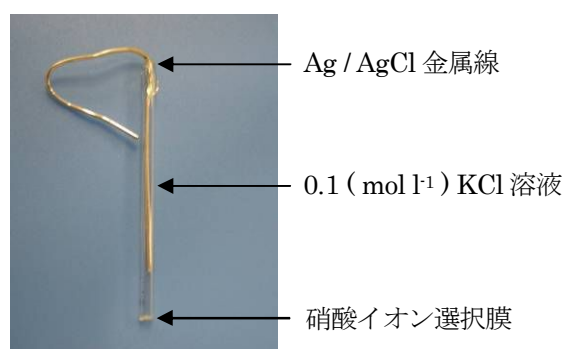


図 2 キャピラリー修飾電極

## 4. 実験結果

### 4.1 キャピラリー修飾電極による硝酸イオンの測定

硝酸イオンの測定には電気化学測定（イオン電極法）を利用した。イオン電極は、その電極が分析対象としているイオンに選択的に応答し、イオンの濃度を測定するものである。硝酸イオン選択膜には、イオノフォアとしてトリドデシルメチルアンモニウム硝酸塩が使用されている。この物質を作用極のキャピラリーに修飾した。イオノフォアと硝酸イオンの反応は式 1 のように起こると推測されている<sup>1)</sup>。測定にて使用する pH 緩衝液はリン酸緩衝液等が挙げられるが、イオン電極への干渉が考えられる。検討した結果、最適であった Tris-HCl 緩衝液（pH 7.00）を使用することとした。修飾したキャピラリー電極を用いて、硝酸イオンの測定を行った結果を図 3 に示した。1.98 × 10<sup>-5</sup> ~ 7.94 × 10<sup>-4</sup> (mol l<sup>-1</sup>) の濃度範囲において良好な検量線を得た。また検量線中央における R.S.D.（相対標準偏差）は 0.12% (n = 7) であった。



式 1 イオノフォアと硝酸イオンの反応

\* 先端技術部門, \*\* 技術融合部門

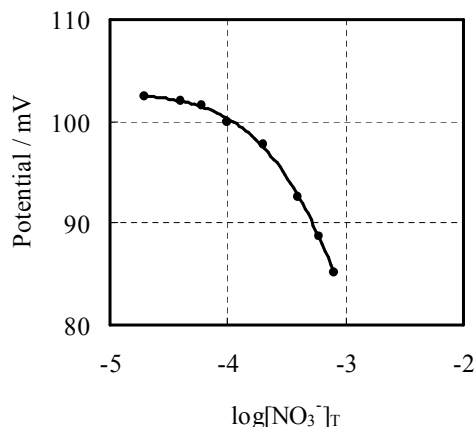


図 3 硝酸イオン濃度と電位応答

#### 4.2 硝酸イオン測定の実現性

再現性が得られない測定システムは、サンプル分析への応用が困難である。これよりキャピラリー修飾電極を用いて、硝酸イオンを測定した際の再現性の確認を行った。Tris-HCl 緩衝液 (pH 7.00) 中の硝酸イオンを同一のキャピラリー修飾電極により測定した。測定結果を図 4 に示す。2 回の測定結果からもわかるように良好な再現性が得られた。さらに同一のキャピラリー修飾電極を複数回測定に使用することが可能であった。

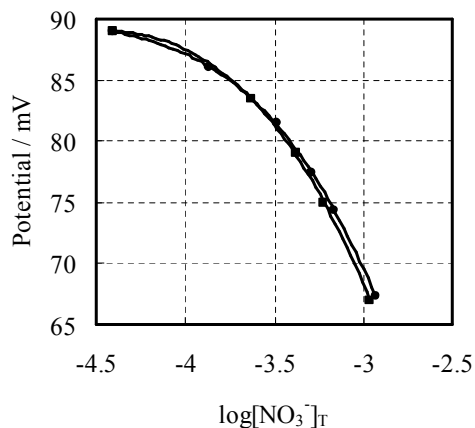


図 4 硝酸イオン測定の実現性

#### 4.3 キャピラリー修飾電極への陰イオンの影響

イオン電極法では、分析対象となるイオンを選択的に測定する。環境サンプルの測定では選択膜が目的の物質以外のイオンにも応答してしまう可能性がある。共存する陰イオンの影響が考えられることから、リン酸、フッ化物、硫酸、亜硝酸、塩化物イオンの硝酸イオン選択膜 (キャピラリー修飾電極) での電位応答を測定した。それぞれのイオンが  $4.0 \times 10^{-4}$  (mol l<sup>-1</sup>) 含まれる溶液の電位を測定した結果を図 5 に示した。これを見ると他の陰イオンには応答していないのがわかる。キャピラリー修飾電極が硝酸イオンに選択的に反応するのが確認できた。

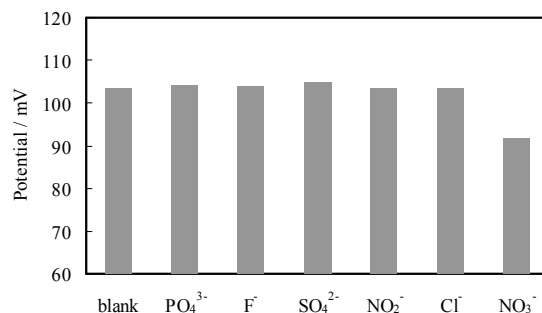


図 5 さまざまな陰イオンによる電位応答  
[Negative ion]<sub>T</sub> =  $4.0 \times 10^{-4}$  (mol l<sup>-1</sup>)

#### 4.4 マイクロチップの作製および硝酸イオンの測定

キャピラリー修飾電極での測定を踏まえ、マイクロチップでの硝酸イオン測定を試みた。

まずガラス基盤上に Cr および Au をスパッタした。スパッタした基盤にレジストを塗布し、露光した。現像した後、エッチングを行い、Au のパターンを作製する。この後、再度レジストを塗布する。露光した後にトルエン処理を行い、現像する。そして Ag をスパッタした。アセトンにてリフトオフをすることで Ag パターンが作製される。さらにポリイミド絶縁膜を付着させ、硝酸イオン測定のためのマイクロチップを作製した。図 6 にスパッタ用マスク模式図を示す。

作製したマイクロチップを用いて硝酸イオンの測定を行ったが、電位応答を得ることが出来なかった。電極のパターンおよびイオンフォアの修飾方法を検討する必要があると考えられる。



Au / Cr 用マスク Ag 用マスク

図 6 スパッタ用マスク模式図

### 5. まとめ

- ・キャピラリー修飾電極による硝酸イオンの測定を行った。 $1.98 \times 10^{-5} \sim 7.94 \times 10^{-4}$  (mol l<sup>-1</sup>) の濃度範囲で分析が可能であった。
- ・共存する陰イオンによる影響を受けないことから硝酸イオンに選択的な測定システムとなった。
- ・このシステムをチップに応用したが、電位応答が得られなかったため、今後検討していく予定である。

### 6. 謝辞

本研究にあたり、筑波大学物質工学系の鈴木博章教授に多大な助言を頂きました。ここに深く感謝します。

### 7. 参考文献

- 1) V. Rocher, N. Jaffrezic-Renault, H. Perrot, *Analytica Chimica Acta*, 256, p 251-255 (1992).