

聚二甲基硅氧烷-聚苯乙烯复合微流控芯片室温不可逆封合法的研究

胡贤巧 何巧红* 白泽清 苏法铭 陈恒武*

(浙江大学化学系 微分析系统研究所 杭州 310058)

摘要 研究了一种基于紫外光/臭氧(UV/O₃)表面改性和硅烷化技术的聚二甲基硅氧烷(PDMS)与聚苯乙烯(PS)的不可逆封合的新方法. 首先, 用 UV/O₃ 处理 PS 使其表面产生羟基、羧基等极性基团; 然后用 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)对 UV/O₃ 处理后的 PS 硅烷化, 使其表面形成氨丙基硅分子链; 再将硅烷化后的 PS 与拟封合的 PDMS 同时用 UV/O₃ 处理, 使两者表面均产生硅羟基. 最后将处理后的 PDMS 与 PS 贴合, 通过硅羟基之间的缩合实现两者的不可逆封合. 以接触角、XPS 和 ATR-FT-IR 对封合过程进行表征. 封合的 PDMS-PS 复合芯片可承受大于 0.5 MPa 的压强. 采用该方法制备了 PDMS-PS 复合微流控芯片用于 HeLa 细胞的培养. 实验表明, HeLa 细胞在 PDMS-PS 复合芯片通道内的生长状况大大优于在全 PS 芯片、略好于在全 PDMS 芯片内的生长状况.

关键词 复合芯片; 聚二甲基硅氧烷; 聚苯乙烯; 不可逆封合; 细胞培养

An Approach for Irreversible Bonding of PDMS-PS Hybrid Microfluidic Chips at Room Temperature

Hu, Xianqiao He, Qiaohong* Bai, Zeqing Su, Faming Chen, Hengwu*

(Department of Chemistry, Institute of Microanalytical Systems, Zhejiang University, Zijingang Campus, Hangzhou 310058)

Abstract In some circumstances, hybrid polymer microfluidic chips composed of both elastic, gas-permeable polydimethylsiloxane (PDMS) and rigid plastics are needed. However, it is quite difficult to bond PDMS irreversibly to plastics such as polystyrene (PS). In this article, a facile method for irreversible bonding of PDMS to PS was proposed based on UV/O₃-assisted surface modification in combination of surface silanization. Firstly, a PS sheet was exposed to UV/O₃ to produce oxygen-containing polar moieties, such as hydroxyl and carboxylic acid, on its surface. Secondly, the UV/O₃ treated PS sheet was silanized with (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) via the reaction between the oxygen-containing polar moieties on the PS surface and the molecules of APTES. Thirdly, the silanized-PS sheet and the PDMS substrate with micro channel network were treated with UV/O₃ again to generate silanol moieties on both surfaces. Finally, the UV/O₃ treated PDMS was immediately brought intimate contact with the UV/O₃ treated silanized-PS, and irreversible bonding of PDMS with PS occurred after putting the PDMS-PS complex at room temperature for 1 h through the condensation reaction between silanol moieties. Contact angle measurement, X-ray photoelectron spectroscopy, total reflection Fourier transformation infrared spectrometer were applied to characterize the surface chemistry of the PS during the UV/O₃ treatment and silanization. The hybrid PDMS-PS microfluidic chips prepared with the established method can bear a gas pressure higher than 0.5 MPa and a water stream at a flow rate higher than 170 μ L/min (the test channels were 2.5 cm in the length, 50 μ m in the width, 200 μ m in the depth). A hybrid PDMS-PS microfluidic chip composed of gas-permeable PDMS substrate with channel network and excellently biocompatible PS cover sheet was fabricated for cell culture. The experimental results showed that HeLa cells cultured in the hybrid PDMS-PS microchip grew much better than those cultured in the full PS microchip, and slightly better than those in the full PDMS microchip.

Keywords hybrid microfluidic chips; polydimethylsiloxane; polystyrene; irreversible bonding; cell culture

1 引言

随着微流控芯片技术的迅猛发展, 以高聚物制备的微流控芯片, 因材料选择范围宽、适宜批量制备、价格低廉而可作为“一次性”器件使用等优势, 正越来越多地应用于化学和生化分析、药物筛选、细胞和组织生物

学研究等领域^[1]. 目前, 多数高聚物芯片均采用单一材料制备, 如最常用的聚二甲基硅氧烷(PDMS)芯片和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)芯片等. 单一材料制备的芯片, 有时在性能上不能满足实际应用的需求. 如 PDMS 具有透明、无毒、透气、加工方便等优点^[2], 但是 PDMS 具有弹性, 制得的芯片容易变形, 不适合精度要求高的条

* E-mail: heqh@zju.edu.cn; Tel.: 0086-0571-88206773; Fax: 0086-0571-88273572; hwchen@zju.edu.cn; Tel.: 0086-0571-88206773; Fax: 0086-0571-88273572
Received June 28, 2013; published August 12, 2013.

Project supported by the National Basic Research Program of China (973 Program, No. 2007CB714502) and the National Natural Science Foundation of China (No. 20890020).

项目受国家重点基础研究发展计划(973, No. 2007CB714502)和国家自然科学基金(No. 20890020)资助.

件下使用; PDMS 表面对有机物的极强吸附性往往给芯片的使用带来麻烦. 玻璃和 PMMA、环烯烃共聚物(COC)、聚碳酸酯(PC)、聚苯乙烯(PS)等热塑性高聚物(塑料)具有良好的刚性和光学性能, 气密性好, 表面吸附性弱. 将它们与 PDMS 配合, 构建 PDMS-玻璃、PDMS-塑料复合芯片, 可以达到互补优势、改善芯片性能的目的. 其中 PDMS-玻璃芯片由于其封合方法较为简单而受到较为广泛的应用. 但是玻璃的高度亲水性不利于贴壁细胞的贴壁生长^[3], 而且在玻璃上加工通道结构的工艺复杂, 不太适用于制备具有多层复杂结构的复合型微流控芯片. 在塑料上加工微通道结构可以采用热压、注塑等工艺而易于批量生产. 然而, PDMS 与塑料间的不可逆封合却是个技术难点.

最近有一些采用等离子体处理塑料表面后, 在其表面接枝硅烷化试剂, 再通过一定的反应与 PDMS 实现不可逆封合的报道. 例如, Vlachopoulou 等^[4]在经氧等离子体处理的 PMMA 表面上组装上氨丙基硅链, 然后再用等离子体处理该硅烷化后的 PMMA 表面, 将带有氨基官能团的烷基硅分子氧化降解为硅羟基, 用于与经等离子体处理后的 PDMS 实现不可逆封合. Tang 等^[5]采用等离子体处理结合化学修饰法在 PMMA 等塑料上组装带有环氧基的烷基硅链, 而在 PDMS 上组装上带有氨基的烷基硅链, 然后通过环氧基和氨基间的化学反应实现了 PMMA 等塑料与 PDMS 弹性体的不可逆封合.

相比于其他塑料, PS 具有优良的生物相容性, 是目前制备常规细胞培养孔板的材料. 发展以 PS 为基片的微流控芯片可以满足微流控细胞和组织生物学研究的需求^[3]. 目前, 尚未有采用化学法将具有刚性和生物相容性的 PS 与具有弹性和透气性的 PDMS 实现不可逆封合、制备适合于微流控细胞和组织生物学研究的 PDMS-PS 复合芯片的报道.

本课题组最近报道了深紫外光及其产生的臭氧(UV/O₃)能有效氧化降解玻璃表面的烷基硅烷化单分子层, 从而在玻璃通道表面形成局部亲疏水区域, 用于两相液流的操控^[6]. 与等离子体表面处理相比较, 紫外光表面处理技术除具有设备简单、操作方便等特点外, 其最大的优势在于配合掩膜的使用可以方便地实现区域化改性^[7]. 目前, 还未见利用紫外光表面改性和硅烷化技术实现热塑性高聚物与 PDMS 不可逆封合、并应用于制备复合微流控芯片的报道.

2 结果与讨论

2.1 表面活化后直接封合的效果

有文献报道, 采用等离子体处理^[8,9]或紫外光辐照^[10]拟封合的 PDMS 和塑料表面, 有利于实现 PDMS-塑料间的封合. 实验初期, 我们采用类似的方法试图实现 PS 与 PDMS 的不可逆封合. 实验中, 将拟封合的 PS 和 PDMS 片经洗洁精搓洗、异丙醇超声清洗等多步骤的

彻底清洗后, 再经等离子体或 UV/O₃ 处理, 两者贴合后在室温下放置一天, PDMS 与 PS 片之间确有一定的粘合力, 但是贴合后的 PDMS 可以从 PS 表面完整地撕下, 即还没有实现不可逆封合. 在真空等离子体处理的基础上, 将贴合后的 PDMS-PS 复合体置于真空烘箱中于 70 °C、< -0.1 MPa 真空度的条件下处理 4 h, 两者的封合强度有所提高, 甚至局部区域能形成难以揭开的粘连, 但仍无法在整个 PDMS-PS 贴合面上形成均匀的不可逆封合.

2.2 基于紫外光表面改性和硅烷化技术的封合

2.2.1 PDMS-PS 不可逆封合的思路

我们知道, 之所以经等离子体或紫外辐射处理后, PDMS-PDMS 或者 PDMS-玻璃可以方便地实现不可逆封合, 是因为经等离子体或紫外辐射处理后, 在 PDMS 表面形成了大量的硅羟基, 而在玻璃表面则去除了污渍暴露出硅羟基, 当处理后的 PDMS-PDMS 或 PDMS-玻璃紧密贴合并放置后, 贴合面的硅羟基发生缩合反应形成共价键^[9,11,12], 从而实现了不可逆封合. 因此, 要使 PS 等塑料与 PDMS 实现可靠的不可逆封合, 设法在 PS 等塑料表面引入硅羟基可能是必须的. 我们曾报道用紫外光(UV)辐照 PS 表面, 可在其表面可以产生羧基、羟基等极性基团^[13]. 这些活性基团有可能成为硅烷化反应的活性点, 从而在 PS 表面形成硅烷化自组装层. 另外, UV 或 UV/O₃ 降解硅烷化单分子层的文献也已有报道^[6,14,15]. 据此, 我们设想通过: (1)用 UV/O₃ 处理 PS 表面, 使 PS 表面产生羟基、羧基等活性点(UV/O₃-PS); (2)用 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)处理 UV/O₃-PS 表面, 在 PS 表面形成氨丙基硅烷化自组装层(APTES-PS); (3)用 UV/O₃ 处理 APTES-PS, 在 PS 表面形成硅羟基, 创造出与 PDMS 表面硅羟基进行缩合反应、实现不可逆封接的条件.

2.2.2 PS 表面化学的表征

采用接触角测量、X 射线光电子能谱(XPS)、表面红外光谱(ATR-FT-IR)等技术对处理过程的 PS 表面化学变化进行了表征.

步骤(1): PS 经过 UV/O₃ 处理后, 水接触角从(79 ± 2)°下降到(14 ± 2)°, 表明 PS 表面产生了亲水基团. 比较 XPS 图谱(图 1a-I 和 II), UV/O₃ 辐照处理后, PS 表面 C/O 元素比从 36.7 降低到 2.2, 表明了处理过程中 PS 表面碳链的氧化断裂以及含氧基团的引入. ATR-FT-IR 中(图 2b)在 3680 ~ 3125 cm⁻¹ 出现了羟基的特征峰, 而在 1715 cm⁻¹ 处出现了羧基峰. 上述信息与文献^[13]采用无臭氧紫外光(UV)辐照处理 PS 的结果基本一致, 表明 PS 经 UV/O₃ 处理后, 表面形成了羟基、羧基等含氧的极性基团, 光化学反应的示意图见图 3a. 但采用 UV/O₃ 作为光源可明显缩短处理时间, 因此本文选用 UV/O₃ 作为光化学表面改性的光源.

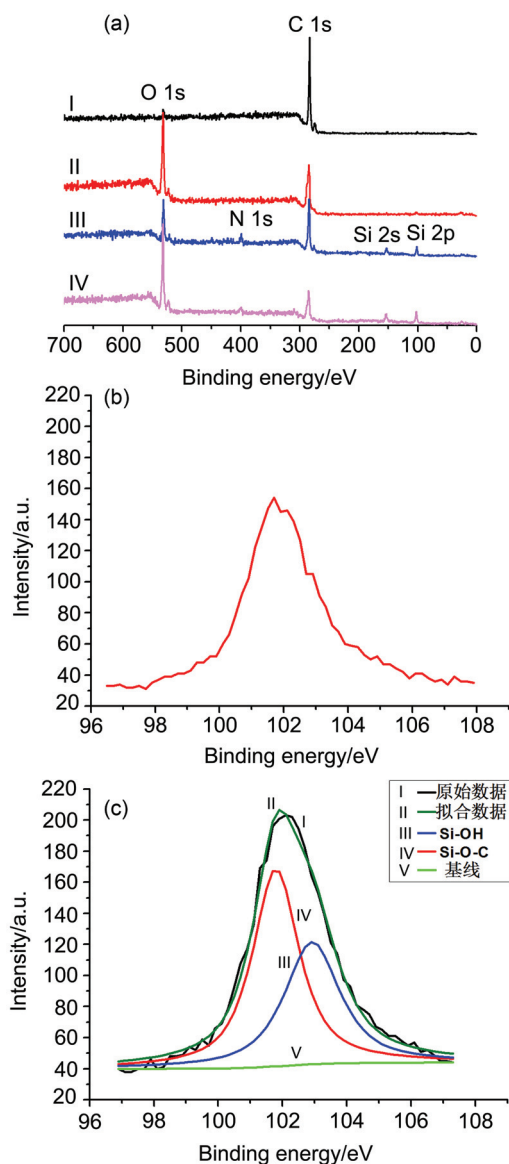


图1 PS在表面处理各阶段的XPS图谱

(a) XPS全谱, (I): 原始PS; (II): UV/O₃-PS; (III): APTES-PS; (IV): UV/O₃-APTES-PS; (b) APTES-PS的Si2p峰的分峰图; (c) UV/O₃-APTES-PS的Si2p峰的分峰图

Figure 1 XPS spectra for the PS sheets at the different stages of surface modification

(a) Full XPS spectra for native PS (I), UV/O₃-PS (II), APTES-PS (III), and UV/O₃-APTES-PS (IV); (b) XPS data of the Si2p region for APTES-PS; (c) XPS data of the Si2p region for UV/O₃-APTES-PS

步骤(2): UV/O₃-PS经APTES溶液处理后, 接触角值上升为(35±4)°, 介于原始PS与UV/O₃-PS之间, 初步表明在PS表面形成了氨丙基硅自组装层. 考察APTES-PS的XPS图谱(图1a-III), 可见明显的N1s峰、Si2s和Si2p峰, 表明了APTES分子已接枝到PS表面. 从APTES-PS的ATR-FT-IR(图2c)可以发现, 在1115 cm⁻¹附近出现了较强的吸收峰, 可以归属为Si—O的骨架伸缩振动峰, 为PS的硅烷化提供了进一步的证据. 在3680~3125 cm⁻¹处宽峰的最大吸收波数略向短波长

向移动, 这可以解释为硅烷化反应引入的氨基N—H伸缩振动峰与UV/O₃-PS表面的羟基O—H伸缩振动峰叠加所致. 根据这些波谱信息可以推断, 通过UV/O₃-PS表面的羟基或羧基, 硅烷化试剂APTES被接枝到PS表面, 本步骤的反应示意图3b所示.

步骤(3): 用UV/O₃处理APTES-PS后, 接触角再次减小到(12±8)°, 表明了PS表面再次形成了高度亲水的基团. 对比APTES-PS和UV/O₃-APTES-PS的XPS图谱(图1a-III和IV)可以发现, UV/O₃-APTES-PS的谱图中N1s峰、Si2s和Si2p峰依旧存在, 但是N1s峰和C1s峰均有所下降, N/Si比例从APTES-PS的0.6降低到UV/O₃-APTES-PS的0.3, C/Si比例则从6.2降低到2.9, 而O/Si比例却从1.5增加到2.1. 这表明自组装在PS表面的氨丙基硅链发生了部分氧化降解, 从而引入了含氧基团. 通过比较降解前后Si2p区域的分峰信号(图1b和1c)可以看到, 光降解后除了原有的Si—O—C环境的Si元素外, 还出现了Si—OH环境的Si元素, 证实了PS表面有Si—OH生成. ATR-FT-IR(图2d)中1115 cm⁻¹附近的Si—O峰的增强也为氧化降解生成硅羟基提供了佐证. 以上表征信息表明, APTES-PS在UV/O₃处理过程中, 表面氨丙基硅链氧化断裂产生硅羟基(图3c).

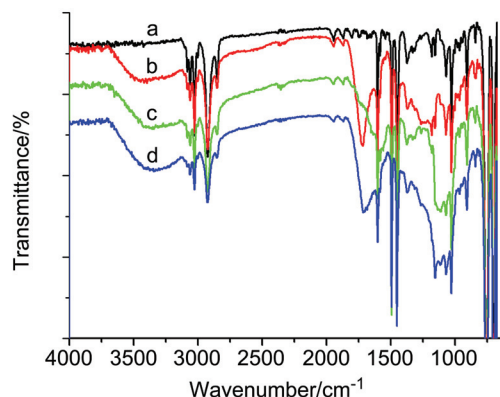


图2 PS在表面处理各阶段的表面红外图谱

(a) 原始PS; (b) UV/O₃-PS; (c) APTES-PS; (d) UV/O₃-APTES-PS

Figure 2 ATR-FT-IR spectra for the PS sheets at different stages of surface modification

(a) Native PS; (b) UV/O₃-PS; (c) APTES-PS; (d) UV/O₃-APTES-PS

2.2.3 PS与PDMS的不可逆封接

用UV/O₃对PDMS辐照处理, 使PDMS表面也形成硅羟基^[9,12](图3d). 最后将UV/O₃-PDMS贴合到UV/O₃-APTES-PS上(图3e), 在室温下放置1 h, 即可实现不可逆封合. 封合后的PDMS与PS无法轻易地将它们揭开, 若强行用力撕拉, 则PDMS撕裂, 且在撕开区域的PS表面, 可以看到依然粘合在PS上的PDMS残斑(图4a). 为表征所封合PDMS-PS所能承受的最大压强以及考察水溶液在流动状态下是否会发生渗漏, 我们对封合且放置过夜后的PDMS-PS芯片做了耐压测试和流速测试. 向封合的PDMS-PS空腔内(直径3 mm, 深200

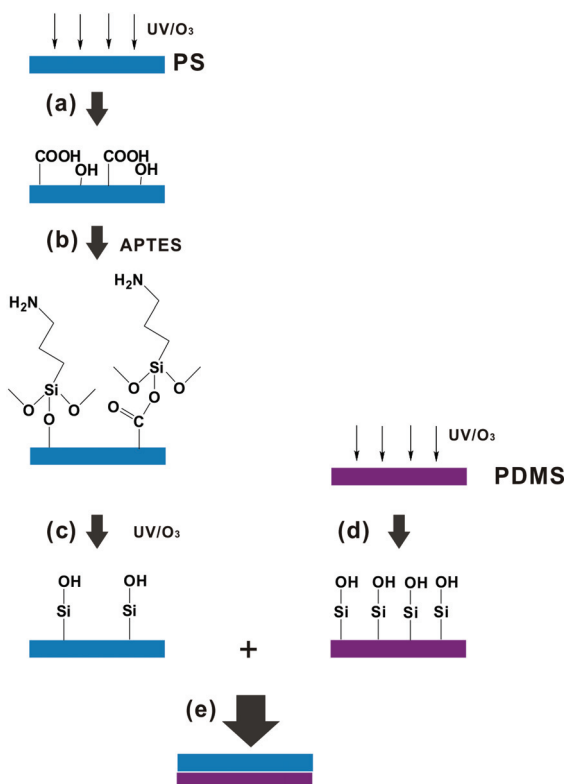


图3 PDMS与PS不可逆封合过程的示意图

Figure 3 Schematic of the process for the irreversible bonding of PDMS and PS

μm)施加气压1 min, 观察PDMS与PS是否剥离. 结果表明当气压增加至0.5 MPa时, 空腔处的PDMS破裂而PDMS和PS的封合面依然保持完整, 表明封合的PDMS-PS界面可以承受 $>0.5\text{ MPa}$ 的压强. 用注射泵向长2.5 cm, 宽50 μm , 深200 μm 的通道输送水流, 流量达到170 $\mu\text{L}/\text{min}$ (泵的最高流速, 折合为线速度为280 mm/s)时, 通道仍未见渗漏发生. 图4b为采用此方法制备的PDMS-PS复合微流控芯片, 可以看到上层的PDMS与底层的PS贴合面上无残留气泡, 封合的通道也未见任何渗漏现象.

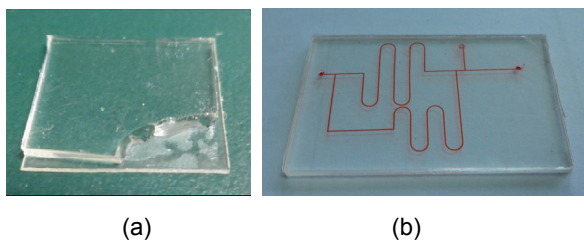


图4 封合后的PDMS-PS复合芯片照片

(a)经历撕开试验后的芯片; (b)一片通道内充有胭脂红水溶液的PDMS-PS复合微流控芯片, 通道宽200 μm , 深15 μm

Figure 4 Photo pictures of the bonded hybrid PDMS-PS chips

(a) A PDMS-PS chip damaged during peel test; (b) A PDMS-PS chip filled with carminum solution, the channel was 200 μm in the width and 15 μm in the depth

2.3 PDMS-PS复合微流控芯片应用于细胞培养

在微流控芯片通道内培养细胞, 因细胞需要呼吸,

芯片材料须具透气性, 因此PDMS是制备细胞培养芯片不可或缺的材料. 而PS具有非常好的生物兼容性, 常规实验室中所用的“一次性”细胞培养器皿均由PS制备. 但PS不具有透气性, 在封闭的全PS芯片通道内培养细胞存在困难. 于是, 我们将PDMS的良好透气性与PS的良好刚性和生物兼容性结合起来, 制备以PDMS为通道基片、PS为底部盖片的PDMS-PS复合芯片, 用于细胞培养的试验. 该细胞培养芯片采用胖肚移液管型通道结构^[16](图5a). 以人宫颈癌细胞HeLa作为模型细胞, 观察PDMS-PS复合芯片的培养效果. 实验时, 将HeLa细胞配制在10%胎牛血清的DMEM培养液中, 制成浓度为 9×10^5 个/mL的细胞悬液. 然后, 向芯片一端的储池加入一定量的细胞悬液, 在重力及毛细管力下细胞悬液逐步流向另一端, 待充满整个通道后, 在两个储液池中加入适量的细胞悬液, 保持两储液池液面等高, 用Parafilm封口膜封住储池(防止培养液蒸发), 放入 CO_2 培养箱中于37 $^\circ\text{C}$ 下培养, 每12 h换一次培养液. 24 h后观察细胞在PDMS-PS复合微流控芯片中的贴壁效果, 并与全PS和全PDMS芯片中的培养效果进行对比, 结果见图6. 从图6a可以看到, 采用PDMS-PS复合微流控芯片, 24 h后有80%以上的HeLa细胞已经贴壁伸展在底层的PS基片上, 表明细胞在封闭的通道内生长良好, 这是由于PDMS-PS芯片中采用了生物兼容性好的PS基底, 有利于贴壁细胞的贴壁生长^[3]. 然而, 采用全PS芯片, 24 h后PS通道内已观察不到细胞的存在(图6b). 这是因为全部由PS组成的通道不透气, 而储液池口覆盖了一层能透气的Parafilm薄膜, 因此在液池附近比较有利于细胞的呼吸, 导致细胞离开培养通道而迁移到较为通气的储池附近. 这表明不透气的全PS芯片通道内不适合于培养细胞. 采用全PDMS芯片, 24 h后通道内已经有半数左右细胞贴壁于底层的PDMS基片上, 细胞贴壁效果稍逊于PDMS-PS复合芯片. 其原因可能是高度疏水的PDMS并不太适合贴壁细胞的生长^[17].

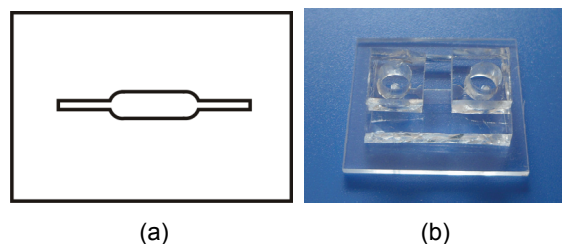


图5 用于细胞培养的PDMS-PS复合芯片

(a)芯片的通道构型, 中间宽通道长5.0 mm, 宽1.5 mm; 两边窄通道各长3.0 mm, 宽0.5 mm; 通道深均为200 μm ; (b)具有a图通道的PDMS-PS细胞培养芯片的照片

Figure 5 The hybrid PDMS-PS microchip for cell culture

(a) The layout of the microchip, the wide section of channel was 5.0 mm in the length and 1.5 mm in the width, and the narrow sections of the channel were 3.0 mm in the length and 0.5 mm in the width, the depth of the channel was 200 μm ; (b) photo picture of the fabricated microchip

3 结论

本文建立了一种基于紫外光表面改性和硅烷化技术的 PDMS-PS 复合芯片的不可逆封合方法. PS 经过 UV/O₃ 处理后表面产生羧基、羟基等基团, 利用这些基团成功地与硅烷化试剂 APTES 进行化学反应使 PS 表面形成氨丙基硅自组装层, 再利用 UV/O₃ 的光降解作用将该烷基硅层降解, 使 PS 表面生成硅羟基. 将同样经 UV/O₃ 处理后的 PDMS 与带有硅羟基的 PS 表面贴合, 1 h 后即可实现两者的不可逆封合. 封合后的芯片可承受大于 0.5 MPa 压强, 流速为 170 μ L/min 的水流通过而通道无渗漏发生. 封合的 PDMS-PS 复合芯片兼有 PDMS 良好的透气性和 PS 极佳的生物相容性, 适合于在封闭的通道中培养贴壁细胞. 本文所建立的基于紫外光表面修饰和硅烷化技术的 PDMS-PS 不可逆封合方法有望推广到 PDMS 与其他塑料(如 PMMA, PC)的不可逆封合, 并有望在制备具有气动微泵微阀的高聚物复合芯片中得到应用.

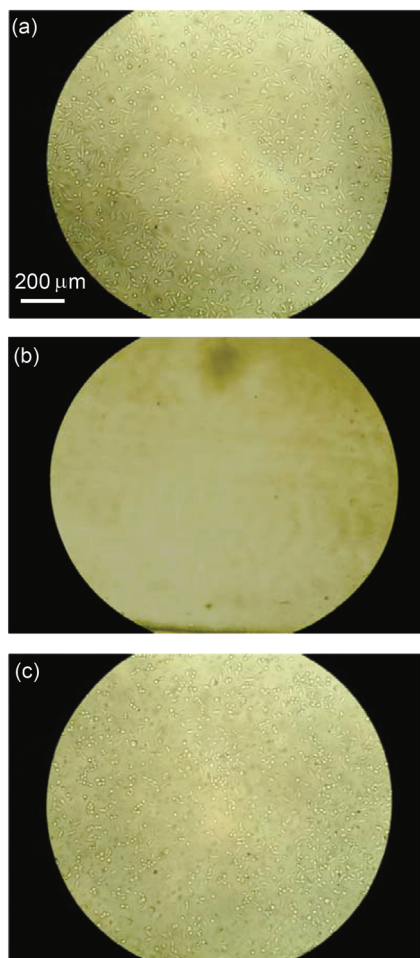


图6 人宫颈癌细胞 HeLa 在 PDMS-PS 复合芯片(a)、PS-PS 芯片(b)、PDMS-PDMS 芯片(c)中培养 24 h 后的生长状况

Figure 6 Morphology of the HeLa tumour cells cultivated in the hybrid PDMS-PS microchip (a), full PS microchip (b) and full PDMS microchip (c) for 24 h

4 实验部分

4.1 PDMS-PS 复合芯片的制备

将 PDMS 前聚体及交联剂(Dow Corning, USA)以 10:1 的比例充分混合均匀并脱气后, 倒在硅基 SU-8 阳模上, 待混合物均匀铺展开后, 将模具置于 75 °C 加热块上加热 1.5 h 固化. 将固化后的 PDMS 从模具上揭下, 用 1.5 mm 的打孔器在通道的两端打孔作为芯片的出入口. 将未经任何处理的 PS 基片(厚 1 mm, 杭州拜尔塑胶制品有限公司, 杭州)用去离子水洗净, 吹干, 置于 6 W 低压汞灯(UV/O₃灯)下(距灯管约 3 cm, 254 nm 的辐照强度为 2.10 mW/cm²)辐照 1 h. 将经 UV/O₃ 辐照处理后的 PS (UV/O₃-PS)浸入到 5 % (V/V)的 APTES(Acros Organic, USA)水溶液中, 于 80 °C 硅烷化反应 20 min. 取出用去离子水洗净吹干后, 将 APTES 硅烷化后的 PS 基片(APTES-PS)与 PDMS 基片一起置于低压汞灯下辐照 30 min 后, 立即将经 UV/O₃ 辐照处理后的 PDMS (UV/O₃-PDMS)片小心贴合到经 UV/O₃ 辐照处理的 APTES-PS (UV/O₃-APTES-PS)片上, 贴合过程中注意不要在贴合面留有空气泡. 放置 1 h 后, 即不可逆地封合成 PDMS-PS 复合芯片. 最后在 PDMS 通道的储液孔处不可逆封合上用 PDMS 制成的储液池.

References

- [1] Alrifaiy, A.; Lindahl, O. A.; Ramser, K. *Polymers* **2012**, *4*, 1349.
- [2] Li, J. J.; Chen, Q.; Li, G.; Zhu, Z. Q.; Zhao, J. L. *Acta Chim. Sinica* **2009**, *67*, 1503. (李俊君, 陈强, 李刚, 朱自强, 赵建龙, 化学学报, **2009**, *67*, 1503.)
- [3] Kim, L.; Toh, Y. C.; Voldman, J.; Yu, H. *Lab Chip* **2007**, *7*, 681.
- [4] Vlachopoulou, M. E.; Tserepi, A.; Pavli, P.; Argitis, P.; Sanopoulou, M.; Misiakos, K. *J. Micromech. Microeng.* **2009**, *19*, 015007.
- [5] Tang, L.; Lee, N. Y. *Lab Chip* **2010**, *10*, 1274.
- [6] Bai, Z. Q.; He, Q. H.; Huang, S. S.; Hu, X. Q.; Chen, H. W. *Anal. Chim. Acta* **2013**, *767*, 97.
- [7] Hu, X. Q.; Jiang, Y.; He, Q. H.; Shi, Y. M.; Hu, C. C.; Tang, N.; Chen, H. W. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 2144. (胡贤巧, 蒋艳, 何巧红, 施秧梦, 胡辰辰, 汤凝, 陈恒武, 化学学报, **2012**, *70*, 2144.)
- [8] Xu, B. Y.; Yan, X. N.; Xu, J. J.; Chen, H. Y. *Biomechanics* **2012**, *6*, 016507.
- [9] Duffy, D. C.; McDonald, J. C.; Schueller, O. J. A.; Whitesides, G. M. *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 4974.
- [10] Zhang, W. H.; Lin, S. C.; Wang, C. M.; Hu, J.; Li, C.; Zhuang, Z. X.; Zhou, Y. L.; Mathies, R. A.; Yang, C. Y. *J. Lab Chip* **2009**, *9*, 3088.
- [11] McDonald, J. C.; Duffy, D. C.; Anderson, J. R.; Chiu, D. T.; Wu, H. K.; Schueller, O. J. A.; Whitesides, G. M. *Electrophoresis* **2000**, *21*, 27.
- [12] Meng, F.; Chen, H. W.; Fang, Q.; Zhu, H. L.; Fang, Z. L. *Chem. J. Chin. Univ.* **2002**, *23*, 1264. (孟斐, 陈恒武, 方群, 朱海霖, 方肇伦, 高等学校化学学报, **2002**, *23*, 1264.)
- [13] Hu, X. Q.; He, Q. H.; Lu, H.; Chen, H. W. *J. Electroanal. Chem.* **2010**, *638*, 21.
- [14] Dulcey, C. S.; Georger, J. H.; Krauthamer, V.; Stenger, D. A.; Fare, T. L.; Calvert, J. M. *Science* **1991**, *252*, 551.
- [15] Ye, T.; McArthur, E. A.; Borguet, E. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 9927.
- [16] Ma, D.; Chen, H. W.; Li, Z. M.; He, Q. H. *Biomechanics* **2010**, *4*, 044107.
- [17] Ziolkowska, K.; Kwapiszewski, R.; Brzozka, Z. *New J. Chem.* **2011**, *35*, 979.

(Lu, Y.)