

pH-sensitive Beschichtung für SPR-basierte Sensoren

A. Kick¹, S. Rauch^{2,3}, P. Uhlmann², M. Stamm^{2,3}, M. Mertig^{1,4}

¹ Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg, Kurt-Schwabe-Str. 4, 04736 Waldheim, Deutschland

Michael.Mertig@tu-dresden.de

² Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V., Hohe Str. 6, 01069 Dresden, Deutschland

³ Professur für Physikalische Chemie Polymerer Materialien, Technische Universität Dresden, 01062 Dresden, Deutschland

⁴ Professur für Physikalische Chemie, Mess- und Sensortechnik, Technische Universität Dresden, 01062 Dresden, Deutschland

Abstract:

Neue Ansätze für die optische Bestimmung des pH-Wertes in Bioreaktoren sind von wachsendem Interesse. Es werden pH-sensitive Beschichtungen entwickelt, welche die Detektion der pH-Werte im sauren Bereich erlauben. Dabei soll das Prinzip der Oberflächenplasmonenresonanz (SPR) genutzt werden, um eine empfindliche, schnelle und reproduzierbare Messung zu ermöglichen. Mit der SPR-Methode werden Änderungen der Brechzahl im oberflächennahen Medium an der Sensoroberfläche hoch empfindlich registriert. Es ist ein optisches Verfahren.

Schlüsselwörter: pH-sensitiv, SPR, Sensor, Poly(2-vinylpyridin), Poly(glycidylmethacrylat)

Einleitung

Neue Ansätze für die optische Bestimmung des pH-Wertes in Bioreaktoren sind von wachsendem Interesse. Das Ziel dieser Arbeit ist es, eine pH-sensitive Beschichtung zu entwickeln, welche die Detektion der pH-Werte im sauren Bereich erlaubt. Dabei soll das Prinzip der Oberflächenplasmonenresonanz (SPR) genutzt werden, um eine empfindliche, schnelle und reproduzierbare Messung zu ermöglichen.

Mit der SPR-Methode werden Änderungen der Brechzahl im oberflächennahen Medium an der Sensoroberfläche hoch empfindlich registriert. Es ist ein optisches Verfahren [1]. Die Sensoroberfläche besteht aus einem 50 nm dicken Goldfilm. Wird die Goldoberfläche mit einem pH-sensitiven Polymer beschichtet, kann seine Protonierung mittels SPR beobachtet werden. Dabei können das Quellen des Polymers und die Ionenadsorption diskutiert werden [2,3].

SPR-Chip und SPR-Spektrometer

Es wurden optisch transparente SPR-Chips (76 mm x 26 mm x 4 mm) aus einem Cyclo-

Olefin-Copolymer mit integrierten optischen Linsen und einer 50 nm dicken Goldschicht (3 mm x 12 mm) verwendet. Das SPR-Spektrometer erlaubt eine örtlich aufgelöste Untersuchung der Sensoroberfläche. Eine CCD-Kamera dient zur winkelaufgelösten Analyse der SPR. Das SPR-Signal, angegeben in Pixel, ist die Verschiebung des Minimums des reflektierten Lichtes im Winkelspektrum [4,5].

Schichtaufbau

In Bild 1 ist der schematische Aufbau der Sensoroberfläche gezeigt. Auf die Goldoberfläche wird zunächst eine selbstorganisierende Monoschicht (SAM) der 3-Mercaptopropionsäure aufgebracht. Danach wird Poly(glycidylmethacrylat) (PGMA, ein Polymer mit reaktiven Glycidylgruppen) aus Aceton aufgetragen (130 °C, Vakuumofen). Abschließend wird das pH-sensitive Polymer Poly(2-vinylpyridin) (P2VP, mit zur terminalen Carboxylgruppen) aus Aceton auf die PGMA-Schicht aufgebracht (5 h, 130 °C, Vakuumofen).

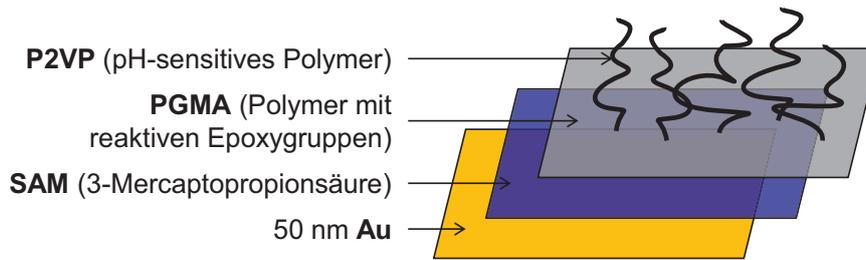


Bild 1. Schichtaufbau der Sensoroberfläche; P2VP – Poly-2-vinylpyridin mit terminaler Carboxylgruppe; PGMA – Poly(glycidylmethacrylat).

SPR-Messung

Bei der Messung werden die SPR-Signale in Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentrationen bzw. der pH-Werte in Wasser aufgezeichnet. Es werden die SPR-Signale auf dem pH-sensitiven P2VP und auf der Referenz (PGMA) ausgewertet. Lösungen mit aufsteigendem und danach mit abfallendem pH-Wert werden über die Sensoroberfläche mittels Mikrofluidik gepumpt. Das SPR-Signal in Wasser wird auf 0 Pixel gesetzt. In Bild 2 sind die referenzierten Signale als Funktion des pH-Wertes einer Salzsäurelösung gezeigt. Man erhält eine schnelle und deutliche Antwort innerhalb weniger Sekunden. Außerdem ist keine Hysterese zu erkennen und die Messwerte sind sehr gut reproduzierbar.

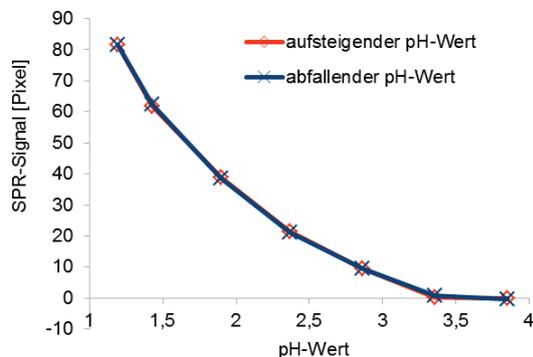


Bild 2. Differenz der SPR-Signale des P2VP und der Referenzfläche (PGMA). Dargestellt sind die SPR-Signale, gemessen für aufsteigende und abfallende pH-Werte.

Ausblick

In zukünftigen Experimenten soll die Selektivität des pH-Wert-Sensors in Anwesenheit unterschiedlicher Ionen untersucht werden. Außerdem soll getestet werden, ob Goldnanopartikel an das P2VP angebunden werden können, um

die Empfindlichkeit des SPR-Sensors zu steigern [6].

Danksagung

Diese Arbeit wird gefördert durch das Sächsische Ministerium für Wissenschaft und Kunst.

Literatur

- [1] J. Homola, S. Yee, G. Gauglitz, Surface Plasmon Resonance Sensors: Review, *Sensors and Actuators B: Chemical* 54 (1–2), 3-15 (1999), DOI: 10.1016/S0925-4005(98)00321-9
- [2] I. Tokareva, S. Minko, J. H. Fendler, E. Hutter, Nanosensors Based on Responsive Polymer Brushes and Gold Nanoparticle Enhanced Transmission Surface Plasmon Resonance Spectroscopy, *Journal of the American Chemical Society* 126 (49), 15950-15951 (2004), DOI: 10.1021/ja044575y
- [3] X. Wang, G. Liu, G. Zhang, Conformational Behavior of Grafted Weak Polyelectrolyte Chains: Effects of Counterion Condensation and Nonelectrostatic Anion Adsorption, *Langmuir* 27 (16), 9895-9901 (2011), DOI: 10.1021/la201057h
- [4] N. Danz, A. Hofmann, Plasmon Resonance Sensor, WO 2008/025488
- [5] N. Danz, A. Kick, F. Sonntag, S. Schmieder, B. Höfer, U. Klotzbach, M. Mertig, Surface Plasmon Resonance Platform Technology for Multi-Parameter Analyses on Polymer Chips, *Engineering in Life Sciences* 11 (6), 566-572 (2011), DOI: 10.1002/elsc.201000192
- [6] R. Contreras-Caceres, C. Dawson, P. Formanek, D. Fischer, F. Simon, A. Janke, P. Uhlmann, M. Stamm, Polymers as Templates for Au and Au@Ag Bimetallic Nanorods: UV-Vis and Surface Enhanced Raman Spectroscopy, *Chemistry of Materials* 25 (2), 158-169 (2013), DOI: 10.1021/cm303132