

# Ein Innovatives Sensorsystem zur Bestimmung von Nanopartikeln in komplexen Matrices

*Julia Widmaier<sup>1</sup>, Felix Kolarov<sup>1</sup>, Dominik Furin<sup>1</sup>, Günter Gauglitz<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Eberhard Karls Universität, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie,  
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen, Deutschland  
julia.widmaier@uni-tuebingen.de*

## Abstract

Sie sind in Kosmetika und Fleischverpackungen verborgen und mindern durch ihren Einsatz in Deodorants zusätzlich sogar Schweißgeruch. Aufgrund ihrer antibakteriellen Eigenschaften kommen winzige Silber-Nanopartikel (Größenordnung: 1-100 nm) in immer mehr Produkten des täglichen Bedarfs zum Einsatz. Die mit ihrer der Anwendung einhergehenden Risiken sind bis zum jetzigen Zeitpunkt jedoch bei weitem noch nicht ausreichend erforscht. Die Frage, ob nun der Nutzen oder der Schaden überwiegt, ist hierbei oft stark von spezifischen Parametern wie Material, Größe und Form (engl. speciation) der Nanopartikel abhängig, weshalb eine genaue Identifizierung und Charakterisierung von Nanopartikeln unabdingbar ist.

Für die Detektion von Nanopartikeln z.B. in Cremes ist ein Sensorsystem erforderlich, welches die Partikel in komplexen Matrices sowohl identifizieren als auch quantifizieren kann. Dies ist eine Herausforderung, da Matrixbestandteile oftmals eine spezifische Erkennung der Analyten erschweren. Im Rahmen des EU-Projektes INSTANT wird ein Sensor entwickelt, der auch in komplexen Medien wie z.B. Ketchup oder Sonnenmilch eine schnelle und kosteneffiziente Detektion von Nanopartikeln ermöglicht. Zur Detektion der Nanopartikel werden hierbei optische und elektrochemische Verfahren kombiniert.

Als sensitive Schicht können verschiedene Erkennungselemente für die Detektion der Nanopartikel (NPs) verwendet werden. Die Affinität der Erkennungsstrukturen gegenüber den Partikeln ist hierbei von großer Bedeutung. Carbon Nanotubes (CNTs) beispielsweise haben in dieser Hinsicht großes Potential, um Nanopartikel zu sorbieren, da sie bereits als Filtermaterial für NPs verwendet wurden. Die erfolgreiche Immobilisierung von CNTs auf Transduceroberflächen wird hierbei mittels AFM aufgezeigt. Diese Transduceroberflächen wurden zur Untersuchung der Wechselwirkung von CNTs mit Silbernanopartikeln verwendet. Zusätzlich wurden kalorimetrische Messungen durchgeführt, um diese Wechselwirkung näher zu charakterisieren.

**Key words:** Nanopartikel, INSTANT, komplexe Matrix, Kombination optischer und elektrochemischer Sensor, CNTs.

## 1 Einführung

Die Nanotechnologie hat sich innerhalb der letzten Jahre zu einem fundamentalen Kerngebiet der Naturwissenschaften entwickelt. Dies liegt in erster Linie an den vielseitigen den Nanomaterialien zugrundeliegenden Eigenschaften. Aufgrund der Vielseitigkeit hat auch die Industrie gewisse Eigenschaften der Nanomaterialien für sich erkannt, wodurch auch der Einsatz von Nanomaterialien in Produkten des täglichen Lebens in den letzten Jahren stark zugenommen hat [1]. Als Beispiele seien hier Lebensmittel, Kosmetika, Verpackungsmaterialien, Kleidung aber auch Medikamente genannt. Die Wirkungen reichen dabei von antibakteriellen

Eigenschaften von Silber-Nanopartikel, welche somit z.B. in Kleidung und Stoffen zur Verhinderung von Schweißgeruch verwendet werden [2], bis hin zu UV-Filtereigenschaften von TiO<sub>2</sub> und ZnO, die in Sonnencremes zur Anwendung kommen. Der vielfältige Einsatz von Nanopartikeln in alltäglichen Gebrauchsgütern wirft jedoch auch essentielle Fragen bezüglich ihrer Risiken auf. So gelangen immer mehr Nano-Produkte auf den Markt, wobei die Risikoforschung hinsichtlich möglicher Gefahren noch am Anfang steht [3].

Um die Risiken genauer bewerten zu können, muss zunächst Typus und Menge der Nanopartikel in komplexen Matrices bestimmt werden.

Eine exakte Identifikation und Quantifizierung von Nanopartikeln ist jedoch schwierig zu realisieren. Nanopartikel haben komplett andere Eigenschaften als makroskopische Festkörper. Somit ist es problematisch, klassische Analysemethoden auf die Untersuchung dieser Systeme zu übertragen. Sensorsysteme stellen hier eine kostengünstige und robuste Alternative zur instrumentellen Analytik dar, die oft aufwendigere Apparaturen und teurere, zeitaufwendigere Messungen benötigt.

### 1.1 INSTANT

In dem interdisziplinären Projekt INSTANT (Innovative Sensor for the fast Analysis of Nanoparticles in Selected Target Products) fördert die Europäische Union die Entwicklung eines Sensorsystems, das durch Kombination mit einem Probenvorbereitungssystem den Nachweis von Nanopartikeln in komplexen Matrices (z.B. Cremes) ermöglichen soll. Zur Detektion werden dabei optische und elektrochemische Verfahren kombiniert, um die Partikel zu identifizieren und gleichzeitig auch ihre Größe und Morphologie zu bestimmen (Abb.1).

Um nun unterschiedliche Nanopartikel mit verschiedenartigen Eigenschaften zu detektieren, sind Erkennungselemente mit speziellen Sorptionseigenschaften erforderlich. Hierbei ist eine erhöhte Affinität der Erkennungsstrukturen zu den jeweiligen Partikeln entscheidend. Carbon Nanotubes (CNTs) haben in dieser Hinsicht großes Potential Nanopartikel zu sorbieren, da sie schon oftmals als Filter- und Sorptionsmaterialien für Nanopartikel verwendet wurden [4].

So können beispielsweise carboxyl-funktionalisierte CNTs als Sensormatrix dienen (Abb. 2).

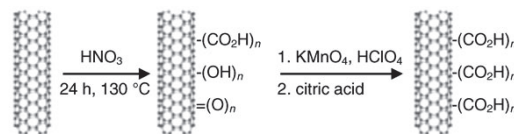


Abb. 2. Funktionalisierung von Carbon Nanotubes schematisch dargestellt. [5]

### 1.2 Carbon Nanotubes als sensitive Schicht

Die Verwendung von Carbon Nanotubes als sensitives Sensormaterial setzt eine Anbindung der CNTs an eine Transduceroberfläche voraus. Diese Anbindung kann über eine chemische Reaktion an eine Polymerschicht realisiert werden.

### 2 Methoden

Die Wechselwirkung von Nanopartikeln mit Carbon Nanotubes wurde mit zwei unterschiedlichen Methoden untersucht. Zunächst wurde die optische Methode RIFS (Reflektometrische Interferenzspektroskopie) [6] verwendet, welche als optische Detektionsmethode im Projekt INSTANT vorgesehen ist. Diese Methode hat ihre Anwendung in der zeitaufgelösten Beobachtung von Bindungsvorgängen in heterogener Phase. Desweiteren wurde die Isotherme Titrationskalorimetrie verwendet um die Wechselwirkungen zwischen CNTs und Nanopartikel und die daraus resultierende Wärmemenge weitergehend zu analysieren.

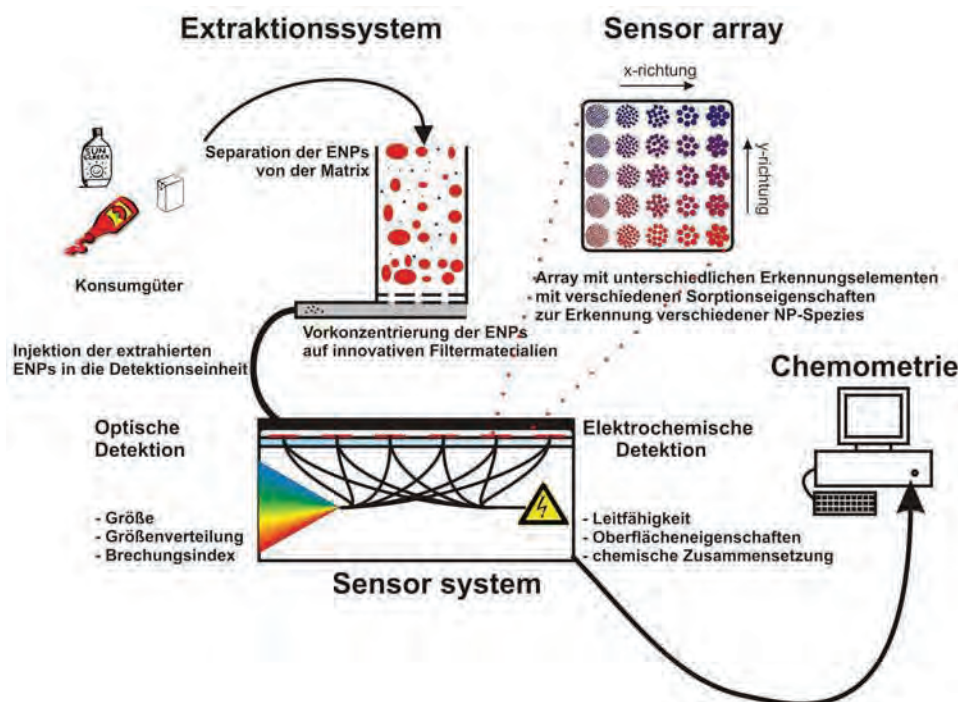


Abb. 1. Schematischer Aufbau des INSTANT-Gerätes

## 2.1 RfS

Die optische Detektion der Wechselwirkung von Analyt (Nanopartikel) und sensitiver Schicht (CNTs) wird mittels Reflektometrischer Interferenzspektroskopie (RfS) realisiert. Diese Methode soll im Folgenden kurz erläutert werden.

Bei der RfS wird mit Weißlicht senkrecht auf ein transparentes Mehrschichtsystem, welches aus einem Glatransducer und einer sensitiven Schicht besteht, eingestrahlt. Das Licht wird dann an jeder Phasengrenze reflektiert und transmittiert. Die reflektierten Teilstrahlen interferieren und bilden ein charakteristisches Interferenzspektrum (Abb. 3 links).

Lagert sich nun ein Analyt an der sensitiven Schicht an, so ändert sich deren optische Schichtdicke, welche durch das Produkt aus physikalischer Schichtdicke  $d$  und dem Brechungsindex  $n$  gegeben ist. Diese Änderung bewirkt eine Verschiebung des Interferenzspektrums (Abb. 3 rechts) und erlaubt somit, zeitaufgelöst Bindungsvorgänge an der heterogenen Phase zu detektieren (Abb. 4).

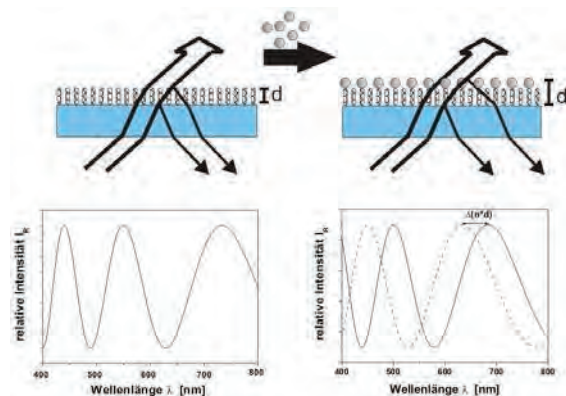


Abb. 3. Charakteristisches Interferenzspektrum bei Bestrahlung des Transducers mit Weißlicht (links) und Verschiebung des Interferenzspektrums bei Anlagerung eines Analyten an die sensitive Schicht (rechts).

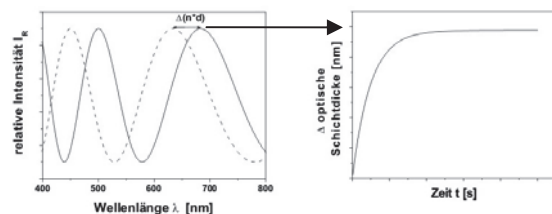


Abb. 4. Verschiebung des Interferenzspektrums bei Anlagerung eines Analyten an die sensitive Schicht (links). Durch Auswerten der Verschiebung der Extrema können zeitaufgelöst Bindungsvorgänge beobachtet werden (rechts).

## 2.2 Isotherme Titrationskalorimetrie (ITC)

Die Kalorimetrie ist eine analytische Methode zur Messung von Wärmemengen, die bei physikalischen oder chemischen Prozessen umgesetzt werden. Wird im Kalorimeter eine Wärmemenge detektiert, so wird sie als Wärmeleistung über die Zeit aufgezeichnet und bietet daher die Möglichkeit, Aussagen über thermodynamische Größen der Reaktion zu treffen. Die resultierenden Wärmemengen der Reaktion von Carbon Nanotubes und Nanopartikeln konnten mittels dieser Methode bestimmt und somit eine Aussage über die Art der Wechselwirkung gemacht werden.

## 3 Ergebnisse

### 3.1 Immobilisierung der Carbon Nanotubes auf der Transduceroberfläche

Die Verwendung von CNTs als Erkennungsstruktur für Nanopartikel setzt deren Anbindung an eine geeignete Transduceroberfläche voraus. Dabei sollte die Oberfläche möglichst homogen belegt sein und über eine längere Zeit stabil bleiben. Die verwendeten carboxylierten Carbon Nanotubes wurden daher über eine Kupplungsreaktion an aminofunktionalisierten Transduceroberflächen angebunden, um chemische und physikalische Stabilität zu gewährleisten. Die erhaltene chemische Anbindung der CNTs an die Transduceroberflächen wurde anschließend mittels Ramanspektroskopie untersucht. Desweiteren konnte die erfolgreiche Immobilisierung anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen gezeigt werden (Abb. 5).

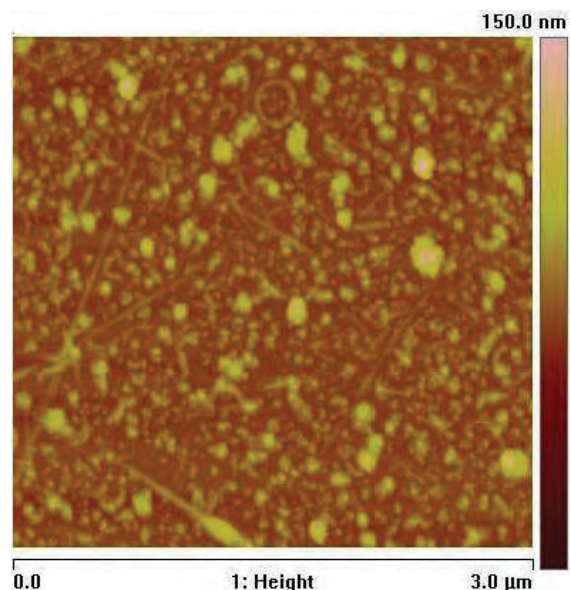


Abb. 5. 2D-AFM Aufnahme einer CNT modifizierten Oberfläche.



### 3.2 Charakterisierung der Wechselwirkung von Carbon Nanotubes mit Nanopartikeln anhand von kalorimetrischen Messungen

Die Wechselwirkung von CNTs mit Nanopartikeln in homogener Phase wurde anhand von kalorimetrischen Messungen untersucht. Hierbei wurden negative Wärmemengen (Abb. 6) erhalten wodurch man bei einer thermodynamischen Betrachtung auf eine durch Entropie getriebene Wechselwirkung schließen kann.

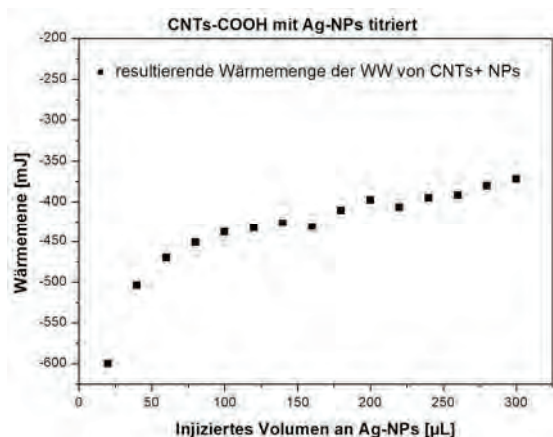


Abb. 5. Frei werdende Wärmemenge bei Zugabe von Ag-Nanopartikeln zu einer CNT-Lösung.

### 3.3 Nachweis von Nanopartikeln mittels RfS

Weitergehend wurde der Nachweis von Nanopartikeln durch CNT modifizierte Transducer in heterogener Phase mittels RfS überprüft. Dabei wurde zunächst die Wechselwirkung von Nanopartikeln mit einer Referenzoberfläche (ohne Carbon Nanotubes) untersucht. Dabei konnte keine Anbindung beobachtet werden. Die Wechselwirkung von Silber-Nanopartikeln mit einer CNT modifizierten Oberfläche ist dagegen deutlich an einer Zunahme der optischen Schichtdicke von über 1,5 nm erkennbar (Abb.6).

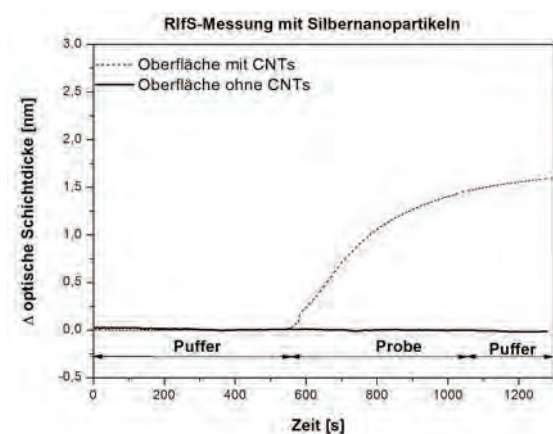


Abb. 6. Bindungssignal bei Zugabe von Silbernanopartikeln zu einer CNT modifizierten Oberfläche (gestrichelt) und zu einer Referenzoberfläche ohne CNTs (kompakt).

### 4 Ausblick

Die Verwendung von Carbon Nanotubes als sensitive Schicht von optischen Sensoren bietet die Möglichkeit Silber-Nanopartikel mittels RfS zu detektieren. Der nächste Schritt ist die Kalibrierung des Sensors anhand von konzentrationsabhängigen Messungen, um nicht nur qualitativ sondern auch quantitativ Silber-Nanopartikel zu bestimmen. Desweiteren soll die Kombination mit elektrochemischen Messungen und zusätzlichen Erkennungselementen weiteren Aufschluss über die Natur und Größe der Nanopartikel bieten und somit sowohl den elementspezifischen Nachweise als auch die Information der Größenverteilung erbringen. Das INSTANT Gerät könnte so eine schnelle und kostengünstige Alternative zur zeitaufwendigeren Elektronenmikroskopie für die Nanopartikelanalyse darstellen.

### 5 Danksagung

Die Arbeit ist im Rahmen des von der EU geförderten Projekts INSTANT (FP 7-NMP-2007-2013-SME5-280550) entstanden. Die Referenznanopartikel wurden vom Projektpartner Bundesanstalt für Materialforschung (BAM) zur Verfügung gestellt. Desweiteren wurden freundlicherweise die Carbon Nanotubes von dem Projektpartner Nanordic Oy aus Finnland zur Verfügung gestellt.



### Literatur

- [1] L. Tran et al., RSC Nanoscience & Nanotechnology 14, 120-133 (2010);
- [2] R. Fries et al., Nanosilber. Nano trust dossiers 10,1-7 (2009);
- [3] Gesundheit und Umwelthygiene. (Stand:16.11.12) Letzte Aktualisierung: 29.05.12; <http://www.umweltbundesamt.de/gesundheit/stoffe/nanopartikel.htm>.
- [4] N. Halonen, et al., Three-Dimensional Carbon Nanotube Scaffolds as Particulate Filters and Catalyst Support Membranes, ACS Nano 4, 2003–2008 (2010); doi:10.1021/nn100150x
- [5] K. Kordás, et al., Inkjet printing of electrically conductive patterns of carbon nanotubes, Small 2, 1021 – 1025 (2006); doi: 10.1002/smll.200600061
- [6] A. Brecht, G. Gauglitz, W. Nahm, Interferometric measurements used in chemical and biochemical sensors, Analysis 20,135-140 (1992);