



MESSUNG VON GOLD, SILBER, UND PLATIN-NANOPARTIKELN, DIE ÜBER LASERABLATION HERGESTELLT WERDEN

EINLEITUNG

Kolloidale Dispersionen von Gold-, Silber- und Platin-Nanopartikeln können in einer Vielzahl unterschiedlicher Anwendungen eingesetzt werden. So können beispielsweise Platin-Nanopartikel sehr effektiv als Katalysatoren eingesetzt werden. Aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche wirken Nanopartikel weitaus effizienter als das Schüttgut. Silbernanopartikel können auf unterschiedliche Weise als antibakterielles Mittel eingesetzt werden. Kolloidales Gold wird sehr häufig als diagnostischer Marker in medizinischen Anwendungen oder in Drug-Delivery-Systemen verwendet. All diese Nanopartikel lassen sich mit der vollautomatischen Nanopartikelsynthese aus dem **AutoPRONANO** Projekt, einer Entwicklungsinitiative an der Universität Duisburg-Essen, sehr einfach herstellen.

DYNAMISCHE LICHTSTREUUNG

Der NANOTRAC FLEX von Microtrac MRB ist ein äußerst vielseitiger Analysator mit dynamischer Lichtstreuung (DLS), der Informationen über Partikelgröße, -konzentration und -molekulargewicht liefert. Das innovative Design des NANOTRAC FLEX ermöglicht schnellere Messungen mit zuverlässiger Technologie, höherer Präzision und Genauigkeit. Mit dem einzigartigen Sondendesign kann nahezu jedes Gefäß in eine Messzelle umgewandelt werden (*Abbildung 1*). Das Gerät kann für monomodale und multimodale Proben über einen weiten Konzentrationsbereich verwendet werden, und das alles ohne Vorkenntnisse der Partikelgrößenverteilung.

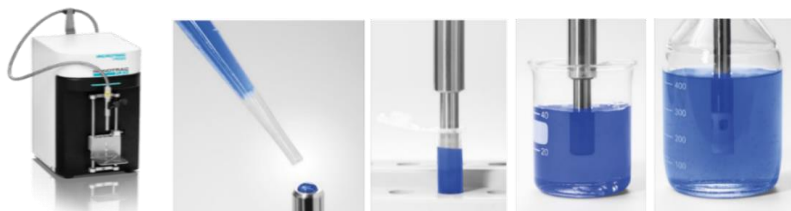


Abbildung 1: Die Tauchsonde des NANOTRAC FLEX ermöglicht direkte Messungen im Gefäß: Becherglas, Flasche, Eppendorf-Röhrchen oder sogar ein einzelner Tropfen Flüssigkeit.

180° DYNAMISCHE LICHTSTREUUNG

Nanopartikel, die in einer flüssigen Dispersion suspendiert sind, unterliegen der Brownschen Bewegung, die auf zufällige Zusammenstöße von Molekülen im flüssigen Medium zurückzuführen ist. Die über die Zeit gemittelte Geschwindigkeitsverteilung der Partikel nähert sich einer bekannten charakteristischen Form - ihrer Größenverteilung. Die dynamische Lichtstreuung (DLS) ist die Technologie, die zur Berechnung dieser Größenverteilung auf der Grundlage der gemessenen Geschwindigkeitsverteilung der Partikel verwendet wird.

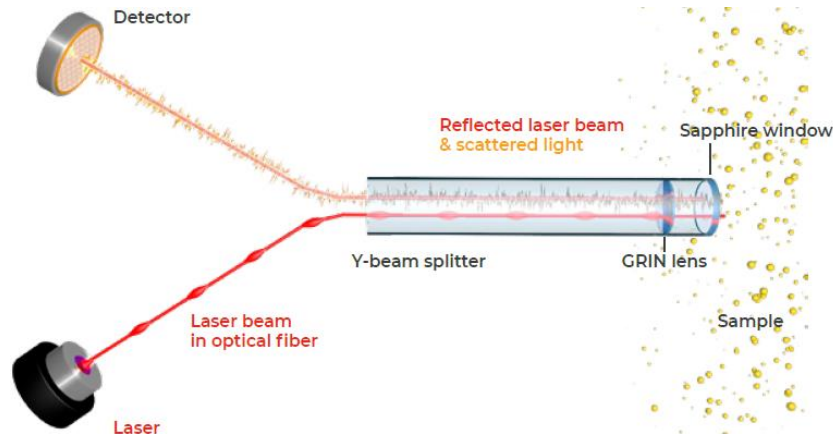


Abbildung 2: Sondendesign der Microtrac DLS-Analysatoren

Die optische Bank des NANOTRAC FLEX ist eine Sonde, die einen Lichtleiterkoppler mit einem Y-Splitter enthält (Abbildung 2). Das Laserlicht wird auf ein Probenvolumen fokussiert, das sich nahe der Grenzfläche zwischen dem Sondenfenster und der Dispersion befindet. Das hochreflektierende Saphirfenster reflektiert einen Teil des Laserstrahls zurück zu einem Photodiodendetektor. Das Laserlicht durchdringt auch die Dispersion, und das von den Partikeln zurückgestreute 180°-Licht erreicht denselben Detektor. Das von der Probe gestreute Licht hat im Vergleich zum reflektierten Laserstrahl ein geringes optisches Signal. Der reflektierte Laserstrahl mischt sich mit dem Streulicht der Probe und addiert die hohe Amplitude des Laserstrahls zu der niedrigen Amplitude des Rohstreusignals. Diese heterodyne Laser-verstärkte Detektionsmethode bietet ein bis zu 106-mal höheres Signal-Rausch-Verhältnis als andere DLS-Methoden wie die Photonenkorrelations-spektroskopie (PCS) und die Nanopartikelverfolgungsanalyse (NTA), Abbildung 3.

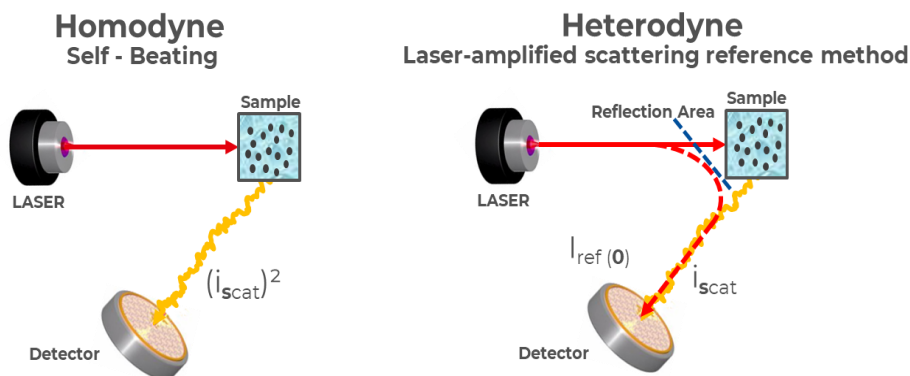


Abbildung 3: Homodyn- und Heterodyn-Ansatz bei DLS. Der verwendete Heterodyn-Aufbau bietet ein deutlich besseres Signal-Rausch-Verhältnis.

Die Fast-Fourier-Transformation (FFT) des laserverstärkten Detektionssignals führt zu einem linearen Frequenzleistungsspektrum, dass dann in eine logarithmische Skala transformiert und denkonvolutiert wird, um die resultierende Partikelgrößenverteilung (Abbildung 4) zu erhalten. In Kombination mit der laserverstärkten Detektion ermöglicht dieses Frequenz-Leistungsspektrum eine robuste Berechnung aller Arten von Partikelgrößenverteilungen - eng, breit, mono- oder multimodal - ohne dass a priori Informationen für die Algorithmusanpassung wie bei PCS benötigt werden.

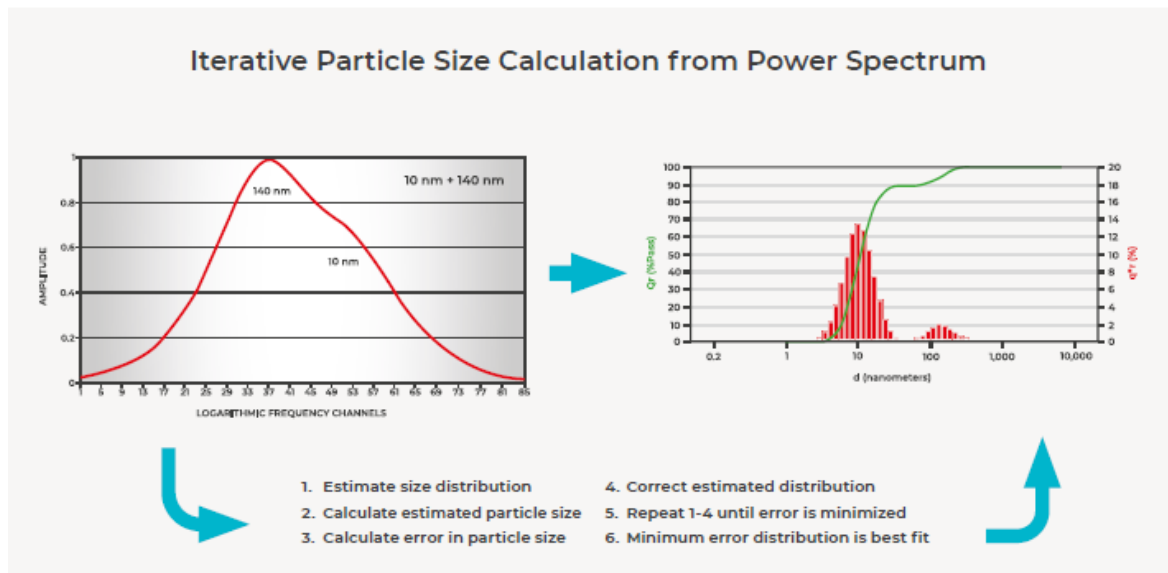


Abbildung 4: Auswertung der DLS-Messung mit der Fast Fourier Transformation und der Frequenz-Leistungs-Spektrum-Methode

ANALYTISCHE SCHEIBENZENTRIFUGATION

Die Analytische Scheibenzentrifuge (ADC) ist ein Instrument zur Messung der Partikelgröße, bei dem Partikel durch Zentrifugalsedimentation in einem flüssigen Medium getrennt werden. Der Sedimentationsprozess wird durch einen leichten Dichtegradienten innerhalb der Flüssigkeit unterstützt. Die Partikel bewegen sich in einer optisch klaren, rotierenden Scheibe. Wenn sich die Partikel dem äußeren Rand der rotierenden Scheibe nähern, adsorbieren oder streuen sie einen Teil des Lichtstrahls, der die Scheibe durchdringt. Diese Änderung der Lichtintensität wird kontinuierlich gemessen und in eine Partikelgrößenverteilung umgewandelt, nachdem der Dichtegradient mit der aktuellen Rotationsgeschwindigkeit kalibriert wurde.^[2]

HERSTELLUNG VON NANOPARTIKELN

Die Gold-, Silber- und Platin-Nanopartikel für diese Experimente wurden mit der kompakten Synthesemaschine von **AUTO PRO NANO**, einem Entwicklungsprojekt an der Universität Duisburg-Essen (Abbildung 5), synthetisiert. Diese Synthesemethode ermöglicht verschiedene Kombinationen von Nanopartikelmaterial und Dispersionsmedien. Nanopartikel werden durch Laserablation eines festen Metalltargets, das in der Target-Kapsel montiert ist, hergestellt. Chemisch hergestellte kolloidale Nanopartikel enthalten in der Regel hohe Mengen an Liganden, Tensiden und Resten von Edukten. Diese Synthesemethode garantiert die höchstmögliche Reinheit der Nanomaterialien. Das System prüft, ob genügend Ressourcen für die geplante Synthese zur Verfügung stehen, überwacht den Prozess und zeichnet eine Protokolldatei des gesamten Prozesses auf.^[1]



Abbildung 5: Nanoparticle Synthesis Automate, Design von Projekter Industrial Design (Duisburg)

PROBEN

Insgesamt wurden drei verschiedene Proben hergestellt, die mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) analysiert wurden. Außerdem wurden drei der Proben mittels analytischer Scheibenzentrifugation (ADC) analysiert.

Alle Informationen zu den Proben sind in der folgenden Tabelle aufgeführt

Probe	Konzentration	Tenside	DLS	ADC	Beispielbild
Gold (Au)	200 mg/L	0,6 mM Natriumphosphat-Puffer	✓	✓	
Silber (Ag)	120 mg/L	0,5 mM Trinatriumcitrat	✓	✓	
Platin (Pt)	150 mg/L	0,5 mM Natriumhydroxid	✓	✓	

ERGEBNISSE

Die folgenden Grafiken zeigen die Analysen der verschiedenen Proben in intensitäts- und volumengewichteter Partikelgrößenverteilung. Ebenfalls gezeigt wird ein Vergleich der Ergebnisse von DLS in Volumenverteilung und ADC. Die Volumen- und Intensitätsverteilung wird dargestellt, da in Intensitätsverteilungen die wenigen agglomerierten Partikel eine viel höhere Streuintensität aufweisen, die bei einer Volumenverteilung nicht berücksichtigt wird. Die Volumenverteilung wird benötigt, um die Ergebnisse mit den ADC-Daten vergleichen zu können. ADC kann keine Intensitätsverteilungen anzeigen.

Abbildung 6 zeigt die unterschiedlichen Ergebnisse für Gold-Nanopartikel, die mit einer Konzentration von 200 mg/l hergestellt wurden.

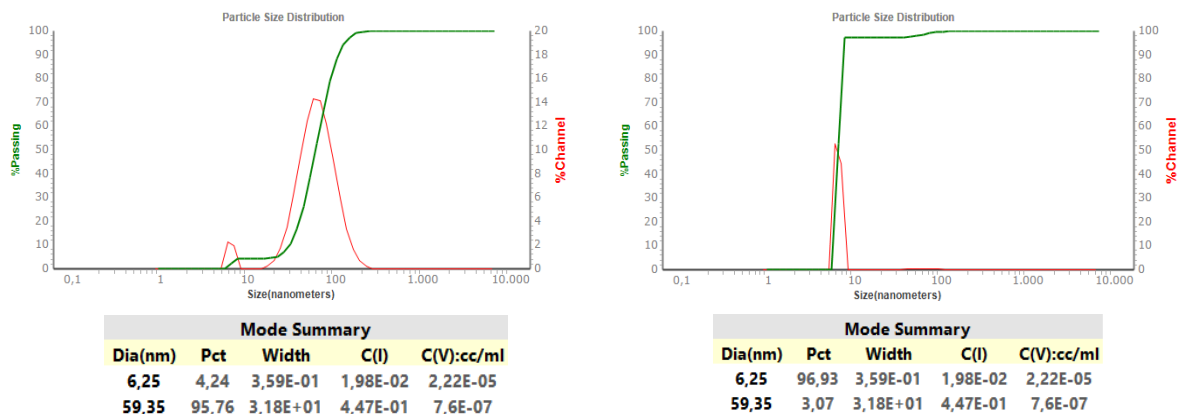


Abbildung 6: Partikelgrößenverteilung von 200 mg/l Gold-Nanopartikeln basierend auf Intensität (links) und Volumen (rechts). Ebenfalls dargestellt ist die Volumenkonzentration der Partikel in cm^3/ml .

Abbildung 7: Vergleich von DLS und ADC für 200 mg/l Goldnanopartikel zeigt den Vergleich der volumengewichteten Größenverteilung, gemessen mit DLS und ADC.

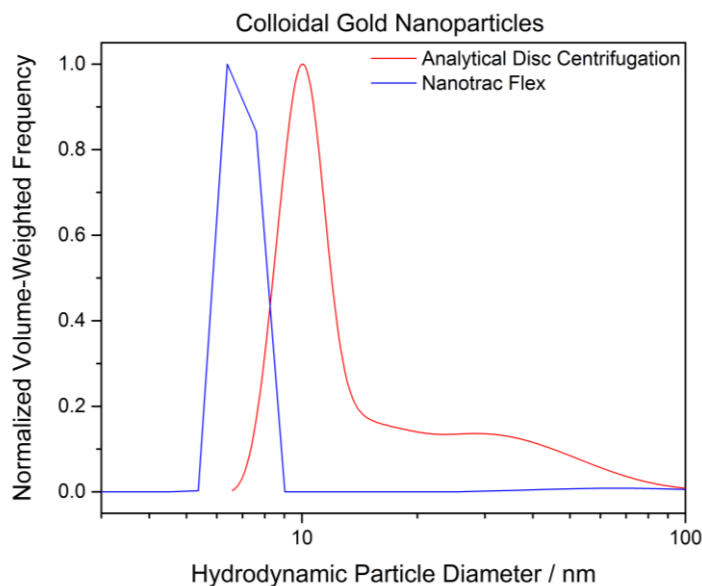


Abbildung 7: Vergleich von DLS und ADC für 200 mg/l Goldnanopartikel

Die gemessenen Partikelgrößen stimmen gut überein, wenn man bedenkt, dass sich diese beiden Techniken grundlegend unterscheiden.

Abbildung 8 zeigt die Partikelgrößenverteilung von Silbernanopartikeln mit einer Silberkonzentration von 120 mg/l. Auch diese Probe wurde mit dem Nanoparticle Synthesis Automate hergestellt.

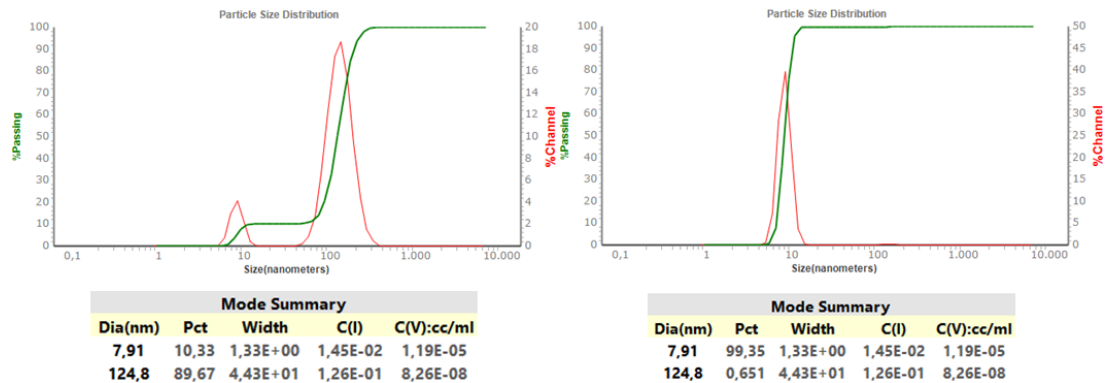


Abbildung 8: Partikelgrößenverteilung von 120 mg/l Silbernanopartikeln basierend auf Intensität (links) und Volumen (rechts). Ebenfalls dargestellt ist die Volumenkonzentration der Partikel in cm³/ml.

Abbildung 9 zeigt den Vergleich der volumengewichteten Größenverteilung, gemessen mit DLS und mit ADC.

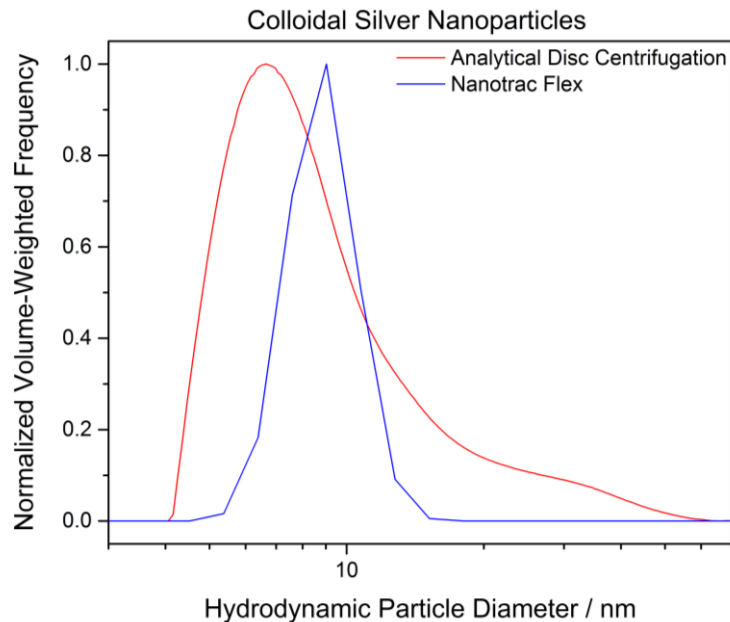


Abbildung 9: Vergleich von DLS und ADC für 120 mg/l Silbernanopartikel

Die Ergebnisse von ADC und DLS für die Silbernanopartikel stimmen sehr gut überein. Es sind geringfügige Unterschiede zwischen den Ergebnissen beider Methoden zu erwarten.

Außerdem wurden Platin-Nanopartikel mit einer Konzentration von 150 mg/l hergestellt. Die DLS-Ergebnisse dieser Partikel sind unten in Abbildung als intensitäts- und volumenbasierte Verteilungen.

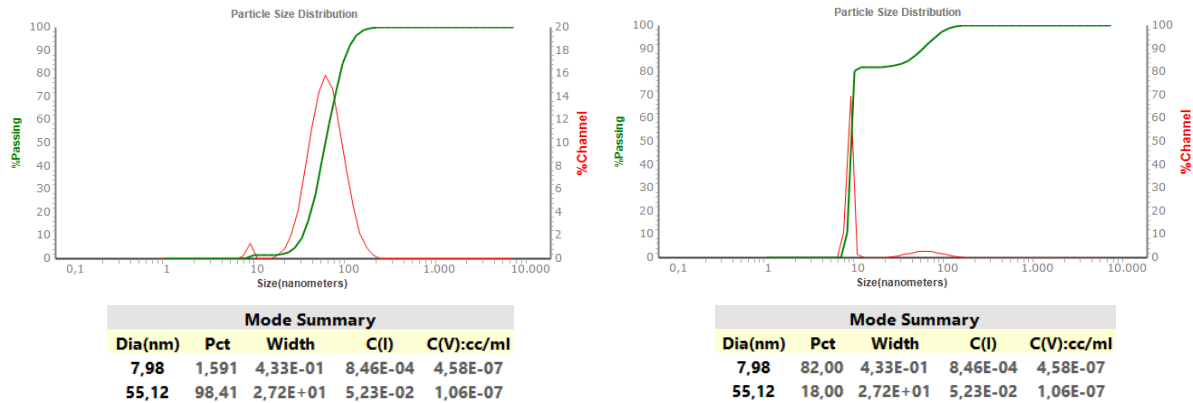


Abbildung 10: Partikelgrößenverteilung von 150 mg/l Platin-Nanopartikeln basierend auf Intensität (links) und Volumen (rechts). Ebenfalls dargestellt ist die Volumenkonzentration der Partikel in cm³/ml.

Beachten Sie, dass die Menge an Agglomeraten bei 55 nm etwas höher ist als bei Silber und Gold.

Unten in Abbildung 11 werden die Grafiken für den Vergleich von ADC und DLS für die Platin-Probe angezeigt.

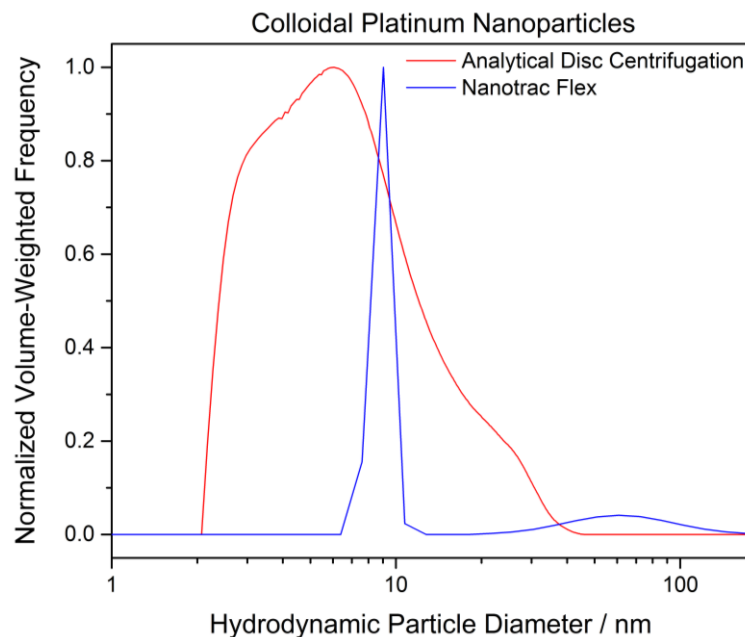


Abbildung 11 Vergleich der DLS- und ADC-Ergebnisse für 150 mg/l Platin-Nanopartikel.

Bei den Platin-Nanopartikeln passen die Ergebnisse nicht so gut wie bei Gold- und Silber-Nanopartikeln. Die DLS-Ergebnisse zeigen einige weitere Agglomerate, die in der ADC-Messung nicht gefunden wurden. Hier wurde die ADC-Messung zwei Wochen früher als die DLS-Messung durchgeführt und es könnte in der Zwischenzeit zu einer gewissen Agglomeration gekommen sein. Es ist zu beachten, dass nur sehr geringe Mengen eines elektrostatischen Stabilisators verwendet wurden.

ZUSAMMENFASSUNG

Nanopartikel, die mit dem Nanopartikel Synthesis Automate aus dem Projekt hergestellt **AutoProNANO** werden, weisen hauptsächlich Partikelgrößen unter 10 nm auf. Die Ergebnisse der Microtrac MRB NANOTRAC FLEX DLS Analysatoren lassen sich sehr gut mit den Ergebnissen der analytischen Scheibenzentrifugation vergleichen. Der NANOTRAC FLEX ist in der Lage, Nanopartikel in einem sehr weiten Konzentrationsbereich (bis zu 40 W%) und in einem sehr weiten Probenvolumenbereich (2 µl - ∞) zu messen. Im Allgemeinen ist der beste Weg, eine Nanopartikeldispersion zu charakterisieren, so nah wie möglich an der tatsächlichen Konzentration der Probe, was DLS leisten kann.

ANERKENNUNG

Wir danken dem Team des **AutoProNANO** Projekts an der Universität Duisburg-Essen für die Probenvorbereitung und ADC-Messungen. Das **AutoProNANO** Projekt wird von der EU und dem Land Nordrhein-Westfalen im Rahmen des START-UP-Transfers NRW-Programm gefördert.

LITERATUR

- Homepage des Projekts <https://www.autopronano.eu/> [1]
- <https://www.cpsinstruments.eu/centrifuge.html#topic1> [2]