



Direkte Detektion und Größenbestimmung von Silber-Nanopartikeln in Hühnerfleisch mittels Graphitofen-Atomabsorptionsspektrometrie

Dominic Brucker und Prof. Dr. Kerstin Leopold

Universität Ulm

Der zunehmende Einsatz von Silbernanopartikeln in Alltagsprodukten hat zu einem wachsenden analytischen Interesse geführt. Einerseits muss die Qualität der Nanopartikel-enthaltenden Produkte und zum anderen die potentielle Freisetzung von Silbernanopartikeln in die Umwelt und deren möglicher Eintrag in die Nahrungskette untersucht werden. Allerdings ist gerade letzteres, also der Nachweis und die Größenbestimmung von Nanopartikeln im Spurenbereich in komplexen Matrices, wie Umwelt- und Nahrungsmittelproben, weiterhin eine analytische Herausforderung.

Ein breites Spektrum unterschiedlicher instrumenteller Techniken wurde vorgeschlagen und getestet, dennoch ist bislang kein anerkanntes Standardverfahren verfügbar. Die Schwierigkeit liegt vor allem in der Kombination ausreichender Empfindlichkeit mit hinreichender Robustheit gegen Matrixeffekte. Ist diese Robustheit nicht gegeben, also eine Abtrennung der Analyten erforderlich, so kann es bei der hierfür notwendige Probenvorbereitung zu unerwünschten Veränderungen von Größe und Stabilität der Silbernanopartikel kommen.

Eine Lösung bietet die Graphitofen-Atomabsorptionsspektrometrie (GFAAS, engl. graphite furnace atomic absorption spectrometry), eine etablierte Methode der Metallspurenanalytik mit Nachweisgrenzen im unteren $\mu\text{g/L}$ -Bereich. Die Möglichkeit der direkten Messung von Lösungen, Suspensionen, Aufschlämmungen und auch Feststoffen ist ein methodischer Vorteil der GFAAS. Bei der GFAAS wird ein auf den jeweiligen

Probentyp optimiertes Temperaturprogramm durchgeführt, wobei zunächst evtl. vorhandenes Lösungsmittel verdunstet, anschließend die Matrix pyrolysiert und schließlich der Analyt atomisiert und die Absorption der Analytatomme in der Gasphase gemessen wird.

Für den Nachweis und die Größenbestimmung von Silbernanopartikeln mittels GFAAS wird im Gegensatz zur standardmäßigen Quantifizierung, bei der die Signalfläche oder Signalthöhe ausgewertet wird, die zeitliche Verschiebung des Absorptionsmaximums (t_{ad}) ausgewertet. Diese ist abhängig von der Anzahl der Atome die einen Silbernanopartikel bilden und nimmt mit Größe der Nanopartikel bzw. Metallclusters zu.

Bei konstanten Versuchsbedingungen beobachten wir eine Differenz der t_{ad} -Werte von 0,5 s zwischen ionischem Silber und 20-nm großen Silbernanopartikeln [1]. In Anwesenheit beider Silberspezies erscheint das Signal je nach Konzentrationsverhältnisse als Doppelsignal, wobei die Maxima ausgewertet und den Silberspezies zu geordnet werden können, oder als breiteres Signal, welches mathematisch entfaltet werden kann. Anhand dieses Prinzips konnten Silberionen neben Silbernanopartikeln in Umweltproben (Extrakten von Flusssediment) erfolgreich nachgewiesen werden [2].

Dies gelingt in den wässrigen Suspensionen ohne weitere Probenvorbereitung und unabhängig von der Zusammensetzung der verwendeten Extraktionslösung. Eine signifikante Differenz der t_{ad} -Werte für die ionische und nanopartikeluläre Silberspezies wurde auch bei der

direkten Untersuchung fester Lebensmittelproben (Maismehl, Nudeln, Weizenmehl, Zwiebel, Apfel, Käse, Paprika und Muschelgewebe) nachgewiesen, die aus Expositions- bzw. Kontaktversuchen stammten oder durch dotieren mit Silberspezies hergestellt wurden [3]. Allerdings wurde bei dieser Untersuchung gezeigt, dass die chemische Zusammensetzung der Feststoffproben einen Einfluss auf die absoluten t_{ad} -Werte der Silberspezies hat.

Dabei weisen Proben mit erhöhtem Eiweißgehalt höhere t_{ad} -Werte auf, während mit steigendem Kohlenhydratgehalt die t_{ad} -Werte der Silberspezies abnehmen. Weitere Untersuchungen müssen diese Zusammenhänge näher beleuchten, um die Methode entsprechend optimieren zu können.

Neben dem Nachweis der Metallspezies ist natürlich auch eine Größenbestimmung der Nanopartikel von Interesse. Silber- und Goldnanopartikel zeigen eine hochpräzise Korrelation der t_{ad} -Werte mit der Partikelgröße ($R^2 \geq 0,95$) in einem Bereich von 2 bis 200 nm, die am besten durch eine logarithmische Funktion angenähert werden kann [4,5]. Diese kann aufgrund der hohen Reproduzierbarkeit zur Kalibration genutzt werden, um so die Größe von Metallnanopartikeln in unbekanntem Proben zu bestimmen. Dabei ist t_{ad} unabhängig von der Konzentration im untersuchten Arbeitsbereich sowie von der Stabilisierung und/oder der Beschichtung der Silbernanopartikel und somit ein sehr robuster Parameter.

Durch Optimierung des Temperaturprogramms des Graphitofens ist keine

aufwändige Probenvorbereitung notwendig und eine unerwünschte *in-situ*-Bildung von Metallclustern aus Metallionen, die man bei höheren Konzentrationen beobachtet, kann gesteuert bzw. minimiert werden. Belegt werden konnte dies durch die erfolgreiche, direkte Bestimmung der Größe von Silbernanopartikeln in einer Hühnerfleischprobe (NanoLyse13) [5]. Die erhaltene Größe von $25,1 \pm 2,5$ nm ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem Wert von $27,3 \pm 5,3$ nm der mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) gefunden wurde.

Zusammenfassung

Die GFAAS ermöglicht eine direkte, schnelle und reproduzierbare Detektion und Größenbestimmung von Silbernanopartikeln. Auch sehr kleine Nanopartikel (5 nm) können mit einer erstaunlich hohen Präzision ($RSD \leq 1,3\%$) bestimmt werden. Darüber hinaus kann die Anwesenheit von ionischem Silber neben Silbernanopartikeln auch in komplexen Matrices direkt bestimmt werden.

Die Methode weist eine hohe Robustheit auf, d.h. sie ist unbeeinflusst von der Metallkonzentration (im Arbeitsbereich von 2,5 bis $15 \mu\text{g Ag L}^{-1}$) sowie von der Stabilisierung bzw. Beschichtung der Silbernanopartikeln und ermöglicht eine Untersuchung von komplexen Probenmatrices ohne aufwendige Probenvorbereitung.

Für Feststoffproben ist eine einfache Homogenisierung, d.h. Trocknen und Zermahlen, ausreichend. Deshalb stellt diese analytische Methode eine sehr vielversprechende Methode zur Silbernanopartikelanalyse dar und bietet einen komplementären Ansatz zu Techniken, die eine sorgfältige Probenvorbereitung und Abtrennung der Analyten bedürfen.

Weitere Forschungsarbeiten sollen das Potential und die Grenzen der Methode zur Analyse von Nanopartikeln z.B. in polydispersen Systemen ermitteln.

Literatur

[1] N.S. Feichtmeier, K. Leopold, *Detection of silver nanoparticles in parsley by solid sampling high-resolution-continuum source atomic absorption spectrometry*, *Anal. Bioanal. Chem.* 406 (2014) 3887–3894.

[2] L. Degenkolb, G. Metreveli, A. Philippe, A. Brandt, K. Leopold, L. Zehlike, H.-J. Vogel, G.E. Schaumann, T. Baumann, M. Kaupenjohann, F. Lang, S. Kumahor, S. Klitzke, *Retention and remobilization mechanisms of environmentally aged silver nanoparticles in an artificial riverbank filtration system*, *Sci. Total Environ.* 645 (2018) 192–204.

[3] N.S. Feichtmeier, N. Ruchter, S. Zimmermann, B. Sures, K. Leopold, *A direct solid sampling analysis method for the detection of silver nanoparticles in biological matrices*, *Anal. Bioanal. Chem.* 408 (2016) 295–305.

[4] K. Leopold, A. Brandt, H. Tarren, *Sizing gold nanoparticles using graphite furnace atomic absorption spectrometry*, *J Anal Spectrom.* 32 (2017) 723–730.

[5] D. Brucker, K. Leopold, *Sizing silver nanoparticles in chicken meat using direct slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry*, *Anal. Bioanal. Chem.* 411 (2019) 4551–4558.