

Nanopartikel charakterisieren mit AF4 und ICP-MS

Harald Hagendorfer¹, Andrea Ulrich¹, Thomas Jocks²

¹EMPA – Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt, CH-8600 Dübendorf, Schweiz

²Wyatt Technology Europe GmbH, Hochstr. 18, D-56307 Dernbach

Einleitung:

Konsumentenprodukte enthalten heute immer häufiger Nanopartikel als Zusatzstoffe. In einer Studie des Woodrow Wilson International Centre for Scholars¹ wurde gezeigt, dass sich die Zahl der auf Nanotechnologie basierenden Erzeugnisse vom Jahre 2005 bis heute etwa verzwanzigfacht hat. Vor allem Silber, Titandioxid, Siliziumdioxid oder Zinkoxid, aber auch Kohlenstoff und Gold gelangen zum Einsatz. So enthalten beispielsweise Imprägniermittel oftmals ZnO, Sonnenschutzmittel TiO₂ oder Fungizide Silber (Ag). Zwar bietet die Verwendung solcher Zusätze vielerlei Vorteile, doch sind die Auswirkungen der Nanopartikel - etwa im Hinblick auf ihre toxikologischen Eigenschaften - keineswegs zur Gänze bekannt. Daher sollten die entsprechenden Produkte kritisch unter die Lupe genommen werden. Um nun das Gefahrenpotential angesichts der Freisetzung von Nanopartikeln abschätzen zu können, bedarf es hoch selektiver und empfindlicher analytischer Methoden. Die **Asymmetrische Fluss Feld Fluss Fraktionierung (AF4)** in Kombination mit einem **Induktiv Gekoppelten Plasma Massenspektrometer (ICP-MS)** könnte in Zukunft ein zentrales analytisches Werkzeug zur Bestimmung von metallischen Nanopartikeln in Industrie und Umwelt werden. Im Folgenden wird die Anwendung dieser universellen Methode anhand der Charakterisierung von Silber-Nanopartikeln in einem Pflanzenschutzmittelspray vorgestellt und ihr Potential bezüglich Größenauflösung und Nachweisgrenzen vor Augen geführt.

Material & Methoden:

AF4 & ICP-MS:

Zur Trennung der Nanopartikel nach ihrer Größe wurde das Eclipse3™ System der Firma Wyatt (Wyatt Technology Europe, Dernbach, Deutschland) verwendet, verbunden mit einer metallfreien Shimadzu (Shimadzu Deutschland GmbH, Duisburg) HPLC Pumpe (LC 10 AI), einem Degasser (DGU 20A3) und einem Autosampler (SIL 20AC). Die Steuerung des AF4 Systems übernahm die Wyatt Eclipse Software. Als Detektor kam ein Thermo Finnigan Element 2 ICP-MS zum Einsatz. Eclipse und ICP-MS waren über eine Kapillare an den Nebulizer gekoppelt. Tabelle 1 zeigt die Parametervorgaben für AF4 und ICP-MS.

¹ Woodrow Wilson International Centre for Scholars, "The Project on Emerging Nanotechnologies", www.nanotechproject.org

Wyatt Eclipse3™ AF4		Thermo Finnigan Element 2 ICP-MS	
Carrier	18 mΩ cm DI Wasser	RF – Power	1400 W
Kanalfluss (Vc)	0.5 mL/min	Reflected Power	< 4 W
Querfluss (Vx)	1 mL/min	Plasma Gas	16 L/min
Membrantyp	GE PVDF 30 kDa	Nebulizer	ESI PFA-ST @ 1 L/min
Kanal und Spacer	30 cm Kanal, kleiner spacer, 350 µm Höhe	Sprühkammer	Scott double pass, Quartz, gekühlt auf 5°C
Injektionsvolumen	10 µL	Integrationszeit	300 ms in E-Scan

Tabelle 1: Parameterangaben der AF4 und ICP-MS.

Kalibrierung:

Die Größenkalibrierung erfolgte mithilfe von Gold (Au)- Nanopartikel-Referenzmaterialien (National Institute of Standardisation, NIST, 8011, 8012 und 8013). Die Standards wurden direkt vor der Messung 1:1000 mit 18 mΩcm deionisiertem Wasser (MiliQ, Milipore GmbH, Zug, Schweiz) verdünnt.

Ergebnisse:

Bild 1a zeigt die Trennung der NIST Au-Partikel mit einem Durchmesser von 10, 30 und 60 nm. Die Konzentration der Teilchen beträgt je 50 µg Au/L. Die Kalibrierung mit Partikeln von genau definierter Größe erlaubt die Berechnung der Partikeldimension in der Probe anhand der Retentionszeit (Bild 1b).

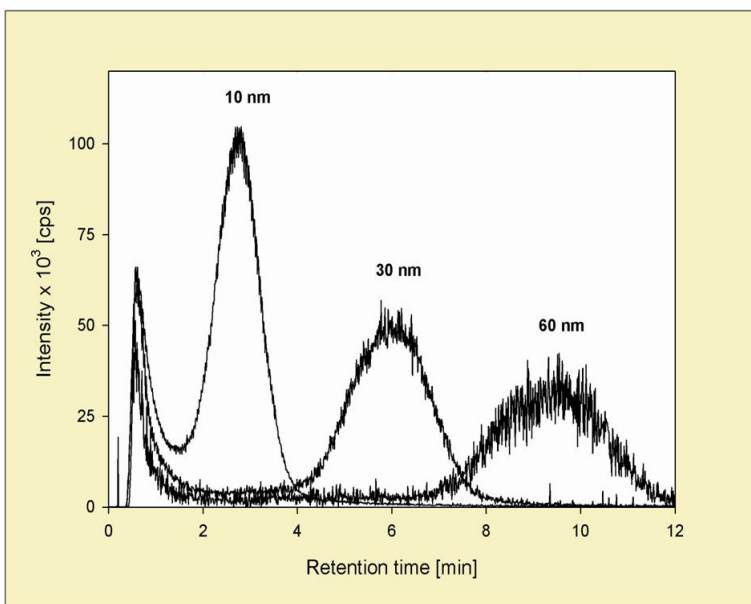


Bild 1a: Trennung der NIST Au-Nanopartikel mittels AF4 und Detektion mittels ICP-MS (m/z =197).

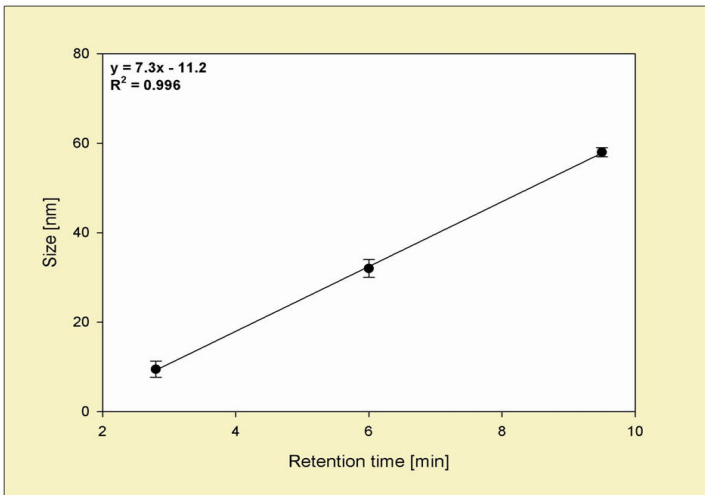


Bild 1b: Kalibrierungsgerade: Retentionszeit (x-Achse) gegen Größe in nm (y-Achse) mit den NIST Au-Nanopartikel Standards.

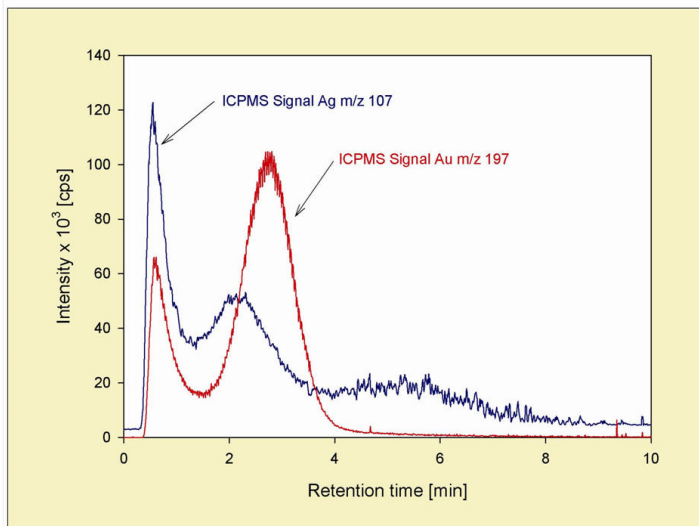


Bild 2: Trennung mit AF4 und Detektion mit ICP-MS der im Pflanzenschutzspray enthaltenen Silber-Nanopartikel (blau) und ICP-MS Signal der zur Probe dotierten 10 nm Au-Partikel (rot).

Bild 2 zeigt das Chromatogramm der 1:2000 verdünnten und Ag-Nanopartikel-haltigen Lösung des Pflanzenschutzsprays. Zu dieser Probe wurden auch 10 nm große Au-Nanopartikel in einer Konzentration von $50 \mu\text{g Au/L}$ dotiert. Das Chromatogramm deutet darauf hin, dass die Ag-Nanopartikellösung sehr polydispers zu sein scheint. Neben einer Hauptfraktion mit einer Größe von etwas 6 nm ($t_R = 2,2$ min) und einem zweiten, breiten Peak mit einem Maximum um 30 nm ($t_R = 5,3$ min) ist auch das Vorhandensein von Agglomeraten im μm -Bereich erkennbar (Vorpeak durch so genannte sterische Elution bei $t_R = 0,5$ min). Die Daten zur Größenverteilung der Teilchen, die aus der Analyse mittels AF4 und ICP-MS stammen, wurden den Ergebnissen gegenüber gestellt, die durch eine zweite Methodik erzielt wurden: der Partikelanalyse mithilfe der Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM). Dies erlaubt eine Verifizierung der Ergebnisse. Bild 3a zeigt den Vergleich der TEM-Analyse mit den AF4-ICP-MS Daten. Beide Methoden ergeben eine

vergleichbare Partikelgrößenverteilung. In Bild 3b ist eine TEM Aufnahme von Silber-Nanopartikeln, wie sie im untersuchten Spray verwendet werden, zu sehen.

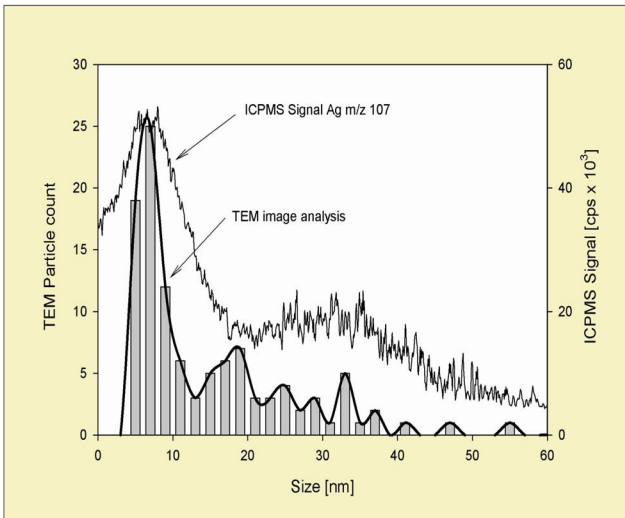


Bild 3a: Vergleich der Größenverteilung, ermittelt mit AF4-Trennung und ICP-MS-Detektion einerseits und TEM/Bildanalyse andererseits.

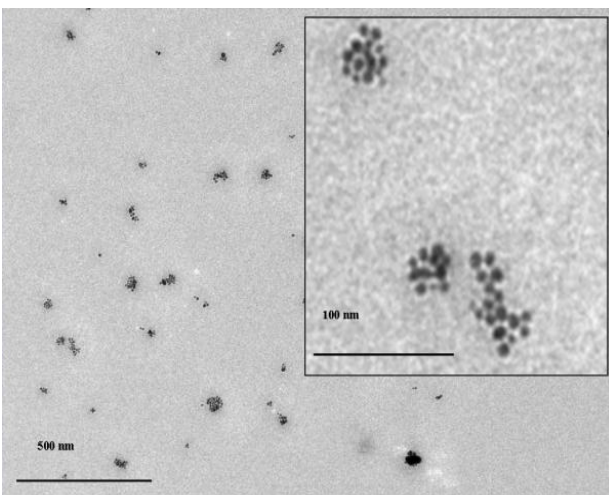


Bild 3b: TEM-Aufnahme der im Pflanzenschutzspray enthaltenen Silber-Nanopartikel.

Fazit:

Kombiniert man die chromatographische Auftrennung durch asymmetrische Fluss-Feldfluss-fraktionierung (AF4) mit anschließender Detektion durch ICP-MS, so entsteht daraus ein leistungsfähiges Analysesystem, das vor allem bezüglich des großen dynamischen Trennbereichs, der Nachweisstärke und der Elementselektivität überzeugt. Zudem stehen die damit erzielbaren Ergebnisse denjenigen aus der weitaus aufwändigeren Elektronenmikroskopie kaum nach. Erfordert eine Fragestellung allerdings kein absolutes Maximum an Nachweisstärke, kann diese Trennmethode ebenso gut an andere Detektoren, etwa UV- oder Fluoreszenzmessgeräte gekoppelt werden. Mit der AF4 verfügt man also über eine universelle Technologie zur Charakterisierung metallischer Nanopartikel.