



QST1: Vergleichsversuch

Ergebnisse

Korinna Altmann

Ulrike Braun

Dieter Fischer

Franziska Fischer

Natalia Ivleva

Heinz Sturm

Cordula Witzig

Nicole Zumbülte

Wir danken Martin Löder für hilfreiche Anmerkungen zu früheren Versionen dieses Ergebnisapiers.

Stand: 04.02.2021

1 Hintergrund und Versuchsdesign

- » Der vorliegende Vergleichsversuch hatte das Ziel, verschiedene analytische Methoden zur Identifikation und Quantifizierung von Mikroplastik (MP) hinsichtlich ihrer Aussagekraft einzuordnen und die Stärken und Grenzen der jeweiligen Methoden herauszuarbeiten. Der Vergleichsversuch sollte damit die Voraussetzungen liefern, um die analytischen Ergebnisse der einzelnen Projekte in einem gewissen Rahmen miteinander vergleichen zu können. Es ist keine Bewertung der unterschiedlichen analytischen Methoden vorgesehen.
- » Es handelte sich nicht um einen klassischen Ringversuch, sondern um einen Vergleichsversuch. Der wesentliche Unterschied zu einem klassischen Ringversuch besteht darin, dass die Homogenität und Stabilität der versendeten Referenzproben nur in Bezug auf die Mikroplastik-Masse bestimmt werden konnte und somit keine Informationen zur Homogenität der Referenzproben in Bezug auf die Partikelgrößenklassenverteilung und Partikelanzahl vorlagen. Diese Inhomogenität von Referenzmaterialien ist derzeit die größte Herausforderung bei der Durchführung von MP-Vergleichsuntersuchungen. Außerdem sollte der Vergleichsversuch sowohl für thermoanalytische als auch spektroskopische Analyseverfahren konzipiert sein, weshalb folgende Punkte zu berücksichtigen waren:
 - » Thermoanalytische Messungen (Py-GC/MS, TED-GC/MS) liefern Informationen über den Massengehalt der unterschiedlichen Polymere, spektroskopische Messungen (μ -FTIR, μ -Raman) über die Partikelanzahl und Größe/Größenverteilung der unterschiedlichen Polymere. Die Ergebnisse beider Verfahrensansätze sind nicht ineinander überführbar.
 - » Integrale, thermoanalytische Verfahren benötigen eine bestimmte Mindest-Analyt-Menge, um den Analyten detektieren zu können (Nachweisgrenze, Bestimmungsgrenze). Bildgebende, spektroskopische Verfahren können einzelne Partikel identifizieren und quantifizieren. Die laterale Auflösung hängt von der verwendeten Methode, FTIR oder Raman, und von den verwendeten Messparametern ab.
 - » Folglich kann ein gemeinsamer Vergleichsversuch für beide Methoden nur einen Kompromiss darstellen, nicht aber optimale oder gar realitätsnahe Messbedingungen abbilden.
- » Das verwendete Referenzmaterial bestand aus verpresstem Kaliumbromid (KBr) als wasserlöslichem Salz, welches mit jeweils einem Polymer, entweder gealtertem Polyethylen (PE) oder nicht gealtertem Polyethylenterephthalat (PET), versetzt wurde. Zusätzlich wurden Proben aus reinem KBr zur Blindwert-Kontrolle zur Verfügung gestellt.
- » Das verwendete Referenzmaterial wurde im Vorfeld des Vergleichsversuchs einer Homogenitätskontrolle im Hinblick auf den Massengehalt (Thermogravimetrische Analyse) in den einzelnen Probengebinden (One-Shot) unterzogen

und wies Schwankungen von 17% für PE ($0,596 \pm 0,107 \mu\text{g}$) und 60% für PET ($5,96 \pm 3,58 \mu\text{g}$) auf. Eine Homogenitätskontrolle im Hinblick auf die Partikelanzahl und ihre Größenverteilung wurde nicht durchgeführt. Folglich lag für die spektroskopischen Methoden weder ein Zielwert noch eine Information zur Homogenität der Referenzproben vor.

- » Die Teilnehmer*innen erhielten für die jeweilige Analysemethode jeweils drei Presslinge mit der jeweiligen Polymersorte und zusätzlich zwei Blindproben. Die Proben wurden durch Auflösen und Filtration durch die Teilnehmer*innen aufbereitet. Diese Probenaufbereitung und damit verbundene Effekte (z.B. Agglomeration der Mikroplastik-Partikel, Aliquotierung, Verlust von Partikeln durch Anhaftung an Oberflächen) flossen in die Ergebnisse mit ein.

2 Ergebnisse

- » Alle Labore (mit einer Ausnahme), die im Rahmen des Forschungsschwerpunktes „Plastik in der Umwelt“ in der Mikroplastik-Analytik involviert sind, haben an dem Vergleichsversuch teilgenommen (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1: Teilnehmende Labore & Analysemethode

Analysemethode	Teilnehmende Labore
Py-GC/MS	<ul style="list-style-type: none">» Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG)» Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA)» Universität Oldenburg, Institut für Chemie und Biologie des Meeres (ICBM)
TED-GC/MS	<ul style="list-style-type: none">» Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)» Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA)
μ -FTIR	<ul style="list-style-type: none">» Alfred-Wegener-Institut (AWI)» Fraunhofer-Center für Silizium-Photovoltaik (CSP)» Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU)» Universität Bayreuth (UBT)
μ -Raman	<ul style="list-style-type: none">» Fraunhofer-Center für Silizium-Photovoltaik (CSP)» Hochschule RheinMain (HSRM)» Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden (IPF)» Technische Universität München (TUM), Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie (IWC)» TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW)» Wessling GmbH

Quelle: Eigene Darstellung.

- » Die in den Referenzproben enthaltenden Polymersorten PE und PET wurden von allen Laboren richtig identifiziert.

- » Verunreinigungen der Referenzmaterialien mit Polystyrol (PS) wurden von den spektroskopischen Methoden identifiziert und quantifiziert. Für die thermoanalytischen Methoden waren die Konzentrationen der PS Kontamination zumeist unterhalb der Nachweis- oder Bestimmungsgrenze, weshalb sie nicht quantifiziert werden konnten.

3 Thermoanalytische Verfahren

- » Auswertung der Ergebnisse erfolgte durch Normierung auf den Zielwert (DIN ISO 5725-2). Dabei wird der bestimmte Messwert durch den Zielwert geteilt und prozentual ausgedrückt. Aufgrund der geringen Teilnehmeranzahl wurden die Ergebnisse der TED-GC/MS und Py-GC/MS gemeinsam ausgewertet. Es lassen sich aus den vorliegenden Ergebnissen keine aussagekräftigen Tendenzen für die Anwendung beider Verfahren ableiten.
- » Die durchschnittliche Wiederfindung gemittelt über alle Labore war bei PE $83,3 \pm 28,1\%$ ($0,496 \pm 0,167\text{mg}$).
- » Die durchschnittliche Wiederfindung gemittelt über alle Labore lag bei PET mit $66,6 \pm 17,5\%$ ($3,868 \pm 1,044\text{mg}$) deutlich niedriger. Ursache hierfür kann die Optimierung der Messgeräte für unpolare Polymere sein, welche die Erkennung von polaren Polymeren wie z.B. PET benachteiligt.
- » Der Massenanteil/Aliquot an gemessener Probe scheint ein relevanter Faktor für die Genauigkeit der Messergebnisse zu sein.

4 Spektroskopische Verfahren

- » Auswertung der Ergebnisse erfolgte über den z-Value (nach DIN 38405). Hierbei wird die Differenz zwischen dem Messwert jedes einzelnen Labors (Mittelwert der Messergebnisse innerhalb eines Labors – arithmetisches Mittel) und dem Erwartungswert (Mittelwert über alle Messwerte) ermittelt und mit der Standardabweichung über alle Messwerte ins Verhältnis gesetzt. Folglich entspricht ein z-Value von 0 einer maximalen Übereinstimmung zwischen dem Messwert und dem Erwartungswert unter Berücksichtigung der Standardabweichung. Bei Ringversuchen gilt grundsätzlich ein z-Value von $|2,00|$ als solides Ergebnis und deutet auf eine zufriedenstellende Messgenauigkeit der beteiligten Labore hin. Bei der hier vorgelegten Auswertung über den z-Value wurde aufgrund der geringen Teilnehmeranzahl nicht zwischen μ -Raman- und μ -FTIR-Analyse unterschieden.
- » Die ermittelten z-Values aller spektroskopisch arbeitenden Labore lagen für PE zwischen $-0,94$ und $+1,45$ und für PET zwischen $-1,09$ bis $+1,31$.

- » Es wurden zahlenmäßig mehr kleinere Partikel als große Partikel detektiert. Im Rahmen des Vergleichsversuchs wurden insgesamt nur die Partikelanzahlen für Partikeldurchmesser $\geq 10\mu\text{m}$ berücksichtigt. Tendenziell scheint μ -Raman, in dem hier vorliegenden Vergleichsversuch, mehr Partikel zu detektieren wie μ -FTIR. Aufgrund der geringen Teilnehmeranzahl ist jedoch keine valide Aussage über diesen beobachteten Trend möglich. Eine Ursache könnte unter anderem sein, dass es durch die Inhomogenität der Proben (Schwankungen des Massengehalts von bis zu 17% für PE und bis zu 60% für PET) zu erheblichen Unterschieden der Partikelzahlen in den Referenzproben kam. Besonders bei kleinen Partikeln ($< 50\mu\text{m}$) kann ein geringfügiger Massenunterschied einen Partikelzahlunterschied von mehreren Größenordnungen verursachen.

5 Schlussfolgerungen:

- » Der Vergleichsversuch ist insgesamt als erfolgreich zu bewerten. Es wurde demonstriert, dass die verschiedenen analytischen Methoden zur Identifizierung und Quantifizierung von Mikroplastik innerhalb der beiden Ansätze (thermoanalytisch/spektroskopisch) vergleichbare Ergebnisse liefern.
- » Alle vier analytischen Methoden (Py-GC/-MS, TED-GC/MS, μ -Raman, μ -FTIR) konnten die beiden zugegebenen Polymere PE und PET identifizieren.
- » Bei den thermoanalytischen Verfahren liegen alle Massengehalte innerhalb der Streuung des Zielwertes. Insgesamt war die Wiederfindung für PE besser als für PET, was wahrscheinlich auf die Eigenschaften der Marker-Verbindung zurückzuführen ist.
- » Bei den spektroskopischen Verfahren liegen alle Ergebnisse innerhalb eines z-Values von $|2,00|$.
- » Bei der spektroskopischen Messung kleiner Mikroplastik-Partikel kann bereits ein geringfügiger Massenunterschied (z.B. Inhomogenität des Referenzmaterials, Kontaminationen) in den Proben sowie eine Agglomeration dieser kleinen Partikel zu Partikelzahlunterschieden von mehreren Größenordnungen führen.
- » Empfehlungen für zukünftige Ringversuche im Bereich Mikroplastik-Analytik:
 - » Das Referenzmaterial sollte stabil, homogen und gut suspendierbar in geeigneter Matrix vorliegen.
 - » Die Herstellung von realitätsnahen und homogenen Mikroplastik-Referenzmaterialien ist eine große Herausforderung bei der Durchführung von Mikroplastik-Vergleichsuntersuchungen und Ringversuchen.
 - » Die Referenzmaterialien sollten geeignete Konzentrationsbereiche (Masse bzw. Partikelzahlen) für das jeweilige analytischen Verfahren

aufweisen. Die Daten der Homogenitätskontrolle müssen bei der Ergebnisdarstellung berücksichtigt werden.

- » Die Verwendung von Referenzmaterialien, bei denen Mikroplastik-Partikel in wasserlösliches Salz eingebettet sind, erlaubt die ungestörte Detektion der Partikel durch zusätzliche Signale einer Matrix. Jedoch stellt die Probenpräparation eine große Herausforderung dar.

