

DIN EN ISO 16094-2



ICS 13.060.45

Einsprüche bis 2024-01-10

Entwurf

**Wasserbeschaffenheit –
Analyse von Kunststoff in Wasser –
Teil 2: Verfahren mittels Vibrationsspektroskopie
(ISO/DIS 16094-2:2023);
Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 16094-2:2023**

Water quality –

Analysis of microplastic in water –

Part 2: Vibrational spectroscopy methods for waters with low content of suspended solids including drinking water (ISO/DIS 16094-2:2023);

German and English version prEN ISO 16094-2:2023

Qualité de l'eau –

Analyse des matières plastiques dans l'eau –

Partie 2: Méthode utilisant la spectroscopie vibrationnelle (ISO/DIS 16094-2:2023);

Version allemande et anglaise prEN ISO 16094-2:2023

Anwendungswarnvermerk

Dieser Entwurf mit Erscheinungsdatum 2023-11-10 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil das beabsichtigte Dokument von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an naw@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW), 10772 Berlin oder Am DIN-Platz, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin.

Es wird gebeten, mit den Kommentaren zu diesem Entwurf jegliche relevanten Patentrechte, die bekannt sind, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 82 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)
DIN-Normenausschuss Kunststoffe (FNK)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 16094-2:2023) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147 „Water quality“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 230 „Wasseranalytik“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN (Deutschland) gehalten wird.

Das zuständige nationale Normungsgremium ist der Gemeinschaftsarbeitsausschuss NA 119-01-06 GA „Gemeinschaftsarbeitsausschuss NAW/FNK: Analytik von Kunststoffen und synthetischen Polymeren in umweltrelevanten Matrices einschließlich Biota“ im DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

DIN EN ISO 16094 besteht unter dem allgemeinen Titel *Wasserbeschaffenheit — Analyse von Kunststoff in Wasser* aus den folgenden Teilen:

- Teil 1: Allgemeines und Probenahme
- Teil 2: Verfahren mittels Vibrationsspektroskopie
- Teil 3: Thermo-analytisches Verfahren für Wasser mit geringen Gehalten an natürlichen Schwebstoffen

Für die in diesem Dokument zitierten Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 1043-1	siehe	DIN EN ISO 1043-1
ISO 14644-1:2015	siehe	DIN EN ISO 14644-1:2016-06
ISO 19458	siehe	DIN EN ISO 19458

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 1043-1, *Kunststoffe — Kennbuchstaben und Kurzzeichen — Teil 1: Basis-Polymere und ihre besonderen Eigenschaften*

DIN EN ISO 14644-1:2016-06, *Reinräume und zugehörige Reinraumbereiche — Teil 1: Klassifizierung der Luftreinheit anhand der Partikelkonzentration (ISO 14644-1:2015); Deutsche Fassung EN ISO 14644-1:2015*

DIN EN ISO 19458, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme für mikrobiologische Untersuchungen*

– *Entwurf* –

E DIN EN ISO 16094-2:2023-12

– Leerseite –

Wasserbeschaffenheit – Analyse von Kunststoff in Wasser – Teil 2: Verfahren mittels Vibrationsspektroskopie (ISO/DIS 16094-2:2023)

Water quality – Analysis of microplastic in water – Part 2: Vibrational spectroscopy methods for waters with low content of suspended solids including drinking water (ISO/DIS 16094-2:2023)

Qualité de l'eau – Analyse des matières plastiques dans l'eau – Partie 2: Méthode utilisant la spectroscopie vibrationnelle (ISO/DIS 16094-2:2023)

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Vorwort	5
Einleitung	6
1 Anwendungsbereich	7
2 Normative Verweisungen	7
3 Begriffe und Abkürzungen	8
3.1 Begriffe	8
3.2 Abkürzungen	9
4 Kurzbeschreibung	10
5 Störungen	10
6 Reagenzien, Verbrauchsmaterialien und Referenzmaterialien	10
6.1 Partikelfreies Wasser bekannter Qualität	11
6.2 Reinigungslösung	11
6.3 Ethanol	11
6.4 Kunststoff-Referenzmaterialien	11
6.5 Behälter für den Transport der Filter	11
7 Vorsichtsmaßnahmen für die Laborumgebung, Geräte und Materialien	11
7.1 Betriebliche Vorsichtsmaßnahmen im Zusammenhang mit der Laborumgebung	11
7.2 Technische Ausrüstung	12
7.2.1 Mit einem Mikroskop gekoppeltes Infrarotgerät (IR), bestehend aus:	12
7.2.2 Mit einem Mikroskop gekoppeltes Raman, bestehend aus:	12
7.2.3 Filtersystem	13
7.2.4 Merkmale der Filter: Typen und Größen	13
7.3 Vorsichtsmaßnahmen und Reinigungsverfahren für Materialien	14
7.4 Flaschen oder Behälter für die Probenahme	14
8 Probenahme	15
9 Arbeitsverfahren	15
9.1 Volumen der Prüfprobe	15
9.2 Verfahren der Probenfiltration	15
9.3 Analytische Kontrollblindproben	16
9.4 Justierung und Kalibrierung von Geräten	16
9.4.1 Infrarot-Mikroskop	16
9.4.2 Raman-Mikroskop	17
9.5 Kartesische Koordinaten analysierter Partikel	17
9.6 Analyse der Filteroberfläche	17
9.6.1 Wahl der optischen Objektive	17
9.6.2 Auswahl der zu analysierenden Partikel oder Wahl des analysierten Oberflächenbereichs	17
9.6.3 TOTAL-Modell	18
9.6.4 RANDOM-Modell	18
9.6.5 CAKE-Modell	19
9.6.6 SPIRAL- oder HELIX-Modell	20
9.6.7 Auszählung der Partikel und Angabe der Größe	20
9.6.8 Erfassung der IR-Spektren und Partikelbestimmung	20
9.6.9 Erfassung der Raman-Spektren und Partikelbestimmung	21
9.7 Blindproben und analytische Kontrollblindproben	21
9.8 Behandlung der Spektren	22
9.9 Kriterien für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung	22
9.10 Spektrale Störungen	22
10 Charakterisierung und Verifizierung des Verfahrens	23
10.1 Verifizierung der Genauigkeit der Partikelgrößenmessung	23

10.2	Verifizierung der Bestimmung und Klassifizierung von Mikrokunststoffen der angebotenen Größe	23
10.3	Ermittlung des minimalen HQI für die automatische Bestimmung	24
10.4	Ermittlung der Meldegrenzwerte des Verfahrens	24
10.5	Verifizierung der Wiederfindungsrate von Mikrokunststoffen bei dem Verfahren	25
11	Qualitätskontrolle der analytischen Kontrollblindproben in Versuchsreihen	25
12	Angabe des Ergebnisses	26
13	Prüfbericht	27
Anhang A	(informativ) Liste der charakteristischen Wellenzahlen der wichtigsten Polymere	28
Anhang B	(informativ) Erstellung einer internen Spektraldatenbank	32
Anhang C	(informativ) Beschreibung der bekannten Störungen bei der Erfassung des spektralen Fingerabdrucks — Vorhandensein von Pigmenten	34
Anhang D	(informativ) Beschreibung der bekannten Störungen bei der Erfassung des spektralen Fingerabdrucks — Störung durch die Ähnlichkeit von natürlichen und synthetischen Polyamiden (Proteine und Nylon)	35
Anhang E	(informativ) Beschreibung der bekannten Störungen bei der Erfassung des spektralen Fingerabdrucks — Störungen durch Moleküle mit langer C-H-Kette	37
Anhang F	(informativ) Quantenkaskadenlaser (QCL)-IR-Mikroskopie	40
Literaturhinweise		41

Bilder

Bild 1	— TOTAL-Modell zur Analyse der Oberfläche S	18
Bild 2	— RANDOM-Modell zur zufälligen Auswahl von N zu analysierenden Partikeln (gelbe Punkte)	19
Bild 3	— CAKE-Modell zu Analyse der Oberfläche S (blauer Bereich)	19
Bild 4	— SPIRAL-Modell zu Analyse der Oberfläche S (blaue Quadrate)	20
Bild B.1	— Bestimmung des Partikels mit Hilfe der marktüblichen Spektraldatenbank	32
Bild B.2	— Bestimmung des Partikels mit Hilfe der internen/verbesserten Spektraldatenbank	33
Bild C.1	— Beispiel für Raman-Spektren von farbigen PE-Partikeln	34
Bild D.1	— Beispiel für die Ähnlichkeit der IR-Spektren von natürlichen und synthetischen Polyamiden (Proteine und Nylon)	35
Bild D.2	— Vergleich der Raman-Spektren von Proteinen und Nylon	36
Bild E.1	— Ähnlichkeit der Raman-Spektren von Verbindungen, die in Einweg-Laborhandschuhen (Stearat) oder bei der Probenvorbereitung verwendeten Reagenzien (Natriumdodecylsulfat, SDS) vorkommen	37
Bild E.2	— Beispiel für die Ähnlichkeit der Raman-Spektren von Polyethylen (PE) mit Verbindungen, die in abgefülltem Wasser vorkommen: Gleitmittel (Erucamid, Behenamid, Mg-Stearat), Verbindungen, die zur Herstellung von Verschlüssen verwendet werden (Wachs, Öl)	38
Bild E.3	— Beispiel für die Ähnlichkeit der IR-Spektren von Polyethylen (PE) mit Verbindungen, die in abgefülltem Wasser vorkommen: Gleitmittel (Erucamid, Behenamid, Mg-Stearat), Verbindungen, die zur Herstellung von Verschlüssen verwendet werden (Wachs, Öl)	39

Tabellen

Tabelle 1	— Merkmale der verschiedenen Analyseverfahren und erhaltene Informationen	6
Tabelle 2	— Beispiele für HQI-Bereiche für die verschiedenen Arten der Bestimmung	24
Tabelle 3	— Beispiel für die Angabe von Mikrokunststoffpartikeln, klassifiziert nach der Größe der Partikel	26
Tabelle A.1	— Charakteristische Wellenzahlen der wichtigsten Polymere	28

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 16094-2:2023) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147 „Water quality“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 230 „Wasseranalytik“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur parallelen Umfrage vorgelegt.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/DIS 16094-2:2023 wurde von CEN als prEN ISO 16094-2:2023 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsinstitute (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird üblicherweise von Technischen Komitees von ISO durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale staatliche und nichtstaatliche Organisationen, die in engem Kontakt mit ISO stehen, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet bei allen elektrotechnischen Normungsthemen eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC-Directives, Teil 1 beschrieben. Es sollten insbesondere die unterschiedlichen Annahmekriterien für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Directives, Teil 2 erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO-Liste der erhaltenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung.

Für eine Erläuterung des freiwilligen Charakters von Normen, der Bedeutung ISO-spezifischer Begriffe und Ausdrücke in Bezug auf Konformitätsbewertungen sowie Informationen darüber, wie ISO die Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO, en: World Trade Organization) hinsichtlich technischer Handelshemmnisse (TBT, en: Technical Barriers to Trade) berücksichtigt, siehe www.iso.org/iso/foreword.html.

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147, *Water quality*, Unterkomitee SC 2, *Physical, chemical and biochemical methods*, erarbeitet.

Eine Auflistung aller Teile der Normenreihe ISO 16094 ist auf der ISO-Internetseite abrufbar.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Auflistung dieser Institute ist unter www.iso.org/members.html zu finden.

Einleitung

Die Verschmutzung durch Mikrokunststoffe ist als globales Phänomen anerkannt. Die Standardisierung der Probenahme-, Quantifizierungs- und Bestimmungsverfahren ist erforderlich, um die Zuverlässigkeit und Vergleichbarkeit der Daten zu gewährleisten, die für gesundheits- und umweltbezogene Risikoanalysen erstellt werden.

Mikrokunststoffe im Wasser können anhand verschiedener methodischer Ansätze bestimmt und quantifiziert werden. Je nach Ziel der Messung müssen mehrere komplementäre Ansätze verwendet werden, um das gesamte Spektrum der Mikrokunststoffe (Größe und chemische Beschaffenheit) abzudecken. In Tabelle 1 sind die Merkmale und die mit den spektroskopischen Verfahren gewonnenen Informationen zusammengefasst.

Tabelle 1 — Merkmale der verschiedenen Analyseverfahren und erhaltene Informationen

Merkmale und erhaltene Informationen	Raman-Mikrospektroskopie	Infrarot-Mikrospektroskopie
Art der Probe	Rückstände aus dem Wasserfiltrat	
Chemische Beschaffenheit des Polymers	ja	
Durch das Analyseverfahren gelieferte Informationen	funktionelle Gruppen	
Angabe des Ergebnisses	Polymertyp, Anzahl der Partikel, Größe	
Minimale messbare Partikelgröße	1 µm bis 10 µm	15 µm bis 20 µm
Mindestmasse, die nach der Zubereitung gemessen wird	unbestimmt	
Folgen für die Prüfprobe nach der Messung	zerstörungsfrei	
Wichtigste Störungen	mineralische Partikel, farbige Partikel, Pigmente, Fluoreszenz, Fettsäuren, Fettamide, Proteine, Oberflächenveränderungen durch Biofilme oder Verwitterung, Kohlenhydrate, durch Mikroben erzeugt	mineralische Partikel, Proteine, Oberflächenveränderungen durch Biofilme oder Verwitterung, mit Ruß beladene Partikel, Vorhandensein von Wasser, Kohlenhydrate, durch Mikroben erzeugt

WARNHINWEIS — Personen, die dieses Dokument anwenden, sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Dieses Dokument erhebt nicht den Anspruch, auf alle gegebenenfalls zutreffenden Sicherheitsfragen im Zusammenhang mit seiner Anwendung einzugehen. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders, angemessene Sicherheits- und Schutzmaßnahmen zu treffen.

WICHTIG — Es ist unerlässlich, dass nach diesem Dokument durchgeführte Untersuchungen von entsprechend qualifiziertem Personal durchgeführt werden.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt wichtige Grundsätze für die Untersuchung von Mikrokunststoffen in Trinkwasser und Wasser mit einem geringen Gehalt an natürlichen Schwebstoffen unter Verwendung eines Mikroskopieverfahrens in Verbindung mit der Schwingungsspektroskopie dar.

Dieses Verfahren ist anwendbar für:

- die Ermittlung der Größe von Mikrokunststoffen (1 µm bis 5 000 µm), ihre Zählung sowie die Klassifizierung nach Größenbereichen;
- die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Mikrokunststoffen, wobei die wichtigsten (in der Industrie am meisten verwendeten und in der Umwelt am häufigsten vorkommenden) Mikrokunststoffe Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyethylterephthalat (PET), Polycarbonat (PC), Polystyrol (PS), Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyvinylchlorid (PVC), Polyamid (PA), Polymethylmethacrylat (PMMA) und Polyurethan (PU) sind;
- die Bestimmung der Beschaffenheit sonstiger Partikel, die nicht in den Anwendungsbereich dieses Dokuments fallen, z. B. Mineralien, Proteine, Zellulose und Pigmente.

Dieses Verfahren ist für die Ermittlung und Charakterisierung einer großen Anzahl von Partikeln in der Probe im automatischen Modus vorgesehen.

Dieses Verfahren gilt nicht für die Charakterisierung von Stoffen, die absichtlich Mikrokunststoffen zugesetzt oder an deren Oberfläche adsorbiert wurden. Dieses Verfahren gilt nicht für die Ermittlung der geometrischen Form von Mikrokunststoffen.

Das Verfahren ist anwendbar auf Wasser mit einem geringen Gehalt an organischen Stoffen und anderen Schwebstoffen nach der Definition von ISO 6107 (1-100 mg/l oder weniger, falls sie die Ermittlung stören), d. h.

- Reinstwasser,
- Wasser für den menschlichen Gebrauch,
- rohes Grundwasser.

In Anbetracht der sehr geringen Konzentrationen von Mikrokunststoffen, die in diesen Wässern üblicherweise vorhanden sind, muss bei der Probenvorbereitung besonders auf mögliche Kontaminationsquellen geachtet werden.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

ISO 1043-1, *Plastics — Symbols and abbreviated terms — Part 1: Basic polymers and their special characteristics*

ISO/TS 13530, *Water quality — Guidance on analytical quality control for chemical and physicochemical water analysis*

3 Begriffe und Abkürzungen

3.1 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <https://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: verfügbar unter <https://www.electropedia.org/>

3.1.1

Mikrokunststoff

jeder feste wasserunlösliche Kunststoff- oder synthetische Polymerpartikel mit einer größten Abmessung zwischen 1 µm und 5 mm

Anmerkung 1 zum Begriff: Mikrokunststoffe können verschiedene Formen aufweisen.

Anmerkung 2 zum Begriff: Diese Definition umfasst die in ISO/TR 21960 festgelegten Definitionen von großen Mikrokunststoffen und Mikrokunststoffen.

Anmerkung 3 zum Begriff: Der Begriff „Mikrokunststoff“ umfasst die Summe mehrerer einzelner Mikrokunststoffpartikel.

3.1.2

Mikropartikel

fester, wasserunlöslicher Partikel mit einer größten Abmessung zwischen 1 µm und 5 mm

3.1.3

Raman-Spektroskopie

Spektroskopie, bei der der Raman-Effekt zur Untersuchung der molekularen Energieniveaus genutzt wird

[QUELLE: ISO 18115-2:2013, 5.129]

3.1.4

Raman-Effekt

Streulicht, das von Molekülen ausgeht, die mit monochromatischem Licht beleuchtet werden, und das durch einen Energieverlust oder -gewinn infolge von Rotations- oder Schwingungsanregungen gekennzeichnet ist

[QUELLE: ISO 18115-2:2013, 5.128]

3.1.5

Infrarotspektroskopie

analytisches Verfahren basierend auf

- der Absorption von Infrarotstrahlung durch funktionelle Gruppen, verwendet zur Bestimmung und Quantifizierung der absorbierenden funktionellen Gruppen,
- der Fourier-Transformation oder der Verwendung einer Laserquelle, um ein IR-Spektrum zu erhalten

[QUELLE: angepasst aus: ISO/TS 14101:2012, 3.3]

3.1.6

partikelfreies Wasser

Wasser, das keine Mikrokunststoffe enthält oder die geringstmögliche Konzentration an Mikrokunststoffen aufweist

3.1.7

Feret-Durchmesser

Abstand zwischen zwei parallelen Linien, die Tangenten des Umfangs eines Partikels sind

[QUELLE: ISO 10788:2014, 2.1.4]

3.1.8

größter Feret-Durchmesser

maximale Länge eines Objekts, unabhängig von seiner Ausrichtung

[QUELLE: ISO/TR 945-2:2011, 2.1]

3.1.9

Meldegrenzwert

kleinste Anzahl von Objekten (Mikrokunststoffe), die das Labor unter routinemäßigen Laborbetriebsbedingungen zuverlässig nach Polymertyp und Größenklasse messen kann

Anmerkung 1 zum Begriff: Jedem Filterablesmodell kann ein anderer Meldegrenzwert zugeordnet sein.

Anmerkung 2 zum Begriff: Hinsichtlich der Ermittlung des Meldegrenzwerts siehe 10.4.

3.1.10

Korrelationsindex

Hit Quality Index

HQI, en: Hit Quality Index

Index oder spektraler Korrelationskoeffizient (typischerweise zwischen 0 und 1) oder Prozentsatz zur Berechnung der Ähnlichkeit zwischen zwei spektralen Signaturen

3.2 Abkürzungen

ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (intern) (en: Attenuated Total Reflection [internal])
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (en: Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
HEPA	Hochleistungsschwebstofffilter (en: High-Efficiency Particulate Air filter)
HQI	Hit Quality Index
IR	Infrarotspektroskopie
PA	Polyamid
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PET	Poly(ethylenterephthalat)
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethylen
PU	Polyurethan
PVC	Poly(vinylchlorid)
RL	Meldegrenzwert (en: Reporting Limit)

SDS	Natriumdodecylsulfat (en: Sodium Dodecyl Sulfate)
USAF	United States Air Force
μFTIR	Mikroskopie gekoppelt mit FTIR-Spektroskopie
μRaman	Mikroskopie gekoppelt mit Raman-Spektroskopie

4 Kurzbeschreibung

Zählung und Bestimmung beruhen auf der Filtration eines bestimmten Volumens einer Wasserprobe oder aufbereiteten Wasserprobe durch eine Filtermembran mit einer Porengröße, die in der Lage ist, den relevanten Mikrokunststoff zurückzuhalten (je nach Größenklasse von Mikrokunststoff, für die das Labor Analysen anbietet). Der Filter wird anschließend durch Mikroskopie in Verbindung mit mindestens einem der beiden folgenden Verfahren analysiert:

- 1) Die Infrarotspektroskopie wird zur Charakterisierung der molekularen Zusammensetzung und der Struktur eines Materials eingesetzt. Sie basiert auf der Absorption von Infrarotstrahlung durch das untersuchte Material. Man erhält Absorptionsbänder, die aus intramolekularen Schwingungsmodi resultieren. Diese absorbieren die Infrarotstrahlung charakteristischer Wellenzahlen und ermöglichen die Bestimmung von organischen oder mineralischen Materialien.
- 2) Die Raman-Spektroskopie wird zur Charakterisierung der molekularen Zusammensetzung und der Struktur eines Materials eingesetzt. Ein monochromatischer Lichtstrahl wird auf die zu untersuchende Probe gerichtet, und das gestreute Licht wird analysiert, nachdem es von einer Linse aufgefangen und in die Detektionseinheit des Geräts geleitet wurde, um die Intensität des Lichts im erfassten Wellenzahlbereich zu messen.

Beide Verfahren können in Verbindung mit der optischen Mikroskopie eingesetzt werden, um die Größenverteilung und die Anzahl der Mikrokunststoffteile zu ermitteln und die Art des Polymers zu bestimmen.

5 Störungen

Eines der Hauptprobleme ist die korrekte Detektion und Bestimmung von Mikrokunststoffpartikeln in realen Proben, wenn diese mit anderen festen Partikeln vermischt sind, die natürlicherweise in den betreffenden Wässern vorhanden sind (z. B. Mineralien, natürliche organische Stoffe).

In Anbetracht der sehr geringen Konzentrationen von Mikrokunststoffen, die in den relevanten Matrices üblicherweise vorhanden sind, sollte bei der Probenahme und Probenvorbereitung besonders auf mögliche externe Kontaminationsquellen geachtet werden. Empfehlungen zur Vermeidung externer Kontamination durch Mikrokunststoffe finden sich in 7.1, 7.3, 7.4 und Abschnitt 8.

Es sollte beachtet werden, dass spektrale Störungen zwischen Mikrokunststoffen und anderen natürlich vorkommenden Partikeln im Wasser zu falsch-negativen oder falsch-positiven Ergebnissen bei der Bestimmung von Mikrokunststoffen führen können. Einige gängige Fälle und Empfehlungen für den Inhalt der Spektraldatenbank sind in Abschnitt 9.10 und in Anhang B bis Anhang E aufgeführt.

6 Reagenzien, Verbrauchsmaterialien und Referenzmaterialien

Das Wasser und alle Chemikalien werden im Vorhinein auf das Vorhandensein von Mikrokunststoffen geprüft, und diese werden vor der Verwendung durch Filtration entfernt (z. B. durch einen Zellulosefilter oder eine andere nichtpolymere Membran mit einer Porengröße von 0,2 μm).

6.1 Partikelfreies Wasser bekannter Qualität

Wasser, das keine Mikrokunststoffe enthält oder die geringstmögliche Konzentration an Mikrokunststoffen aufweist, die durch Berechnung des Mittelwerts geschätzt und regelmäßig anhand analytischer Kontrollblindproben überprüft wird.

Dieses Wasser darf vom Labor unter Verwendung von Reinstwasser hergestellt werden, das zuvor z. B. mit einem Filter aus anorganischen Materialien und einem 0,2-µm-Zellulosefilter gefiltert wurde. Dieses Wasser darf auch gekauft werden.

6.2 Reinigungslösung

6.3 Ethanol

6.4 Kunststoff-Referenzmaterialien

Die Referenzmaterialien werden zur Überprüfung der Prozess- und Geräteleistung im Hinblick auf die Bestimmung von Größe und Art der Mikropartikel verwendet.

6.5 Behälter für den Transport der Filter

Es sollten Glas- oder Metallbehälter verwendet werden.

7 Vorsichtsmaßnahmen für die Laborumgebung, Geräte und Materialien

7.1 Betriebliche Vorsichtsmaßnahmen im Zusammenhang mit der Laborumgebung

Der für die Vorbereitung und Filterung der Proben vorgesehene Platz sollte frei von Polymerbeschichtungen oder -materialien sein. Er muss mindestens eine Laminar-Flow-Haube nach ISO 14644-1:2016, Typ ISO5, mit einem HEPA-Filter enthalten. Die regelmäßige Reinigung der Laborumgebung (z. B. Haube und Labortisch) ist zwingend notwendig. Hierzu dürfen Ethanol, Reinigungslösung, partikelfreies Wasser und geeignete polymerfreie Tücher verwendet werden.

Die Anwender müssen/dürfen insbesondere (1):

- keine Handschuhe tragen. Sind Handschuhe aus Sicherheitsgründen erforderlich, so ist eine mögliche Kontamination der Proben durch Mikrokunststoffe und Chemikalien, die bei der Bestimmung von Mikrokunststoffen spektrale Störungen verursachen können (9.10 und Anhang E), im Voraus zu prüfen;
- sich die Hände waschen, bevor sie mit den Proben hantieren, insbesondere nach dem Waschen der Außenseiten von Behältern und beim Betreten von Räumen, in denen Proben bearbeitet werden;
- einen Baumwoll-Laborkittel oder, falls erforderlich, einen sauberen antistatischen Laborkittel tragen (z. B. farbig und mit Angaben zu den Materialien/Polymeren, um diese Art des Polymers aus dem Bericht über die Probenergebnisse auszuschließen);
- keine Gesichtsmasken aus synthetischen Polymeren tragen; keine Kleidung aus synthetischen Fasern (z. B. Fleece-Jacken) tragen, keine Körperreinigungsprodukte oder Kosmetika verwenden, die in der Laborumgebung Mikrokunststoffe erzeugen können (z. B. Nagellack, Foundations, Peelingprodukte);

Das Labor sollte die Probe vor jeglicher Kontamination aus der Arbeitsumgebung des Labors schützen, insbesondere beim Transport der Probe zwischen dem Vorbereitungsarbeitsplatz und dem Analysearbeitsplatz (z. B. durch Abdecken der Probe mit Alufolie oder Einlegen in ein geeignetes Behältnis) und während der abschließenden Analysephase.

7.2 Technische Ausrüstung

Die Erkennung der Partikel, ihre Erfassung und Bestimmung darf je nach Anbieter des Geräts manuell oder automatisch erfolgen.

7.2.1 Mit einem Mikroskop gekoppeltes Infrarotgerät (IR), bestehend aus:

- einem optischen Mikroskop mit Objektiven, die eine mindestens 4-fache Vergrößerung ermöglichen und die im sichtbaren Licht arbeiten können;
- einer hochauflösenden Kamera, mit der die Partikel auf einem Computerbildschirm dargestellt werden können;
- einem geeigneten Positionierungssystem, um den Filter unter dem IR zu bewegen;
- einem kalibrierten Infrarotspektrometer, das in der Lage ist, ein Spektrum im Transmissions-, Reflexions- oder ATR¹-Modus im Infrarotbereich zwischen $4\,000\text{ cm}^{-1}$ und 750 cm^{-1} mit einer Auflösung von höchstens 8 cm^{-1} aufzunehmen. Die korrekte Funktionsweise der technischen Ausrüstung sollte regelmäßig durch die Analyse eines Referenzspektrums überprüft werden;
- einer Software, die die Erfassung von Spektren und die Korrektur des Filterhintergrundrauschens sowie deren Abgleich mit einer Spektraldatenbank ermöglicht;
- einer Spektraldatenbank, die verschiedene Typen von Spektren von PE, PET, PP, PS, PC, PVC, PMMA, PTFE, PA, PU und natürlichen Materialien in den Proben (z. B. Proteine, Zellulose, siehe 9.10 und Anhang C bis Anhang E) enthält. Das Labor darf die Datenbank um die intern aufgezeichneten Spektren ergänzen, einschließlich der Spektren von abgebauten Polymeren (UV, thermische Degradation).

7.2.2 Mit einem Mikroskop gekoppeltes Raman, bestehend aus:

- einem optischen Mikroskop mit einem Objektiv mit einer mindestens 5-fachen Vergrößerung, um die Probe zu beleuchten und mindestens unter einer „Hellfeld“-Beleuchtung zu arbeiten; die Verwendung einer „Dunkelfeld“-Beleuchtung kann in bestimmten Fällen je nach gewähltem Filter nützlich sein. Im Allgemeinen wird in diesem Fall eine Linse mit einer mindestens 20-fachen Vergrößerung verwendet;
- einer hochauflösenden Kamera, mit der die Partikel auf einem Computerbildschirm dargestellt werden können;
- einem geeigneten Positionierungssystem, um den Filter unter dem Laserstrahl zu bewegen;
- einem Laser im Wellenlängenbereich von 532 nm (grün) oder 785 nm (rot) mit einstellbarer Leistung (bei dem die Leistung und die Dauer der Probenanregung verändert werden können). Die Verwendung eines Lasers mit einer Wellenlänge von 785 nm trägt zur besseren Bestimmung bestimmter farbiger oder fluoreszierender Partikel bei;
- einem kalibrierten Raman-Spektrometer, das in der Lage ist, ein Spektrum im Bereich zwischen $4\,000\text{ cm}^{-1}$ und 200 cm^{-1} mit einer Auflösung von höchstens 6 cm^{-1} aufzunehmen. Die korrekte Funktionsweise der technischen Ausrüstung sollte regelmäßig durch die Messung einer Referenzprobe (z. B. Si) überprüft werden. Die korrekte spektrale Positionierung des Raman-Signals und die Reihenfolge der Intensität sollten überprüft werden;
- einer Software für die Spektrenerfassung, die Fluoreszenzkorrektur und den Abgleich der Spektren mit einer Spektraldatenbank, die mindestens Spektren von PE, PET, PP, PS, PC, PVC, PMMA, PTFE, PA, PU

1 ATR wird hauptsächlich zur Bestimmung einzelner Partikel verwendet.

2 Einige alternative Technologien verwenden andere Spektralbereiche (Anhang F).

sowie natürlichen Materialien in den Proben (z. B. Proteine, Zellulose) und Pigmenten enthält (siehe 9.10, Anhang C bis Anhang E). Das Labor darf die Datenbank um die intern aufgezeichneten Spektren ergänzen, einschließlich der Spektren von abgebauten Polymeren (UV, thermische Degradation).

7.2.3 Filtersystem

Gegenstände aus Kunststoff, die mit der Probe in Berührung kommen, sind nicht zulässig: Es dürfen nur Gegenstände aus Glas und Metall verwendet werden.

Das Filtersystem kann bestehen aus:

- einer Vakuumpumpe oder einem gleichwertigen System;
- einem Filtriereinsetz für die Ableitung des gefilterten Wassers (Filterverteiltröhrleitung, Erlenmeyerkolben, Kolben mit Hals usw.), wobei die chemische Zusammensetzung etwaiger Leitungen und Dichtungen zu ermitteln und zu kontrollieren ist;
- einem Filterträger, der an den Durchmesser oder die Oberfläche des Filters angepasst ist;
- einem Trichter, z. B. aus Glas, der für das zu filtrierende Volumen geeignet ist;
- einem Glas- oder Metallschutz, mit dem der Trichter abgedeckt werden darf, um die Probe vor einer atmosphärischen Kontamination zu schützen;

und, falls erforderlich:

- einem Sinterglasfilter;
- einem System zum Festhalten der Anordnung (Metallklammer).

Der Filtrationsvorgang wird mindestens unter einer Laminar-Flow-Haube durchgeführt. Die Filtrationsausrüstung muss vorher gereinigt werden (7.3).

7.2.4 Merkmale der Filter: Typen und Größen

Die verwendeten Filtertypen müssen die folgenden Merkmale aufweisen:

- Kompatibilität mit IR- und/oder Raman-Geräten, d. h. Filter, die keine Spektralbänder aufweisen, die mit den zu untersuchenden Mikrokunststoffen interferieren können, und die für den gewählten Erfassungsmodus geeignet sind:³ reflektierende Filter für Raman- und Reflexions-FTIR oder IR-transparente Filter für Transmissions-FTIR.
- Ebenheit: Verwendung von Filtern mit der bestmöglichen Ebenheit, wie z. B. Silizium-, Aluminiumoxid- oder metallbeschichtete (in der Regel goldbeschichtete) Polycarbonatfilter⁴. Die Ebenheit der Filter kann durch die Verwendung spezieller Filterhalter verbessert werden;
- keine Freisetzung von Mikrokunststoffen oder nur Freisetzung eines unvermeidbaren Minimums an Mikrokunststoffen, so dass ein minimales Hintergrundrauschen gewährleistet⁵;

3 Filter wie Polycarbonat ohne Metallbeschichtung, Nylon, PTFE usw. sind normalerweise nicht kompatibel. Einige spezielle Arten von farbigem PTFE mit erkennbarem spektralen Fingerabdruck dürfen mit Raman-Geräten verwendet werden.

4 Je nach Gerätetyp (Autofokusmodus) dürfen Nitrocellulosefilter für IR und Glasfaserfilter für Raman verwendet werden.

5 Filter wie Polycarbonat ohne Metallbeschichtung, Nylon, PTFE usw. sind normalerweise nicht kompatibel.

- Hitze- und mechanische Beständigkeit (bei Verwendung von Raman auch Laserresistenz);
- Oxidationsbeständigkeit;
- geeignete Porosität (Durchmesser der Poren und Abstand zwischen ihnen).

Die Größe der Filter und Poren muss der Menge der Mikropartikel und ihrer Größe in der Probe entsprechen. In Laboren werden üblicherweise quadratische Filter von 10 mm × 10 mm oder runde Filter von 13 mm oder 25 mm Durchmesser verwendet. Der Mindestschwellenwert (Größe der Filterporen) muss kleiner sein als der vom Labor angebotene Mindestgrenzwert für die Größenklasse des Mikrokunststoffs.

Bei der Auswahl des Filtertyps prüft das Labor, ob die Abstände zwischen den Poren groß genug sind, um eine korrekte Messung des Hintergrundspektrums durchzuführen.

7.3 Vorsichtsmaßnahmen und Reinigungsverfahren für Materialien

Kleine Geräte, die Mikrokunststoffe wie die untersuchten (PP, PC, PA, PTFE usw.) freisetzen können, sollten nicht verwendet werden.

Alle Gegenstände (Glaswaren, Metall usw.), die mit den Proben in Berührung kommen, einschließlich der Probenahmebehälter, müssen besonders sorgfältig und gründlich gereinigt werden, indem das folgende Verfahren oder andere geeignete Reinigungsverfahren angewendet werden:

Die Glasgegenstände werden mit einer ausreichenden Kontaktzeit in eine geeignete Reinigungslösung getaucht.

Anschließend werden die Gegenstände mit einem geeigneten Produkt (z. B. 50 % Ethanol oder einem Neutralisationsmittel) gespült und mit partikelfreiem Wasser bekannter Qualität (6.1) gut nachgespült. Die Geräte werden unter der Laminar-Flow-Haube an der Luft trocknen gelassen. Sie werden nicht trockengewischt.

Alternativ können die Gläser mit partikelfreiem Wasser bekannter Qualität und Tensid gefüllt und 5 Minuten lang in ein Ultraschallbad gelegt werden. Das Wasser wird entfernt, und der gesamte Vorgang wird noch zweimal wiederholt.

Behälter, Glaswaren und Geräte dürfen bei 480 °C für 2 h oder bei 450 °C für 6 h kalziniert werden.

7.4 Flaschen oder Behälter für die Probenahme

Die für die Wasserprobenahme verwendeten Behälter müssen nach demselben Reinigungsverfahren (7.3) gereinigt werden wie die Kleingeräte und müssen durch die Analyse einer Blindprobe validiert werden (für abgefülltes Wasser sind keine Behälter erforderlich).

Alternativ können die Probenahmebehälter auch gereinigt werden, indem der innere Teil des Behälters dreimal mit dem zu beprobenden Wasser gespült wird.

Zwischen dem Behälter und dem Deckel darf Aluminiumfolie verwendet werden, um die Probe vor dem Vorhandensein von Kunststoff zu schützen.

Flaschen, die aus Kunststoff bestehen oder die auf der Oberfläche Kunststoffmaterialien enthalten, sollten nicht für die Wasserprobenahme verwendet werden.

Die Glas- und Metallgegenstände werden nach der Reinigung in Glas- oder Metallbehältern oder unter einer Laminar-Flow-Haube aufbewahrt. Die Probenahmegeräte und -behälter können auch mit Aluminiumfolie geschützt werden.

8 Probenahme

Ein korrektes Probenahmeverfahren ist der Schlüssel zur Begrenzung des Risikos einer Kontamination des beprobten Wassers (über die Luft, den Anwender oder die Flaschen). Die Anwender müssen sich für die Probenahme die Hände waschen, gegebenenfalls die Haare zurückbinden und geeignete Kleidung (frei von synthetischen Polymeren) tragen.

Die Proben müssen in geeigneten Behältern oder in Durchflussfiltern gesammelt und anschließend in zuvor gereinigte Behälter umgefüllt werden.

Volumen und Anzahl der Proben können in Abhängigkeit von der Art des zu untersuchenden Wassers und der Repräsentativität der Probe gewählt werden.

Der Luftstrom einer Flamme darf als physische Barriere verwendet werden, um zu verhindern, dass Partikel aus der Luft in den Behälter gelangen. Er wird verwendet, um das Risiko einer Kontamination über die Luft und den Anwender zu minimieren (ISO 19458).

Während des Probenahmeverfahrens ist es erforderlich, eine Blindprobe unter denselben Betriebsbedingungen wie für die Probenahme herzustellen, um eine mögliche Kontamination in dieser Phase zu simulieren. Hierzu wird ein zusätzlicher Behälter ähnlich wie ein Probenahmebehälter am selben Ort verwendet. Als Blindprobe sollte partikelfreies Wasser bekannter Qualität verwendet werden, das den gesamten Analyseprozess durchläuft.

9 Arbeitsverfahren

9.1 Volumen der Prüfprobe

Standardmäßig wird das gesamte Probenvolumen getestet. Falls eine erhebliche Anzahl von Partikeln in der Probe vorhanden sein könnte, sollte das Volumen der zu filtrierenden Probe so angepasst werden, dass die erhaltenen Ergebnisse für die gesamte Probe repräsentativ sind und der Filter analysierbar bleibt.

9.2 Verfahren der Probenfiltration

Das Filtersystem muss unter die Laminar-Flow-Haube gestellt werden. Der Filter sollte mittels einer Metallpinzette auf den Filterhalter gesetzt werden.

Das Labor sollte Vorkehrungen treffen, um eventuelle Leckagen zwischen Filter und Filtrationstrichter zu minimieren (z. B. durch die Verwendung von O-Ringen). Das Design des Filtersystems sollte sicherstellen, dass sich die Partikel innerhalb der Filteroberfläche ablagern.

Die Außenseite des Probenahmebehälters wird mit partikelfreiem Wasser bekannter Qualität (6.1), Tüchern für die Optik oder einem Luftstrom gereinigt, um die auf der Oberfläche des Probenahmebehälters vorhandenen Partikel zu entfernen, die die Hände des Anwenders oder die Arbeitsfläche kontaminieren können. Die Außenseite des Probenahmebehälters muss unbedingt außerhalb des Arbeitsbereichs gereinigt werden, um den Arbeitsbereich vor jeglicher Art von Kontamination zu schützen.

Die Probenahmeflasche wird mehrmals umgedreht, um sicherzustellen, dass die Probe gleichmäßig ist. Die entsprechende Probenmenge wird in den Filtrationstrichter gefüllt, anschließend wird das Pumpen gestartet. Eine saubere Metall- oder Glasplatte darf auf den Trichter gelegt werden, um die Probe vor einer Kontamination von außen zu schützen.

Am Ende der Filtration muss der Trichter mit partikelfreiem Wasser bekannter Qualität (6.1), einer Tensidlösung oder Ethanol gespült werden, um alle Partikel aufzufangen, die an den Trichterwänden haften geblieben sind. Das Labor muss beim Abnehmen des Filtersystems nach der Filtration besonders vorsichtig sein, um den Verlust von Mikropartikeln und eine Kontamination aus der Laborumgebung zu vermeiden.

Je nach der zu filternden Menge oder der Art des Wassers kann es erforderlich sein, diesen Schritt zu wiederholen und mehrere Filter zu verwenden. Die Verwendung von aufeinanderfolgenden Filtern, die eine Trennung nach Größe ermöglichen, ist ebenfalls möglich.

Der Filter sollte mit Hilfe einer Metallpinzette in eine dafür vorgesehene saubere Petrischale aus Glas gesetzt werden. Es sollte besonders darauf geachtet werden, dass der Filter während des Transfers nicht gebogen oder gekippt wird.

Der Trichter, der für die Filtration verwendet wird, durchläuft erneut das Reinigungsverfahren unter Verwendung der unter 6.2 beschriebenen Reinigungslösung.

Die Lagerung der Filter sollte in einer geschlossenen Glas- oder Metall-Petrischale erfolgen, um jegliche atmosphärische Ablagerung von Mikropartikeln zu vermeiden, vorzugsweise an einem dunklen Ort.

9.3 Analytische Kontrollblindproben

Da Kunststoff allgegenwärtig ist, ist neben der Untersuchung der Umweltproben zur Korrektur der Analyseergebnisse um mögliche Fremd- oder Sekundärkontaminationen die Ermittlung von verfahrensidentischen Blindwerten von entscheidender Bedeutung. Insbesondere bei sehr geringen Kunststoffpartikelkontaminationen sind die Blindwerte entscheidend für die Qualität und Aussagekraft der Analyse.

Um den Einfluss der Probenvorbereitung und -filtration zu messen, wird für jede Analysereihe eine analytische Kontrollblindprobe hergestellt (Wiederholbedingungen). Dabei ist der gesamte Filtrationsprozess wie unter 9.2 beschrieben durchzuführen, wobei die Probe durch das gleiche Volumen partikelfreien Wassers bekannter Qualität (6.1) ersetzt wird.

9.4 Justierung und Kalibrierung von Geräten

9.4.1 Infrarot-Mikroskop

Um zu überprüfen, ob das IR-Mikroskop ordnungsgemäß funktioniert, können verschiedene Punkte, die die Leistung bestimmen, überprüft werden.

Der vom Nachweissystem beobachtete Energiewert ist ein Indikator für das Funktionieren der verschiedenen Systemkomponenten. Er dient zur Überprüfung der von der IR-Quelle abgegebenen Energie, der optischen Ausrichtung der Spiegel und der Empfindlichkeit des Nachweissystems. Diese Überprüfung muss täglich zu Beginn des Analyselaufs durchgeführt werden.

Die Richtigkeit der Wellenzahlen lässt sich mittels einer zertifizierten Polystyrolfolie kontrollieren. Das Prüfungsspektrum wird auf der Grundlage des vom Anwender gewählten Arbeitsverfahrens (Transmission, Reflexion usw.) erfasst, und die Peakpositionen werden mit den Werten des Kalibrierungszertifikats verglichen. Diese Überprüfung muss einmal jährlich durchgeführt werden.

Die Richtigkeit der Dimensionsmessung des Mikroskops lässt sich mit Hilfe eines Auflösungstestbilds (z. B. USAF-Target-Typ oder andere) überprüfen, das Muster mit bekannten Abmessungen enthält. Diese Prüfung wird bei der Installation durchgeführt und muss nur im Falle des Austauschs eines Bauteils des optischen Systems erneut durchgeführt werden.

Zur Kontrolle der Signalübertragungsqualität darf eine zusätzliche Überprüfung der maximalen Amplitude der Peaks im Verhältnis zum Hintergrundrauschen durchgeführt werden. Je nach verwendeter Technologie darf der Anwender entweder eine Prüfung des Signal-Rausch-Verhältnisses durchführen, die im Allgemeinen ohne Probe im Übertragungsmodus durchgeführt wird, oder eine Prüfung des Intensitätsniveaus in Bezug auf einen internen Standard. Dies dient der Überprüfung der vom Lieferanten festgelegten Spezifikationen und muss mindestens zweimal pro Jahr durchgeführt werden.

9.4.2 Raman-Mikroskop

Innerhalb einer bestimmten Frequenz werden die Linearität der verschiedenen Roste sowie die Konfokalität der einzelnen Laser, ihre Leistung und Intensität überprüft.

Die Ausrichtung der Laser ist unerlässlich, um ein ausreichendes Signal und damit ein qualitativ hochwertiges Spektrum zu erhalten. Jede Ausrichtung ist unabhängig; ist ein Laser mit einem Rost verbunden, sollte die Kontrolle für jeden Laser durchgeführt werden. Die Richtigkeit der Wellenzahlen lässt sich mittels einer zertifizierten Polystyrolfolie kontrollieren.

Die Kontrolle der Kalibrierung und Leistung des Geräts erfolgt täglich durch Analyse des externen/internen Siliziums oder der Kalibrierungslampe und Überprüfung der Peakzentrierung, der Intensität und der vollen Halbwertsbreite.

Täglich ist zu prüfen, ob der Lichtpunkt des Laserstrahls korrekt zentriert ist.

Es wird auch empfohlen, die Verschiebung der Platte und der Videoanzeige regelmäßig zu überprüfen.

9.5 Kartesische Koordinaten analysierter Partikel

Um die Vergleichbarkeit der durch die Analyse eines einzelnen Filters mit verschiedenen Verfahren (z. B. Raman-, Infrarot- oder Elektronenmikroskop) erzielten Ergebnisse zu gewährleisten, ist es von Vorteil, wenn die Filter oder ihre Träger Markierungen aufweisen, die es ermöglichen, das Koordinatensystem mit einer Genauigkeit zu definieren, die größer als der halbe Radius des kleinsten analysierten Partikels ist. Dies würde es ermöglichen, die relevanten Partikel über ihre kartesischen Koordinaten zu finden.

9.6 Analyse der Filteroberfläche

Es müssen Vorkehrungen getroffen werden, um die Unversehrtheit der Probe während des physischen Transfers des Filters vom Filtrationsgerät zum Mikroskop zu gewährleisten (keine Verluste von Mikrokunststoffen oder Kontamination).

9.6.1 Wahl der optischen Objektive

Idealerweise kann ein Objektiv mit einer 4-fachen bis 100-fachen Vergrößerung verwendet werden, um eine gute Darstellung der Partikel zu ermöglichen und gleichzeitig ein qualitativ hochwertiges Signal in Abhängigkeit von der Größe der zu analysierenden Partikel zu erhalten. Werden für den Partikelnachweis und die weitere Spektrenaufnahme unterschiedliche Objektive verwendet, sollte das Labor sicherstellen, dass die Objektive aufeinander abgestimmt sind (gleiches Koordinatensystem).

9.6.2 Auswahl der zu analysierenden Partikel oder Wahl des analysierten Oberflächenbereichs

Bei der automatischen partikelweisen Analyse müssen die Beleuchtungseinstellungen so optimiert werden, dass der Kontrast zwischen Partikeln und Filteroberfläche es der Software ermöglicht, das Vorhandensein eines Partikels korrekt zu ermitteln (ohne dass Poren, Filterrauhigkeit oder andere Lichtartefakte als Partikel interpretiert werden). Zur Optimierung des Kontrasts der Partikel darf auch der „Dunkelfeld“-Modus verwendet werden.

Die Partikelgröße muss korrekt charakterisierbar sein. Es muss sichergestellt sein, dass alle Partikel, unabhängig von ihrer Farbe und Transparenz, von der Erkennungssoftware berücksichtigt werden.

Im automatischen Modus ist es unerlässlich, die horizontale Ausrichtung des Filters zu überprüfen, um eine gleichmäßige Fokussierung zu gewährleisten, insbesondere in Fällen, in denen die Autofokus-Funktion im Gerät nicht verfügbar ist oder nicht genutzt wird. Die Intensität und der Beleuchtungswinkel, die Kameraverstärkung (Empfindlichkeit) und alle anderen Parameter, die die automatische Zählung der Partikel optimieren können, sollten angepasst werden. Der Schwellenwert für die Intensität (Binarisierung) im Bild ist einzustellen. Gegebenenfalls muss auch ein Schwellenwert für die Partikelgröße festgelegt werden.

Für die Messung von Mikrokunststoff mit spektroskopischen Verfahren werden die verschiedenen anwendbaren statistischen Modelle in der Reihenfolge ihrer Eignung beschrieben. Das „TOTAL“- und das „RANDOM“-Modell ermöglichen es, etwaige Heterogenitätsabweichungen bei der Verteilung der Partikel auf der Oberfläche des Filters auszugleichen.

Beträgt die Anzahl der Partikel $\leq 1\,000$, sollte die gesamte Filteroberfläche analysiert werden (TOTAL-Modell, 9.6.3).

Beträgt die Anzahl der Partikel $> 1\,000$, bleibt das TOTAL-Modell das beste Modell, aber für die Analyse eines Teils des Filters kann auch eines der folgenden Modelle in der angegebenen Präferenzfolge verwendet werden: RANDOM (9.6.4), CAKE (9.6.5), SPIRAL oder HELIX (9.6.6).

9.6.3 TOTAL-Modell

Das am besten geeignete Modell ist dasjenige, bei dem die gesamte Filterfläche analysiert wird.

Beträgt die Anzahl der Partikel $< 1\,000$, müssen alle Partikel mittels Spektralerkennung analysiert werden, um ihre Identität zu ermitteln.

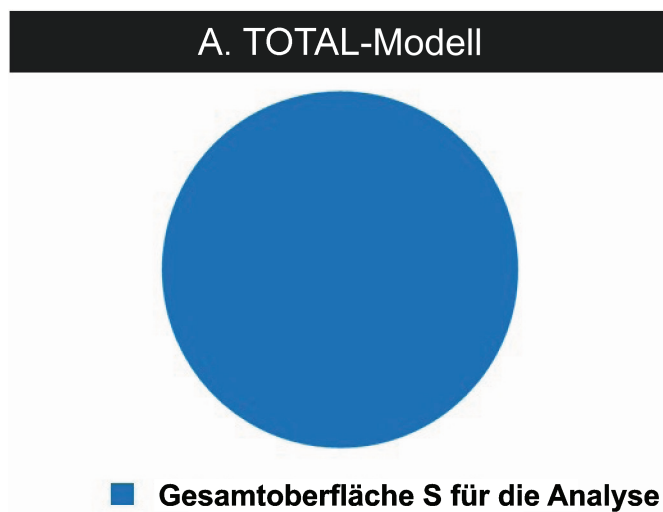


Bild 1 — TOTAL-Modell zur Analyse der Oberfläche S

Falls durchführbar, sollte die gesamte Filteroberfläche analysiert werden. Ist dies nicht möglich, darf das Labor es der folgenden statistischen Modelle in absteigender Präferenzfolge anwenden.

9.6.4 RANDOM-Modell

Beträgt die Anzahl der Partikel $> 1\,000$, kann der Zufallsmodus gewählt werden, um N Partikel, mindestens jedoch 1 000 Partikel, auf dem Filter zufällig zu analysieren.

B. RANDOM-Modell

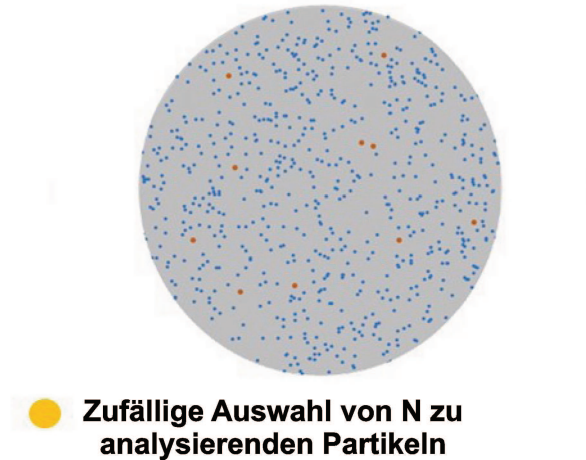


Bild 2 — RANDOM-Modell zur zufälligen Auswahl von N zu analysierenden Partikeln (gelbe Punkte)

9.6.5 CAKE-Modell

Beträgt die Anzahl der Partikel $> 1\,000$, und das Gerät verfügt nicht über einen Zufallsmodus, wird ein Bereich S des Filters gewählt, der groß genug ist. Der Bereich sollte folgende Größe aufweisen:

- mindestens 20 % der Gesamtoberfläche für die Analyse von Partikeln bis zu $5\,\mu\text{m}$;
- mindestens 1 % bis 4 % für Partikel bis zu $1\,\mu\text{m}$.

ANMERKUNG Der Bereich S hat die Form eines „Tortenstücks“, wobei eine Linie von der Mitte bis zum Rand des Filters gedacht wird, und das Labor analysiert N Partikel, mindestens jedoch 1 000 Partikel.

C. CAKE-Modell



- Mindestens 1 000 Partikel
- Mindestens 20 % der Gesamtoberfläche für Partikel bis zu $5\,\mu\text{m}$
- Mindestens 1 % bis 4 % der Gesamtoberfläche für Partikel bis zu $1\,\mu\text{m}$

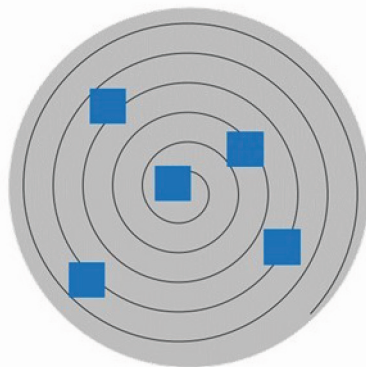
Bild 3 — CAKE-Modell zu Analyse der Oberfläche S (blauer Bereich)

9.6.6 SPIRAL- oder HELIX-Modell

Beträgt die Anzahl der Partikel $> 1\,000$, und das Gerät verfügt nicht über einen Zufalls- oder „CAKE“-Modus, werden mindestens fünf Bereiche auf dem Filter (S) gewählt. Diese Bereiche müssen groß genug sein (empfohlen werden mindestens 20 % der Gesamtoberfläche für die Analyse von Partikeln bis zu $5\,\mu\text{m}$ und mindestens 1 % für Partikel von $1\,\mu\text{m}$) und sind nach einem „spiralförmigen“ oder schneckenartigen Modell angeordnet (unter Berücksichtigung einer Kurve, die von der Mitte zum Rand des Filters verläuft), um N Partikel, mindestens jedoch 1 000 Partikel, zu analysieren.

Durch die zufällige Anordnung der Bereiche (S) entlang der Spirale wird der potenziellen Inhomogenität der Partikelablagerung auf der Filteroberfläche Rechnung getragen.

D. SPIRAL-Modell



■ Oberfläche S für die Analyse

- Mindestens 1 000 Partikel
- Mindestens 20 % der Gesamtoberfläche für Partikel bis zu $5\,\mu\text{m}$
- Mindestens 1 % bis 4 % der Gesamtoberfläche für Partikel bis zu $1\,\mu\text{m}$

Bild 4 — SPIRAL-Modell zu Analyse der Oberfläche S (blaue Quadrate)

9.6.7 Auszählung der Partikel und Angabe der Größe

Für das RANDOM-, CAKE- und HELIX-Modell wird empfohlen, alle auf der Oberfläche des Filters vorhandenen Partikel in dem vom Labor betrachteten Größenbereich zu zählen. Zur Angabe der Partikelgröße wird die Verwendung des größten Feret-Durchmessers (3.1.8) empfohlen.

9.6.8 Erfassung der IR-Spektren und Partikelbestimmung

Die Spektrenerfassung erfolgt in der Filterzone, die entsprechend dem gewählten statistischen Modell definiert wurde.

Drei Erfassungsmodi sind möglich: Transmission (Transflektaanz), Reflexion und ATR. Die Transmissions- oder Reflexionserfassungsmodi werden im Hinblick auf die Geschwindigkeit des Prozesses bevorzugt. Der ATR-Modus erfordert manuelle Eingriffe, da nach jeder Spektrenerfassung eine Kristallreinigungsphase erforderlich ist.

Die Erfassung von Infrarotspektren erfolgt in der Regel von $750\,\text{cm}^{-1}$ bis $4\,000\,\text{cm}^{-1}$. Für einige Geräte, die mit einem kleineren Spektralbereich arbeiten, sollte das Labor auf Anhang F verwiesen.

Nach Abzug des Hintergrundsignals (Atmosphäre, Filteroberfläche, ATR-Kristall, soweit verwendet) werden die aufgenommenen Spektren mit der Spektraldatenbank abgeglichen, die mit demselben Aufnahmemodus wie die Probe gewonnen wurde. Neben den marktüblichen Bibliotheken können auch die im Labor aufgenommenen Referenzspektren für die Bestimmung verwendet werden (Anhang B). Dabei sollte die Übereinstimmung der Erfassungsmodi zwischen den Datenbanken und den Probenspektren sichergestellt werden. Spektralbereiche, die CO₂-Schwingungen und ATR-Kristallen entsprechen, dürfen aus dem für die HQI-Berechnung verwendeten Spektralbereich ausgeschlossen werden.

Der Anwender darf die von der Software ermittelten Bestimmungen überprüfen und validieren, indem er die Übereinstimmung mit dem HQI (10.3) überprüft. Die Mikrokunststoffpartikel werden dann anhand der Größenintervalle klassifiziert (Abschnitt 12).

9.6.9 Erfassung der Raman-Spektren und Partikelbestimmung

Die Spektrenerfassung erfolgt in der Filterzone, die entsprechend dem gewählten statistischen Modell definiert wurde.

Der Filter darf im manuellen oder automatischen Modus analysiert werden. Die Erfassung von Raman-Spektren darf im Bereich von 200 cm⁻¹ bis 4 000 cm⁻¹ erfolgen. Kleinere Spektralbereiche, die die wichtigsten Kunststoff-Fingerabdrücke enthalten, dürfen ebenfalls für die Spektrenbestimmung verwendet werden, z. B. 550 cm⁻¹ bis 1 800 cm⁻¹.

Die Parameter Objektiv, Laserwellenlänge, Laserleistung, Aufnahmezeit und Anzahl der Spektrenakkumulationen sowie Autofokus (falls verwendet) sollten so optimiert werden, dass Spektren von guter Qualität (geeignetes Signal-Rausch-Verhältnis) erhalten werden, die Partikel jedoch nicht verändert oder zerstört werden.

Bei einer unbekannten Probe sollte die Analyse standardmäßig bevorzugt bei 532 nm mit einer geringeren Laserleistung und einer Exposition von 1 s begonnen werden. Je nach erhaltenem Signal müssen die Expositionsdauer und die Laserleistung schrittweise erhöht (schwaches Signal, häufig bei kleinsten Partikeln) oder der Laser je nach Fall (Fluoreszenz oder Sättigung) gewechselt werden. Um das Signal-Rausch-Verhältnis (S/N) zu verbessern, kann die Anzahl der Akkumulationen erhöht werden. In der Praxis sollte man mit einer Linse mit einer 50-fachen Vergrößerung, einem 532-nm- oder 785-nm-Laser und einer Leistung zwischen 3 mW und 20 mW (bzw. dem prozentualen Anteil der Gesamtleistung) am Partikel ein Polymerspektrum guter Qualität erhalten.

Die aufgenommenen Spektren werden mit der Spektraldatenbank abgeglichen. Das durch Fluoreszenz und Filtermaterial verursachte Signal darf von den aufgenommenen Spektren subtrahiert werden. Wird keine Subtraktion des Filtersignals vorgenommen, sollten die Spektralbereiche mit Merkmalen, die dem Filtermaterial entsprechen, beim Vergleich der aufgenommenen Spektren mit der Spektraldatenbank nicht berücksichtigt werden.

Neben den marktüblichen Bibliotheken können auch die im Labor aufgenommenen Referenzmaterialspektren für die Bestimmung verwendet werden (Anhang B). Der Anwender darf die von der Software ermittelten Bestimmungen überprüfen und validieren, indem er die Übereinstimmung mit dem HQI (10.3) überprüft. Die Mikrokunststoffpartikel werden dann anhand der Größenintervalle klassifiziert (Abschnitt 12).

9.7 Blindproben und analytische Kontrollblindproben

Bei Blindproben (Abschnitt 8) und analytischen Kontrollblindproben (9.3) wird der gesamte Filter (TOTAL-Modell), wie unter 9.6.2 beschrieben, analysiert.

Jede Blindprobe wird wie eine Probe analysiert, indem Anzahl, Größe und Typ des Mikrokunststoffs (Abschnitt 12) ermittelt werden. Diese Messung dient der Verifizierung einer möglichen Kontamination und der Validierung der Probenergebnisse der Analysesequenz (Abschnitt 11).