

DIN EN ISO 16094-3



ICS 13.060.45

Einsprüche bis 2024-08-28

Entwurf

**Wasserbeschaffenheit –
Analyse von Kunststoffen in Wasser –
Teil 3: Thermo-analytisches Verfahren für Wasser mit geringen
Gehalten an natürlichen Schwebstoffen (ISO/DIS 16094-3:2024);
Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 16094-3:2024**

Water quality –
Analysis of microplastic in water –
Part 3: Thermo-analytical methods for waters with low content of suspended solids including
drinking water (ISO/DIS 16094-3:2024);
German and English version prEN ISO 16094-3:2024

Qualité de l'eau –
Analyse des matières plastiques dans l'eau –
Partie 3: Méthodes thermo-analytiques pour les eaux à faible teneur en matières solides en
suspension, y compris l'eau potable (ISO/DIS 16094-3:2024);
Version allemande et anglaise prEN ISO 16094-3:2024

Anwendungswarnvermerk

Dieser Entwurf mit Erscheinungsdatum 2024-06-28 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 55 Seiten

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

Nationales Vorwort

Das Dokument prEN ISO 16094-3:2024 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 Gemeinschaftsarbeitskreis NA 119-01-06-03 GAK „Gemeinschaftsarbeitskreis NAW/FNK: Thermoanalytische Verfahren“ 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 Kunststoffen in Wasser* aus den folgenden Teilen:

— 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 472:2013	siehe	DIN EN ISO 472:2013-06
ISO 1043-1	siehe	DIN EN ISO 1043-1
ISO 11074:2015	siehe	DIN EN ISO 11074:2015-11
ISO 14644-1	siehe	DIN EN ISO 14644-1
ISO 24187	siehe	DIN EN ISO 24187
ISO/TR 21960	siehe	DIN CEN ISO/TR 21960

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 CEN ISO/TR 21960, *Kunststoffe in der Umwelt — Aktueller Wissensstand und Methodik*

DIN EN ISO 472:2013-06, *Kunststoffe — Fachwörterverzeichnis (ISO 472:2013); Dreisprachige Fassung
EN ISO 472:2013*

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

DIN EN ISO 11074:2015-11, *Bodenbeschaffenheit — Wörterbuch (ISO 11074:2015); Dreisprachige Fassung
EN ISO 11074:2015*

DIN EN ISO 14644-1, *Reinräume und zugehörige Reinraumbereiche — Teil 1: Klassifizierung der Luftreinheit
anhand der Partikelkonzentration*

DIN EN ISO 24187, *Grundsätze für die Analyse von Mikroplastik in der Umwelt*

– Leerseite –

Juni 2024

prEN ISO 16094-3

**Wasserbeschaffenheit – Analyse von Kunststoffen in Wasser – Teil 3:
Thermo-analytisches Verfahren für Wasser mit geringen Gehalten an natürlichen
Schwebstoffen (ISO/DIS 16094-3:2024)**

Water quality – Analysis of microplastic in water – Part 3: Thermo-analytical methods for waters with low content of suspended solids including drinking water (ISO/DIS 16094-3:2024)

Qualité de l'eau – Analyse des matières plastiques dans l'eau – Partie 3: Méthodes thermo-analytiques pour les eaux à faible teneur en matières solides en suspension, y compris l'eau potable (ISO/DIS 16094-3:2024)

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Vorwort	5
Einleitung	6
1 Anwendungsbereich	7
2 Normative Verweisungen	7
3 Begriffe	8
4 Symbole und Abkürzungen	9
5 Kurzbeschreibung	10
6 Materialien	11
6.1 Reagenzien/Verbrauchsmaterialien	11
6.2 Kunststoff-Referenzmaterialien	11
7 Vorsichtsmaßnahmen für Laborumgebung, Geräte und Materialien	11
7.1 Betriebliche Vorsichtsmaßnahmen für eine Laborumgebung	11
7.2 Reinigungsverfahren für Materialien und technische Ausrüstung	12
8 Probenvorbereitung: Handhabung von Proben vor der Analyse	12
8.1 Filtration	12
8.2 Trocknen von Filtrationsrückständen	13
8.3 Homogenisierung von Filtrationsrückständen	13
9 Durchführung	13
9.1 Allgemeines	13
9.2 Untersuchungen von Filtrationsrückständen aus Wasser mittels TED-GC-MS (Verfahren 1)	14
9.2.1 Durchführung	14
9.2.2 Bestimmung	14
9.2.3 Quantifizierung	15
9.2.4 Qualitätsbewertung und -kontrolle	17
9.3 Untersuchungen von Filtrationsrückständen aus Wasser mittels Py-GC-MS (Verfahren 2)	17
9.3.1 Durchführung	17
9.3.2 Bestimmung	19
9.3.3 Quantifizierung	20
9.3.4 Qualitätsbewertung und -kontrolle	21
9.4 Untersuchung von isolierten Partikeln mittels Py-GC-MS (Verfahren 3)	21
9.4.1 Durchführung	21
9.4.2 Bestimmung	22
9.4.3 Quantifizierung	22
9.4.4 Qualitätsbewertung und -kontrolle	23
10 Prüfbericht	23
Anhang A (informativ) Beispielhafte LOD/LOQ-Werte	24
Literaturhinweise	26

Tabellen

Tabelle 1 — Merkmale der verschiedenen Analyseverfahren und erhaltene Informationen	6
Tabelle 2 — Polymere/polymere Materialien	9
Tabelle 3 — Beispiele für mittels TED-GC-MS aus festen Wasserrückständen nachweisbare Polymere, Polymer-Zersetzungsprodukte und Marker-Fragment-Ionen	15
Tabelle 4 — Beispiele für mittels Py-GC-MS nachweisbare Polymere, entweder unter Bedingungen der Thermochemolyse (TMAH) oder durch direkte Pyrolyse;	

vorgeschlagene indikative Pyrolyseprodukte für die Bestimmung und Quantifizierung der jeweiligen Polymercluster (fett)	19
Tabelle 5 — Beispiel für Polymer-Zersetzungsprodukte, Marker-Fragment-Ionen	22
Tabelle A.1 — Überblick über LOD und LOQ mittels TED-GC-MS (absolute Masse im Tiegel) . . .	24
Tabelle A.2 — Beispiele für polymerspezifische Zersetzungsprodukte, Marker-Fragment-Ionen (M), Qualifier-Ionen (fett), die für die Quantifizierung verwendet werden, mit dem geringsten erreichten S/N-Verhältnis des untersten Kalibrierungspunkts (Daten, die unter den Bedingungen der Thermochemolyse, TMAH, gewonnen wurden)	24

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 16094-3:2024) 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 16094-3:2024 wurde von CEN als prEN ISO 16094-3:2024 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).

ISO weist auf die Möglichkeit hin, dass die Anwendung dieses Dokuments mit der Verwendung eines oder mehrerer Patente verbunden sein kann. ISO bezieht jedoch in dieser Hinsicht keinerlei Stellung bezüglich Nachweis, Gültigkeit oder Anwendbarkeit jeglicher beanspruchten Patentrechte. Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung dieses Dokuments lag ISO keine Mitteilung über ein Patent bzw. mehrere Patente vor, welche/s zur Umsetzung dieses Dokuments erforderlich sein könnte/n. Anwender werden jedoch darauf hingewiesen, dass dies möglicherweise nicht der aktuelle Informationsstand ist. Dieser kann jedoch der Patentdatenbank unter www.iso.org/patents entnommen werden. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

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 der thermoanalytischen Verfahren und die mit den thermoanalytischen Verfahren gewonnenen Informationen zusammengefasst.

Tabelle 1 — Merkmale der verschiedenen Analyseverfahren und erhaltene Informationen

	Thermoextraktion- Desorption in Verbindung mit Gaschromatographie mit Massenspektrometrie- Kopplung	Pyrolyse in Verbindung mit Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
Art der Probe	Rückstände aus dem Wasserfiltrat	isolierte Partikel
Chemische Beschaffenheit des Polymers	ja	
Durch das Analyseverfahren gewonnene Informationen	thermische Zersetzungsprodukte	
Angabe der Ergebnisse	Polymertyp, Masse	Polymertyp
Minimale messbare Partikelgröße	unbestimmt	visuelle Bestimmung
Mindestmasse, die nach der Zubereitung gemessen wird	0,1 – 2 µg (absolut)	0,01 – 1 µg (absolut)

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt wichtige Grundsätze für die Analyse von Mikrokunststoffen in Trinkwasser und Wasser mit geringen Gehalten an natürlichen Schwebstoffen unter Verwendung von thermoanalytischen Verfahren fest.

Dieses Dokument gilt für die Bestimmung von Polymertypen und der Masse von Mikrokunststoffen in der Probe.

Dieses Dokument gilt nicht für die Bestimmung von Partikelgröße, Partikelform und Partikelanzahl.

Dieses Dokument gilt für den Nachweis von Mikrokunststoffen in Trinkwasser und Wasser mit geringen Gehalten an natürlichen Schwebstoffen (TSS)¹.

ANMERKUNG Die beschriebenen Nachweisverfahren können jedoch auch für andere Probenarten angewendet werden. Sofern ein Laboratorium diese Norm für den Nachweis von Mikrokunststoffen in Wasser mit höheren als den hier definierten TSS-Gehalten anwendet, wird empfohlen, eine zusätzliche Qualitätsbewertung und -kontrolle (einschließlich Vorbereitung) anzuwenden, um zu überprüfen, ob die Nachweisverfahren auch für höhere TSS-Gehalte geeignet sind.

Diese Norm beschreibt den Nachweis verschiedener Arten von Polymeren, von denen die wichtigsten (in der Industrie am meisten verwendeten und in der Umwelt am häufigsten auftretenden) Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyethylenterephthalat (PET) und Polystyrol (PS) sind. Diese Typen von Polymeren können mit allen thermoanalytischen Verfahren analysiert werden. In Abhängigkeit von den verwendeten thermoanalytischen Verfahren können zusätzliche weitere Polymere nachgewiesen werden, wie z. B. Polyvinylchlorid (PVC), Polycarbonat (PC), Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyamide (PA), Polyurethane (PU) sowie Signale von PS-Co-Polymeren².

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.

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 472:2013, *Plastics — Vocabulary*

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

ISO 4880:1997, *Burning behaviour of textiles and textile products — Vocabulary*

ISO 8421-1:1987, *Fire protection — Vocabulary — Part 1: General terms and phenomena of fire*

1 ISO 6107 (1 – 100 mg/l) oder geringer, falls sie die Bestimmung stören; in Zukunft ist eine Verweisung auf ISO 5667-27 wünschenswert, die sich noch in der Entwicklung befindet.

2 Signale von PS-Co-Polymeren können aus Reifenabrieb stammen und können mit diesen Verfahren ebenfalls erkannt werden; Elastomere gehören jedoch nicht zum Anwendungsbereich dieses Dokuments.

ISO 11074:2015, *Soil quality — Vocabulary*

ISO 11358, *Plastics — Thermogravimetry (TG) of polymers — General principles*

ISO 14644-1, *Cleanrooms and associated controlled environments — Part 1: Classification of air cleanliness by particle concentration*

ISO 17034 GUIDE-30:33, 35, *Reference materials — Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability*

ISO 24187, *Principles for the analysis of microplastics present in the environment*

3 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

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 „Mikrokunststoffe“ umfasst die Summe mehrerer einzelner Mikrokunststoffpartikel.

3.2

Thermoanalyse

Gruppe von Prüfverfahren, bei denen eine physikalische Eigenschaft eines Stoffes in Abhängigkeit der Temperatur oder Zeit gemessen wird, wobei der Stoff einem vorgeschriebenen Temperaturprogramm ausgesetzt ist

Anmerkung 1 zum Begriff: Das zu „Thermoanalyse“ zugehörige Adjektiv ist „thermoanalytisch“ (zum Beispiel thermoanalytische Verfahren).

Anmerkung 2 zum Begriff: Wird ein Muster zugleich zwei oder mehr Untersuchungen unterzogen, so ist dies mit dem Zusatz „simultan“ anzugeben, zum Beispiel simultane Thermogravimetrie und Differentialthermoanalyse. Der Begriff „kombinierte“ Analyse würde auf die Verwendung verschiedener Muster für jedes Verfahren hindeuten.

[QUELLE: ISO 472:2013, 2.1160]

3.3

Pyrolyse

irreversible chemische Zersetzung eines Materials aufgrund einer Erhöhung der Temperatur ohne Oxidation

[QUELLE: ISO 8421-1:1987, 1.44; ISO 4880:1997, 53; ISO 11074:2015, 6.4.33]

3.4

Degradierung

nicht umkehrbarer Vorgang, der zu einer entscheidenden Veränderung im Aufbau des Werkstoffes führt, mit einer Veränderung der Eigenschaften (z. B. innerer Zusammenhang, Molekülmasse und Aufbau, mechanische Festigkeit) und/oder durch Zerlegung, hervorgerufen durch Umwelteinflüsse, die in einer Zeitspanne ablaufen und aus einem oder mehreren Schritten bestehen

[QUELLE: ISO 472:2013, 2.262]

3.5

thermische Zersetzung

Vorgang, bei dem die Einwirkung von Wärme oder erhöhten Temperaturen auf ein Material zu einer Veränderung der chemischen Zusammensetzung führt

Anmerkung 1 zum Begriff: Nicht gleichzusetzen mit der thermischen Schädigung.

[QUELLE: ISO 472:2013, 2.1285]

4 Symbole und Abkürzungen

Tabelle 2 — Polymere/polymere Materialien

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
CM	Kalibriermaterial (en: Calibration Material)
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
GFF	Glasfaserfilter
LOD	Nachweisgrenze (en: Limit Of Detection)
LOQ	Bestimmungsgrenze (en: Limit Of Quantification)
ISTD	interner Standard
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
PA	Polyamid (Polymer aus Caprolactam = PA6, Polymer aus Hexamethyldiamin und Adipinsäure = PA 66)
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PET	Poly(ethylenterephthalat)
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethylen
PUR-MDI	Polyurethan, auf Basis von Methyldiphenyldiisocyanat
PVC	Poly(vinylchlorid)
Py-GC-MS	Pyrolyse-Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
SBR	Styrol-Butadien-Copolymer
S/N	Signal-Rausch-Verhältnis
TED-GC-MS	Thermoextraktion-Desorption-Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung

Tabelle 2 (fortgesetzt)

TMAH	Tetramethylammoniumhydroxid
TPU-MDI	thermoplastisches Polyurethan, auf Basis von Methylen-diphenyldiisocyanat

5 Kurzbeschreibung

Alle in diesem Dokument beschriebenen thermoanalytischen Verfahren bestehen aus verschiedenen Schritten: Pyrolyse, Übertragung/Trennung und Nachweis/Quantifizierung. In einem ersten Schritt werden die Proben in einer inerten Atmosphäre bis zur Zersetzung erhitzt (Pyrolyse). In einem zweiten Schritt werden die entstehenden Zersetzungsprodukte entweder direkt auf einer GC-Säule abgetrennt (Pyrolyse-GC-MS) oder zunächst selektiv an einem Festphasenmaterial adsorbiert/desorbiert, bevor sie in das chromatographische System eingebracht werden (TED-GC-MS). In einem dritten Schritt werden die polymerspezifischen Zersetzungsprodukte nachgewiesen und quantifiziert (Nachweis/Quantifizierung). Die verschiedenen verfügbaren Verfahren unterscheiden sich in der Art, wie diese drei Schritte realisiert werden.

Dieses Dokument umfasst thermoanalytische Verfahren, die Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC-MS) als Trennungs- und Nachweis- bzw. Quantifizierungsschritt verwenden. Für den Nachweis von Mikrokunststoffen gibt es im Wesentlichen zwei GC-MS-basierte Verfahren:

- Thermoextraktion-Desorption-Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (TED-GC-MS).
- Pyrolyse-Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (Py-GC-MS).

Bei der TED-GC-MS wird eine Probe in einer Thermowaage (siehe ISO 11358) unter einem kontinuierlichen Stickstoffgasstrom erhitzt. An der Austrittsöffnung des Ofens befindet sich ein Festphasen-Sorptionsmittel, das einen Teil der Zersetzungsprodukte der Probe auffängt. Nach diesem Prozess wird das Festphasen-Sorptionsmittel in eine thermische Desorptionseinheit übertragen, in der die gesammelten Zersetzungsprodukte remobilisiert, eingefangen, neu fokussiert und dann in das GC-MS-System übertragen werden. Mittels TED-GC-MS kann eine relativ große Probenmasse an Filtrationsrückständen (5 mg bis 100 mg) analysiert werden.

Bei der Py-GC-MS wird eine Probe bei festgelegten Temperaturen und unter inerten Bedingungen thermisch zersetzt. Die flüchtigen Zersetzungsprodukte werden über einen Hochtemperatur-Split-Injektor in ein GC-MS-System mit optionalem Cryotrapping übertragen.

Mittels Py-GC-MS können nur geringere Massen an Filtrationsrückständen (< 1 mg) analysiert werden. Daher sollte bei der Anwendung von Py-GC-MS das untersuchte Volumen entsprechend angepasst werden. Je nach Last der organischen Begleitmatrix kann ein zusätzlicher Probenvorbereitungsschritt analytisch nützlich sein. Bei Wasserproben mit sehr geringen Gehalten an natürlichen organischen Feststoffen ist jedoch keine zusätzliche Probenvorbereitung erforderlich.

Die Gesamtmasse der auf den Filtern aufgefangenen Mikrokunststoffpartikel muss auf die Gesamtmasse der Probe bezogen werden (d. h. µg/g), wenn der Gehalt an Mikrokunststoff als Massenanteil angegeben wird. Bei Wasserfiltratproben kann das analysierte (d. h. filtrierte) Volumen verwendet werden, um die Konzentration an Mikrokunststoffen als Masse je Volumeneinheit (d. h. µg/l) anzugeben.

Ausführlichere Beschreibungen der Verfahren und der Messparameter sind in Abschnitt 9 enthalten.

6 Materialien

6.1 Reagenzien/Verbrauchsmaterialien

Filtermaterialien mit geeigneter Porengröße entsprechend der Definition von Mikrokunststoff müssen aus anorganischem Material (Glasfasern, Aluminiumoxid) bestehen. Wird der Filter zur Vorfiltration verwendet, sind auch organische Materialien möglich (Zellulose).

Als mögliches Reinigungs- oder Spülmittel gibt es folgende Lösungen:

- Reinstwasser, das zuvor mit einem Filter ($< 1 \mu\text{m}$ Porengröße, Filter aus anorganischem Material) gefiltert wurde;
- Ethanol (ein Volumenanteil von 10 % bis 70 %) mit Wasser in der vorstehend beschriebenen Qualität;
- Wasser in pharmazeutischer Qualität/Wasser für Injektionszwecke (Wasser für die Zubereitung von Arzneimitteln zur parenteralen Verabreichung), wenn Wasser als Träger und zum Lösen oder Verdünnen von Stoffen oder Zubereitungen zur parenteralen Verabreichung verwendet wird.

6.2 Kunststoff-Referenzmaterialien

Für alle thermoanalytischen Verfahren eignen sich Polymere (reine Referenzmaterialien, gelöste Polymere oder Polymerpulver mit anorganischen Verdünnungsmitteln) und idealerweise ohne nennenswerte Mengen an Zusatz- oder Füllstoffen als Referenzmaterial (hier Kalibriermaterial, CM, genannt). Da bei thermoanalytischen Verfahren die Partikelgröße nicht gemessen wird, kann CM im Allgemeinen in jeder Form verwendet werden. Besonders geeignet sind jedoch homogene Polymerpulver ($< 100 \mu\text{m}$), die sich leicht dosieren lassen und größenbedingte Auswirkungen auf die Wärmeübertragung verhindern. In einigen Fällen können gealterte Polymerpartikel einfacher zu handhaben sein (statische Aufladung, Kaltmahlen).

Bei Umweltproben mit einer Vielzahl möglicher und unbekannter Polymerquellen können jedoch dieselben Zersetzungsprodukte aus einer einzigen Analyseprobe von unterschiedlichen Typen von Polymeren stammen (z. B. Copolymere, Polymergemische), die nicht durch weitere Signale oder zusätzliche Probenvorbereitungsschritte bestimmt werden können. In diesen Fällen können die Ergebnisse zur Bestimmung und Clusterung verwendet werden. Die Quantifizierung kann nur auf das jeweilige definierte reine Basispolymer bezogen werden.

7 Vorsichtsmaßnahmen für Laborumgebung, Geräte und Materialien

7.1 Betriebliche Vorsichtsmaßnahmen für eine Laborumgebung

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

Es wird empfohlen, dass der für die Probenvorbereitung vorgesehene Raum kunststofffrei ist oder dass die Menge an Kunststoffen auf ein Minimum beschränkt wird (z. B. Wandstoffe, Bodenbeläge). Eine regelmäßige Reinigung der Arbeitsumgebung ist unerlässlich (zum Beispiel Haube, Arbeitstisch), wobei geeignete Reinigungsmittel oder Reinigungstücher (die die Arbeitsbedingungen im Labor nicht zerstören oder verschlechtern oder durch weitere Partikel verunreinigen) verwendet werden müssen. Idealerweise wird die Arbeit in einer Laminar-Flow-Haube, z. B. nach ISO 14644-1, durchgeführt.

Anwender müssen insbesondere:

- sich vor Beginn des Messverfahrens und bei jedem kritischen Schritt die Hände (einschließlich der Handschuhe) waschen, insbesondere nach dem Waschen der Behälter von außen und beim Betreten der Räumlichkeiten, in denen Proben bearbeitet werden.

E DIN EN ISO 16094-3:2024-08
prEN ISO 16094-3:2024 (D)

- einen Baumwoll-Laborkittel oder gegebenenfalls einen sauberen antistatischen Laborkittel tragen, wobei Textilien aus 100 % Baumwolle verwendet werden müssen.
- soweit möglich das Tragen von Gesichtsschutzmasken aus Polypropylen vermeiden.
- das Tragen von Kleidung aus synthetischen Fasern (z. B. Fleecejacken, Schals), Körperpflege- oder Kosmetikprodukten (z. B. Abrieb von Nagellack, Vorhandensein von Mikrokunststoffen in Foundations), die Mikrokunststoffe in die Arbeitsumgebung freisetzen können, vermeiden.
- sicherstellen, dass alle Geräte oder Körperteile, die sich in der Laminar-Flow-Haube befinden, einer Dekontamination unterzogen wurden.

Das Labor muss sicherstellen, dass die Probe vor jeglicher Kontamination durch die Arbeitsumgebung geschützt ist, insbesondere während des Transports der Probe zwischen der Probenvorbereitung und der Nachweiseinheit.

7.2 Reinigungsverfahren für Materialien und technische Ausrüstung

Die Verwendung von Laborausrüstungen aus Kunststoff, die mit der Probe in Berührung kommen, sollte auf ein Minimum beschränkt werden. Dies umfasst Behälter und Deckel für die Probenlagerung, Röhrchen für Filtrationen, Filterhalter oder Dichtungen. Nach Möglichkeit müssen Materialien aus Glas oder Metall verwendet werden.

Es muss insbesondere darauf geachtet werden, dass Glas- und Metallgegenstände, die mit den Proben in Berührung kommen, einschließlich Probenbehältern und Gefäßen für Pyrolyseversuche (d. h. Tiegel, Fläschchen, Quarzküvetten oder Becher), nicht kontaminiert werden.

Bei diesen Materialien müssen die folgenden Verfahren oder Schritte angewendet werden:

- Die Glaselemente werden mit einer ausreichenden Kontaktzeit (z. B. 12 h) in eine geeignete Reinigungslösung getaucht. Anschließend werden die Elemente mit einem geeigneten Produkt (z. B. 70 % Ethanol) gespült und abschließend mit Wasser, das mit einem Filter aus anorganischen Materialien mit einer Porengröße von weniger als 1 µm gefiltert wurde, nachgespült.
- Behälter für Utensilien müssen im Ofen bei mindestens 480 °C für 2 h oder bei mindestens 450 °C für 6 h kalziniert werden. Dies umfasst auch Glasfaserfilter (GFF).
- Quarzwolle, die insbesondere zum Halten von Proben in Pyrolyseträgern verwendet wird, muss vorher bei mindestens 500 °C für mindestens 2 h konditioniert werden. Sofern die Wolle nicht garantiert kunststofffrei ist, dient dies der Minimierung der Kunststoffkontamination in der besonders kritischen Pyrolyseeinheit.
- Eine weitere Möglichkeit für ein Reinigungsverfahren ist die Behandlung mit offener Flamme (Bunsenbrenner o. Ä.) für 10 Sekunden, insbesondere bei der Verwendung von Pinzetten in direktem Kontakt mit Mikrokunststoff.
- Nach der Reinigung müssen die Glas- und Metallteile in Glas- oder Metallbehältern oder unter einer Laminar-Flow-Haube aufbewahrt werden. Die Kontamination von Partikeln kann minimiert werden, indem Glasgeräte mit Aluminiumfolie oder in Petrischalen aus Glas aufbewahrt werden.

8 Probenvorbereitung: Handhabung von Proben vor der Analyse

8.1 Filtration

In diesem Abschnitt werden die Schritte der Probenvorbereitung für thermoanalytische Verfahren beschrieben, die für den Nachweis von Mikrokunststoff in Trinkwasser und Wasser mit geringen Gehalten an Schwebstoffen zwingend erforderlich sind, um Störungen zu vermeiden.

Die Analyse von Wasserproben umfasst in der Regel einen Filtrationsschritt, um Feststoffe (Partikel) vom Wasser zu trennen. Die Bedingungen für die Filtration, einschließlich der relevanten Maschenweiten, sind in ISO 16094-1 festgelegt. Alternativ kann eine Auswahl einzelner Partikel mit dem Auge oder unter einem Lichtmikroskop mit einer Pinzette erfolgen, die dann einzeln analysiert werden.

8.2 Trocknen von Filtrationsrückständen

Mittels thermoanalytischer Verfahren werden feste Proben analysiert, d.h. im Falle der Mikrokunststoff-Analyse von Wasser wird ein mit einem aussagekräftigen Probenahmegerät gewonnener Wasserfiltrationsrückstand analysiert. Daher ist es ratsam, die Probe zunächst zu trocknen, um ein Trockengewicht zu bestimmen. Das Trocknen ist auch vorteilhaft, um bei längerer Lagerung ein biologisches Wachstum zu vermeiden. Der Trocknungsprozess muss andauern, bis das Gewicht der Probe konstant ist. Die Dauer bis zur Gewichtskonstanz (gemessen unter Raumbedingungen bei 20 °C, 1,013 bar, z. B. ISO 1) hängt von der Herkunft der Probe, der chemischen Zusammensetzung und der angewandten Temperatur ab. Die Trocknung muss bei Raumtemperatur bis maximal 40 °C erfolgen; eine Temperatur über 60 °C sollte vermieden werden, da herkömmliche Kunststofftypen (PE, PP, PS, PET, PA, PVC) oberhalb dieses Temperaturfensters spezifische Phasenübergänge (Glasübergangstemperatur, Schmelztemperatur) aufweisen, die mit veränderten Zersetzungsmechanismen verbunden sind. Bei größeren Mengen von Probenmaterial hilft die Gefriertrocknung, eine Agglomeration zu vermeiden.

Proben oder Filter mit Proben müssen mit einer geeigneten Waage gewägt werden (d. h. mit einer Analysenwaage, die Gewichtsmessungen bis zu 0,1 mg mit einer Genauigkeit von 0,01 mg oder besser ermöglicht).

Wird die Probe während der Probenvorbereitung in eine sehr trockene, pulverförmige Masse verwandelt, kann der Effekt der statischen Aufladung zu einem Problem werden, das zum Verlust von Mikrokunststoffpartikeln führen kann. Es muss von Fall zu Fall entschieden werden, ob eine geeignete Benetzung mit Feuchtigkeit oder Lösemitteln oder die Verwendung geeigneter antistatischer Geräte das Problem bei der Handhabung der Proben verringert.

8.3 Homogenisierung von Filtrationsrückständen

Die Aufbereitung der trockenen Feldprobe zu einer Laborprobe kann mit einer ausreichenden Homogenisierung der Probe beginnen. Da thermoanalytische Verfahren die Partikelgrößenverteilung nicht nachweisen, hat eine zusätzliche Fragmentierung während dieses Schritts keinen Einfluss auf das Ergebnis.

Bei einem eventuellen Kaltmahlen müssen die folgenden Regeln beachtet werden:

- Inspektion der Kuvettendichtung: Es ist unerlässlich, den Zustand der Dichtung zu überprüfen. Ist diese beschädigt, besteht die Gefahr, dass beim Mahlen ein Teil der Probe verloren geht.
- Inspektion der Kuvettendichtung nach dem Kaltmahlen, um festzustellen, ob sich während des Mahlvorgangs kleine Kunststoffstücke in den Fugen oder an den Seiten der Kuvettendichtung verfangen haben könnten.
- Aufwärmen der Küvette vor dem Öffnen. Die Küvette kann für 1 h bei 50 °C in einen Ofen gestellt werden. Die Küvette darf nicht geöffnet werden, wenn ihre Temperatur noch unter Raumtemperatur liegt, da ansonsten Kondensationserscheinungen auftreten können, die Feuchtigkeit in die Probe bringen.
- Öffnen der Küvette in einem geschützten Bereich und Umfüllen des Pulvers in eine neue (zuvor kalzinierte) Glasflasche.

9 Durchführung

9.1 Allgemeines

Je nach Art der Probe oder der verfügbaren technischen Ausrüstung gibt es drei thermoanalytische Ansätze: