

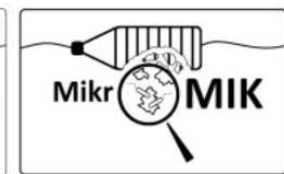
Identifizierung von Mikroplastik mittels Schwingungsspektroskopie: IR, Raman oder beides?

A. Käßler, D. Fischer, S. Oberbeckmann, M. Labrenz, K.-J. Eichhorn



BONUS

SCIENCE FOR A BETTER FUTURE OF THE BALTIC SEA REGION



Mikroplastik: Partikel und Fasern (< 5 mm) aus synthetischen Polymeren

Größenklassen:

Mikroplastik



5 mm

500 μm – 5 mm

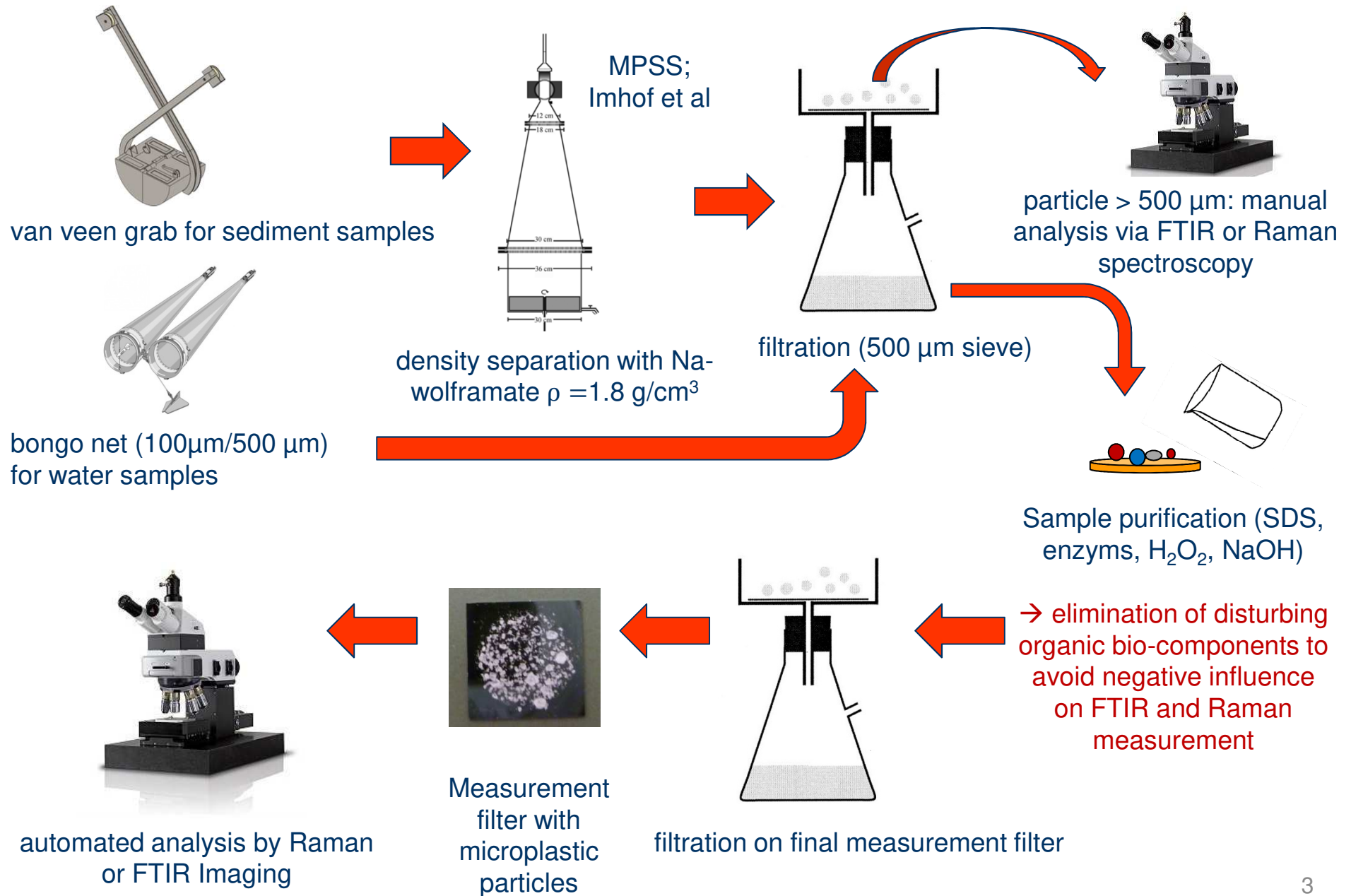
- manuell sortier- und messbar (nach optischer Vorsortierung)
- Einzelpartikelanalyse mittels μ -Raman und μ -FTIR



< 500 μm

- manuelle Isolation nicht möglich
- Probenreinigung + Konzentration auf Filtern
- Spektroskopische Analyse der Filter mittels Raman und FTIR Mikroskopie

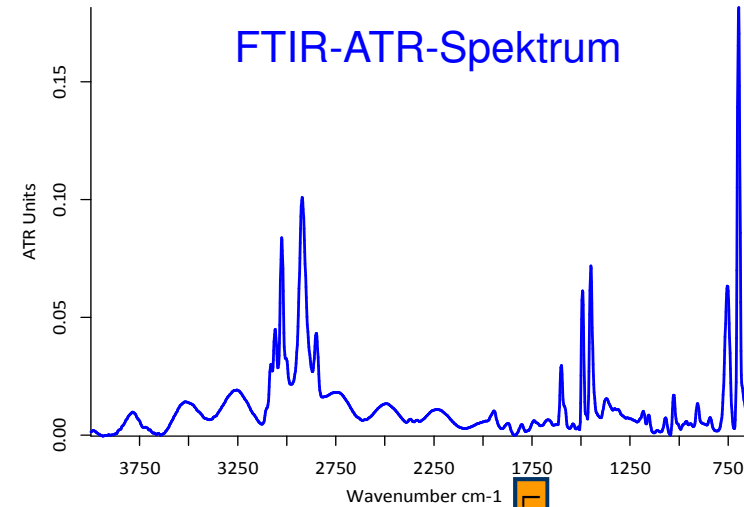
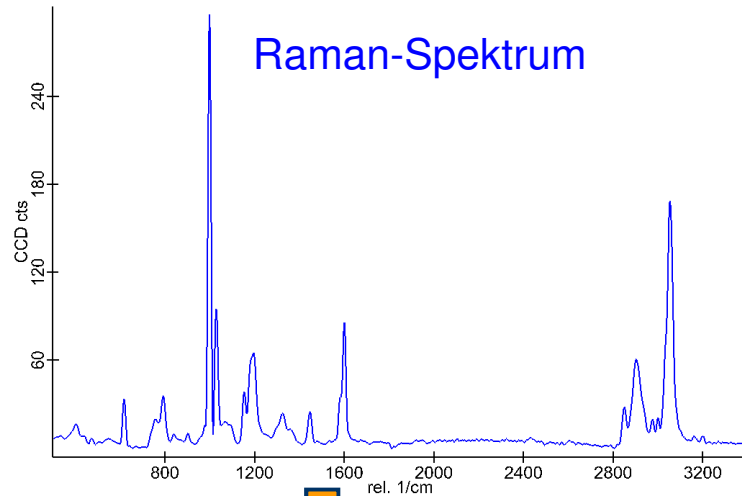
Sampling and Preparation



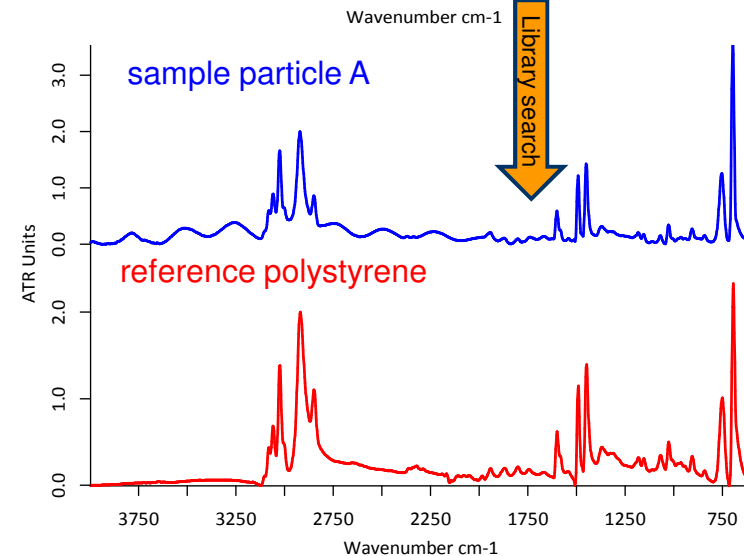
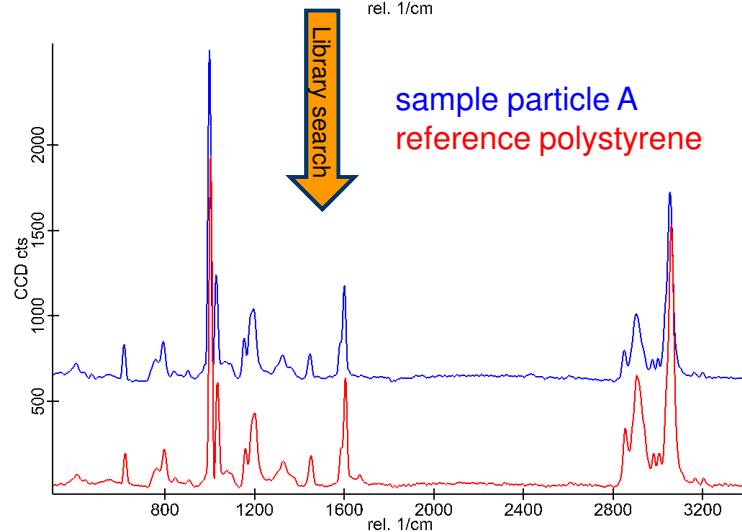
1. Identifizierung von Mikroplastik-Partikel $> 500 \mu\text{m}$ mittels Raman und FTIR-Mikroskopie
2. Identifizierung von Mikroplastik-Partikel $< 500 \mu\text{m}$ mittels Raman und FTIR Imaging

Mikroplastik-Partikel > 500 µm – Beispiel A

Partikel aus Strandprobe



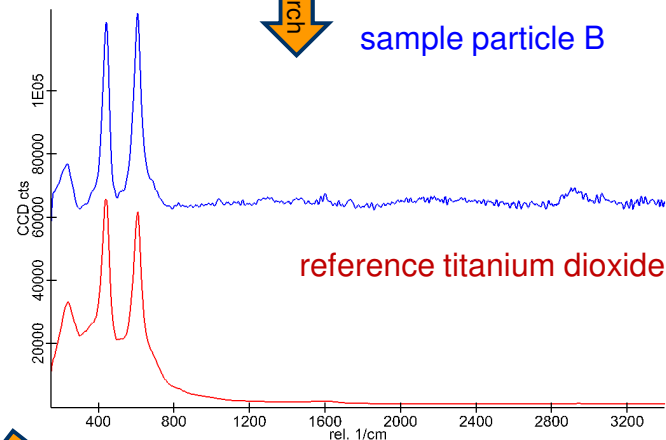
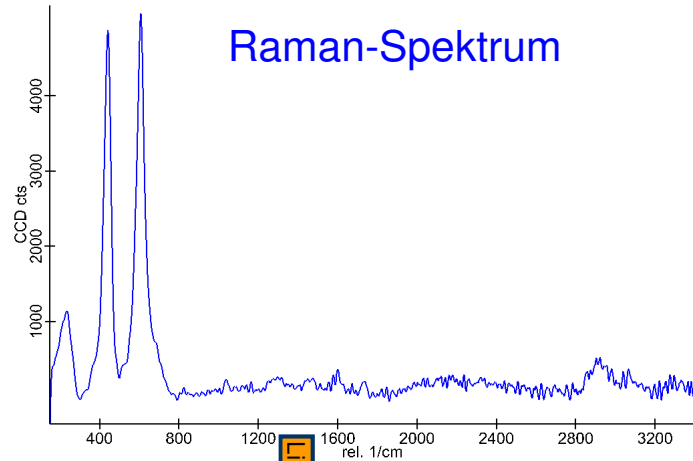
~ 1 x 1 mm



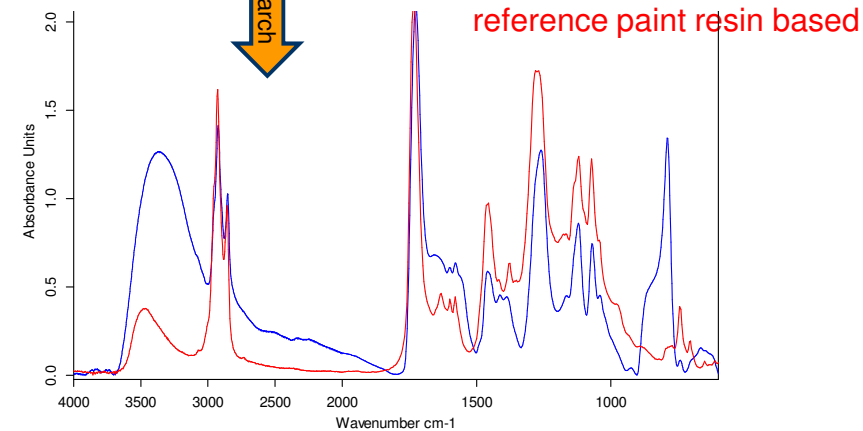
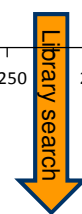
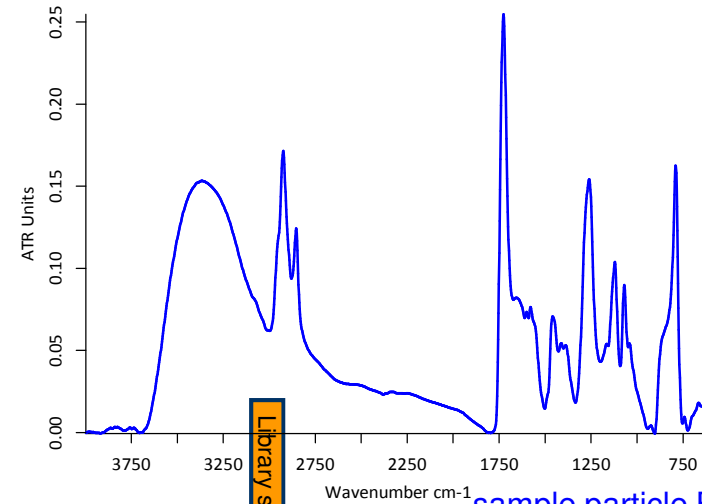
Ergebnis: → Kunststoffpartikel
→ Kunststoffart: Polystyren (PS)
→ Raman und FTIR: gleiches Ergebnis

Mikroplastik-Partikel > 500 µm – Beispiel B

Partikel aus Strandprobe



FTIR-ATR-Spektrum

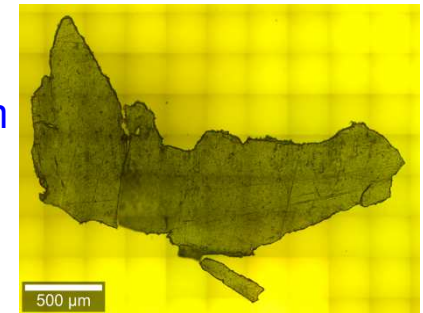
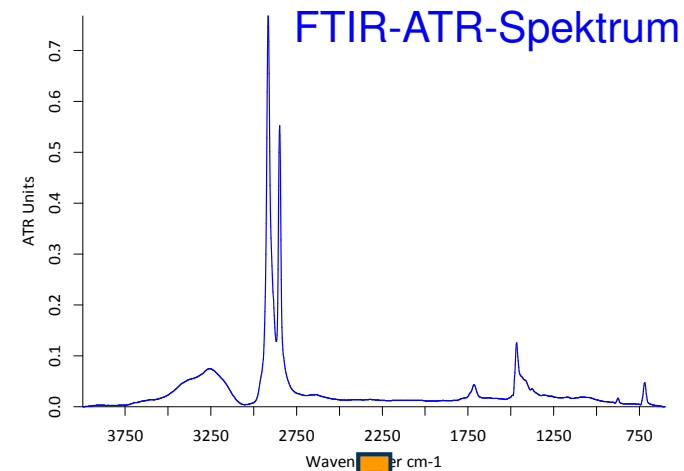
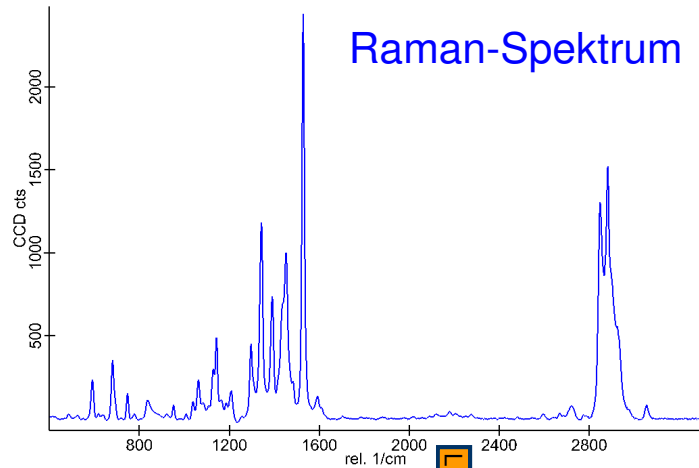


5 x 2 mm

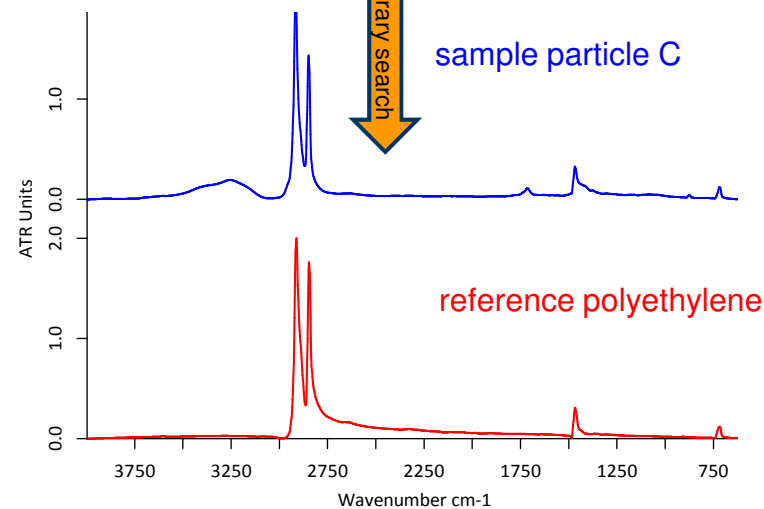
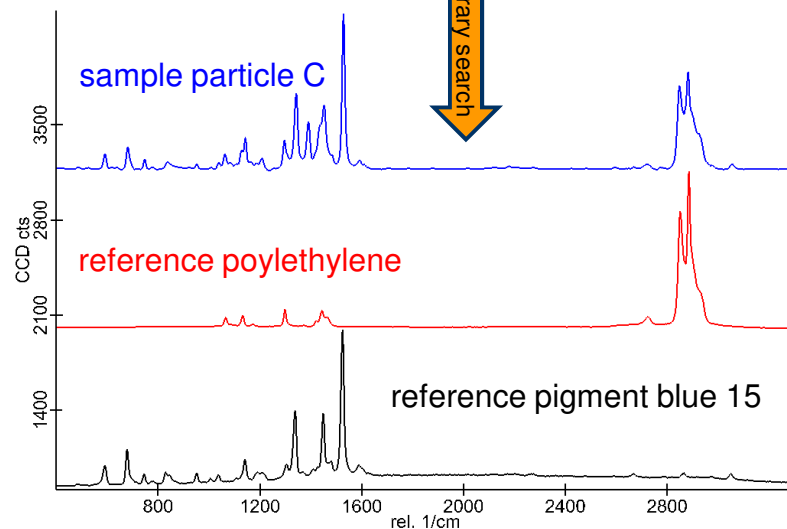
Ergebnis: → Kunststoffpartikel
→ Lackpartikel auf Harzbasis mit anorganischen Farbstoff (TiO₂)
→ Raman: anorganischer Füllstoff; FTIR: Polymermatrix

Mikroplastik-Partikel > 500 µm – Beispiel C

Partikel aus Wasserprobe



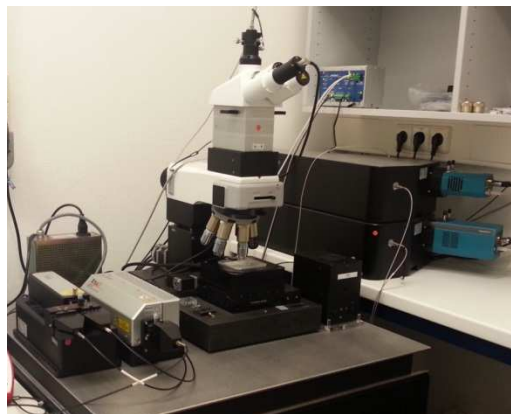
2,5 x 1.5 mm



Ergebnis: → Kunststoff
→ Polyethylen (PE) mit Farbstoff
→ FTIR: PE; Raman: PE + Pigment

Vergleich FTIR und Raman:

- + Raman- und FTIR- Mikroskopie sind geeignet um Mikroplastik-Partikel > 500 µm eindeutig zu identifizieren
 - + Raman: simultane Identifizierung von anorganischen/organischen Füllstoffen und des Polymers möglich → aber: Füllstoff kann Polymermatrix überdecken → Fehlinterpretation möglich
 - + FTIR: zuverlässige Identifizierung des Polymers, aber in der Regel keine weitere Charakterisierung von Füllstoffen
 - ➔ zeitaufwendige händische Probenpräparation und Messung
- Raman und FTIR sind komplementär

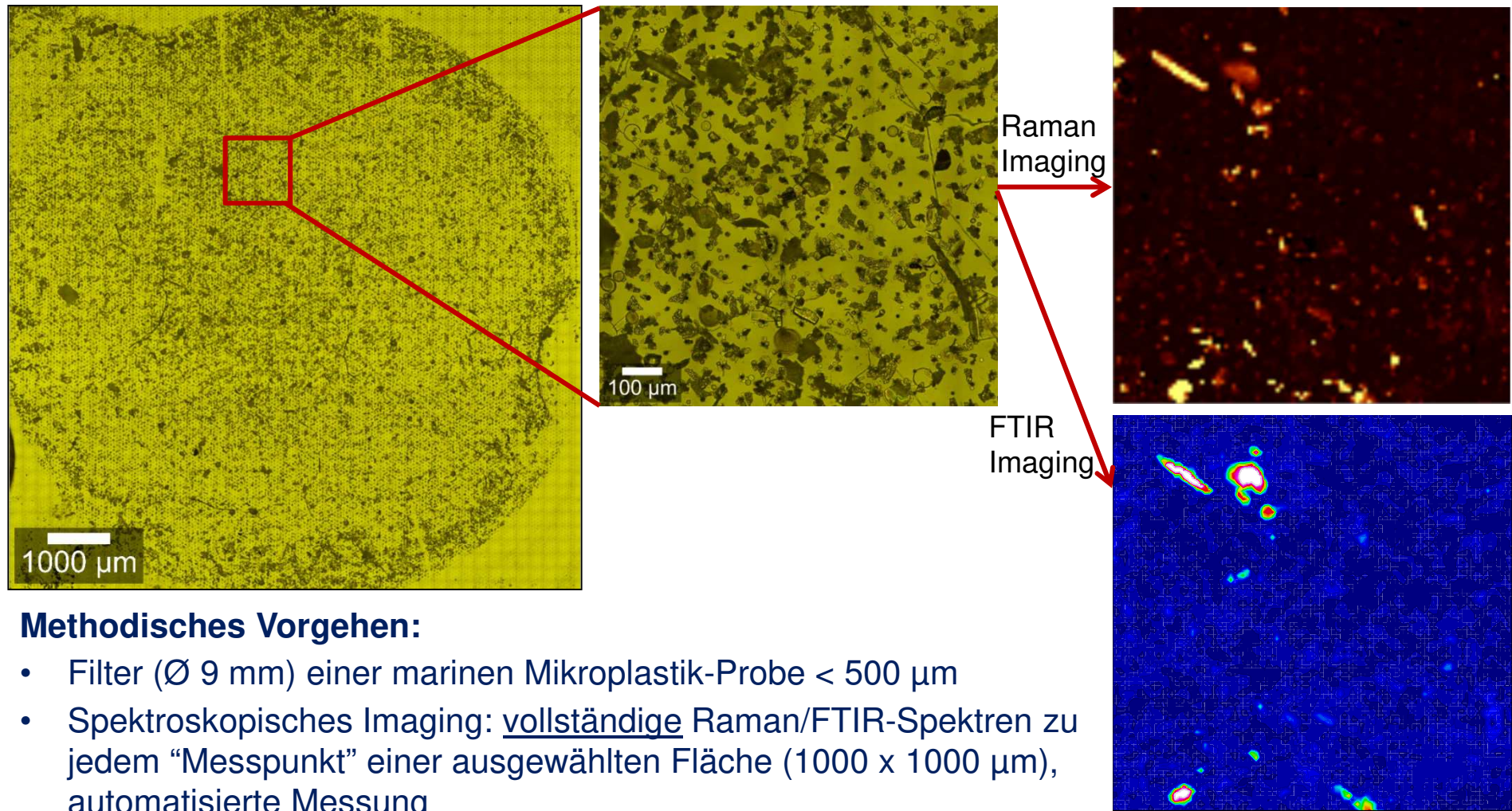


Raman microscope alpha 300R+ (WITec GmbH, Ulm)



FTIR microscope Hyperion 2000 (Bruker, Ettlingen)

1. Identifizierung von Mikroplastik-Partikel $> 500 \mu\text{m}$ mittels Raman und FTIR-Mikroskopie
2. Identifizierung von Mikroplastik-Partikel $< 500 \mu\text{m}$ mittels Raman und FTIR Imaging

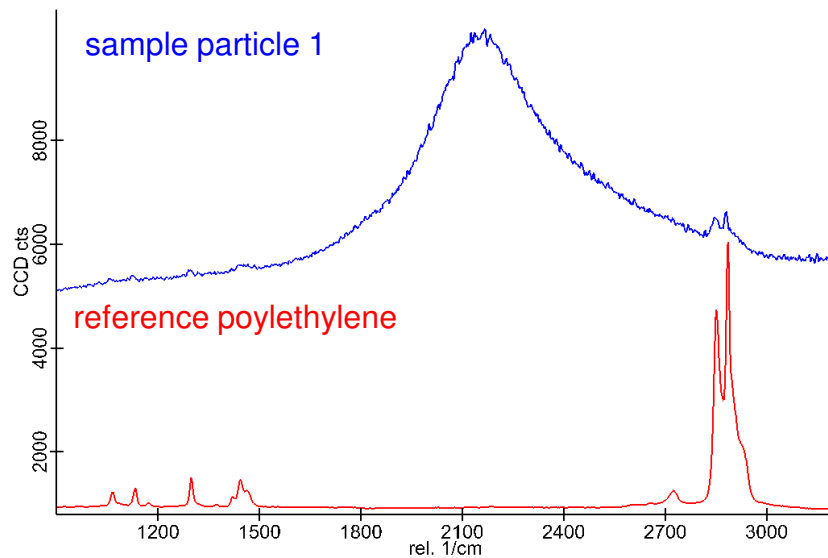
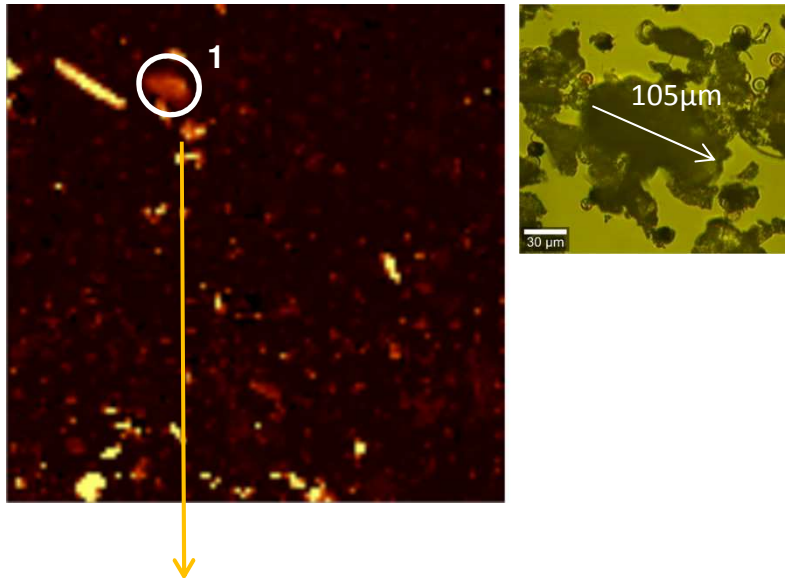


Methodisches Vorgehen:

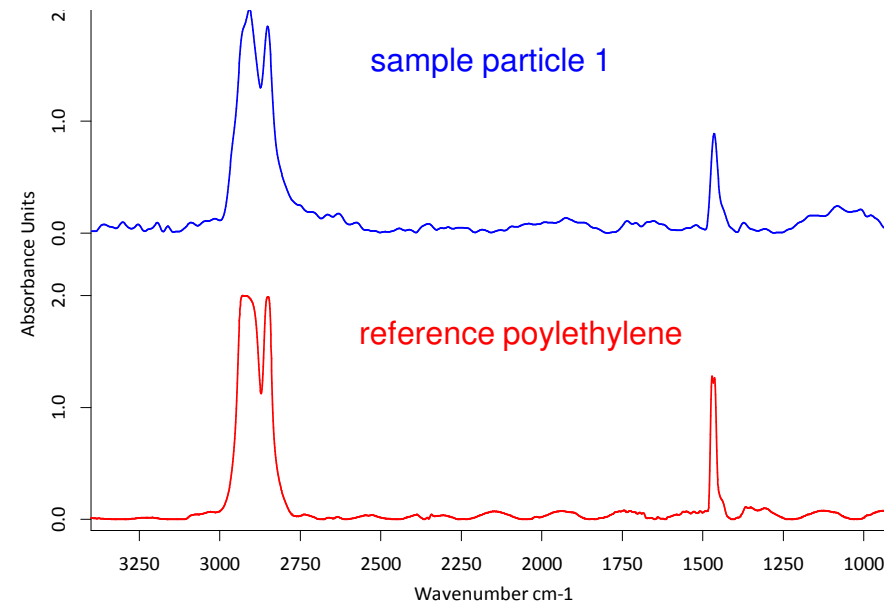
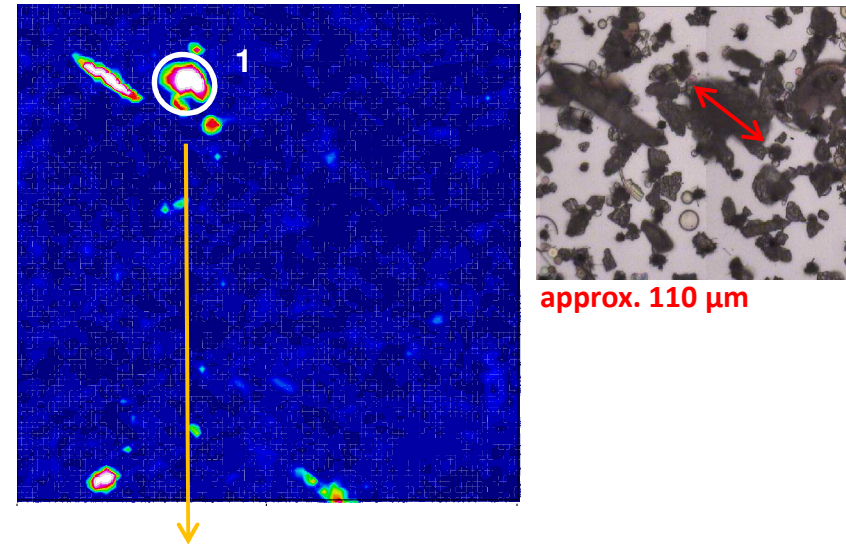
- Filter (Ø 9 mm) einer marinen Mikroplastik-Probe < 500 µm
- Spektroskopisches Imaging: vollständige Raman/FTIR-Spektren zu jedem “Messpunkt” einer ausgewählten Fläche (1000 x 1000 µm), automatisierte Messung
- Auswahl charakteristischer Bandenbereiche → Erzeugung eines Falschfarbenbildes → Visualisierung von potentiellen Mikroplastik-Partikeln → jeder farbige Punkt wird einzeln beurteilt: Polymer ja/nein ? (Bibliothekssuche, Spektrenbeurteilung)
- FTIR Imaging: in Transmission mit FPA-Detektor; Raman Imaging: sehr schnelles Rastern

Vergleich Raman und FTIR Imaging

Raman Image (2780 – 2980 cm^{-1})
(CH_2/CH_3 stretching)

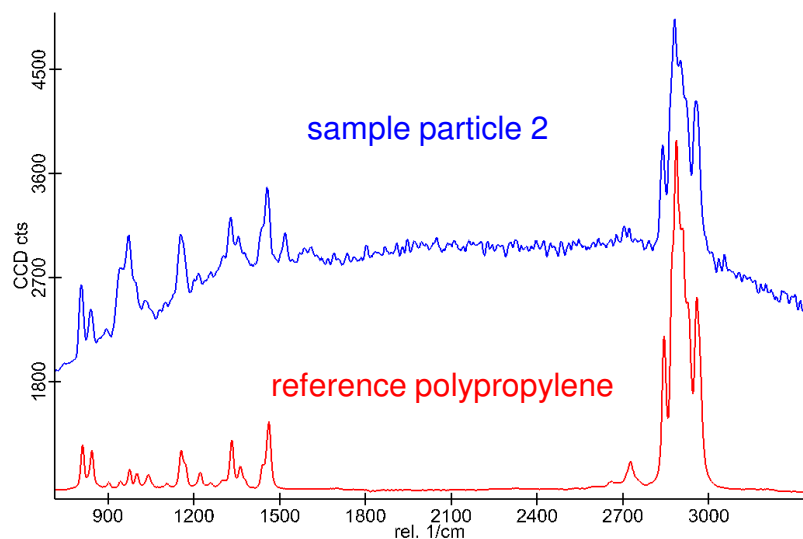
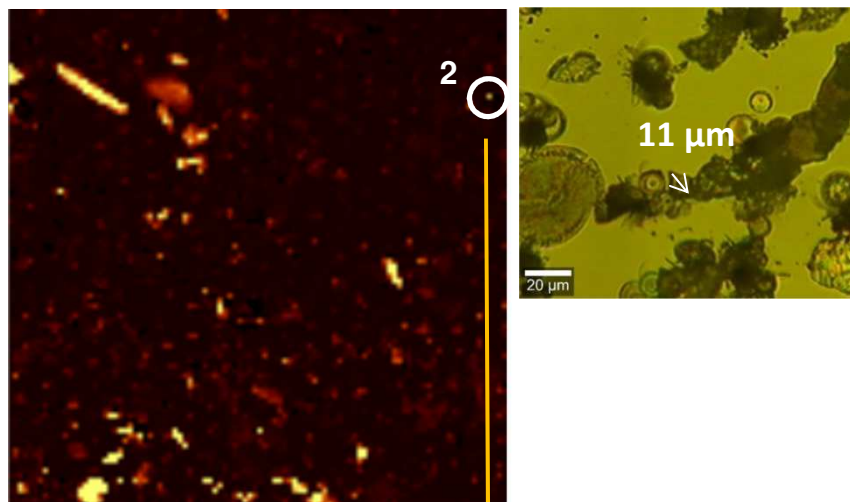


FTIR Image (2981 – 2780 cm^{-1})
(CH_2/CH_3 stretching)

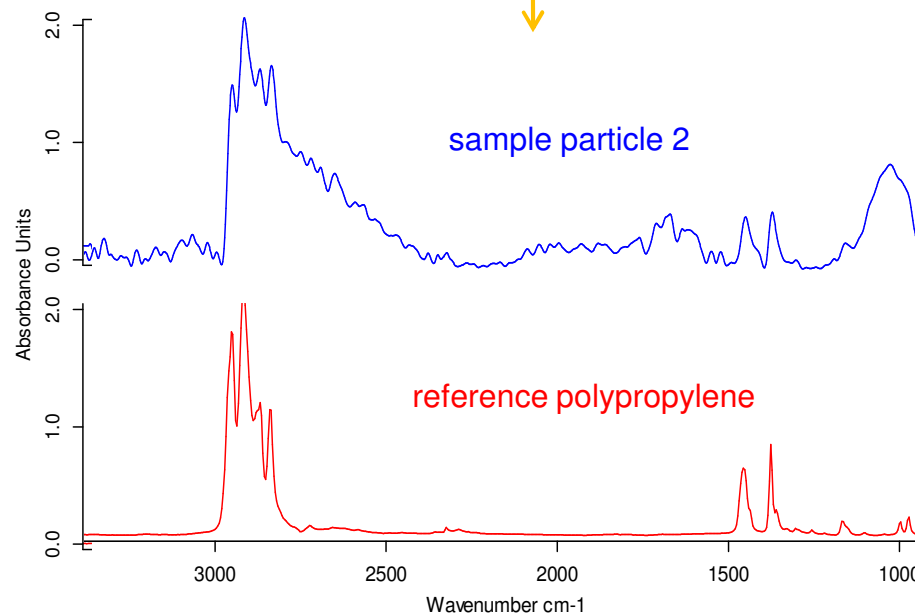
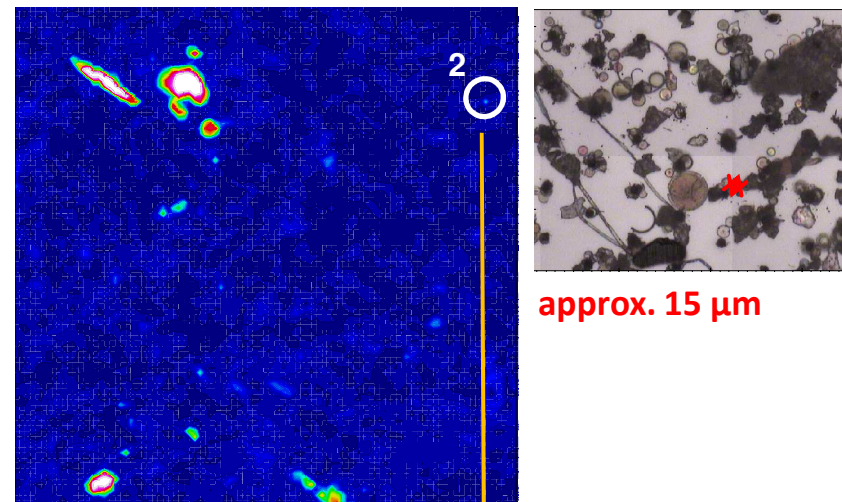


Comparison: Raman and FTIR Imaging

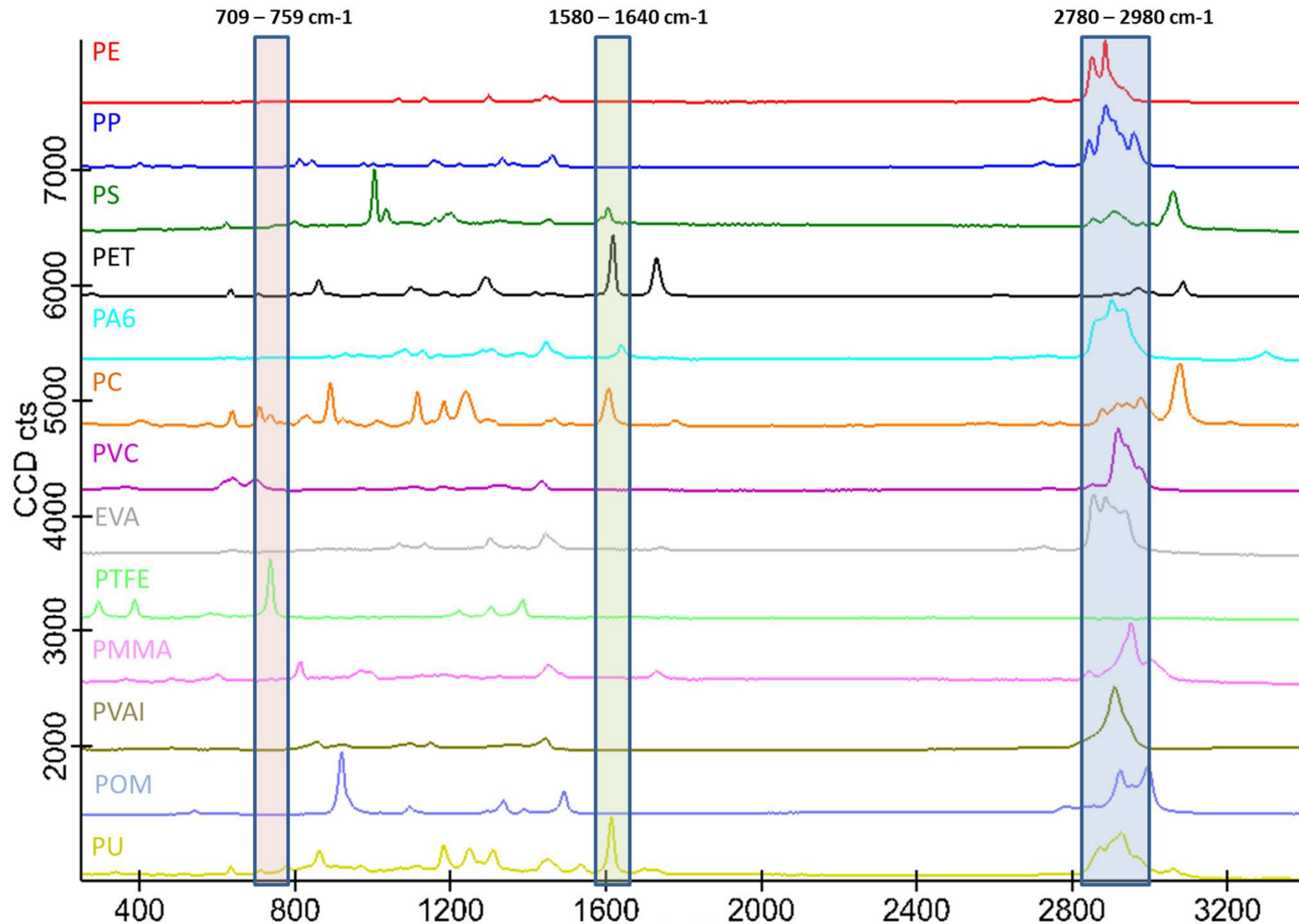
Raman Image (2780 – 2980 cm^{-1})
(CH_2/CH_3 stretching)



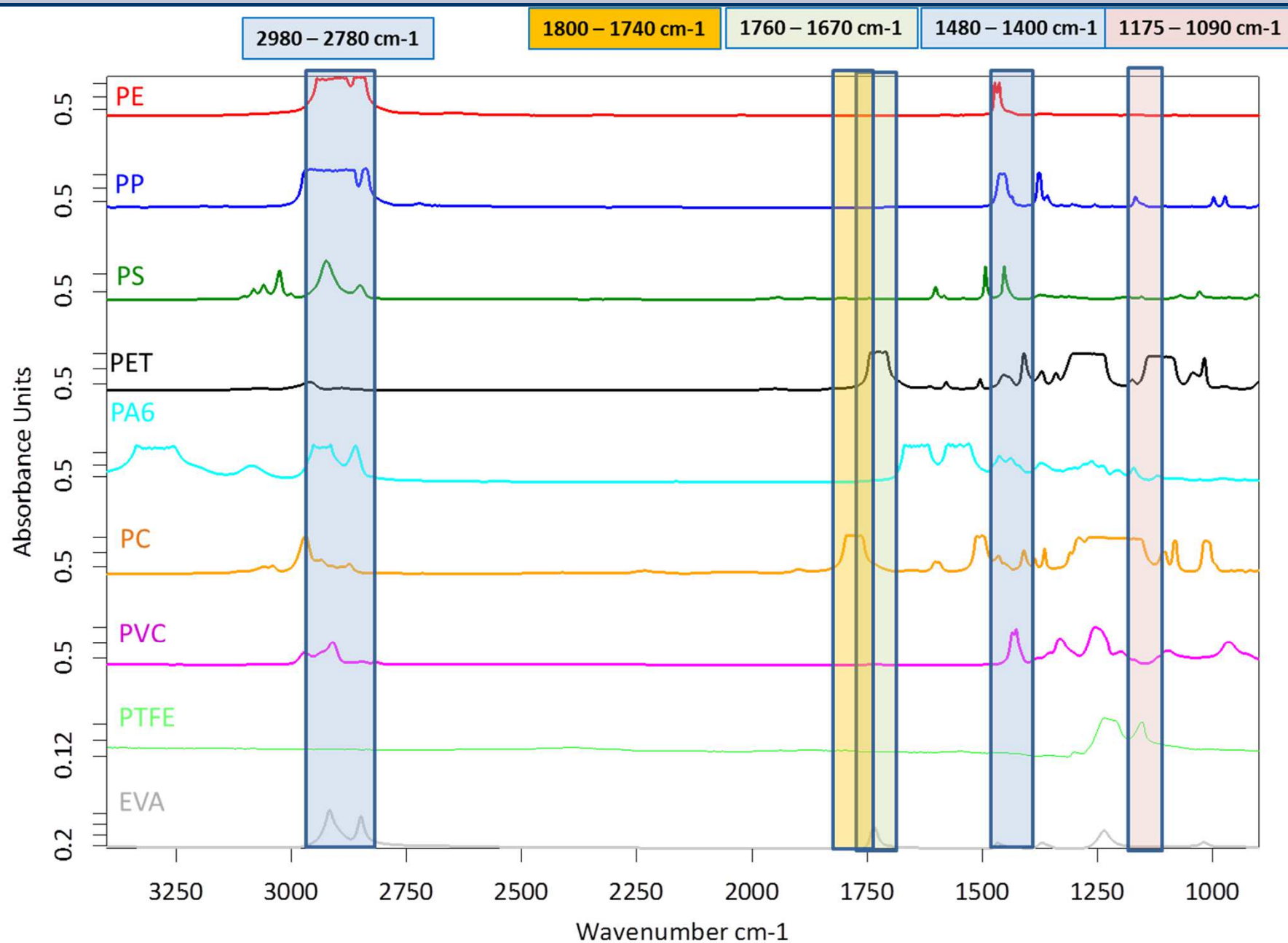
FTIR Image (2981 – 2780 cm^{-1})
(CH_2/CH_3 stretching)



Spectral band ranges for Raman Imaging



Spectral band ranges for FTIR Imaging



Anzahl und Polymerart aller identifizierten MP-Partikel:

| | Raman Imaging | FTIR Imaging |
|--|---------------|----------------------|
| Polyethylene (PE) | 22 | 15 (-7/-32 %) |
| Polypropylene (PP) | 5 | 2 (-3/-60%) |
| Polyvinyl chloride (PVC) | 9 | 1 (-8/-89%) |
| Polycarbonate (PC) | 3 | 1 (-2/-67%) |
| Polystyrene (PS) | 1 | - (-1/-100 %) |
| Polytetrafluoroethylene (PTFE) | 3 | 2 (-1/-33%) |
| Polyester + Polyethylene terephthalate (PET) | 6 | 11 (+ 5/+ 83 %) |
| Summe | 49 | 32 (-17/-35%) |

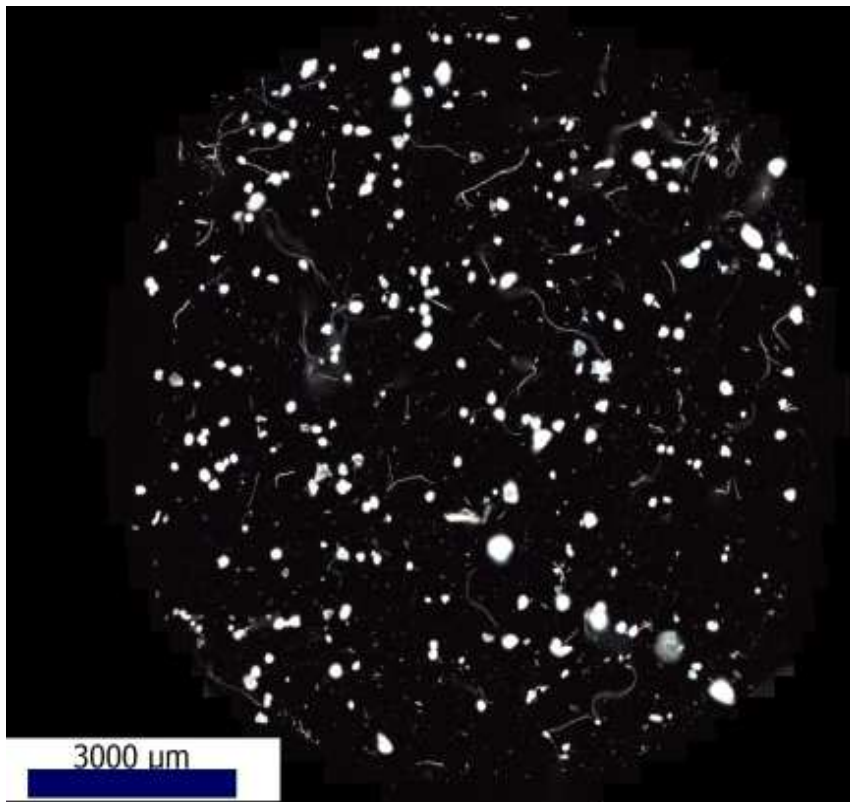
Größenklassen aller identifizierten MP-Partikel:

| Size range | Raman Imaging | FTIR Imaging |
|-------------------------|---------------|---------------|
| 5 – 10 μm | 9 | 0 |
| 10 – 20 μm | 19 | 11 |
| 20 – 50 μm | 14 | 14 |
| 50 – 100 μm | 5 | 5 |
| 100 – 500 μm | 2 | 2 |
| Summe | 49 | 32 |
| | | |
| Messzeit | 38h | 20 min |

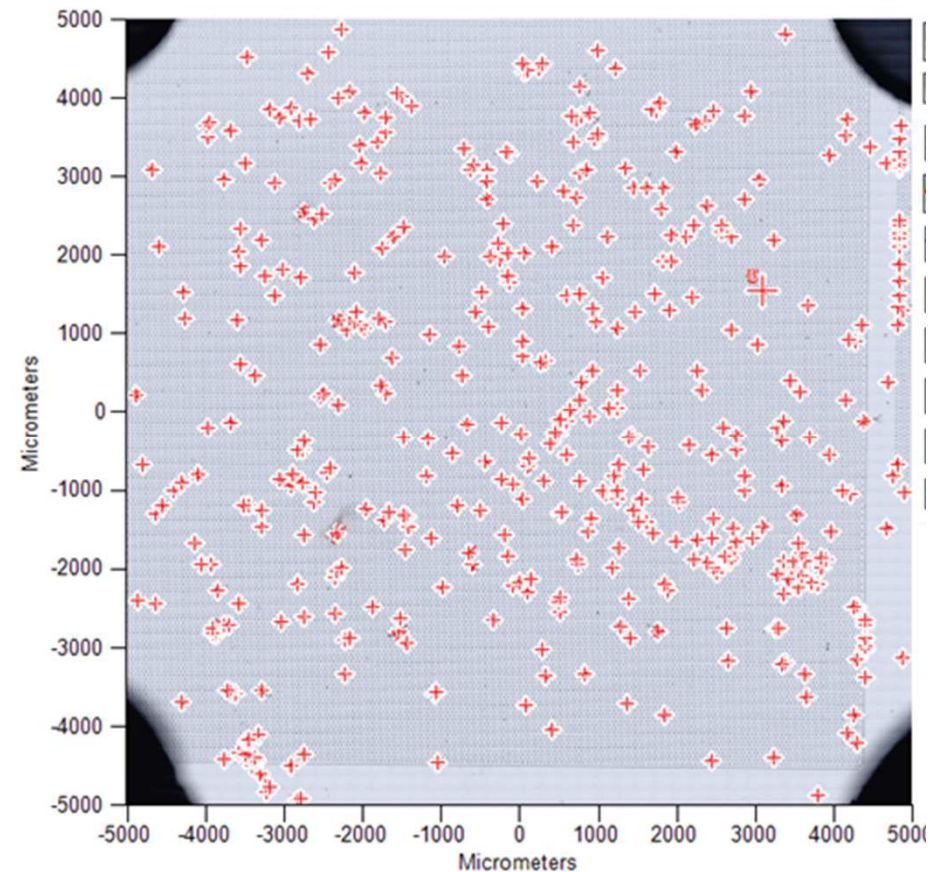
| Raman Imaging | FTIR Imaging |
|--|--|
| <i>Anzahl und Polymerart aller identifizierten Partikel</i> | |
| <ul style="list-style-type: none"> + sehr kleine Partikel (bis zu 1 μm) können identifiziert werden → insgesamt höhere Anzahl an identifizierten MP-Partikeln + gut analysierbar: aliphatische und aromatische Polymere, C=C Verbindungen - schwierig analysierbar: Polyester | <ul style="list-style-type: none"> - sehr kleine Partikel (< 20 μm) können nicht identifiziert werden (diffraction limited) → Unterschätzung des MP-Gehaltes + gut analysierbar: aliphatische Polymere und Polyester - schwierig analysierbar: PVC |
| <i>Spektrenqualität</i> | |
| <ul style="list-style-type: none"> - Fluoreszenz | <ul style="list-style-type: none"> - dicke/große Partikel (> 100 μm) können zu Totalabsorption führen |
| <i>Messzeit</i> | |
| <ul style="list-style-type: none"> - sehr lang (kann durch Änderung der Messparameter reduziert werden, aber Verlust an identifizierbaren Partikeln) | <ul style="list-style-type: none"> + Schnelle Messung von relativ großen Probenflächen |

- Software-basierte optische Partikelerkennung und nachfolgende automatisierter Messung aller Messpositionen
- Automatisierung der Datenauswertung

Raman

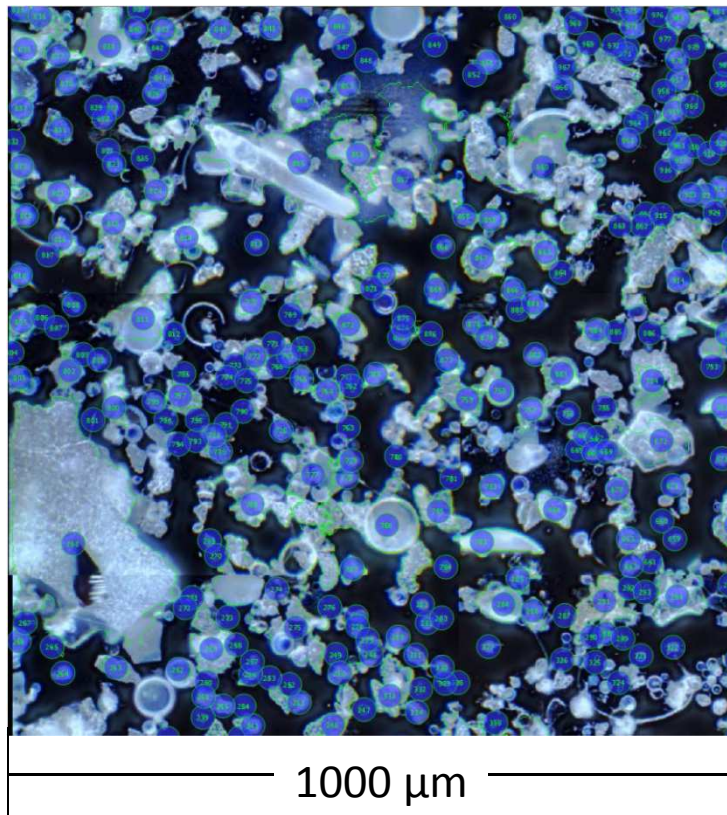


FTIR

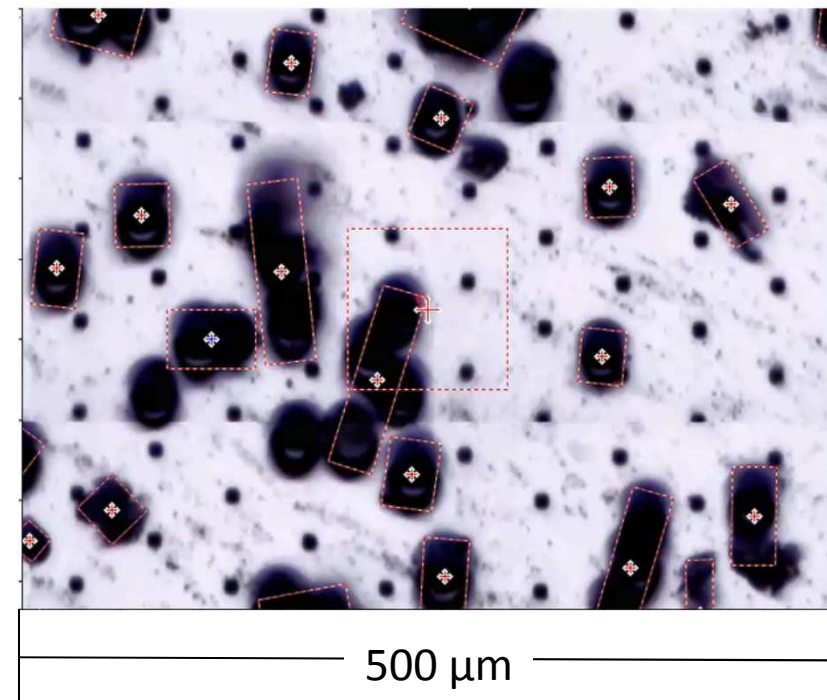


- Software-basierte optische Partikelerkennung und nachfolgende automatisierter Messung aller Messpositionen
- Automatisierung der Datenauswertung

Raman



FTIR



Thanks to

IPF

Prof. Dr. Brigitte Voit
Dr. K.-J. Eichhorn
Dr. D. Fischer
Dr. M. Malanin
Dr. C. Zimmerer
Julia Muche
...

IOW

PD Dr. Matthias Labrenz,
Dr. Sonja Oberbeckmann,
Alexander Hensch
Leonie Buschbeck
Rica Wegner
Nicole Stollberg
Oliver Biniasch

ICBM Oldenburg

Dr. Barbara Scholz-Böttcher
Marten Fischer

AWI

Dr. Gunnar Gerdt

Uni Bayreuth

Prof. Dr. Christian Laforsch
Dr. Martin Löder
Hannes Imhof

EU + BMBF/Leibniz Association: financial support

Thank you for your attention!



coastalcare.org/sections/celebrate/photo-of-the-month