

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Entwicklung einer reproduzierbaren Probenextraktion und Auswerte-Software für die schnelle und sichere Analytik von Kunststoffen (Mikroplastik) im Grund- und Oberflächengewässern sowie von Wässern aus Behandlungsanlagen (MicroExtrakt)

**Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Az; 34636/01
von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt**

von

**Paul Eisentraut, Dr. Philip Wenig, Dr. Ulrike Braun, Prof. Dr. Heinz Sturm
Berlin, den 24.03.2022**

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	34636/01	Referat	23	Fördersumme	93.227,00 €
Antragstitel	Entwicklung einer reproduzierbaren Probenextraktion und Auswertesoftware für die schnelle und sichere Analytik von Kunststoffen (Mikroplastik) in Grund- und Oberflächengewässern sowie in Wässern aus Behandlungsanlagen				
Stichworte	Analytik, Gewässer, Plastik, Stoff, Vermeidung, Verminderung, Wasser				
Laufzeit 27 Monate	Projektbeginn 17.12.2018	Projektende 28.02.2021	Projektphase(n) 1		
Zwischenberichte	Eingereicht 04.08.2020				
Bewilligungsempfänger	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung Unter den Eichen 87 12205 Berlin			Tel	030 8104 1690
				Fax	-
				Projektleitung Heinz Sturm	
				Bearbeiter Eisentraut, Wenig, Dittmann	
Kooperationspartner	Lablicate GmbH Martin-Luther-King-Platz 6 20146 Hamburg				
as.Kooperationspartner	Gerstel GmbH & Co.KG Eberhard-Gerstel-Platz 1 45473 Mülheim an der Ruhr				

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Im Vorhaben soll der thermische Extraktionsprozess der TED-GC/MS in der Kopplung verstanden und optimiert werden. Durch eine angepasste Software soll die Auswertung durch Lablicate vereinfacht, sicherer und schneller gemacht werden. Dies alles dient am Ende dazu, ein Verfahren zur Bestimmung von Kunststoffen in der Umwelt über die Verbesserung der Reproduzierbarkeit, der Empfindlichkeit sowie der Sicherheit und Schnelligkeit bei der Datenanalyse maßgeblich zu verbessern und zu validieren. Dadurch kann nach einer reproduzierbaren Aufbereitung ein sicheres und verlässliches Monitoring der Belastung von Grundwasser und Oberflächengewässern mit Kunststoffen (Mikroplastik) durchgeführt werden.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Der instrumentelle Teil des Projektes konzentrierte sich auf die Optimierung des Kopplungsmoduls. Gerstel entwickelte dieses weiter, stellte einen alternativen TDU-Adapter zur Verfügung, untersuchte eine alternative Festphase wurde auf ihre Eignung mithilfe von Einzelpolymeren und Polymermischungen und strebte einen Vergleich zwischen Pyrolyse-GC/MS und TED-GC/MS an. An der BAM wurde ein neues Dichtungsmaterial eingeführt, der TDU-Adapterprototyp untersucht und die Temperatur der Festphase im Kopplungsmodul systematisch variiert. Hierfür wurden Umweltproben und Modellproben mit bekannten Mikroplastikgehalten für Messungen an der TED-GC/MS verwendet. Lablicate adaptierte im Projektbereich der Datenauswertung die Open-Source-Software OpenChrom auf die Anforderungen der MP-Analytik mittels TED-GC/MS. Verschiedene Peakdetektionsalgorithmen wurden in die Software integriert. Die implementierten Stapelverarbeitungs- und Prozessmethoden ermöglichen die Verarbeitung ganzer Datensätze. Es wurden die Module Template Peak Detektion und Peak Review zur gezielten Detektion von bekannten Polymerersatzprodukten und zur manuellen Nachbearbeitung eingeführt. Als Datengrundlage dienen TED-GC/MS-Chromatogramme von Umwelt- und Modellproben. Die weiterentwickelte Software wurde an der BAM auf ihre Praxistauglichkeit hin überprüft. Die Arbeiten konnten unabhängig voneinander durchgeführt werden.

Ergebnisse und Diskussion

Im Projekt MicroExtract konnten wesentliche Verbesserungen des thermoanalytischen Analysensystems TED-GC/MS, sowohl in Hinsicht auf apparative Parameter als auch auf die Datenverarbeitung, erzielt werden. Die Einführung eines neuen Dichtungsmaterials eliminierte Leckagen und senkte die Kosten. Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen konnten hierdurch nicht verbessert werden. Der Wartungsaufwand konnte durch Weiterentwicklung des Kopplungsmoduls verringert werden. Die Untersuchungen zur Festphasentemperatur ermöglichen eine erhebliche Steigerung der Empfindlichkeit für einzelne Polymere oder eine moderate Empfindlichkeitssteigerung für alle relevanten Polymere. Hierfür sollten die Versuche in feineren Temperaturschritten und mit PE wiederholt werden. Die zukünftige Nachrüstung einer Kühloption für die TDU des Kopplungsmoduls sollte in Betracht gezogen werden. Die Verwendung von Prototypen eines modifizierten TDU-Röhrchenadapters zeigte keine Auswirkungen auf die Empfindlichkeit des Systems. Der Verzicht auf einen Adapter erhöhte die Empfindlichkeit, jedoch ging hierdurch der Automatisierungsvorteil verloren. Bei Proben, bei denen sehr niedrige Nachweisgrenzen gefordert sind, könnte ein solches Vorgehen aber erwogen werden. Zunächst geplante Simulationen des Pyrolysegasstromes bei verschiedenen Festphasen- und TDU-Röhrchengeometrien wurden als nicht zielführend verworfen, da zum einen das Design der Röhrchen nur mit nicht vertretbarem Aufwand zu modifizieren wäre und zum anderen die Festphasen nicht in Geometrien erhältlich sind, die sich vom bisher verwendeten Zylinder unterscheiden. Eine Festphase, die sich chemisch von der Standardlösung unterscheidet, zeigte Potential zur Detektion von PVC bei vergleichbaren Nachweisgrenzen für alle anderen Polymer, jedoch mit Abstrichen bei der Automatisierbarkeit und dem Arbeitsaufwand. Pandemiebedingt entfallen mussten Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit und Systemempfindlichkeit bei Verwendung von alternative Festphasengeometrien sowie Versuche zur Verschachtelung der Analysenläufe zur Steigerung der Messgeschwindigkeit. Diese Arbeiten sollten zukünftig erfolgen.

Die Adaption der Open-Source-Software OpenChrom auf die Anforderungen der MP-Analytik hat wichtige Hürden genommen. Durch die Integration von Peakdetektionsalgorithmen in OpenChrom ist die Detektion und Entfaltung komplex überlagernder Peaks ermöglicht worden. Hierdurch ist auch die Zugänglichkeit der Software für die Nutzer verbessert, da externe Programme, die unterschiedliche Betriebssysteme und damit eine zusätzliche Emulation voraussetzten, innerhalb von OpenChrom verfügbar wurden. Durch die Integration von Stapelverarbeitungs- und Prozessmethoden sind große Datenmengen automatisch verarbeitbar. Mit der Template Peak Detektion und einem interaktiven Peak Review ist die derzeit unumgängliche Begutachtung der automatisch erzeugten Detektions- und Integrationsergebnisse durch den Anwender in einem geführten Prozess ermöglicht worden. Die geplante Nutzung des Add-ons ChromIdent zur vollautomatischen Polymeridentifizierung und Generierung objektiver Bewertungsmaßstäbe ist noch nicht vollständig gelungen, wird aber weiterverfolgt.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Die im Projekt gewonnenen Erkenntnisse konnten aufgrund von Einschränkungen im Zuge der SARS-CoV-2-Pandemie nicht wie geplant bei den Konferenzen PYRO2020 (stattdessen Beitrag bei der PYRO 2022), der Tagung der Wasserchemischen Gesellschaft oder der Woche der Umwelt präsentiert werden. In Schulungen zur TED-GC/MS sowie im Austausch mit Nutzern bestehender Systeme werden die Ergebnisse aber verwendet und so in der Community weitergegeben. Die Verwendung der Daten als Teil einer kommenden peer-reviewed Veröffentlichung ist geplant.

Fazit

Im Projekt MicroExtract konnten wesentliche Verbesserungen des thermoanalytischen Analysensystems TED-GC/MS, sowohl in Hinsicht auf apparative Parameter als auch auf die Datenverarbeitung, erzielt werden. Der instrumentelle Teil des Projektes konzentrierte sich auf die Optimierung des Kopplungsmoduls. Im Bereich der Datenauswertung wurde die Open-Source-Software OpenChrom auf die Anforderungen der MP-Analytik mittels TED-GC/MS adaptiert. Ein Teil der geplanten Projektarbeiten wie auch der Öffentlichkeitsarbeit konnten aufgrund von Einschränkungen im Zuge der SARS-CoV-2-Pandemie nicht vorgenommen werden.

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis von Bildern, Zeichnungen, Grafiken und Tabellen

Verzeichnis von Begriffen, Abkürzungen und Definitionen

Zusammenfassung

Einleitung

Hauptteil

Fazit

Literaturverzeichnis

Anhänge

Verzeichnis von Bildern, Zeichnungen, Grafiken und Tabellen

Abb. 1: Foto der TED-GC/MS an der BAM

Abb. 2: TED-Kopplung: TGA-Ofenausgang mit Kopplungsmodul, darauf die TDU2, verbunden über Glasröhrchen mit Dichtung; TDU-Röhrchen mit Festphase und TDU-Adapter

Abb. 3: Liner mit Grafitdichtung, Liner mit PDMS-Dichtung

Abb. 4: Kopplung am TED-GC/MS-System am IUTA, an der BAM (Kopplung in erster Version) und am UBA (Kopplung in zweiter Version)

Abb. 5: Einfluss der Temperatur der Festphase

Abb. 6: Peakflächen in Abhängigkeit vom verwendeten Adaptertyp

Abb. 7: Ansicht einer TED-GC/MS Messung in der der Software OpenChrom

Abb. 8: Darstellung einer TED-GC/MS Messung als Teilbereich mit selektierten Massenspuren

Abb. 9: Peakdeconvolution – Peak 1/2 „1-Octanol, 3,7-dimethyl-“

Abb. 10: Peakdeconvolution – Peak 2/2 „1-Methyl-2-(4-methylpentyl)cyclopentane“

Abb. 11: Template Peakdetektion – Definition einer Liste an Peaks

Abb. 12: Template Peakdetektion – detektierte Peaks in Chromatogramm

Abb. 13: Template Peak Review – nachträgliche Bearbeitung von Peaks

Abb. 14: Prozessmethode – Editor zur Bearbeitung einer benutzerspezifischen Methode

Tab. 1: Nachweisgrenzen der Polymere: IUTA und BAM

Verzeichnis von Begriffen, Abkürzungen und Definitionen

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung BAM
Umweltbundesamt UBA
Institut für Energie- und Umwelttechnik IUTA
ThermoExtraktionDesorption-Gaschromatografie/Massenspektrometrie TED-GC/MS
Thermogravimetrische Analysenwaage TGA
Thermodesorptionseinheit TDU
Universelle Peltier Kühlung UPC
Pyrolyse-Gaschromatografie/Massenspektrometrie py-GC/MS
MP Mikroplastik
Polyethylen PE
Polypropylen PP
Polystyrol PS
Polyethylenterephthalat PET
Styrolbutadienkautschuk SBR
Naturkautschuk NR
Polyvinylchlorid PVC
Polyamid PA
Polymethylmethacrylat PMMA
Polydimethylsiloxan PDMS
Nachweisgrenze LOD
Bestimmungsgrenze LOQ
Standardabweichung SD
relative Standardabweichung rSD

Zusammenfassung

Im Projekt MicroExtract konnten wesentliche Verbesserungen des thermoanalytischen Analysensystems TED-GC/MS, sowohl in Hinsicht auf apparative Parameter als auch auf die Datenverarbeitung, erzielt werden. Der instrumentelle Teil des Projektes konzentrierte sich auf die Optimierung des Kopplungsmoduls. Dieses wurde weiterentwickelt, ein neues Dichtungsmaterial eingeführt, ein Adapterprototyp untersucht und die Temperatur der Festphase im Kopplungsmodul systematisch variiert. Hierfür wurden Umweltproben und Modellproben mit bekannten Mikroplastikgehalten für Messungen an der TED-GC/MS verwendet. Eine alternative Festphase wurde auf ihre Eignung mithilfe von Einzelpolymeren und Polymermischungen untersucht und ein Vergleich zwischen Pyrolyse-GC/MS und TED-GC/MS angestrebt. Im Bereich der Datenauswertung wurde die OpenSourceSoftware OpenCrome auf die Anforderungen der MP-Analytik mittels TED-GC/MS adaptiert. Verschiedene Peakdetektionsalgorithmen wurden in die Software integriert und so Betriebssystemunabhängigkeit erreicht. Die implementierten Stapelverarbeitungs- und Prozessmethoden ermöglichen die Verarbeitung ganzer Datensätze. Es wurden die Module Template Peak Detektion und Peak Review zur gezielten Detektion von bekannten Polymerersatzungsprodukten und zur manuellen Nachbearbeitung eingeführt. Als Datengrundlage dienten TED-GC/MS-Chromatogramme von Umwelt- und Modellproben. Durch die Weiterentwicklungen und Ergebnisse im instrumentellen Teil konnten der Wartungsaufwand und die Kosten für Verbrauchsmaterial verringert werden. Die Einführung neuer Adapter stellte sich als nicht notwendig heraus. Die Empfindlichkeit des Messsystems kann durch die erzielten Ergebnisse gesteigert und das Anwendungsspektrum der Methode auf ein weiteres relevantes Polymer ergänzt werden.

Die Arbeiten im Projektbereich Datenauswertung ermöglichen die automatisierte Peakerkennung und -dekonvolution für die hochkomplexen Chromatogramme und eine Stapelverarbeitung für ganze Datensätze innerhalb einer frei verfügbaren Software. Die Automatisierung ganzer Abschnitte innerhalb des Auswerteprozesses führen zu einer Effizienzsteigerung. Die gezielte Detektion von spezifischen Polymerersatzungsprodukten ist gut etabliert und erlaubt einen schnellen Wissenstransfer von Auswertemethoden. Die geführte Nachbearbeitung durch den Nutzer verbessert die Richtigkeit der Ergebnisse und stärkt das Vertrauen in sie. Die Zugänglichkeit der Software konnte durch Implementation von Programmteilen, die unterschiedliche Betriebssysteme voraussetzen, verbessert werden, da diese Voraussetzung entfällt.

Zukünftig sollten die Versuche zur Festphasentemperatur in kleineren Temperaturinkrementen und mit weiteren relevanten Polymeren weitergeführt und weitere Festphasengeometrien untersucht werden. Das Messschema sollte mithilfe verschachtelter Messungen optimiert werden, um den Probendurchsatz weiter zu steigern. Das Add-on CromIdent für die Software OpenChrom sollte weiterentwickelt werden, um objektive Bewertungskriterien über den Polymergehalt einer Probe zur

Zuwendungsempfänger:

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Kooperationspartner:

Lablicate GmbH

assoziierter Kooperationspartner:

Gerstel GmbH & Co.KG

**Entwicklungsprojekt MicroExtract,
gefördert unter dem Az; 34636/01
von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt**

Einleitung

Aufgrund vieler vorteilhafter Eigenschaften sind Kunststoffe als wichtige Materialien gut etabliert. Die jährlichen Produktionsraten sind seit den 1950er Jahren gestiegen und erreichten 335 Millionen Tonnen im Jahr 2017. Schätzungen zufolge gelangen pro Jahr bis zu 12 Millionen Tonnen unkontrolliert in die Umwelt. Dort können sich aus größeren Fragmenten durch mechanische, hydrolytische und Strahlungsbelastungen kleinere Partikel bilden. Erreichen diese Partikel eine Größe von <1 mm, so spricht man von Mikroplastik (MP). Reifenabrieb stellt eine bedeutende MP-Quelle dar. MP ist inzwischen ubiquitär; die Umweltrelevanz von MP ist Gegenstand aktueller Untersuchungen.

Die Aufklärung von Quellen, Verteilungswegen und Senken von MP ist notwendig, um geeignete Empfehlungen und Gegenmaßnahmen abzuleiten. Hierzu ist eine leistungsfähige Analytik erforderlich, die in der Lage sein muss, zwischen einer Überzahl an natürlichen Partikeln und vereinzelt MP unterscheiden zu können. Mikrospektroskopische Verfahren wie die Infrarotmikrospektroskopie und die Ramanmikrospektroskopie sind zur Detektion von MP am gängigsten. Diese verwenden Infrarot- oder Laserlicht zur Identifizierung von MP, indem Antwortspektren mit Bibliotheksspektren verglichen werden. So können Polymerarten und durch ein Abrastern der Partikel oder durch Vergleich mit optischen Aufnahmen Partikelgröße und -gestalt ermittelt werden. Ein Umrechnen in Massen oder Massengehalte ist nicht ratsam, da die dritte Dimension in der Regel nicht zugänglich ist. Trotz bemerkenswerter Fortschritte in der Automatisierung der mikrospektroskopischen Messtechnik und der Spektrenauswertung benötigen diese Verfahren viel Zeit, da ein enormer Probenvorbereitungsaufwand betrieben werden muss. Zusätzlich sind Reifenabriebspartikel mit diesen Verfahren nicht detektierbar, da der enthaltene Ruß das IR-Licht vollständig absorbiert bzw. für Fluoreszenzphänomene bei Einstrahlung von Laserlicht verantwortlich ist, die die Auswertung der Spektren unmöglich machen.

Die gängigsten thermoanalytischen Verfahren im Kontext MP sind die Pyrolyse-Gaschromatografie (Py-GC/MS) und die Thermoextraktion-Desorption-Gaschromatografie (TED-GC/MS), jeweils gekoppelt mit Massenspektrometrie. Hierbei wird Probenmaterial thermisch unter Inertbedingungen zersetzt und durch den massenspektrometrischen Nachweis von polymerspezifischen Zersetzungsprodukten (Markerverbindungen) detektiert. Diese zerstörenden Verfahren sind nicht in der Lage, Partikelgröße oder -form zu bestimmen, dafür sind Polymermassen und Massengehalte zugänglich. Markerverbindungen, die Abschätzungen über Gehalte von Reifenabrieb zulassen, wurden publiziert. Die direkte Kopplung des Pyrolysemoduls mit dem empfindlichen GC/MS-System macht eine Begrenzung der Probeneinwaage erforderlich, so dass die Repräsentativität u.U. nur durch eine Vielzahl an Messungen gewährleistet werden kann oder eine intensive Probenvorbereitung notwendig wird. Diese Einschränkungen treffen auf das TED-GC/MS-System nicht im gleichen Umfang zu: Durch die indirekte Kopplung des Pyrolysators mit dem GC/MS über eine Festphase sind hohe Probeneinwaagen möglich und häufig nur wenige Probenvorbereitungsschritte nötig. Dadurch können Ergebnisse sehr schnell generiert werden. Bei der TED-GC/MS-Methode werden im ersten Verfahrensschritt Pyrolysate der Analysenproben in einer robusten Thermogravimetrischen Analysenwaage (TGA) erzeugt und mittels Inertgas durch ein beheiztes Kopplungsmodul an eine Festphase gebracht. Hier wird ein Teil der Pyrolysate zurückgehalten und im nächsten Verfahrensschritt zum GC/MS-System transportiert. Dort werden die Pyrolysate wieder von der Festphase mobilisiert, gaschromatografisch getrennt und massenspektrometrisch detektiert. Die Erzeugung der Pyrolysate in der TGA im ersten Verfahrensschritt wurde im Projekt MiWa untersucht. Die darauffolgende Sammlung der Pyrolysate an der Festphase ist der Dreh- und Angelpunkt des Verfahrens, da nur Zersetzungsprodukte, die hier reproduzierbar und in guter Ausbeute sorbiert werden können, im weiteren Analysengang relevant sein können. Dieser Prozess wurde im von der DBU geförderten Projekt MicroExtract erforscht.

Als Ergebnisse liefert das TED-GC/MS-System neben der TGA-Kurve (Probenmasse über Zeit bzw. Temperatur) Chromatogramme (Massenspektren über Retentionszeit) der Zersetzungsprodukte der Analysenprobe. Da in der Regel keine Probenvorbereitungsschritte unternommen werden, bei denen Matrixkomponenten abgetrennt werden, sind die Chromatogramme hochkomplex. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe der kostenpflichtigen

Software Enhanced Data Analysis der Firma Agilent. Dabei werden anhand vordefinierter Listen gezielte Suchen nach Markerverbindungen durchgeführt. Je Marker können eine Ionenspur zur Quantifizierung sowie bis zu drei weitere Ionenspuren zur Bestätigung der Identität des Markers festgelegt werden. Die geringe Anzahl an Quantifizier- und Qualifizier-Ionenspuren erschwert die effiziente Auswertung. Die Peaks in den komplexen Spektren zeigen häufig Überlagerungserscheinungen (Koelutionen) mit anderen Substanzpeaks. Eine Entfaltung bzw. Dekonvolution der Peaks kann innerhalb der Software nicht vorgenommen werden. Agilent hat bereits Nachfolgeprodukte entworfen (MassHunter), die jedoch durch Performanceprobleme nicht effizient angewendet werden können. Die Software OpenChrom der Firma Lablicate ist durch ihre hohe Flexibilität besser geeignet für die Auswertung der TED-GC/MS-Chromatogramme; eine Anpassung an die Bedürfnisse der MP-Analytik wurde im Projekt MicroExtract verfolgt. Durch die Möglichkeit, auch Hauptkomponentenanalysen (PCA) innerhalb der Software OpenChrom durchzuführen, ist es u.a. möglich, neue Markerverbindungen zu identifizieren, die durch manuelle Auswertung evtl. nicht gefunden werden. Die Bewertung von Peaks, Peakmustern und -verhältnissen sowie Vergleiche mit Bibliotheken ermöglichen es, ein objektives Qualitätsmaß für die Identifizierung eines Polymers zu generieren, während in der bisher verwendeten Software z.T. der subjektive Eindruck herangezogen werden muss. Die TED-GC/MS ist im Kontext MP eine schnelle Methode mit hohem Informationsgehalt. Dadurch werden große Datenmengen generiert, für deren effiziente Auswertung automatisierte Abläufe, wie sie innerhalb der Software OpenChrom möglich sind, von hohem Wert sind. Die TED-GC/MS hat durch ihre Geschwindigkeit und Informationsdichte Potential zur Routineanwendung im Kontext MP. Die Arbeiten im Projekt, die die Hardware und die Software weiterentwickeln sollen, helfen, dieses Potential zu steigern und auszuschöpfen.

Hauptteil

1. Untersuchungen und Weiterentwicklung an der Gerätehardware

Bei der Detektion von Mikroplastik durch das thermoanalytische Verfahren TED-GC/MS werden Proben unter Schutzgas erhitzt (pyrolysiert) und die Zersetzungsgase untersucht. Polymere bilden Zersetzungsprodukte, die sich von denen der meisten Umweltmatrices unterscheiden, so dass sich anhand der detektierten Zersetzungsprodukte eine qualitative und quantitative Aussage zum Polymergehalt in einer Probe treffen lässt. Die Pyrolyse findet in einer TGA der Firma Mettler/Toledo statt, während die Analyse der Zersetzungsgase in einem TDU-GC/MS-System der Firmen Gerstel und Agilent durchgeführt wird. Die erforderliche Kommunikation zwischen den Geräten unterschiedlicher Hersteller wird durch die Software Maestro der Firma Gerstel gewährleistet, die ein einfaches Startsignal der TGA abgreifen kann und die weiteren Schritte im Analysengang steuert.

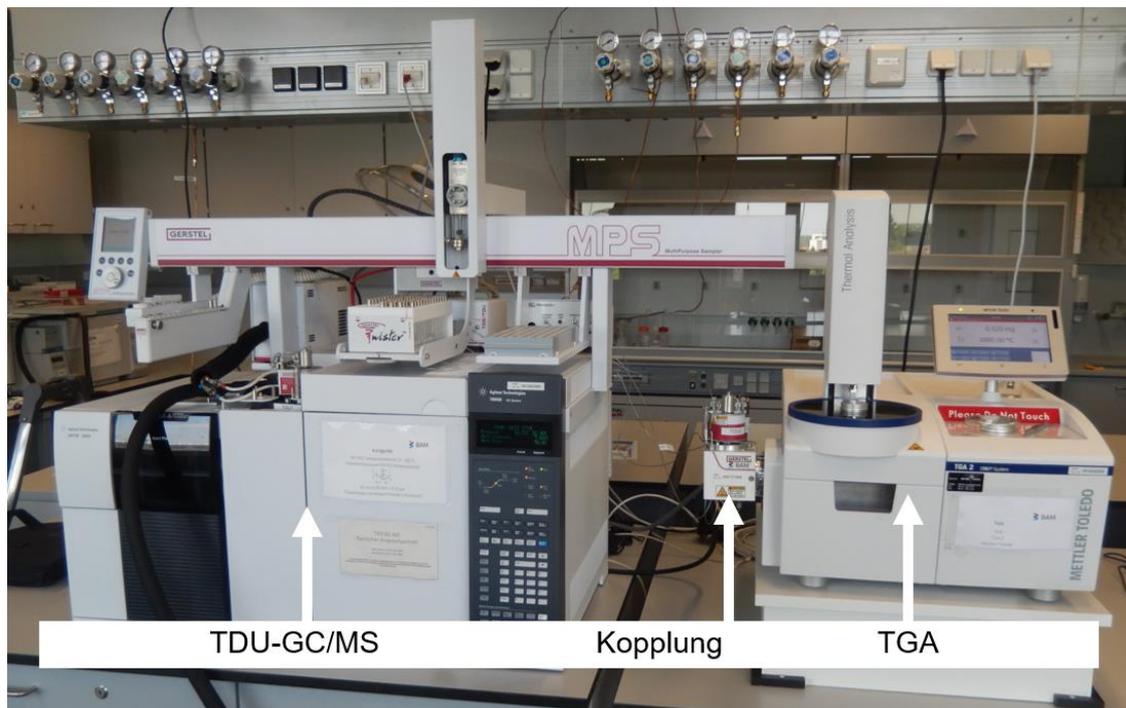


Abb. 1: Foto der TED-GC/MS an der BAM

Das Kopplungsmodul der TED-GC/MS verbindet den Ausgang der TGA mit einer TDU-Einheit. Zersetzungsprodukte des Probenmaterials, die in der TGA erzeugt werden, werden durch das Kopplungsmodul über einen Festphasenabsorber geleitet, der in einem TDU-Röhrchen platziert ist. Das TDU Röhrchen mit der Festphase wird durch den Autosampler des GC/MS-Systems zeitgesteuert zwischen der TDU-Einheit des Kopplungsmoduls und, zur weiteren Analyse der Zersetzungsprodukte, der TDU-Einheit des TDU-GC/MS-Systems bewegt. Um zu vermeiden, dass schwerer flüchtige Zersetzungsprodukte zwischen TGA-Ausgang und Festphase kondensieren, ist das Kopplungsmodul auf eine konstante Temperatur von 240 °C beheizt.

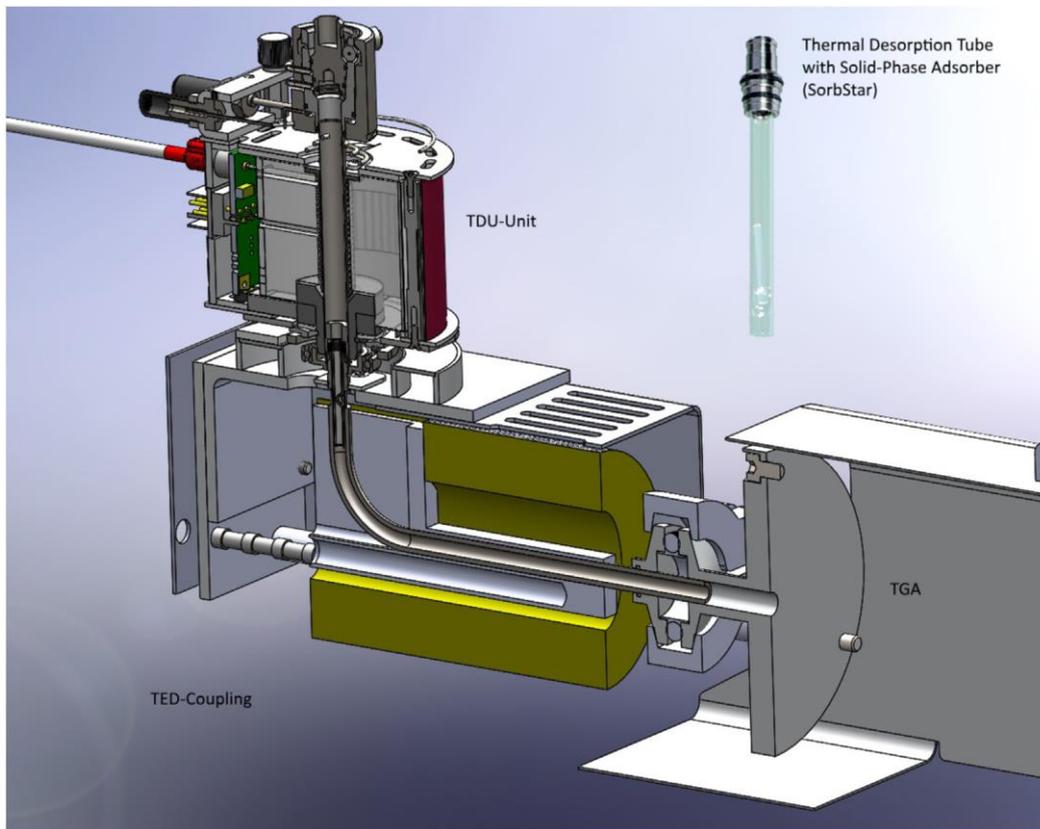


Abb. 2: TED-Kopplung: TGA-Ofenausgang rechts mit angeschlossenem Kopplungsmodul, verbunden per Flansch, darauf die TDU2, verbunden über Glasröhrchen mit Dichtung; rechts oben: TDU-Röhrchen mit Festphase und TDU-Adapter

Teilabschnitt 1.1 Verbesserung der Zersetzungsgasführung im Kopplungsmodul

Um Verluste von Zersetzungsprodukten zu verhindern, ist die Dichtigkeit des Kopplungsmoduls von hoher Wichtigkeit. Zur Kontrolle der Dichtigkeit können Gasleckdetektoren verwendet werden und Soll- und Istvolumenströme gemessen und verglichen werden. Kritische Stellen, an den Leckagen auftreten könnten, sind der Übergang zwischen TGA-Ausgang und Kopplungsmodul sowie der Übergang zwischen Kopplungsmodul und TDU-Einheit. Der Übergang zwischen TGA-Ausgang und Kopplungsmodul wird durch Flanschadapter und mehrere O-Ringe aus elastomeren Materialien abgedichtet. Der Übergang zwischen Kopplungsmodul und TDU-Einheit wird durch ein Glasrohr (Liner) mit Graphitdichtung (beide Gerstel) gewährleistet. Die Graphitdichtung wird dabei durch einen am TDU-Modul einstellbaren mechanischen Druck komprimiert. Die thermische Belastung der Dichtung an dieser Stelle ist durch ein kleines zusätzliches Übergangsstück gering. Zum Projektstart wurden Leckagen am Kopplungsmodul beobachtet. Untersuchungen zur Ursache mithilfe von Gasleckdetektor lieferten jedoch keine klaren Ergebnisse. Eine Erhöhung des Anstelldrucks der TDU auf die Graphitdichtung verbesserte die Istvolumenströme, jedoch war auch bei maximal einstellbarem Anstelldruck die Dichtigkeit der Kopplung nicht ausreichend. Auf Grundlage eines Septums aus PDMS wurde ein neues Dichtmaterial entwickelt (Abb. X). Dieses ist auch bei geringem Anstelldruck durch die TDU in der Lage, das Kopplungsmodul abzudichten. Die Septen sind kommerziell erhältlich und deutlich kostengünstiger als die zuvor verwendeten Graphitdichtungen.

Die Graphitdichtung wird auch am Übergang zwischen TDU-Einheit und Kaltaufgabesystem des GC/MS-Systems verwendet. Der Ersatz dieser Dichtung durch die PDMS-basierte Dichtung ist hier nicht sinnvoll, da die hohe thermische Belastung an dieser Stelle das PDMS beschädigt und dabei freigesetzte Zersetzungsprodukte die anschließende Analytik stark negativ beeinflussen.

Die Beseitigung der Leckagen am Kopplungsmodul hatte bemerkenswerterweise keinerlei Einfluss auf die erreichbaren Nachweis- und Bestimmungsgrenzen.



Abb. 3: oben: Liner mit Grafitdichtung, unten: PDMS-Septum, ausgestanztes Septum, Liner mit PDMS-Dichtung

Dreh- und Angelpunkt des TED-GC/MS-Verfahrens ist die Sorption von polymerspezifischen Zersetzungsprodukten an der Festphase. Zum Projektstart wurden PDMS-Stäbe (SorbStar® der Firma ENVEA) als Festphase in Desorptionslinern der Firma Gerstel verwendet. Die Geometrie des Desorptionsliners gibt das Anströmverhalten des Pyrolysegasstroms an die Festphase vor und hat deshalb einen erheblichen Einfluss auf die Verfahrenskennwerte. Von der Geometrie der Festphase wird ein ähnlicher Einfluss erwartet. Die Geometrie des Desorptionsliners konnte im Rahmen des Projektes nicht verändert werden. Zusätzlich sind die PDMS-Festphasen kaum in anderen, interessanten Geometrien erhältlich, so dass ursprünglich geplante Simulationen des Pyrolysegasstromes in anderen Geometriesystemen als nicht mehr zielführend betrachtet wurden.

PDMS-Schläuche und -stäbe in unterschiedlichen Dimensionen wurden beschafft, um diese nach Verarbeitung als Festphase zu verwenden. Hierdurch kann, insbesondere durch stark unterschiedliche Oberfläche/Volumen-Verhältnisse, untersucht werden, ob für die Sorption der Zersetzungsprodukte nur die Oberfläche oder das gesamte Volumen des Sorbens zur Verfügung steht. In der Literatur[] wird PDMS grundsätzlich als Volumenabsorber beschrieben, jedoch ist die Kontaktzeit der Zersetzungsprodukte im TED-GC/MS-Verfahren um den Faktor 18000 geringer, so dass hier eventuell effektiv nur die Oberfläche des Sorbens zugänglich ist. Falls nur die Oberfläche der PDMS-Phase nutzbar ist, wäre Kenntnis über die Dynamik des Pyrolysegasstroms noch entscheidender. Aufgrund von Beschränkungen durch die Sars-CoV-2-Pandemie konnten diese Experimente aber nicht wie geplant durchgeführt werden. Für eine eventuelle künftige Verwendung von alternativen Festphasen mit hohem Gegendruck wie PDMS-Schäume oder Tenax®-Festphasen kann die Modifikation der Gasführung des Kopplungsmoduls erforderlich werden. Hierzu sollten möglichst die vor der Festphase eingespeisten Gasströme (in Summe 55 mL/min) hinter der Festphase in gleicher Höhe aktiv abgeführt (Aktivbeprobung) werden, um Druckaufbau innerhalb des Kopplungsmoduls zu vermeiden. Dazu wurde die Abgasleitung der TDU des Kopplungsmoduls mit einer Membranpumpe verbunden. Die Regelung des abgeführten Gasstroms stellte sich aber als schwierig heraus. Trotz ergriffener Maßnahmen wie Einsetzen einer Restriktionskapillare, Verlegen der Gasführung über ein Pneumatikmodul mit maximal geöffnetem Ballastventil konnte der Gasstrom nicht quantitativ ausreichend geregelt werden. Die verwendete Pumpe zeichnete sich durch zu hohe Leistung und starke Pulsation aus. Diese Schwierigkeiten könnten zukünftig durch Verwendung eines anderen Pumpentypes, eventuell mit MassFlowMeter, umgangen werden, wobei berücksichtigt werden sollte, dass schwer siedende Komponenten des Pyrolysegasstroms möglichst vor diesen Modulen abgetrennt werden.

Teilabschnitt 1.2 Untersuchung von alternativen Festphasen

Am TED-GC/MS-System des IUTA-Institutes wurde durch Gerstel die Verwendung von Tenax®-Festphasen erprobt. Hier wurde direkt am Ausgang der Festphase der Pyrolysegasstrom entfernt. Die apparative Umsetzung machte jedoch die manuelle Einbringung der Festphase in den Pyrolysegasstrom erforderlich (Abb.X), so dass das System nicht mehr vollautomatisch betrieben werden konnte und ein maßgeblicher Vorteil des Systems verloren geht.

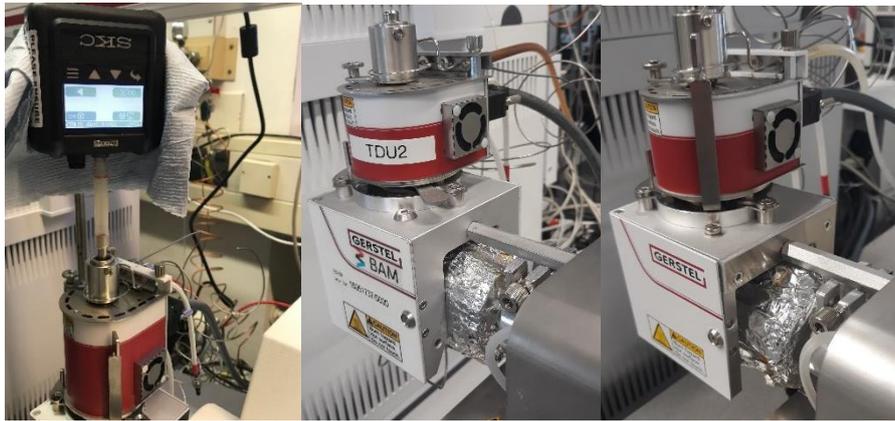


Abb. 4: v.l.n.r.: Kopplung am TED-GC/MS-System am IUTA mit Tenax®-Phase, an der BAM (Kopplung in erster Version) und am UBA (Kopplung in zweiter Version)

Da die Tenax®-Phase sich chemisch von der PDMS-Phase unterscheidet, besteht die grundsätzliche Möglichkeit, andere Zersetzungsmarker der Analytpolymere zu finden, die mit den PDMS-Phasen nicht zugänglich sind. Im Umkehrschluss wäre aber auch möglich, dass relevante Marker nicht an Tenax® sorbiert werden können. Ein quantitativer Vergleich der Systemkennwerte für beide Phasen ist nur eingeschränkt möglich, da das System am IUTA mit anderen Parametern (Kopplungstemperatur, Desorptionsprogramm) als das System an der BAM betrieben wird. Es wurden aber vergleichbare Nachweisgrenzen kalkuliert (Tab. X).

Tab. 1 Nachweisgrenzen der Polymere: Aktivbeprobung/Tenax®/IUTA und Passivbeprobung/PDMS/BAM, die hochgestellten Werte beziehen sich auf die verwendeten Markerverbindungen bzw. deren Massespuren

	Beprobung/Phase	PE	PP	PS	PET	SBR	PVC
LOD in µg	Aktiv/Tenax	4,9 ⁸¹ /2,9 ⁵⁵	0,21 ¹¹¹ /0,10 ⁶⁹	0,063	0,14 ^{PET1}	0,27	5,5 ¹¹² /0,05 ⁵⁶
	Passiv/PDMS	2,2	0,14	0,08	0,24	0,06	??

In den TED-GC/MS-Messungen, die am IUTA durchgeführt wurden, konnten Zersetzungsprodukte von PVC (Chlorbenzene und 1-Chlorbutan) nachgewiesen werden, deren Analyse mit der Konfiguration an der BAM nicht gelingt. Dies eröffnet eine Möglichkeit zur Detektion von PVC in Umweltproben, die bisher nicht sicher gelang. Ob die Markermoleküle spezifisch genug sind und auch in matrixhaltigen Umweltproben gefunden werden können, ist noch zu evaluieren. Zu berücksichtigen ist weiterhin, dass die Tenax®-Phase mit ca. 90 € erheblich teurer als die PDMS-Phase (2 €) ist, so dass eine Wiederverwendung mit damit verbundenem Mehraufwand nötig sein kann. Es fanden Versuche zu einem direkten Vergleich der TED-GC/MS mit einem Py-GC/MS-System von Gerstel statt. Wichtige Systemparameter konnten jedoch nicht verglichen werden, da die verwendeten Polymermengen nicht sicher bestimmt werden konnten. Bei der Messung von Polymermischungen (PA und PVC) mit dem Py-GC/MS-System wurden Zersetzungsprodukte gefunden, die Reaktionsprodukte aus den Zersetzungsprodukten der einzelnen Polymere sind und bei Messungen an den Einzelpolymeren nicht auftreten. Die analytische Nutzbarkeit dieser Kreuzprodukte ist noch zu untersuchen. Es wird aber erwartet, dass die Verdünnung der Pyrolyseprodukte durch Matrixkomponenten in Umweltproben dazu führt, dass die Reaktion zu Kreuzprodukten nicht in nennenswertem Umfang auftreten wird.

Teilabschnitt 1.3 Verbesserungen der Wartungsaufwandes und der Systemstabilität

Das Kopplungsmodul der TED-GC/MS ist durch den assoziierten Partner Gerstel GmbH & Co.KG kontinuierlich verbessert worden. Bei der BAM wurde das Prototypenmodell weiter verwendet. Die TED-GC/MS-Systeme, die nach dem BAM-System produziert und ausgeliefert wurden, erhielten eine weiterentwickelte zweite Version. Die weiterentwickelte Version ist

schneller und einfacher zu warten, da alle Befestigungen, Verschraubungen u.ä. von außen zugänglich sind. Derzeit wird von Gerstel eine dritte Version ausgerollt und den Nutzern der ersten und zweiten Version kostenfrei zur Verfügung gestellt und montiert. Die dritte Version zeichnet sich durch eine leistungsstärkere Heizpatrone aus, durch die die Zieltemperaturen des Kopplungsmoduls schneller und zuverlässiger erreicht werden.

Teilabschnitt 1.4 Optimierung der Festphasentemperatur bei Beladung

Sorptions-/Desorptionsprozesse sind in hohem Maße temperaturabhängig. Die Temperatur der Festphase während der Sammlung der Zersetzungsprozesse ist durch die Temperatur der TDU2 (auf dem Kopplungsmodul) vorgegeben. Deren Temperatur wird durch eine Heizung und einen Lüfter geregelt. Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur sind so im Standardaufbau nicht erreichbar. Um jahreszeitliche Schwankungen des Sorptionsprozesses zu vermeiden, wird eine Temperatur gewählt, die auch bei hohen Raumtemperaturen gewährleistet werden kann. Welchen Einfluss die Festphasentemperatur auf die Geräteleistung hat, wurde durch den Anschluss zusätzlicher aktiver Kühlelemente untersucht. Eine einfache Wasserkühlung per Thermostat gelang nicht, da die Förderleistung nicht ausreichend war. Die Kombination aus geringen Rohrleitungsdurchmessern und viskosem Kühlmedium war mutmaßlich die Ursache. Der Anschluss einer UPC+, wie sie auch an der TDU1 des GC/MS-Systems betrieben wird, erlaubte die Kühlung der TDU2 unter Raumtemperatur. Eine homogene, gut charakterisierte Umweltprobe mit hohen MP-Gehalten diente als Modellprobe. Der Einfluss der Festphasentemperatur auf die Chromatogramme und die Peakflächen der MP-Markerverbindungen ist in der Abb. 5 dargestellt.

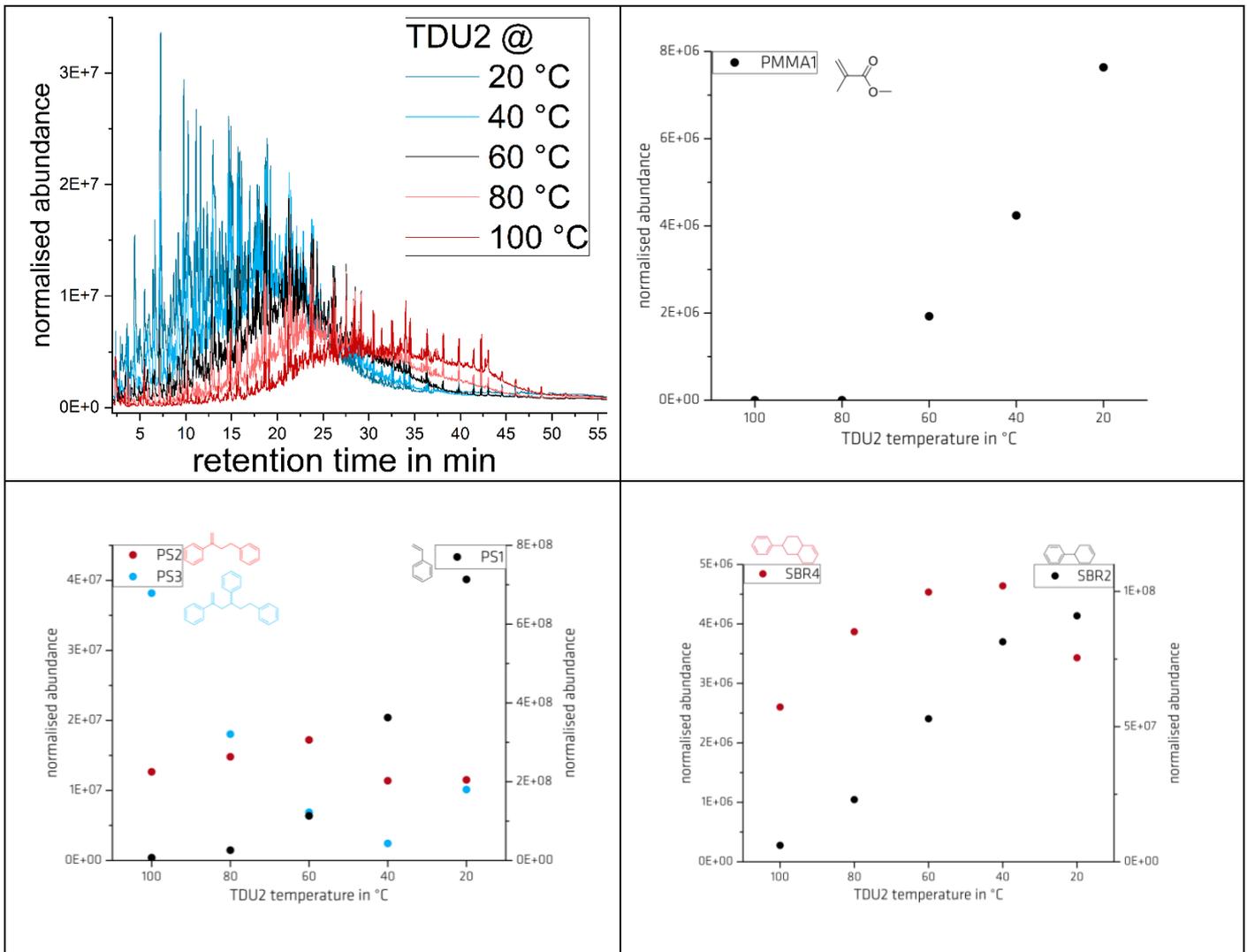


Abb. 5: Einfluss der Temperatur der Festphase während der Beladung: oben links Vollionenstromchromatogramme, Peakflächen von Zersetzungsprodukten von PMMA (oben rechts, PS (unten links) und SBR (unten rechts)

Eine tiefere Temperatur der Festphase führt zu einer besseren Wiederfindung von niedrig siedenden Substanzen, die im vorderen Teil der Chromatogramme zu finden sind. Eine höhere Temperatur der Festphase verbessert hingegen die Signalstärken von Peaks hoch siedender Verbindungen. Dieses Verhalten ist überraschend, da auch die Sorption hoch siedender Verbindungen bei tieferen Temperaturen besser gelingen sollte. Mögliche Ursachen sind eine kompetitive Situation der verschiedenen zu sorbierenden Substanzen an der Festphase oder eine erhöhte Mobilisierung von schwer flüchtigen Verbindungen aus dem Kopplungsmodul durch die höhere Temperatur der TDU2, die sich teilweise auch auf die Temperatur der darunter liegenden Kopplung auswirkt. Um die letztere mögliche Ursache zu verifizieren, wären weitere Versuche mit variablen Temperaturen am Kopplungsmodul selber denkbar.

Das Zersetzungsprodukt Methylmethacrylat des Polymers PMMA ist ein Beispiel für eine leichtflüchtige Verbindung; die Peakflächen steigen bei niedrigen Temperaturen während bei höheren Temperaturen kein Peak beobachtet wird. Die Zersetzungsprodukte des Polymers PS zeigen die Zusammenhänge für Leichtflüchter (Monomer), Schwerflüchter (Trimer) und Substanzen im mittleren Flüchtigkeitsbereich (Dimer) auf: Die Peakflächen steigen mit niedrigerer Temperatur für das Monomer und fallen für das Trimer. Für das Dimer wird ein lokales Maximum beobachtet. Die Zersetzungsprodukte des SBRs verhalten sich wie leicht- und mittelflüchtige Verbindungen: Die Peakflächen des AB-Dimers steigen mit niedrigerer Temperatur während das ABB-Trimer ein lokales Maximum ausbildet.

Aus den Ergebnissen lassen sich die Schlussfolgerungen ziehen, dass i) die Temperatur der

Festphase konstant gehalten werden muss um die Vergleichbarkeit von Messungen zu gewährleisten, dass ii) sich die Empfindlichkeit für leichtflüchtige Markermoleküle durch niedrige Temperaturen steigern lässt (eine Nachrüstung der TDU2 mit einer Aktivkühlung könnte erwogen werden) und dass iii) die lokalen Peakflächenmaxima für Markermoleküle mit mittlerer Flüchtigkeit eine Optimierung der Empfindlichkeit für die umweltrelevantesten Polymere zulässt. Hierfür sollte der Temperaturbereich mit einer höheren Auflösung und einer Umwelt- oder Modellprobe, die auch PE enthält, untersucht werden. Markermoleküle mit mittlerer Flüchtigkeit sind in der Regel am besten zum Polymernachweis geeignet, da sie sich durch höhere Spezifität als niedrig siedende Zersetzungsprodukte auszeichnen und gleichzeitig, durch den höheren Dampfdruck im Vergleich zu hochsiedenden Zersetzungsprodukten, nicht zu Kreuzkontaminationen führen.

Teilabschnitt 1.5 Untersuchung zu einem alternativen Adapter

Das Bindeglied zwischen dem TDU-Glasröhrchen und der TDU ist ein TDU-Adapter. Dieser Adapter ermöglicht es dem Autosampller des GC/MS, das Röhrchen zu transportieren, dichtet die TDU ab und führt die Pyrolysegase, nachdem diese die Festphase passiert haben, durch eine schmale Bohrung in die TDU. Diese Bohrung weist einen geringeren Durchmesser als die Bauteile der Kopplung, die der Pyrolysegasstrom bis zu diesem Punkt passierte, auf. Dadurch könnten unerwünschte Druckphänomene entstehen. Der Einfluss dieser Bohrung wurde untersucht, indem Vergleichsmessungen mit einem Prototypenadapter mit acht Bohrungen durchgeführt wurden. Um zusätzlich eventuelle Effekte der TDU (auch hier werden die Pyrolysegase durch Verrohrungen mit geringem Durchmesser weitergeführt), die mit dem Einfluss der Bohrung überlagern könnten, auszuschließen, wurden die Beladung der Festphasen an einer TGA3/DSC+ durchgeführt. Die TDU-Röhrchen mit den Festphasen wurden hier an den Ofenausgang angeschlossen und mit dem jeweiligen Adapter versehen. Zusätzlich wurden die Experimente ohne Adapter durchgeführt.

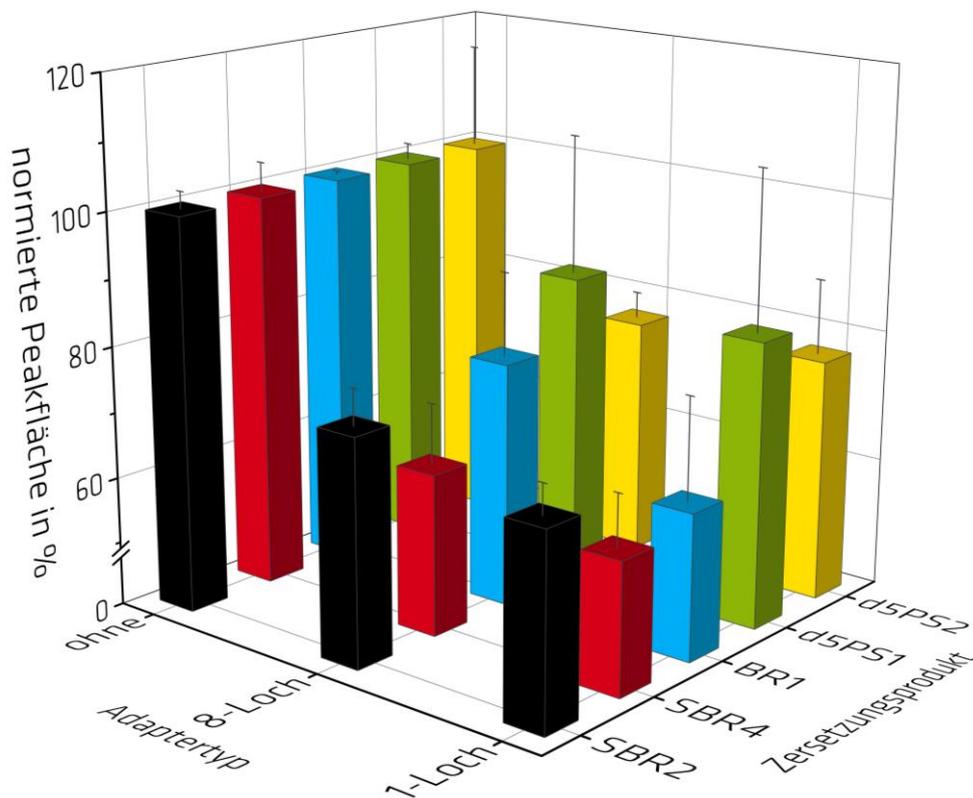


Abb. 6: Normierte Peakflächen verschiedener Polymerzersetzungsprodukte in Abhängigkeit vom verwendeten Adaptertyp

Die Ergebnisse sind in Abb. 6 dargestellt. Es zeigt sich, dass der Verzicht auf Adapter zu höheren Peakflächen führt und so die Empfindlichkeit verbessern kann. Jedoch ist die TED-GC/MS ohne die Adapter nicht mehr vollautomatisch verwendbar. Der Adapter mit erhöhter Bohrungsanzahl hatte keinen signifikanten Vorteil gegenüber dem Standardmodell.

2. Weiterentwicklung der OpenAccess-Software OpenChrom® zur Detektion von MP

Teilabschnitt 2.1

Im ersten Teilabschnitt wurde an der Entwicklung einer prinzipiellen Auswertemethode gearbeitet. Hierbei galt es, die vorliegenden Daten zu begutachten und zu bewerten. Seitens der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) wurden mit Hilfe der Thermoextraktion Desorption-Gas Chromatographie-Massenspektrometrie (TED-GC/MS) unterschiedliche Polymere gemessen.

Diese umfassen:

- NR
- PA6
- PBAT
- PE
- PET
- PMMA
- PP
- PS
- PVC
- SBR

Die gemessenen Chromatogramme wurden zur Erstellung des ersten Teilabschnitts herangezogen. Die Chromatogramme repräsentieren relevante Polymere zur Erfassung von Mikroplastik in Umweltproben. Hierbei erfolgte zuerst eine visuelle Begutachtung der Chromatogramme mit Hilfe von OpenChrom®. Für eine Verarbeitung der Daten müssen eine Vielzahl von Peaks detektiert, integriert und bewertet werden. Die Komplexität der Datenauswertung kann sehr anschaulich in den Abbildungen 1 – 2 dargestellt werden. Ein regulärer Arbeitsablauf im Bereich der Chromatographie/Spektrometrie besteht grundlegend aus den folgenden Arbeitsschritten:

- Detektion und Integration der Peaks
- Identifikation der Peaks
- Reporterstellung

Dieser Arbeitsablauf ist bei einer geringen Anzahl an Peaks manuell umsetzbar. Die TED-GC/MS Chromatogramme sind mit denen der analytischen Pyrolyse gekoppelt mit der Gaschromatographie Massenspektrometrie (Py-GC/MS) vergleichbar. Im Bereich der TED-GC/MS liegen bis zu mehrere hundert Peaks in einem Chromatogramm vor, so dass eine Automatisierung der Datenauswertung für eine effiziente Analyse unerlässlich ist.

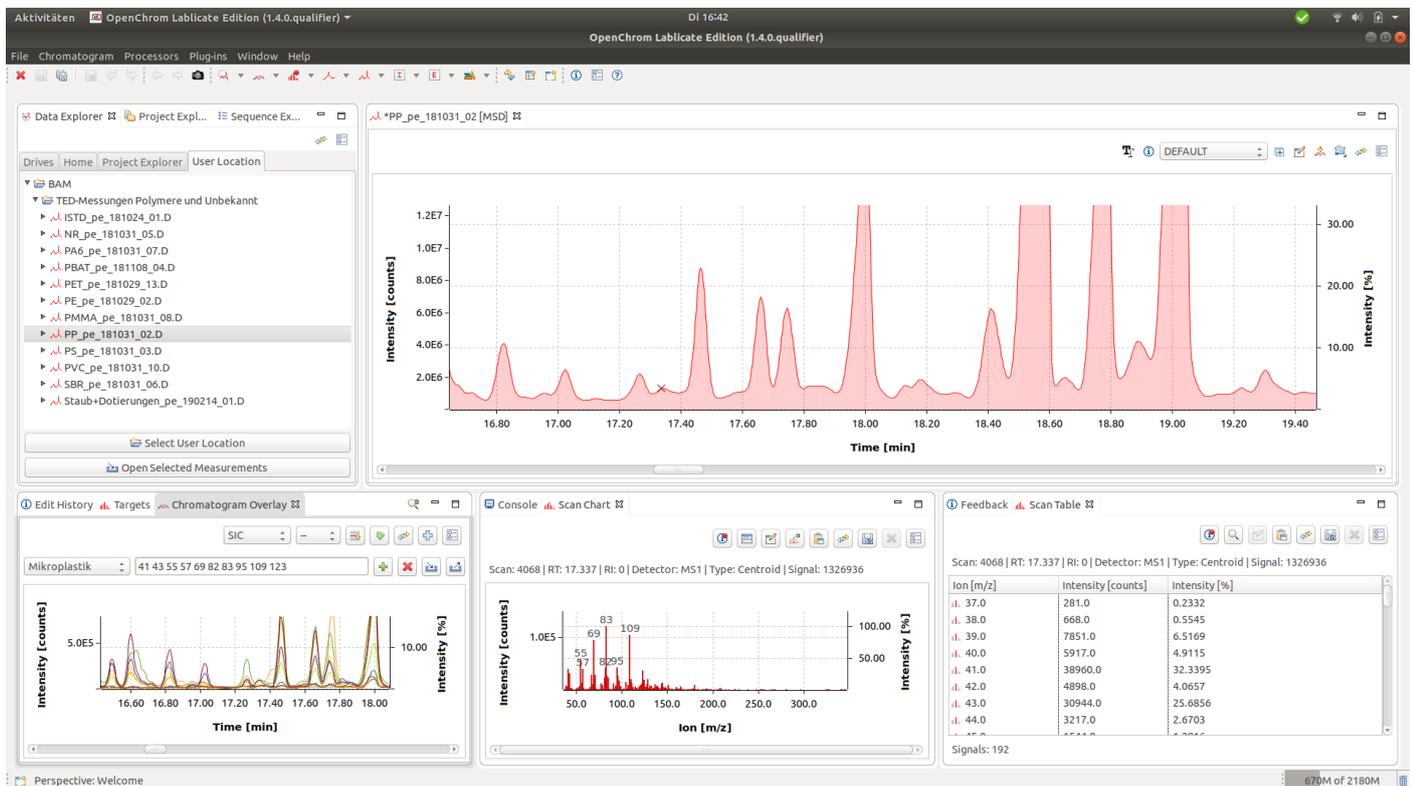


Abbildung 7: Ansicht einer TED-GC/MS Messung in der Gesamtübersicht.

Hierzu wurden im ersten Teilabschnitt des Projekts verschiedene Vorgehensweisen in Betracht

gezogen. Mit hoher Priorität wurden daher Auswertemethoden betrachtet, die sich größtenteils automatisieren lassen. Dabei kann zwischen „targeted“ und „non-targeted“ Methoden unterschieden werden. Bei „targeted“ Methoden steht vorab fest, nach welchen Peaks bzw. Komponenten die Auswertung erfolgen soll. Bei den „non-targeted“ Methoden wird von einer unbekannt Matrix ausgegangen, die analysiert werden soll. OpenChrom® kann beide Bereiche bedienen. Als aussichtsreiche Kandidaten für eine erfolgreiche Analyse von Mikroplastik haben sich folgende Funktionen herausgestellt:

- First Derivative Peakdetektion
- AMDIS Peakdetektion (Deconvolution)
- MCR-AR Peakdetektion (Deconvolution)
- Template Peakdetektion
- Template Peak Review
- ChromIdent
- Template Reporting

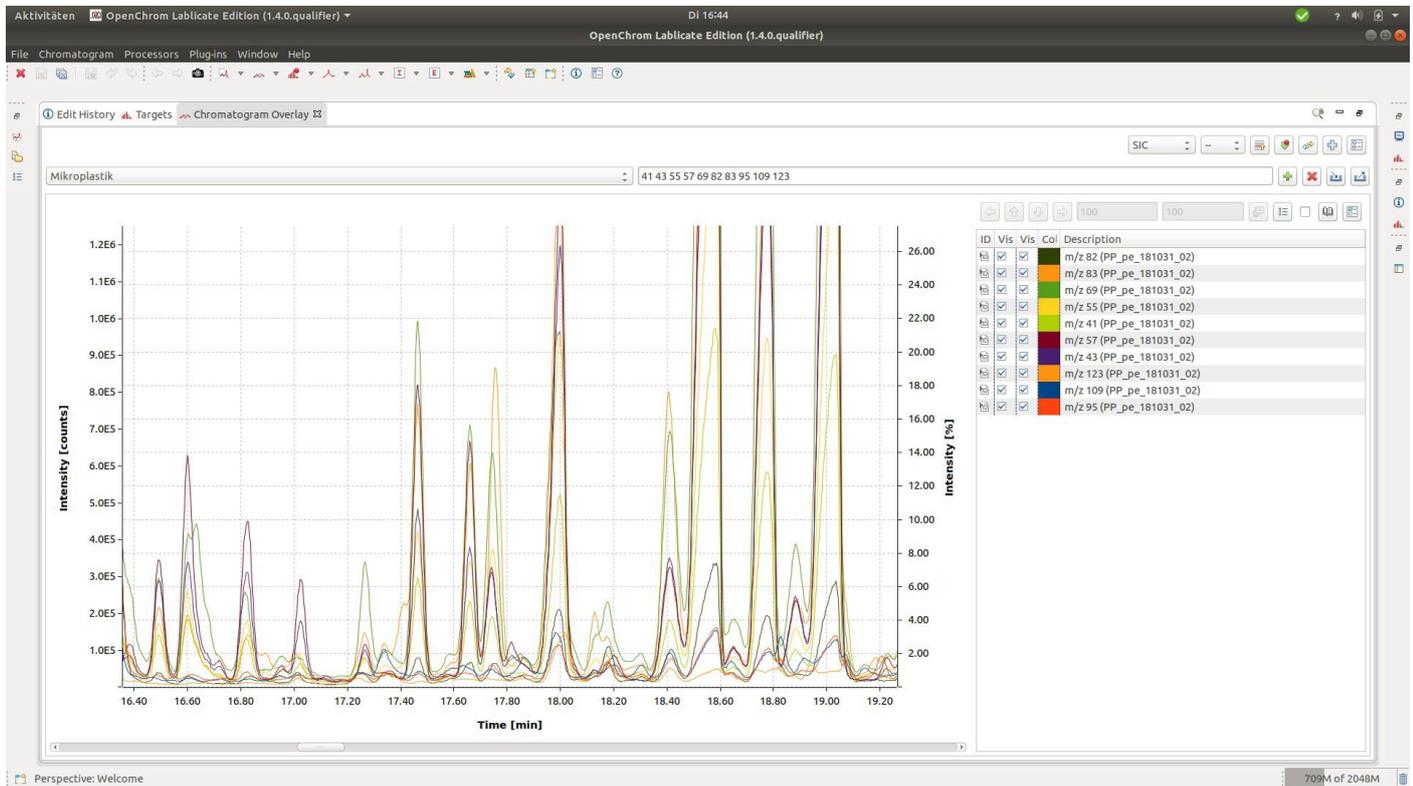


Abbildung 8: Darstellung einer TED-GC/MS Messung als Teilbereich mit den selektierten Massenspuren (m/z) 41 43 55 57 69 82 83 95 109 123.

Durch die Flexibilität von OpenChrom® können Datenformate unterschiedlicher Hersteller wie z.B. Agilent ChemStation, Agilent MassHunter, Shimadzu und weitere harmonisiert geladen und verarbeitet werden. Dadurch ist es möglich, Messdaten von Laboren mit heterogener Geräteausstattung zu vergleichen.

Teilabschnitt 2.2

Zur Identifikation der besten Marker/Verhältnisse müssen zuerst die relevanten Peaks detektiert werden. Hierbei wurden die drei im Teilabschnitt 1 selektierten Peakdetektionsverfahren ausgebaut und verbessert.

First Derivative Peakdetektion

Die Peakdetektion anhand der ersten Ableitung des Gesamtsignals (TIC – Total Intensity Chromatogram) stellt den einfachsten Weg dar, um entsprechende Marker für die Analyse der Mikroplastikproben zu extrahieren. Wie bereits aus Abbildung 1 ersichtlich ist, liegen komplexe Daten vor. Daher wurde die Peakdetektion an dieser Stelle um die Option von extrahierten Ionenspuren erweitert. Dabei wird die Peakdetektion nur auf spezifisch ausgewählten Massenspuren durchgeführt, siehe Abbildung 2. Die ausgewählten Massenspuren können entweder als Summe oder einzeln zur Peakdetektion herangezogen werden. Auf diese Weise ist es möglich, Peaks mit einer bekannten Signatur wie z.B. Kohlenwasserstoffe, besser zu identifizieren.

AMDIS Peakdetektion (Deconvolution)

Die Peakdetektion über die erste Ableitung funktioniert recht gut. Allerdings kommt dieses Verfahren bei Chromatogrammen an seine Grenze, wo aus diversen Gründen keine saubere chromatographische Trennung der Peaks erfolgt ist bzw. erfolgen kann. In solchen Fällen kann eine Deconvolution Abhilfe verschaffen. Der bekannteste Algorithmus für den Bereich der

Massenspektrometrie ist AMDIS [1]. OpenChrom® stellt einen Konnektor bereit, um eine lokale AMDIS Installation für die Deconvolution von Peaks zu verwenden. In OpenChrom® können weitere Einstellungen vorgenommen werden, um die Ergebnisauswahl einzugrenzen. Bei zu hoher Scanrate kann es zu einem deutlichen Anstieg an falsch positiven Peaks kommen, da

AMDIS nur eine begrenzte Fensterweite zur Detektion von Peaks zulässt. AMDIS ist eine Microsoft Windows Software, daher kann diese auch nur primär unter Microsoft Windows genutzt werden. Eine Installation zu Testzwecken ist unter macOS oder Linux mit Hilfe einer Windows Emulationssoftware wie z.B. WineHQ möglich. AMDIS liefert sehr gute Ergebnisse, allerdings kommt es zu Schwierigkeiten bei Peaks mit starken Leading bzw. Tailing.

MCR-AR Peakdetektion (Deconvolution)

Aufgrund der zuvor genannten Beschränkungen von AMDIS, arbeitet die Lablicate GmbH seit Längerem an einer in OpenChrom® integrierten Deconvolution. Die Wahl des zugrunde liegenden Algorithmus ist hierbei auf Multivariate Curve Resolution – Alternating Regression (MCR-AR) gefallen [2 – 4]. Durch den integrierten Ansatz ist es möglich, bei der Deconvolution komplett betriebssystemunabhängig zu arbeiten. Das Add-on steht für Microsoft Windows, macOS und Linux zur Verfügung. Oftmals ist es schwierig, überlagernde Peaks visuell zu erkennen. Mit Hilfe der Deconvolution, basierend auf MCR-AR, können spezifische Peaks extrahiert bzw. detektiert werden, siehe Abbildung 9 und 10.

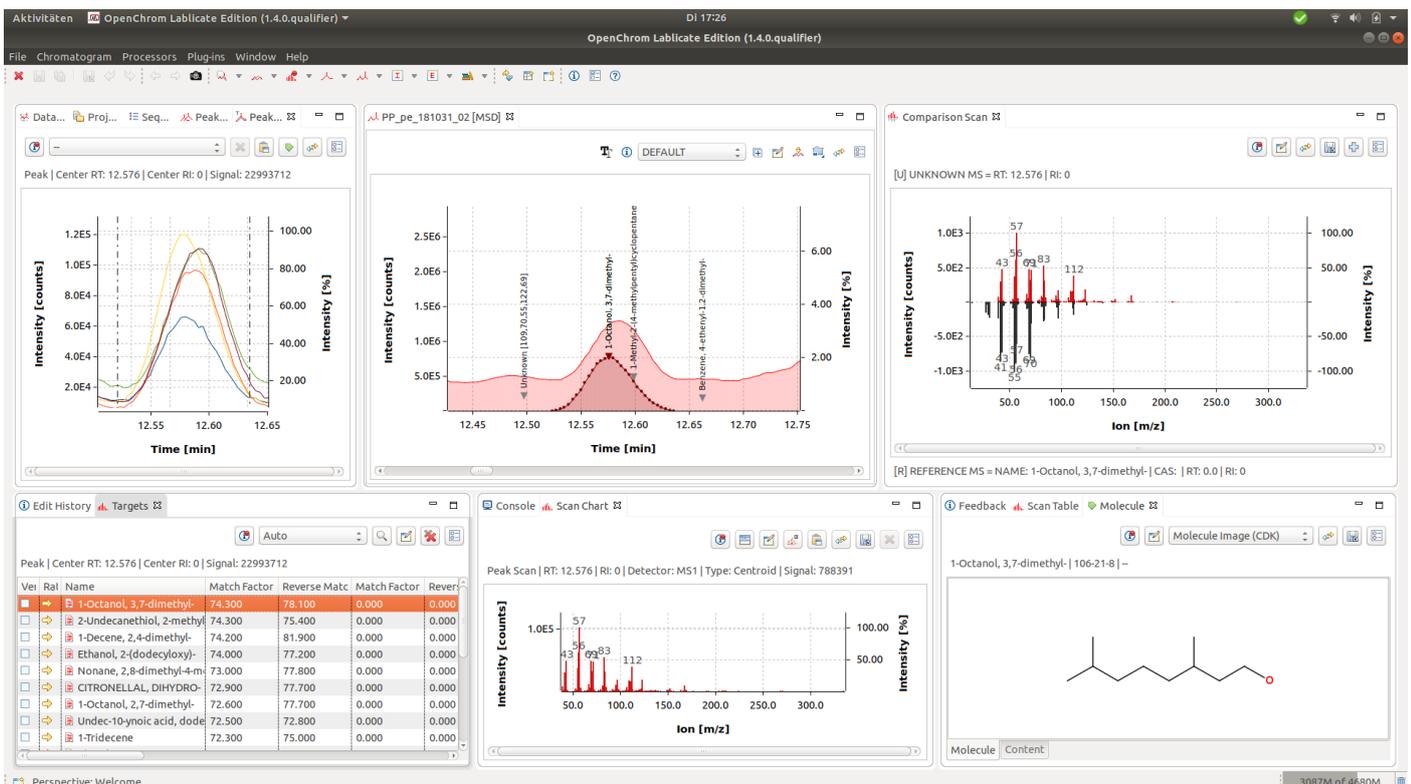


Abbildung 9: Peakdeconvolution – Peak 1/2 „1-Octanol, 3,7-dimethyl-“

Basierend auf dem MCR-AR Algorithmus, werden verschiedene Modi zur Peakdetektion bereitgestellt, so dass auf unterschiedliche chromatographische Bedingungen reagiert werden kann.

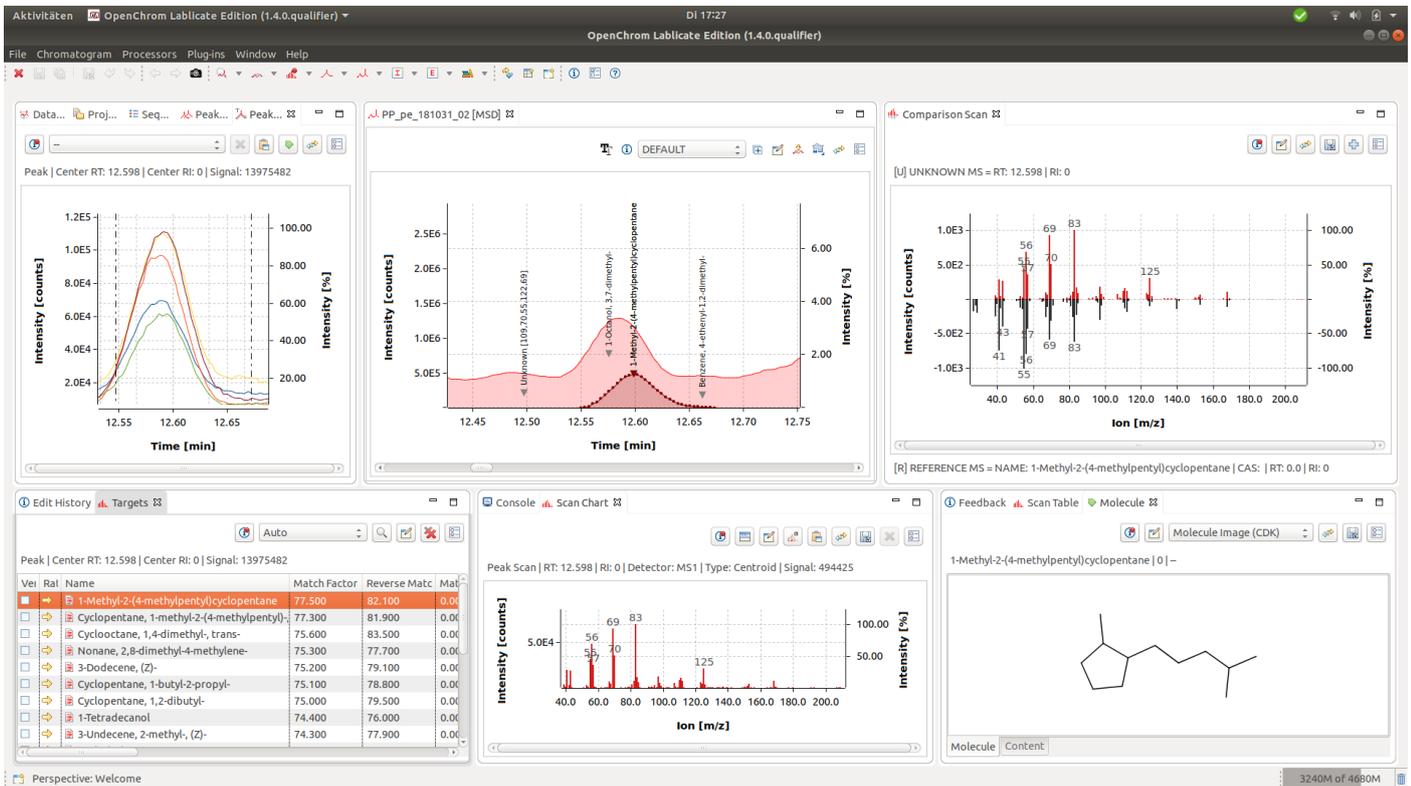


Abbildung 10: Peakdeconvolution – Peak 2/2 „1-Methyl-2-(4-methylpentyl)cyclopentane“

Template Peakdetektion

Über die „First Derivative“, AMDIS und MCR-AR Peakdetektion ist es möglich, relevante Peaks in den Polymeren zu detektieren, ohne vorab zu wissen, welche Substanzen detektiert werden sollen. Damit bedienen die zuvor genannten Peakdetektionsverfahren die „non-targeted“ Analyse. Sobald eine Liste an relevanten Peaks ermittelt worden ist, können diese als Vorlage verwendet werden. Hierzu bietet OpenChrom® ein weiteres Peakdetektionsverfahren an. Dabei können die Start- und Stopretentionszeit sowie die Detektionsmethode tabellarisch festgelegt werden. Über die Vorlage versucht der Detektor, entsprechende Peaks im Chromatogramm zu detektieren, siehe Abbildung 11 und 12.

Template Peak Review

In vielen Fällen ist es erforderlich, die detektierten Peaks zu begutachten bzw. nachzubearbeiten. Hierzu wird von OpenChrom® ein interaktiver Peak Reviewprozess zur Verfügung gestellt. Dabei können die Peaks nachträglich bearbeitet, zum Beispiel die Baseline angepasst werden, Abbildung 13.

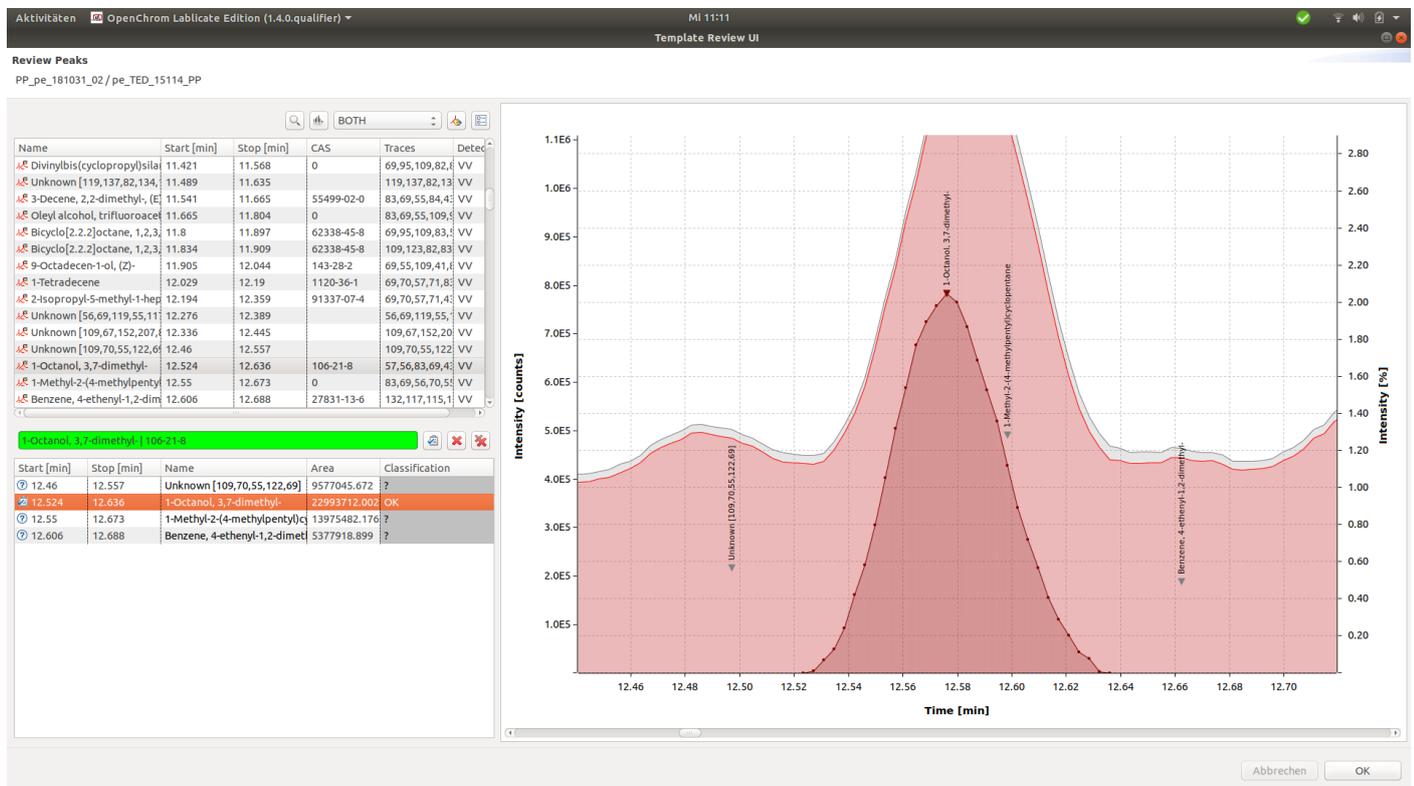


Abbildung 13: Template Peak Review – nachträgliche Bearbeitung von Peaks.

ChromIdent

ChromIdent ist eine Erweiterung zu OpenChrom® zur Peakmustererkennung in Chromatogrammen. Ursprünglich war angedacht, die Identifizierung der Polymere mithilfe dieses Add-ons durchzuführen. Im Verlauf des Projekts hat sich gezeigt, dass zuerst eine manuelle/halbautomatische Verarbeitung der Daten als zielführender erachtet wird. Auch nach dem Projektende, soll ChromIdent testweise zur Identifizierung von Mikroplastik herangezogen werden.

Template Reporting

Über das Template Reporting ist es möglich, Daten zu den detektierten Peaks in ein ASCII Textformat zu exportieren. Die so erzielten Ergebnisse können so unter anderem mit Hilfe von Microsoft Excel weiterverarbeitet werden.

Teilabschnitt 2.3

Die in Teilabschnitt 2 dargestellten Einzelschritte sollen in einem geführten Prozess zur Verfügung gestellt werden. Diesbezüglich wurde seitens OpenChrom® das Konzept von Prozessmethoden entwickelt. Jeder einzelne Arbeitsschritt lässt sich in einer Prozessmethode referenzieren und über Parameter dynamisch aussteuern, Abbildung 14. Damit können sowohl die im Teilabschnitt 2 erwähnten Einzelschritte verwendet als auch mit weiteren von OpenChrom® zur Verfügung gestellten Methoden kombiniert werden. Zu diesen zählen unter anderem:

- NIST Anbindung zum Identifizieren von Peaks
- File MS Anbindung zum Nutzen eigener Massenspektrendatenbanken
- Quantifizierung über interne Standards

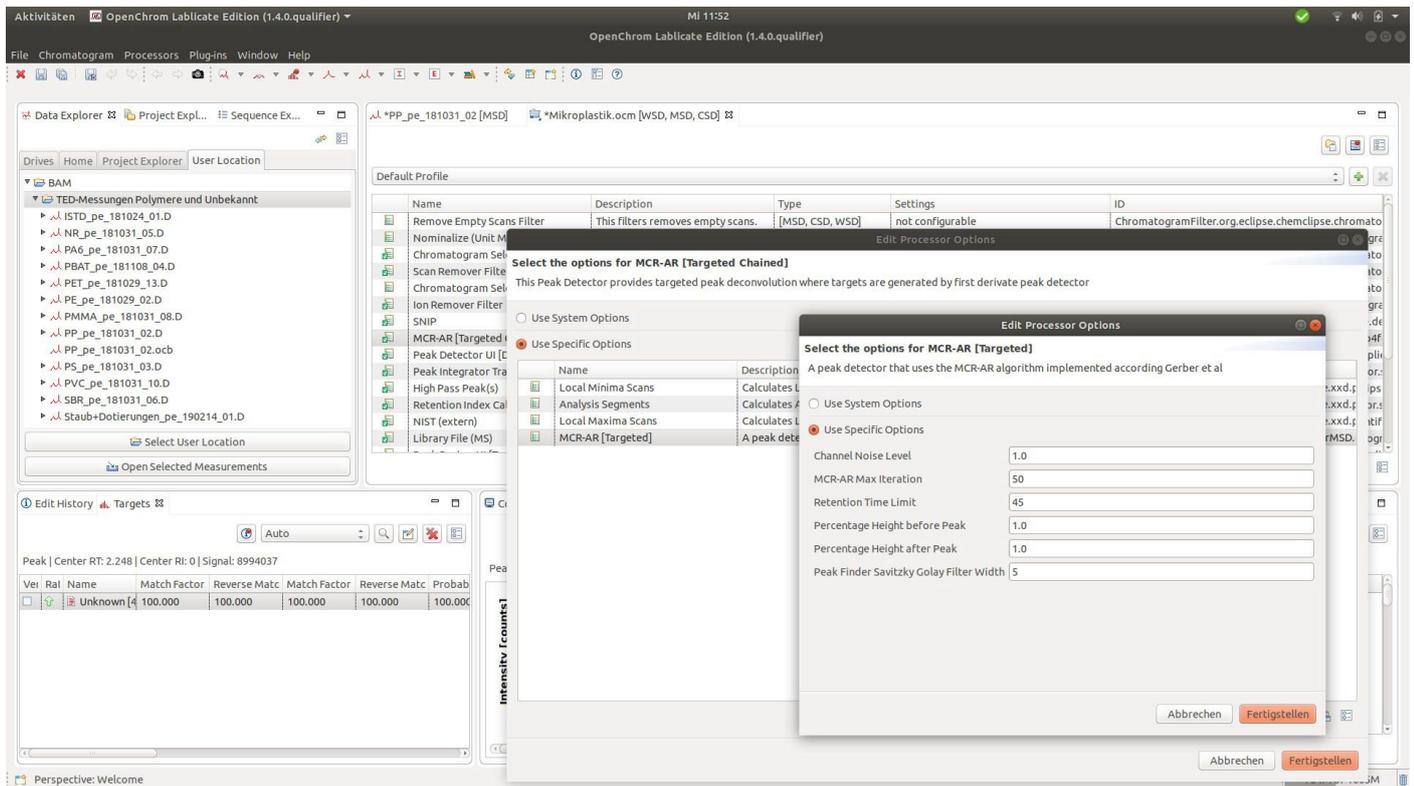


Abbildung 14: Prozessmethode – Editor zur Bearbeitung einer benutzerspezifischen Methode.

Die Schwierigkeit hierbei bestand darin, dass jede Methode spezifische Einstellungen beisteuern kann, ohne dass der Methodeneditor die Details der einzelnen Methoden kennt. Das Problem konnten wir lösen, indem die Einstellungen dynamisch beigesteuert werden. Im Rahmen des Projekts wurde OpenChrom® dahingehend erweitert, so dass eine Auswertung von TED-GC/MS-Daten zur Analyse von Mikroplastik mithilfe dieser OpenAccess-Software ermöglicht wird.

3. Veröffentlichungen

Die im Projekt gewonnenen Erkenntnisse konnten pandemiebedingt nicht wie geplant bei den Konferenzen PYRO2020 (stattdessen Beitrag bei der PYRO 2022), der Tagung der Wasserchemischen Gesellschaft oder der Woche der Umwelt präsentiert werden. In Schulungen zur TED-GC/MS sowie im Austausch mit Nutzern bestehender Systeme werden die Ergebnisse aber verwendet und so in der Community weitergegeben. Die Verwendung der Daten als Teil einer kommenden peer-reviewed Veröffentlichung ist geplant.

Fazit

Im Projekt MicroExtract konnten wesentliche Verbesserungen des thermoanalytischen Analysensystems TED-GC/MS, sowohl in Hinsicht auf apparative Parameter als auch auf die Datenverarbeitung, erzielt werden. Die Einführung eines neuen Dichtungsmaterials eliminierte Leckagen und senkte die Kosten. Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen konnten hierdurch nicht verbessert werden. Der Wartungsaufwand konnte durch Weiterentwicklung des Kopplungsmoduls verringert werden. Die Untersuchungen zur Festphasentemperatur ermöglichen eine erhebliche Steigerung der Empfindlichkeit für einzelne Polymere oder eine moderate Empfindlichkeitssteigerung für alle relevanten Polymere. Hierfür sollten die Versuche in feineren Temperaturschritten und mit PE wiederholt werden. Die Verwendung von Prototypen eines modifizierten TDU-Röhrchenadapters zeigte keine Auswirkungen auf die Empfindlichkeit des Systems. Zunächst geplante Simulationen des Pyrolysegasstromes bei verschiedenen Festphasen- und TDU-Röhrchengeometrien wurden als nicht zielführend verworfen. Eine Festphase, die sich chemisch von der Standardlösung unterscheidet, zeigte Potential zur Detektion von PVC bei vergleichbaren Nachweisgrenzen für alle anderen Polymer, jedoch mit Abstrichen bei der Automatisierbarkeit und dem Arbeitsaufwand. Pandemiebedingt entfallen mussten Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit und Systemempfindlichkeit bei Verwendung von alternative Festphasengeometrien sowie Versuche zur Verschachtelung der Analysenläufe zur Steigerung der Messgeschwindigkeit. Diese Arbeiten sollten zukünftig erfolgen.

Die Adaption der Open-Source-Software OpenChrom auf die Anforderungen der MP-Analytik hat wichtige Hürden genommen. Durch die Integration von Peakdetektionsalgorithmen in OpenChrom ist die Detektion und Entfaltung komplex überlagernder Peaks ermöglicht worden. Hierdurch ist auch die Zugänglichkeit der Software für die Nutzer verbessert, da externe Programme, die unterschiedliche Betriebssysteme und damit eine zusätzliche Emulation voraussetzten, innerhalb von OpenChrom verfügbar wurden. Durch die Integration von Stapelverarbeitungs- und Prozessmethoden sind große Datenmengen automatisch verarbeitbar. Mit der Template Peak Detektion und einem interaktiven Peak Review ist die derzeit unumgängliche Begutachtung der automatisch erzeugten Detektions- und Integrationsergebnisse ermöglicht worden. Die geplante Nutzung des Add-ons ChromIdent zur vollautomatischen Polymeridentifizierung und Generierung objektiver Bewertungsmaßstäbe ist noch nicht vollständig gelungen, wird aber weiterverfolgt.

Literaturverzeichnis

- [1] Stein, S.E. *An integrated method for spectrum extraction and compound identification from gas chromatography/mass spectrometry data*. J Am Soc Mass Spectrom 10, 770–781 (1999). [https://doi.org/10.1016/S1044-0305\(99\)00047-1](https://doi.org/10.1016/S1044-0305(99)00047-1)
- [2] Lorenz Gerber, Mattias Eliasson, Johan Trygg, Thomas Moritz, Bjorn Sundberg, *Multivariate curve resolution provides a high-throughput data processing pipeline for pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Volume 95, 2012, Pages 95-100, ISSN 0165-2370, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.01.011>
- [3] Julie Tolu, Lorenz Gerber, Jean-Francois Boily, Richard Bindler, *High-throughput characterization of sediment organic matter by pyrolysis–gas chromatography/mass spectrometry and multivariate curve resolution: A promising analytical tool in (paleo)limnology*, Analytica Chimica Acta, Volume 880, 2015, Pages 93-102, ISSN 0003-2670, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.03.043>
- [4] Gerber, L., Ohman, D., Kumar, M., Ranocha, P., Goffner, D. and Sundberg, B. (2016), *Highthroughput microanalysis of large lignocellulosic sample sets by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry*. Physiol Plantarum, 156: 127-138. <https://doi.org/10.1111/ppl.12397>

Anhänge