



Kunststoffbestimmung mit Fluoreszenzspektroskopie

Marion Egelkraut-Holtus¹, Albert van Oyen², Erwin Jansen²

¹Shimadzu Europa GmbH, ²Carat GmbH

Ganz gleich ob Erfrischungsgetränke, Limonade oder Sprudelwasser – für Getränke werden auf der ganzen Welt PET-Flaschen verwendet. PET ist die Kurzbezeichnung von „Polyethylenterephthalat“ und eines der synthetischen Polymere, die gemeinhin als Plastik bekannt sind. Jedes Jahr werden etliche Millionen Tonnen des Polymers in die Umwelt freigesetzt.

Neben dem Klimawandel ist die Umweltbelastung durch Kunststoffe weltweit eine der größten Herausforderungen: für die Menschheit, die Tierwelt und die Umwelt. Insbesondere Mikroplastik stellt aufgrund seiner geringen Größe ein hohes Risiko dar, da viele Lebewesen und Mikroorganismen es mit Nahrung verwechseln können.

PET-Flaschen lassen sich mit Fluoreszenz-Spektroskopie analysieren, da diese Flaschen eine partielle Lumineszenz aufweisen. Da es sich um ein komplexes Thema handelt, ist das Thema von Fluoreszenzeffekten in Polymeren im Allgemeinen sowie der Einfluss der Partikel beim Abbau von Plastik in Mikroplastik durch die Umwelt in verschiedene Episoden aufgetrennt. Dieser Artikel zeigt den Fluoreszenzeffekt bei dem untersuchten Polymer PET.

Mehrfarbige Polymere

Viele Polymere sind mit anorganischen oder organischen Mitteln (Pigmente und Farbstoffe) eingefärbt. Die verwendete Farbstoffgruppe hängt vom individuellen Kunststoff und der Fertigungsart ab, und auch von den geforderten Kundenpräferenzen. Sobald Lebensmittel mit Kunststoff in Kontakt kommen, etwa bei Verpackungen von Süßigkeiten oder bei Getränkeflaschen, gelten gesetzliche



Abb. 1: Vier aus PET hergestellte Flaschen. Sie enthielten ursprünglich Getränke. Zitronenlimonade, Wasser, Limonade und kohlensäurefreies Wasser.

Bestimmungen hinsichtlich der Einfärbung [1]. Beispielsweise kann sich die Farbgebung von PET-Flaschen zwischen opak und transparent bewegen.

Abbildung 1 zeigt verschiedene Getränkeflaschen. Alle enthalten Getränke auf Wasserbasis wie stilles Wasser, Limonade, Zitronenlimonade oder Sprudelwasser. Viele von diesen PET-Flaschen besitzen eine leichte oder intensive Blaufärbung. Insbesondere Flaschen, die laut Angabe aus 100 % recyceltem PET bestehen, sind bläulicher als andere.

Farbe verkauft

Auch Marketinggründe beeinflussen das Erscheinungsbild einer Flasche. Beispielsweise sieht eine Flasche, die teilweise aus recyceltem farblosen PET gefertigt wurde, unangenehm gelblich aus. Mit Hilfe von Farbstoffen lässt sich ihr eine bläuliche Färbung geben; sie ist attraktiver für das Auge und erhöht die Kaufbereitschaft. Darüber hinaus werden teils auch Neonfarben genutzt, um

gerade die jüngere Zielgruppe zum Kauf zu verleiten.

Analyse

Für ein schnelles Screening werden rechteckige Stücke der Flaschenwand von etwa 2 x 3 cm in einen Halter für feste Proben gegeben und mit einem RF-6000 Spektrofluorometer-System von Shimadzu gemessen. Die Anregungs-Emissions-Matrix (Excitation Emission Matrix = EEM) von nahezu allen Proben zeigte eine schwache Fluoreszenz im Bereich von 325 bis 420 nm.



Abb. 2: Kunststoffzuschnitte aus PET-Flaschen

Ein schnelles Screening zum Nachweis unbekannter Färbemittel in den PET-Zuschnitten wurde mit Hilfe der EEM-Funktion in der LabSolutions-RF-Software durchgeführt. Der Vorteil dieses Screenings besteht in dem großen dynamischen Bereich der Fluoreszenzmessungen hinsichtlich Konzentration unterschiedlicher Luminophore ohne Parameteränderungen.

Die Vielfalt der untersuchten PET-Flaschen trug zur Identifikation der PET-zugehörigen Fluoreszenz [1] bei, die in jeder der Proben nachgewiesen wurde, ebenso wie die unterschiedlichen Luminophore und ihre Konzentrationen inklusive der gesamten unterschiedlichen Fluoreszenzaktivität.

Eine Schnellanalyse der Zuschnitte zeigte eine höhere Fluoreszenzaktivität für die dunkelgrüne Limonade-Flasche.

Messergebnisse sind aus Tabelle 1 ersichtlich. Sie enthält Flaschenvolumen, Getränk, Farbe, Größe, den höchsten Wert der Fluoreszenzintensität aus dem Probenbereich und die zugehörige Anregungs-(Excitation = EX) und Emissions-(EM)Wellenlänge. Die drei letzten Werte geben nur eine Messstelle wieder und sind keine absoluten Einzelwerte, die das Polymer oder das Färbemittel charakterisieren.

Die LabSolutions-RF-Software-Dateiversion wurde in Verbindung mit einem RF-6000 von Shimadzu eingesetzt. Die Messparameter waren für alle Proben identisch. Für das Doppel-Gittersystem (Anregung und Emission) wurden die Spaltbreiten für Anregung wie Emission auf 3 nm eingestellt. Eine Xenon-Lampe mit 150 Watt wurde für die Anregungsenergie verwendet. Die Schrittweite für den Lauf des Anregungsgitters, um ein EEM zu erhalten, betrug 5 nm.

Die Scan-Geschwindigkeit lag bei 6.000 nm/min. Ein EEM wurde erhalten durch Abfahren des Anregungsgitters in 5-nm-Schritten entlang des festgelegten UV-Vis-Messbereichs und Aufnahme des Emissionsspektrums über den festgelegten Bereich. Alle gesammelten Spektren wurden dann mit ihren Intensitäten in einer 3D-Ansicht der Anregungswellenlänge gegen die Fluoreszenzwellenlänge dargestellt.

Der Erfassungsbereich lag zwischen 300 bis 600 nm für beide Achsen (Anregung und Emission). Die Intensitätsskala für die obere und untere Grenze ist in den EEM-Grafiken identisch. Für die Tabelle wurde ein genauerer Wert aus der höchsten Intensität des Bereichs ausgewählt.

Alle Flaschen zeigten einen typischen Bereich schwacher Intensität bei etwa EX 325 nm und EM 320 nm. Die Intensität der Fluoreszenzmatrix ist auf 2.000 Intensitätseinheiten (Abbildung 3) vergrößert.

Im Allgemeinen hat PET seine Eigenfluoreszenz [2]. Diese könnte sich daher mit dem Farbstoff überlagern. Auch ist aufgrund der verschiedenen Strukturen und

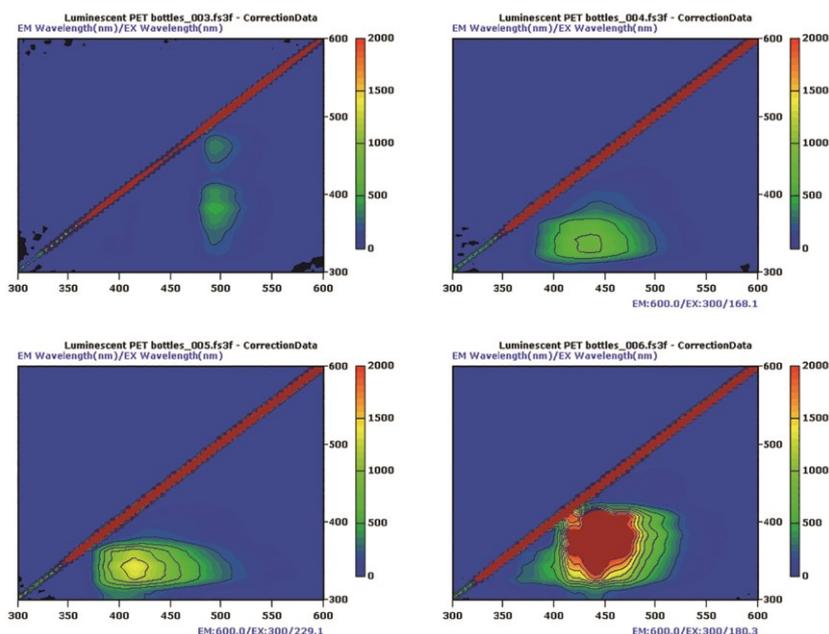


Abb. 3: EEM-Matrizen von den Zuschnitten aus den vier Flaschen von Abbildung 1. Oben links: Limonade, rechts: Wasser 100 % recycelt. Unten links: Wasser 25 % recycelt, rechts: Zitronenlimonade.

Inhalt	Farbe [transparent]	Fluoreszenzintensität	Bereich EX	Bereich EM
Limonade	dunkelgrün	500	380	495
		355	460	495
Wasser (PET 100 % rec., 500 ml)	hellblau	762	335	435
Wasser (PET 25 % rec., 600 ml)	hellblau	1.385	345	415
Zitronenlimonade (1.500 ml)	blau	3.732	370	445

Tab. 1: Fluoreszenzintensität von PET aus verschiedenen Quellen – von üblichen Getränke-Kunststoffflaschen

Dicken der Flaschen die Fluoreszenzintensität (Tabelle 1) der Hotspots in den EEM-Grafiken von der Schichtdicke abhängig.

Fazit

Alle aus PET hergestellten Flaschen zeigten eine Fluoreszenzaktivität. Dunkel gefärbte Flaschen (Limonade: dunkelgrün und Zitronenlimonade: blau) erzeugten intensivere Signale im Nicht-PET-Bereich. Blaue Einfärbungen können ihre Fluoreszenz auch im Bereich des PET-Signals entwickeln, so dass eine Überlagerung mit einem blau fluoreszierenden Farbstoff erwartet werden kann. Dies erklärt die Verschiebung des Hotspots in den Grafiken (Abbildung 3) in eine Region längerer Wellenlänge durch Überlagerung von PET- und Fluorophor-Fluoreszenz (Tabelle 1).

Mit dieser Messanordnung ist es möglich, die Fluoreszenzintensität eingefärbter, auf PET basierender Kunststoffe zu analysieren. Da die Messungen bei geringer Empfindlichkeit und mit schmalen Spalten erfolgten, ist es wahrscheinlich, dass auch dann eine Fluoreszenz zu erwarten und nachzuweisen ist, wenn lediglich Spuren an Material vorhanden sind. Der Einfluss der Partikelgröße wird nachfolgenden Analysen untersucht.

Literatur

[1] *Colorants and Polymers, Food and drug administration HHS 178.3297, 21 CFR Ch. I (4-1-16 Edition)*

[2] *Absorption and fluorescence spectra of poly(ethylene terephthalate) dimers, M. F. Sonnenschein and C. M. Roland, POLYMER, 1990, Vol 31, November, 2023-2026*