



(12) **Veröffentlichung**

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2021/163821**
in der deutschen Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2
IntPatÜbkG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2020 006 738.6**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/CN2020/075469**
(86) PCT-Anmeldetag: **17.02.2020**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **26.08.2021**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **22.12.2022**

(51) Int Cl.: **G01N 1/28** (2006.01)

(71) Anmelder:
**Research Center for Eco-Environmental
Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing,
CN**

(72) Erfinder:
**Liu, Jingfu, Beijing, CN; Li, Peng, Beijing, CN; Tan,
Zhiqiang, Beijing, CN; Li, Qingcun, Beijing, CN**

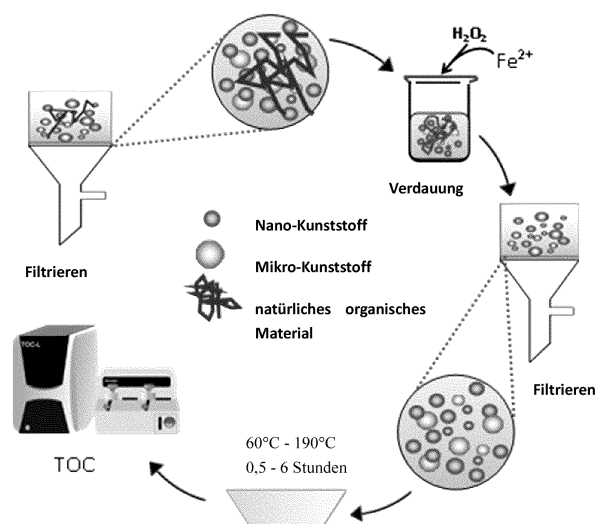
(74) Vertreter:
**HOFFMANN - EITLE Patent- und Rechtsanwälte
PartmbB, 81925 München, DE**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Methode zur quantitativen Bestimmung des Gesamtgehaltes an dem Mikro-Nano-Kunststoff in einer Wasserumgebung basierend auf dem gesamten organischen Kohlenstoff**

(57) Zusammenfassung: Die Methode zur quantitativen Bestimmung des Gesamtgehaltes an dem Mikro-Nano-Kunststoff in der Wasserumgebung basierend auf dem gesamten organischen Kohlenstoff umfasst die folgenden Schritte: Filtrieren einer Wasserprobe durch eine erste Anreicherungsmembrane, und Sammeln und Erhalten eines ersten Feststoffs; Zugaben eines Verdauungsreagenzes zu der den ersten Feststoff tragenden ersten Anreicherungsmembrane, um natürliches organisches Material zu verdauen und zu entfernen; Filtrieren der in dem obigen Schritt erhaltenen Mischung durch eine zweite Anreicherungsmembrane, um die einen zweiten Feststoff tragende zweite Anreicherungsmembrane zu erhalten; und Trocknen der verdauten ersten Anreicherungsmembrane und der den zweiten Feststoff tragenden zweiten Anreicherungsmembrane, und dann Bestimmen des gesamten organischen Kohlenstoffwertes, der der gesamte organische Kohlenstoffwert des Mikro-Nano-Kunststoffs ist. In der vorliegenden Erfindung wird der TOC-Wert des Mikro-Nano-Kunststoffs angewendet, das Gesamtgehalt an dem Mikro-Nano-Kunststoff darzustellen. Die Messung des Gesamtgehaltes an dem Mikro-Nano-Kunststoff auf eine Ebene von $\mu\text{g C/L}$ ist erreicht. Die Methode ist erfolgreich in einer genauen quantitativen Analyse des Gesamtgehalt an dem Mikro-Nano-Kunststoff in tatsächlichen Wasserproben angewendet. Die Sensitivität ist hoch, während die Operation einfach ist und die Betriebskosten niedrig ist.



Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft das Gebiet der Chemie für Umweltanalysen und insbesondere eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Gesamtgehaltes an dem Mikro-Nano-Kunststoff in einer Wasserumgebung basierend auf dem gesamten organischen Kohlenstoff.

TECHNISCHER HINTERGRUND

[0002] Aufgrund der hervorragenden physikalischen und chemischen Eigenschaften von Kunststoffen finden die aus Kunststoffen hergestellten Produkte breite Anwendung in der täglichen Produktion und in dem täglichen Leben. Am Ende verwandeln diese Kunststoffprodukte sich oft in Plastikmüll, der in die Umwelt geht. Ein großer Teil des Plastikmülls zersetzt sich unter Einwirkungen, wie z.B. der Sonneneinstrahlung, der Stoßkraft von Wasserfluss und dem biologischen Abbau, so dass Mikro-Nano-Kunststoff produziert wird. Andererseits wird Mikro-Nano-Kunststoff auch in den industriellen Rohstoffen und in den täglichen Kosmetischen Produkten verwendet. Während diese Produkte in Gebrauch sind, wird Mikro-Nano-Kunststoff in die Umwelt auch freigesetzt.

[0003] In den letzten Jahren wurde Mikro-Nano-Kunststoff von Umweltwissenschaftlern als eine neue Art von Schadstoff gelistet. Laut toxikologischen Studien kann Mikro-Nano-Kunststoff von Tieren aufgenommen werden und deren Wachstum und Reproduzieren beeinflussen. Darüber hinaus kann Mikro-Nano-Kunststoff auch Schwermetallionen, organische Schadstoffe usw. adsorbieren, was zu einem komplexen toxischen Effekt führt. Der toxische Effekt des Mikro-Nano-Kunststoffs hängt eng mit seiner Konzentrationsstufe zusammen. Daher ist eine genaue quantitative Analyse des Mikro-Nano-Kunststoffs eine Voraussetzung für die Untersuchung seines Verschmutzungsgrades und seines toxischen Effekts.

[0004] Derzeit werden die Wiegemethode, die Rasterelektronenmikroskopie-Energiespektroskopie, die thermische Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie usw. hauptsächlich für die quantitative Analyse des Mikro-Nano-Kunststoffs verwendet. Diese Methoden haben jedoch Nachteile, wie z. B. Einschränkung ihres Anwendungsbereichs (z.B. nur für ein bestimmtes Material geeignet), Zeit- und Arbeitsaufwand, geringe Empfindlichkeit und teure Instrumente. Es ist schwierig diese Methoden für die quantitative Analyse des Gesamtgehaltes an dem Mikro-Nano-Kunststoff in tatsächlichen Umweltwässern zu verwenden.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0005] Um die oben genannten Probleme zu lösen, schlägt die vorliegende Erfindung eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Gesamtgehaltes an dem Mikro-Nano-Kunststoff in einer Wasserumgebung basierend auf dem gesamten organischen Kohlenstoff vor. Insbesondere stellt die vorliegende Erfindung eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Gesamtgehaltes an dem Mikro-Nano-Kunststoff in einer Wasserumgebung auf Grundlage des gesamten organischen Kohlenstoffs bereit, wobei die Methode die folgenden Schritte umfasst:

- (1) Filtrieren einer Wasserprobe durch eine erste Anreicherungsmembrane, und Sammeln und Erhalten eines ersten Feststoffs;
- (2) Zugaben eines Verdauungsreagenzes zu der den ersten Feststoff tragenden ersten Anreicherungsmembrane, um natürliches organisches Material zu verdauen und zu entfernen;
- (3) Filtrieren der in dem Schritt (2) erhaltenen Mischung durch eine zweite Anreicherungsmembrane, um die einen zweiten Feststoff tragende zweite Anreicherungsmembrane zu erhalten; und
- (4) Trocknen der verdauten ersten Anreicherungsmembrane und der den zweiten Feststoff tragenden zweiten Anreicherungsmembrane aus dem Schritt (3), und dann Bestimmen des gesamten organischen Kohlenstoffwertes, der der gesamte organische Kohlenstoffwert des Mikro-Nano-Kunststoffs ist.

Figurenliste

Fig. 1 ist ein schematisches Diagramm einer Methode zur quantitativen Bestimmung des Mikro-Nano-Kunststoffs in einer Wasserumgebung in der vorliegenden Erfindung.

Fig. 2 ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme einer Glasfasermembrane mit einem Nanoporendurchmesser von 300nm in der vorliegenden Erfindung, die Mikro-Nano-Kunststoffpartikel behält und angereichert.

Fig. 3 ist ein Diagramm, das den Einfluss der Volumina der filtrierten Wasserproben (100 ml-1000 ml) auf die Rückgewinnungsrate des Mikro-Nano-Kunststoffs in der vorliegenden Erfindung zeigt.

Fig. 4 ist ein Diagramm, das den Einfluss der Fenton-Verdauung auf die durch Zugabe von Standardmaterial gemessenen Rückgewinnungsrate des Mikro-Nano-Kunststoffs zeigt.

BESCHREIBUNG DER AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0006] Mikro-Nano-Kunststoff umfasst viele Arten von Materialien. Deshalb ist die quantitative Analyse von jeder Art eine sehr schwierige Herausforderung. Mikro-Nano-Kunststoff ist jedoch eine Art von typischen kohlenstoffhaltigen Partikel. Deswegen können der Gesamtgehalt an dem Mikro-Nano-Kunststoff mit dem Wert des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC, Total Organic Carbon) des Mikro-Nano-Kunststoffs charakterisiert werden. Weil eine große Menge natürliches organisches Material (NOM) in der natürlichen Wasserumgebung die TOC-Messung des Mikro-Nano-Kunststoffs stören wird, wird eine Verdauungsverarbeitung gebraucht, um die Störung von NOM zu beseitigen. Der TOC-Wert einer festen Probe wird im Allgemeinen durch eine katalytische Verbrennungsmethode bestimmt, wobei die feste Probe unter der Zusammenwirkung von 900°C, einem Katalysator und hochreinem Sauerstoff vollständig in CO₂ umgewandelt wird. Das erzeugte CO₂ wird in einen nicht-dispersiven Infrarotabsorptionsdetektor (NDIR, Non-dispersive Infrared) eingeführt, um den TOC-Gehalt zu ermitteln. Derzeit ist eine Methode zur Charakterisierung des Gesamtgehaltes an dem Mikro-Nano-Kunststoff durch Verwendung des TOC-Wertes oder eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Gesamtgehaltes an dem Mikro-Nano-Kunststoff basierend auf TOC noch nicht berichtet. Die vorliegende Erfindung offenbart eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Gesamtgehaltes an dem Mikro-Nano-Kunststoff in der Wasserumgebung basierend auf dem gesamten organischen Kohlenstoff, umfassend die folgenden Schritte:

- (1) Filtrieren einer Wasserprobe durch eine erste Anreicherungsmembrane, und Sammeln und Erhalten eines ersten Feststoffs;
- (2) Zugaben eines Verdauungsreagenzes zu der den ersten Feststoff tragenden ersten Anreicherungsmembrane, um natürliches organisches Material zu verdauen und zu entfernen;
- (3) Filtrieren der in dem Schritt (2) erhaltenen Mischung durch eine zweite Anreicherungsmembrane, um die einen zweiten Feststoff tragende zweite Anreicherungsmembrane zu erhalten; und
- (4) Trocknen der verdauten ersten Anreicherungsmembrane und der den zweiten Feststoff tragenden zweiten Anreicherungsmembrane aus dem Schritt (3), und dann Bestimmen des gesamten organischen Kohlenstoffwertes, der der gesamte organische Kohlenstoffwert des Mikro-Nano-Kunststoffs ist.

[0007] In dem Schritt (2) in einigen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist der pH-Wert des Verdauungsreagenzes weniger als 3.

[0008] In dem Schritt (2) in einigen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist die Verdauungstemperatur 25 bis 60 °C, und die Verdauungszeit ist 0,5 bis 2 Stunden.

[0009] In dem Schritt (2) in einigen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung umfasst das Verdauungsreagenz ein Fentons Reagenz.

[0010] In dem Schritt (3) in einigen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist die Trocknungstemperatur in dem Trocknungsschritt 60 bis 190°C.

[0011] In dem Schritt (3) in einigen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist die Trocknungszeit in dem Trocknungsschritt 0,5 bis 6 Stunden.

[0012] In dem Schritt (3) in einigen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden in dem Trocknungsschritt die erste Anreicherungsmembrane und die zweite Anreicherungsmembrane direkt in einem Probeschiffchen gelegt und trocknet.

[0013] In dem Schritt (4) in einigen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung umfasst das in dem Schritt der Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffwertes des Mikro-Nano-Kunststoffs verwen-

dete Instrument einen Analysator für den gesamten organischen Kohlenstoff, der mit einem Festkörperszubehör ausgestattet ist, wobei der Detektor des Analysators für den gesamten organischen Kohlenstoff ein nicht-dispersiver Infrarot-Detektor ist, wobei das Trägergas in dem Analysator für den gesamten organischen Kohlenstoff Sauerstoff enthält, die Trägergasdurchflussmenge 400 bis 500 ml/min ist, der Druck 190 bis 200 kPa ist und die Reaktionsofentemperatur 900 bis 1200°C ist.

[0014] In einigen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung umfassen die erste Anreicherungsmembrane und die zweite Anreicherungsmembrane beide eine Glasfasermembrane, eine Aluminiumoxidmembrane oder eine Quarzmembrane umfassen.

[0015] In einigen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist der Porendurchmesser der Glasfasermembrane 1 bis 1000 nm.

[0016] In einer beispielhaften Ausführungsform umfasst die Methode zur quantitativen Bestimmung des Gesamtgehaltes an dem Mikro-Nano-Kunststoff in Umweltgewässern gemäß der vorliegenden Erfindung die folgenden Schritte:

Filtern einer Umweltwasserprobe durch eine Glasfasermembrane, um den Mikro-Nano-Kunststoff in der Wasserprobe einzufangen und anzureichern;

Entfernen des natürlichen organischen Materials (NOM) auf der Membrane mit dem angereicherten Mikro-Nano-Kunststoff durch Verdauung mit einem Fentons Reagenz; Filtern der Verdauungsflüssigkeit durch eine neue Glasfasermembrane, und Trocknen der beiden Membranen (nämlich Glasfasermembranen) bei 60°C-190°C für 0,5-6 Stunden; und

Bestimmen des TOC-Wertes durch ein mit einem Festkörperszubehör ausgestattetes TOC-Messgerät, um den Gesamtgehalt an dem Mikro-Nano-Kunststoff durch den TOC-Wert darzustellen.

[0017] Hier wird TOC als ein Parameter verwendet, um den Gesamtgehalt an dem Mikro-Nano-Kunststoff quantitativ darzustellen.

[0018] Hier ist die Membrane für Zurückhaltung und Anreicherung eine Glasfasermembrane. Hier ist die Methode für Entfernung vom NOM die Fenton-Verdauung, und das Verdauungsreagenz ist ein Fentons Reagenz. Das Fentons Reagenz ist durch Mischung von einer 30% (m/v) H₂O₂ Lösung und einer 0,05 mol/L Fe²⁺ Lösung mit gleichen Volumen bekommen.

[0019] Hier ist Fe²⁺ FeSO₄·7H₂O oder ein anderes Eisensalz mit einem zweiwertigen Eisenion, während der Verdauungsbedingung mit dem Fentons Reagenz pH <3 ist.

[0020] Hier werden die beiden Membranen direkt in einem Probeschiffchen gelegt und getrocknet. Der TOC-Wert wird nach der Trocknung gemessen.

[0021] Hier werden die Membranen mit dem darauf zuzurückgehaltem und angereicherten Mikro-Nano-Kunststoff durch die Fenton-Verdauung behandelt, um NOM zu entfernen und gleichzeitig inorganischen Kohlenstoff (IC) zu entfernen. Dann ist der gemessene Gesamtkohlenstoff-Wert (TC-Wert) der TOC-Wert.

[0022] Hier werden die beiden Membranen 0,5-6 Stunden bei 60°C-190°C getrocknet.

[0023] Hier ist der Zweck das Wasser auf der Membrane zu entfernen, ohne den Mikro-Nano-Kunststoff zu zerstören. Eine Temperatur zwischen 60-190°C wird die Messung des Mikro-Nano-Kunststoffs nicht beeinflussen.

[0024] Hier wird der TOC-Wert des Mikro-Nano-Kunststoffs auf den Glasfasermembranen mit einem mit einem Festkörperszubehör ausgestatteten TOC-Messgerät gemessen.

[0025] Hier ist der Detektor ein nicht-dispersiver Infrarot-Detektor (NDIR), ist das Trägergas hochreiner Sauerstoff, und die Durchflussmenge ist 400-500 ml/min, und der Druck ist 190-200 kPa, und die TC-Reaktionsofentemperatur ist 900 -1200°C.

[0026] Die technischen Lösungen der vorliegenden Erfindung werden unten durch spezifische Beispiele in Kombination mit den Zeichnungen weiter erklärt. Es sollte beachtet werden, dass die folgenden spezifischen Ausführungsformen lediglich veranschaulichend sind und der Schutzzumfang der vorliegenden Erfindung nicht darauf beschränkt ist.

[0027] Die in den folgenden Beispielen verwendeten Chemikalien und Rohstoffe sind alle im Handel erhältlich oder werden nach bekannten Herstellungsverfahren selbst hergestellt. Diese Beispiele stellen eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Mikro-Nano-Kunststoffs in einer Wasserumgebung bereit. Wie gezeigt in **Fig. 1**, umfasst die Methode die folgenden Schritte:

- (1) Filtrieren der zu testenden Wasserprobe durch eine Glasfasermembrane mit Nanoporen, so dass die Mikro-Nano-Kunststoffpartikel auf der Glasfasermembrane behalten und angereichert wurden;
- (2) Entfernen des natürlichen organischen Materials (NOM) auf der Membrane mit angereicherten Mikro-Nano-Kunststoffpartikeln durch Verdauungsbehandlung mit einem Fentons Reagenz;
- (3) Filtrieren durch eine andere neue Glasfasermembrane, und dreimaliges Waschen der Behälterwand mit ultrareinem Wasser (18,3 MΩ), und Trocknen der beiden Membranen bei 60°C-190°C für 0,5 bis 6 Stunden;
- (4) Bestimmen des TOC-Wertes am Ende durch ein mit einem Festkörperszubehör verbundenes TOC-Messgerät, um das Gesamtgehalt an dem Mikro-Nano-Kunststoff durch den TOC-Wert darzustellen.

[0028] In dem Schritt (1) wird eine Glasfasermembrane mit einem Nanoporendurchmesser (1-1000 nm) benutzt. Die Glasfasermembrane besteht aus kohlenstofffreier Glasfaser, so dass die Glasfasermembrane die TOC-Messung nicht stört. Eine dichte Faserstruktur ist förderlich zur Behalten und Anreicherung von Mikro-Nano-Kunststoffpartikel. Wie in **Fig. 1** gezeigt, wird der Mikro-Nano-Kunststoff in der dichten Glasfasermembranstruktur behalten und angereichert. Die dichte Glasfasermembranstruktur spielt eine Rolle bei der Anreicherung des Mikro-Nano-Kunststoffs.

[0029] Wie in **Fig. 2** gezeigt zeigt der Pfeil auf den Mikro-Nano-Kunststoff. Die Kunststoffpartikel werden auf der Glasfasermembrane behalten.

[0030] Wie in **Fig. 3** gezeigt werden der Einfluss des Volumens der filtrierten Wasserprobe auf die Rückgewinnungsrate des Mikro-Nano-Kunststoffs untersucht. Einige Arten von Mikro-Nano-Kunststoff mit unterschiedlichen Kohlenstoffgehalt werden als Standardmaterialien zu 100 bis 1000 mL ultrareinem Wasser zugegeben. Die durch Zugabe von Standardmaterialien gemessenen Rückgewinnungsraten sind zwischen 84% and 99%. Es wird festgestellt, dass bei einem Volumen der filtrierten Wasserprobe von 1000 ml die durch Zugabe von Standardmaterial gemessene Rückgewinnungsrate des Mikro-Nano-Kunststoffs nicht signifikant verringert wird und die Membrane nicht vollständig blockiert wird oder durchdrungen wird. Wie in **Fig. 3** gezeigt nimmt die Rückgewinnungsrate des Mikro-Nano-Kunststoffs nicht signifikant ab, wenn das Volumen der filtrierten Wasserprobe von 100 ml auf 1000 ml erhöht wird.

[0031] In dem Schritt (2) befindet sich eine große Menge von NOM im natürlichen Umweltwasserkörper. Wenn solcher natürlicher Umweltwasserkörper mit einer Membrane filtriert wird, wird zwangsläufig ein Teil von NOM auf der Membrane behalten. Wenn dieser Teil von NOM nicht behandelt wird, wird die TOC-Messung gestört. Eine Verdauungsbehandlung mit Fentons Reagenz (H₂O₂ (5 ml, 30% (m/v)) und Fe²⁺ (5 ml 0,05 mol/L)) wird durchgeführt, um die Interferenz von NOM zu eliminieren. Wie in **Fig. 4** gezeigt sind in die mit Standardmaterialien zugegebenen Wasserproben mit zwei verschiedenen Matrix (Flusswasser, Meerwasser) die durch Zugabe von Standardmaterial gemessenen Rückgewinnungsraten des Mikro-Nano-Kunststoffs ohne Verdauung 119% bis 206% für Flusswasser und 124% bis 218% für Meerwasser, und die durch Zugabe von Standardmaterial gemessenen Rückgewinnungsraten des Mikro-Nano-Kunststoffs nach Verdauung 90% bis 96% für Flusswasser und 95% bis 111% für Meerwasser. Es zeigt, dass das Fentons Reagenz die Interferenz von NOM sehr gut eliminieren kann und die Rückgewinnungsrate des Mikro-Nano-Kunststoffs nicht beeinflusst. Wie **Fig. 4** gezeigt liegen die Rückgewinnungsraten des Mikro-Nano-Kunststoffs ohne Fenton-Verdauung weit über 100 %, was unabhängig davon ist, ob die Matrix Flusswasser oder Meerwasser ist. Nach Verdauung liegen die Rückgewinnungsraten des Mikro-Nano-Kunststoffs bei nahe zu 90 %.

[0032] In dem Schritt (3) ist der Zweck des dreimaligen Waschens mit ultrareinem Wasser den an der Behälterwand adsorbierten Mikro-Nano-Kunststoff so weit wie möglich auf den Film zu übertragen, und der Zweck des Trocknens der beiden Membranen bei 60°C-190°C für 0,5 bis 6 Stunden ist für anschließende TOC-Mes-

sung die Feuchtigkeit zu entfernen, und eine Temperaturregelung auf 60°C hat keinen Einfluss auf den Mikro-Nano-Kunststoff.

[0033] In dem Schritt (4) werden die beiden zu testenden Membranen ohne zusätzliche Behandlung direkt in das keramische Probeschiffchen eingelegt. Wenn der Mikro-Nano-Kunststoff bei hoher Temperatur und unter einer katalytischen Bedingung ausreichend in Kontakt mit hochreinem Sauerstoff kommt, kann der Mikro-Nano-Kunststoff vollständig in CO₂ umwandeln.

[0034] Unter den oben erwähnten optimalen experimentellen Bedingungen ist der nach der Methode der vorliegenden Erfindung gemessene Mikro-Nano-Kunststoff hat einen linearen Bereich von 0,02 - 3,6 mg C (Korrelationskoeffizient 0,998), und die Nachweisgrenze davon ist 14 - 19 µg C/L.

Beispiel 1

[0035] Quantitative Messungen des Mikro-Nano-Kunststoffs in Wasserkörpern mit verschiedenen Matrix wurden durchgeführt.

[0036] Zunächst wurden Wasserproben von 100 bis 1000 ml mit verschiedenen Matrix durch Glasfasermembranen mit einer Porendurchmesser von 300 nm geleitet. Die Mikro-Nano-Kunststoffpartikel wurden auf der Glasfasermembrane behalten und angereichert. Die Glasfasermembrane wurde in einen Glasbehälter übergetragen. Verdauung wurde mit Fentons Reagenz (H₂O₂ (5 ml, 30% (m/v)) und Fe²⁺ (5 ml 0,05 mol/L)) durchgeführt, um die Interferenz von NOM zu eliminieren. Danach wurde die verdauente Lösung durch eine andere Membrane filtriert, und mit ultrareinem Wasser (18,3 MΩ) dreimal gewaschen. Dann wurden die beiden Membranen in ein Probeschiffchen übergetragen und bei 60 °C-190 °C für 0,5-6 Stunden getrocknet, um Wasser zu entfernen. Schließlich wurde TOC durch ein mit einem Festkörperszubehör verbundenes TOC-Messgerät gemessen. Der Gesamtgehalt an dem Mikro-Nano-Kunststoff wurde durch den TOC-Wert dargestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt. Mikro-Nano-Kunststoff wurde in den Wasserproben von Daliaohe-Fluss, Luanhe-Fluss and Bohai-Meer 2 nicht gefunden. Es bedeutet dass es kein Mikro-Nano-Kunststoff in diesen Proben gab oder Konzentration des Mikro-Nano-Kunststoffs viel weniger als die Nachweisgrenze dieser Methode war. In den Proben von Bohai-Meer 1, Bohai-Meer 3, Bohai-Meer 4 und Bohai-Meer 5 wurden 17 bis 67 µg CIL nachgewiesen, was darauf hinweist, dass diese Methode zur Bestimmung des Mikro-Nano-Kunststoffs auf einer niedrigen Konzentrationsebene in der Umwelt verwendet werden kann.

Tabelle 1 Die Messergebnisse des Gesamtgehaltes an dem Mikro-Nano-Kunststoff in tatsächlichen Umweltwasserkörpern mit der vorliegenden Methode

Probe	TOC (µg C/L, Mittelwert ± Standardabweichung , n=3)
Daliaohe-Fluss	ND*
Luanhe-Fluss	ND
Bohai-Meer 1	17 ± 3
Bohai-Meer 2	ND
Bohai-Meer 3	67 ± 3
Bohai-Meer 4	38 ± 1
Bohai-Meer 5	31 ± 5

ND*: unterhalb der Nachweisgrenze

[0037] Gemäß den obigen spezifischen Ausführungsformen weist die Methode zur quantitativen Bestimmung des Gesamtgehaltes an dem Mikro-Nano-Kunststoff in einer Wasserumgebung basierend auf dem gesamten organischen Kohlenstoff der vorliegenden Erfindung mindestens einen der folgenden Vorteile gegenüber dem Stand der Technik auf.

1. In der vorliegenden Erfindung wird der TOC-Wert des Mikro-Nano-Kunststoffs angewendet, um den Gesamtgehalt an Mikro-Nano-Kunststoff darzustellen. Die Messungen von dem Gesamtgehalt an Mikro-Nano-Kunststoff kann auf eine Ebene von µg CIL durchgeführt werden. Die Methode war schon für genaue Bestimmung des Gesamtgehaltes an dem Mikro-Nano-Kunststoff in tatsächlichen Wasserproben angewendet.

2. Die Sensitivität ist hoch, und die Nachweisgrenze der Methode liegt bei 14-19 µg CIL.
3. Die Operation ist einfach, und die Betriebskosten is niedrig.

[0038] Die oben beschriebenen spezifischen Ausführungsformen beschreiben den Zweck, die technischen Lösungen und die vorteilhaften Wirkungen der vorliegenden Erfindung weiter ausführlich. Es versteht sich, dass die Obigen nur spezifische Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind und die vorliegende Erfindung nicht einschränken sollen. Jede Modifikation, jeder gleichwertige Ersatz und jede Verbesserung usw. in Geist und aus Prinzip der vorliegenden Erfindung sollen in dem Schutzzumfang der vorliegenden Erfindung eingeschlossen sein.

Patentansprüche

1. Methode zur quantitativen Bestimmung des Gesamtgehaltes an dem Mikro-Nano-Kunststoff in der Wasserumgebung basierend auf dem gesamten organischen Kohlenstoff, umfassend die folgenden Schritte:

- (1) Filtrieren einer Wasserprobe durch eine erste Anreicherungsmembrane, und Sammeln und Erhalten eines ersten Feststoffs;
- (2) Zugaben eines Verdauungsreagenzes zu der den ersten Feststoff tragenden ersten Anreicherungsmembrane, um natürliches organisches Material zu verdauen und zu entfernen;
- (3) Filtrieren der in dem Schritt (2) erhaltenen Mischung durch eine zweite Anreicherungsmembrane, um die einen zweiten Feststoff tragende zweite Anreicherungsmembrane zu erhalten; und
- (4) Trocknen der verdauten ersten Anreicherungsmembrane und der den zweiten Feststoff tragenden zweiten Anreicherungsmembrane aus dem Schritt (3), und dann Bestimmen des gesamten organischen Kohlenstoffwertes, der der gesamte organische Kohlenstoffwert des Mikro-Nano-Kunststoffs ist.

2. Methode nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der pH-Wert des Verdauungsreagenzes in dem Schritt (2) weniger als 3 ist.

3. Methode nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass in dem Schritt (2) die Verdauungstemperatur 25 bis 60 °C ist und die Verdauungszeit 0,5 bis 2 Stunden ist.

4. Methode nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Verdauungsreagenz in dem Schritt (2) ein Fentons Reagenz umfasst.

5. Methode nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Trocknungstemperatur in dem Trocknungsschritt in dem Schritt (3) 60 bis 190°C ist.

6. Methode nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Trocknungszeit in dem Trocknungsschritt in dem Schritt (3) 0,5 bis 6 Stunden ist.

7. Methode nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass in dem Trocknungsschritt in dem Schritt (3) die erste Anreicherungsmembrane und die zweite Anreicherungsmembrane direkt in einem Probeschiffchen gelegt und getrocknet werden.

8. Methode nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das in dem Schritt der Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffwerts des Mikro-Nano-Kunststoffs in dem Schritt (4) verwendete Instrument einen Analysator für den gesamten organischen Kohlenstoff, der mit einem Festkörperszubehör ausgestattet ist, umfasst,

wobei der Detektor des Analysators für den gesamten organischen Kohlenstoff ein nicht-dispersiver Infrarot-Detektor ist,

wobei das Trägergas in dem Analysator für den gesamten organischen Kohlenstoff Sauerstoff enthält, die Trägergasdurchflussmenge 400 bis 500 ml/min ist, der Druck 190 bis 200 kPa ist und die Reaktionsofentemperatur 900 bis 1200°C ist.

9. Methode nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die erste Anreicherungsmembrane und die zweite Anreicherungsmembrane beide eine Glasfasermembrane, eine Aluminiumoxidmembrane oder eine Quarzmembrane umfassen.

10. Methode nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Porendurchmesser der Glasfaser-membrane 1 bis 1000 nm ist.

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

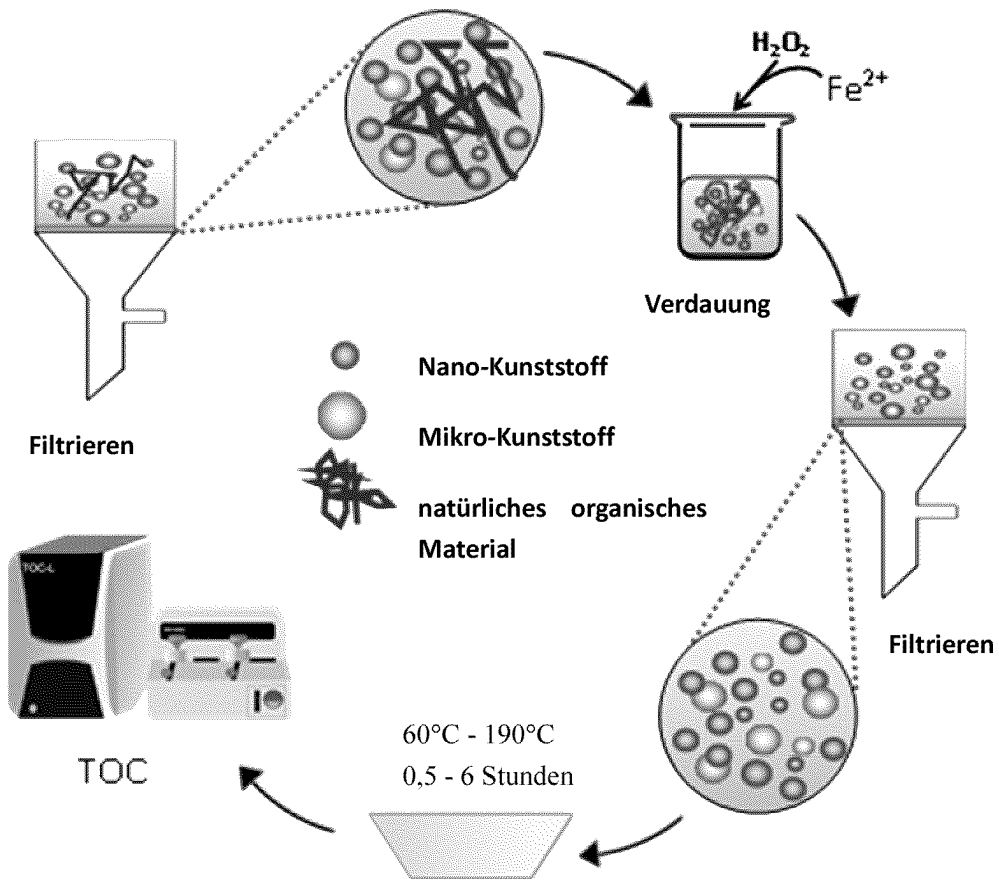


Fig. 1

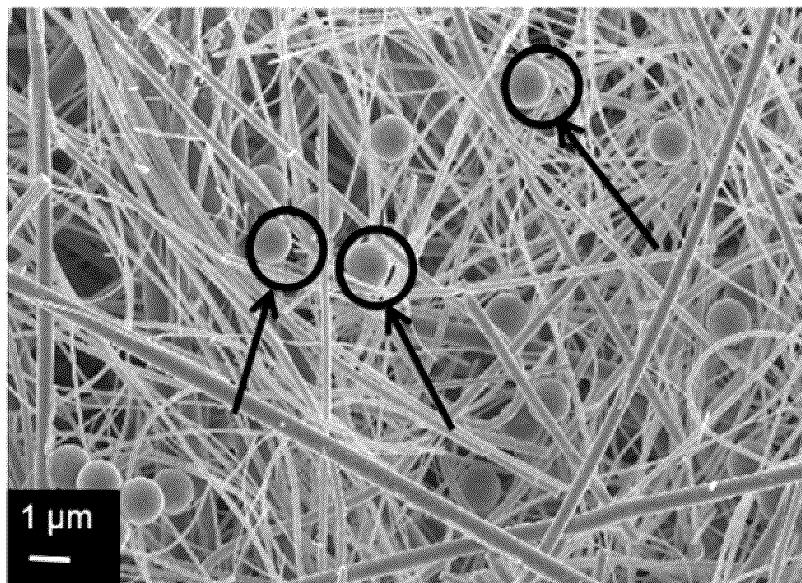


Fig. 2

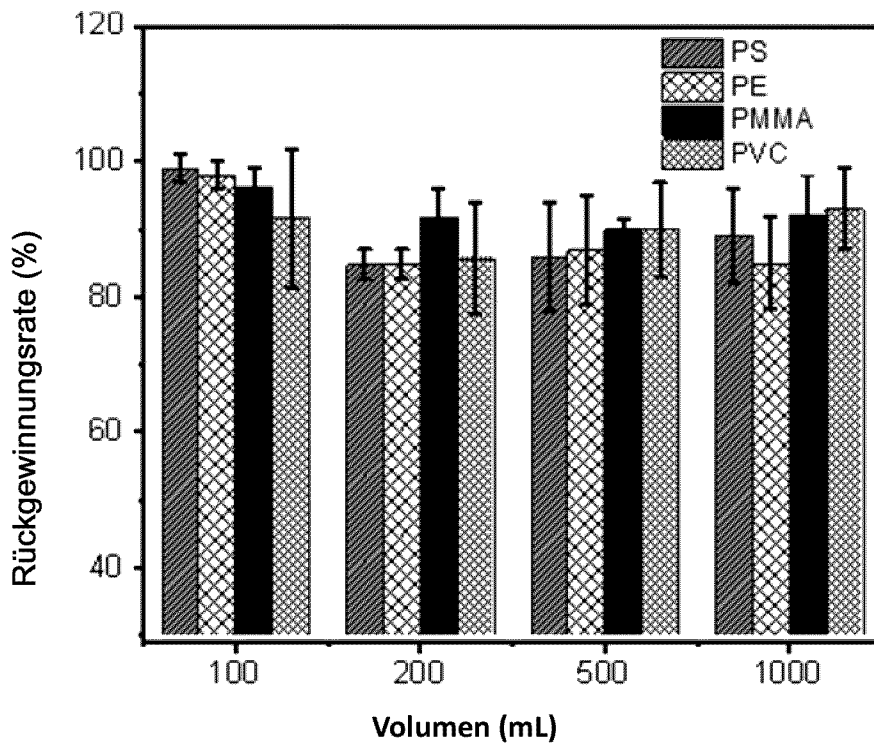


Fig. 3

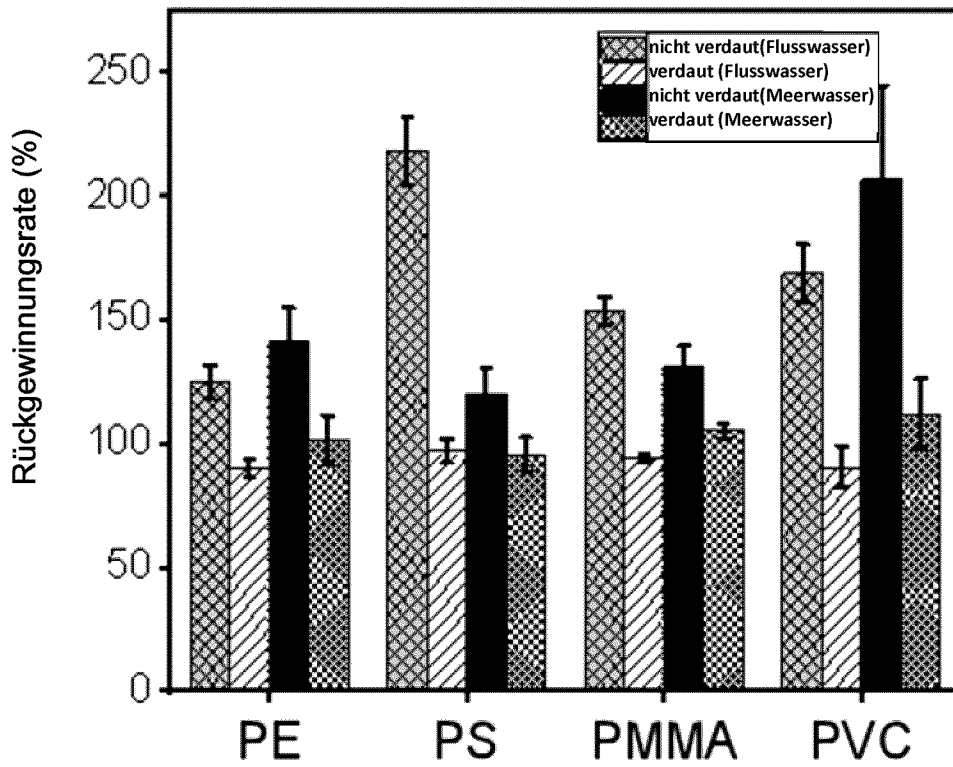


Fig. 4