

Ingrid Elise Schau Flovall  
John Magnus Cotton Breivik

## Analyse av ikke-sfæriske mikro- og nanoplastpartikler: Kvantifiseringsmetoder for vannprøver, og effekten av mekanisk- og UV- nedbrytning

Non-spherical small micro- and nanoplastic particles:  
Quantification methods for water samples, and the  
effect of mechanical and UV degradation

Bacheloroppgave i Ingeniørfag, Kjemi  
Veileder: Lene Østby  
Medveileder: Lisbet Sørensen, Andy M. Booth  
Mai 2023



Ingrid Elise Schau Flovall  
John Magnus Cotton Breivik

# **Analyse av ikke-sfæriske mikro- og nanoplastpartikler: Kvantifiseringsmetoder for vannprøver, og effekten av mekanisk- og UV- nedbrytning**

Non-spherical small micro- and nanoplastic particles:  
Quantification methods for water samples, and the  
effect of mechanical and UV degradation

Bacheloroppgave i Ingeniørfag, Kjemi  
Veileder: Lene Østby  
Medveileder: Lisbet Sørensen, Andy M. Booth  
Mai 2023

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet  
Fakultet for naturvitenskap  
Institutt for materialteknologi



Kunnskap for en bedre verden





**Analyse av ikke-sfæriske mikro- og nanoplastpartikler:  
Kvantifiseringsmetoder for vannprøver, og effekten av mekanisk- og  
UV-nedbrytning**

Non-spherical small micro- and nanoplastic particles: Quantification methods  
for water samples, and the effect of mechanical and UV degradation

Prosjektnummer: IMA-B-12-2023

Gradering: Åpen

Forfattere: Ingrid Elise Schau Flovall

John Magnus Cotton Breivik

Internveileder: Lene Østby

Oppdragsgiver: SINTEF Ocean

Kontaktperson: Lisbet Sørensen (lisbet.sorensen@sintef.no, 93001059)

Andy M. Booth (andy.booth@sintef.no, 93089510)



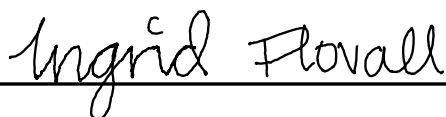
20. mai 2023, NTNU



## Forord

Dette er en bacheloroppgave skrevet ved Instituttet for Materialteknologi ved *Norges Teknologiske og Naturvitenskapelige Universitet (NTNU)*. I tillegg er oppgaven en del av REVEAL-prosjektet, støttet av *Forskningsrådet* (bevilgning 301157), *Handelens Miljøfond* og *EURAMET* sitt Plastic Trace-prosjekt. REVEAL skal undersøke hvordan mikro- og nanoplastpartikler fra plastposer og tekstiler dannes fra større plastprodukter, og se på hvordan disse oppfører seg når de forflyttes i ferskvann, brakkvann og ut i det marine miljøet [1]. Vår oppgave har tatt utgangspunkt i å teste og utvikle kvantifiseringsmetoder for disse partiklene, i tillegg til å se på hvordan partiklene påvirkes av ytre påvirkninger. Det har vært veldig spennende og inspirerende å være en del av et større prosjekt, og føle at resultatene bidrar til noe større enn oss selv. Spesielt siden dette er et tema som er så viktig i dag og som bare kommer til å bli viktigere som tiden går.

Tusen takk til NTNU og vår interne veileder Lene Østby som ga oss muligheten til å velge denne oppgaven, og for god hjelp under skriveprosessen. Takk til SINTEF Ocean for tilbud om oppgave, og mange takk til vår eksternveileder Lisbet Sørensen, som alltid hadde et godt svar å komme med da vi var usikre. Vi vil også si en takk til alle labingeniørene på SINTEF Ocean, spesielt Marianne Molid, som stilte med mange gode råd og hjelp da to nye studenter kom til et helt nytt laboratorie. Tusen takk til vennene våre, som har hjulpet til med gjennomlesning, men også for mental støtte under en stressende skriveprosess. Til slutt vil vi takke kaffemaskinen i 4. etasje hos SINTEF for store mengder koffein som var med å bære oss gjennom arbeidet. Til tross for kranglete oppførsel og hyppig behov for service.



*Ingrid Elise Schau Flovall*



*John Magnus Cotton Breivik*

## Sammendrag

Denne bacheloroppgaven er skrevet som en del av REVEAL-prosjektet, som undersøker hvordan mikro- og nanoplastpartikler fra plastposer og tekstiler oppstår i naturen som følge av nedbrytningen av større plastprodukter. Oppgaven skal foreslå en ekstraksjons- og kvantifiseringsmetode for vannprøver av ulike typer vann som inneholder en polymermix av polyetylen med lav tetthet (LDPE), polystyren (PS), polyetylen tereftalat (PET) og polypropylen (PP). I tillegg skal oppgaven undersøke hvordan polymerene PET, PE, polyakrylnitril (PAN) og polyamid (PA), fra ulike kilder, endres kjemisk etter degradering i form av kryomølling og eksponering av UV-stråling. Alle polymerpartiklene i oppgaven var utsatt for mekanisk degradering, for å produsere partikler med irregulær form og størrelse, i håp om at partiklene er mer representative for plastpartikler i miljøet. Pyrolyse-gasskromatografi-massespektrometri (py-GC-MS) ble brukt til både til kvantifisering og deteksjon.

Før kvantifiseringen av polymerene i vannprøvene, måtte deteksjonsgrensene og linearitetene bestemmes ved å lage kalibreringskurver for hver av polymerene. Etter dette var gjort, ble det lagd vannprøver ved å veie ut 1 mg av hver polymer, og deretter tilsette enten 10 mL MiliQ-vann, sjøvann og springvann i tillegg til en tørrprøve. Vannet ble så dampet bort, før LDPE og PP ble ekstrahert ved bruk av 10 mL diklormetan og trifluoreddiksyre i et volumforhold 2:1. PS og PET ble ekstrahert ved å tilsette 10 mL xylen. Prøver på 10  $\mu\text{L}$  og 50  $\mu\text{L}$  ble tatt ut etter hver av ekstraksjonene, og prøvene ble kvantifisert på py-GC-MS med MS'en i SIM-modus.

Degraderingsprøver ble undersøkt ved å veie ut 0.1 mg av polymerene med størrelse på 63-125  $\mu\text{m}$ , 0.3 mg av polymerene utsatt for kryomølling ned til størrelse  $<63 \mu\text{m}$ , og 0.3 mg av polymerene nedbrutt til størrelse  $<63 \mu\text{m}$  samt videre nedbrutt av UV-C stråling. Alle polymerprøvene ble analysert ved hjelp av py-GC-MS med et termisk desorpsjonstrinn før pyrolysetrinnet.

Det ble ekstrahert 49.932% av LDPE, 60.412% av PET, 152.564% av PS og 116.158% av PP sammenlignet med mengde polymer tilsatt i vannprøven. Alle kvantifiseringene er preget av et standardavvik  $> \pm 20\%$ . Basert på disse tallene viser metoden potensiale for kvantifisering av en polymermix fra vannprøver. Kromatogrammene til PET, PP, PE og PA ble sammenlignet før og etter UV-stråling og/eller ytterligere mekanisk nedbrytning for toppe som dukket opp eller forsvant fra kromatogrammene. Topper av interesse ble sammenlignet med databasen til National Institute of Standards and Technology (NIST) for å identifisere molekylene ved hjelp av en match faktor basert på massespekteret til toppene. Generelt for forslagene var match faktorene mellom 50 og 85%, mens enkelte forslag var over identifikasjonsgrensen satt til 85%. Disse tallene gir et godt utgangspunkt for kvalitativ analyse av hvordan polymerer endres kjemisk når de utsettes for UV-stråling og/eller mekanisk degradering.

## Abstract

This bachelor's thesis is written as part of the REVEAL project, which investigates the occurrence of micro- and nanoplastic particles in the marine environment from plastic bags and textiles as a result of degradation of larger plastic products. The thesis aims to propose an extraction and quantification method for water samples of various types, containing a polymer mixture of low-density polyethylene (LDPE), polystyrene (PS), polyethylene terephthalate (PET) and polypropylene (PP). Additionally, the thesis explores how the polymers PET, PE, polyacrylonitrile (PAN), and polyamide (PA) from different sources undergo chemical changes after degradation through cryomilling and exposure to UV radiation. All polymer particles in this study were subjected to mechanical degradation to produce irregular particles in terms of shape and size, making them more representative of environmental samples. Pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry (py-GC-MS) were used for both quantification and detection of the polymers used in this thesis.

Before quantifying polymers in the water samples, the detection limits and linearity had to be determined by creating calibration curves for each polymer. After this, the water samples were prepared by weighing 1 mg of each polymer and adding 10 mL of either MiliQ water, seawater or spring water, in addition to a dry sample. The water was then evaporated, and PET and PS were extracted with 10 mL of dichloromethane and trifluoroacetic acid in a ratio of 2:1. LDPE and PP were extracted with 10 mL of xylene. Samples of 10  $\mu$ L and 50  $\mu$ L were collected after each extraction, and the samples were quantified using py-GC-MS with the mass spectrometer in selected ion monitoring (SIM) mode.

Degradation samples were prepared by weighing 0.1 mg of polymers with a size range of 63-125  $\mu$ m, 0.3 mg of polymers subjected to cryomilling down to a size of <63  $\mu$ m, and 0.3 mg of polymers degraded to a size of < 63  $\mu$ m and further degraded by UV-C radiation. All polymer samples were analyzed using py-GC-MS with a thermal desorption step before the pyrolysis step.

The extraction efficiencies were 49.932% for LDPE, 60.412% for PET, 152.564% for PS, and 116.158% for PP compared to the amount of polymer added to the water samples. All the quantifications exhibited a standard deviation  $> \pm 20\%$ . Based on these numbers, the method shows potential for quantifying a polymer mixture from water samples. The chromatograms of PET, PP, PE, and PA were compared before and after UV radiation and/or additional mechanical degradation for peaks that appeared or disappeared in the chromatograms. Peaks of interest were compared with the National Institute of Standards and Technology (NIST) database to identify the molecules using a match factor based on the mass spectrum of the peaks. Generally, the match factors ranged from 50 to 85%, with some suggestions exceeding the identification threshold set at 85%. These numbers provide a decent starting point for the qualitative analysis of how polymers undergo chemical changes when exposed to UV radiation and/or mechanical degradation.

# Innhold

<b>Forord</b>	<b>i</b>
<b>Sammendrag</b>	<b>ii</b>
<b>Abstract</b>	<b>iii</b>
<b>1 Innledning</b>	<b>1</b>
<b>2 Teori</b>	<b>2</b>
2.1 Plast som polymer . . . . .	2
2.1.1 Kategoriseringer av polymerer . . . . .	2
2.1.2 Et utvalg polymerer . . . . .	3
2.1.2.1 Polyetylen tereftalat . . . . .	3
2.1.2.2 Polyetylen . . . . .	5
2.1.2.3 Polystyren . . . . .	7
2.1.2.4 Polypropylen . . . . .	8
2.1.2.5 Polyamid . . . . .	9
2.1.2.6 Polyakrylnitril . . . . .	11
2.1.3 Tilsetningsstoffer i plast . . . . .	12
2.1.3.1 Myknere . . . . .	12
2.1.3.2 Antioksidanter . . . . .	12
2.1.3.3 Varmestabilisatorer . . . . .	12
2.1.4 Plast i miljøet og nedbrytning . . . . .	13
2.1.4.1 En størrelsesinndeling av plast . . . . .	13
2.1.4.2 UV-degradering av plast . . . . .	14
2.1.4.3 Mekanisk nedbrytning av plast . . . . .	15
2.2 Analysemetoder for MPs og NPs . . . . .	16
2.2.1 Metoder for kvantifisering og kvalitativ analyse . . . . .	16
2.2.2 Gasskromatografi . . . . .	16
2.2.3 Massespektrometri . . . . .	18
2.2.4 Pyrolyse-gasskromatografi-massespektrometri og termisk desorpsjon . . . . .	19
2.3 Databehandling . . . . .	20
2.4 Problemstilling . . . . .	21
<b>3 Metode</b>	<b>22</b>
3.1 Polymerer . . . . .	22

3.2	Instrumenter . . . . .	22
3.3	Kjemikalier . . . . .	22
3.4	Fremgangsmåte . . . . .	23
3.4.1	Tillaging av løsemidler . . . . .	23
3.4.2	Vask av utstyr . . . . .	23
3.4.3	Test av løselighet av polymerer i ulike løsemidler . . . . .	23
3.4.4	Deteksjonsgrenser og linearitet . . . . .	23
3.4.5	Tillaging og ekstraksjon av vannprøver . . . . .	25
3.4.6	Analyse av polymerstruktur før og etter degradering . . . . .	28
3.4.7	Analysebetingelser for pyrolyse-GC-MS . . . . .	29
<b>4</b>	<b>Resultater og diskusjon</b>	<b>30</b>
4.1	Test av løselighet av polymerer i ulike løsemidler . . . . .	30
4.2	Deteksjonsgrenser og linearitet . . . . .	32
4.3	Tillaging og ekstraksjon av vannprøver . . . . .	35
4.3.1	Detekterte mengder polymer i kalibreringskurver . . . . .	35
4.3.2	Detekterte mengder av polymer i vannprøver av forskjellig typer vann . . . . .	39
4.3.3	Hver polymertype . . . . .	42
4.4	Analyse av polymerstruktur før og etter degradering . . . . .	45
4.4.1	Polyakrylnitril . . . . .	45
4.4.2	Polyamid . . . . .	48
4.4.3	LDPE-R . . . . .	50
4.4.4	LDPE-V . . . . .	52
4.4.5	LDPE-Kiwi . . . . .	53
4.4.6	PET . . . . .	56
<b>5</b>	<b>Konklusjon</b>	<b>60</b>
	<b>Bibliografi</b>	<b>61</b>
	<b>Vedlegg</b>	<b>69</b>
<b>A</b>	<b>Tabeller for deteksjonsgrenser og linearitet</b>	<b>69</b>
<b>B</b>	<b>Tabeller fra vannprøveresultater</b>	<b>71</b>
<b>C</b>	<b>Kromatogram</b>	<b>74</b>
<b>D</b>	<b>Risikovurdering</b>	<b>87</b>

## Symbolliste

BHT	-	Butylert hydroksytoluen
D	-	Dry: tørrprøver
DCM	-	Diklormetan
deg.-prøver	-	Prøver som er utsatt for både UV-degradring og mekanisk degradering
DLS	-	Dynamic Light Scattering
FT-IR	-	Fourier-transformert infrarød-spektroskopi
GC	-	Gasskromatografi
HDPE	-	High Density polyethylene (polyetylen med høy tetthet)
LDPE	-	Low Density Polyethylene (Polyetylen med lav tetthet)
LDPE-KIWI	-	LDPE-partikler fra en plastpose fra dagligvarekjeden Kiwi
LDPE-R	-	LDPE-partikler fra resirkulert plastpose
LDPE-V	-	LDPE-partikler fra uresirkulert plastpose
LLDPE	-	lineær lav-tetthets polyetylen
IMP	-	large microplastics / stor mikroplast
MF	-	Match faktor
MP	-	Mikroplast
MQ	-	MiliQ
MS	-	Massespektrometri
m/z-forhold	-	Masse/ladnings-forhold
NIST	-	National Institute of Standards and Technology
non deg.-prøver	-	Prøver som ikke er utsatt for UV-degradering, kun mekanisk degradering.
NP	-	Nanoplast
PA	-	Polyamid
PA 6	-	Polyamid 6 / Nylon 6
PA 66	-	Polyamid 66 / Nylon 66

PAN Pink	-	Polyakrylonitril Pink
PB Kiwi	-	Plastic Bag Virgin (Tilsvare LDPE-KIWI)
PBV	-	Plastic Bag Virgin (Tilsvare LDPE-V)
PBR	-	Plastic Recycled (Tilsvare LDPE-R)
PES	-	Finner ut av det
PET	-	Polyetylentereftalat
PP	-	Polypropylen
PS	-	Polystyren
Py.	-	Pyrolyse
QAN	-	Qualitative Analasys Navigator - et program som bruker biblioteker til å identifisere MS-topper ved hjelp av deres massespektre
SIM	-	Single Ion Monitoring
sMP	-	small microplastics / liten mikroplast
SW	-	Sjøvann
S/N	-	Signal-Støyforhold
TCB	-	Triklorbensen
TFA	-	Trifluoreddiksyre
TMAH	-	Tetrametylammonium hydroksid
TW	-	Springvann
UA	-	Unknowns analysis
w%	-	Vektprosent



## Figurer

2	Styren som monomer og som den repeterbare enheten i polymeren polystyren . . . . .	2
3	Strukturen til PET [12]. . . . .	3
4	Reaksjonsligninger for dannelsen av tereftalatsyre ved hjelp av AMOCO-prosessen [15]. . . . .	4
5	Reaksjonsligninger for dannelsen av etylenglykol fra etylen, ved hjelp av hydrolyse (2) og OMEGA-prosessen (3) [13, 14]. . . . .	4
6	Dannelsen av PET enten ved esterifisering eller trans-esterifisering [12]. . . . .	5
7	Grunnstrukturen til PE [16]. . . . .	5
8	Mekanismen av dannelsen av LDPE [16]. . . . .	6
9	Forskjellen på HDPE (1), LDPE (2) og LLDPE (3). De grå prikkene symboliserer hovedkjeden, de blå og røde prikkene symboliserer forskjellige sidegrupper til polymeren. . . . .	6
10	Mekanismen for produksjonen av PS. . . . .	7
11	Strukturen til ataktisk, syndiotaktisk og isotaktisk PS [24]. . . . .	8
12	Strukturen til PP. . . . .	8
13	Mekanismen for Zigler-Natta katalysatorsystemet [25]. . . . .	9
14	Forskjell i struktur mellom ataktisk, syndiotaktisk og isotaktisk PP [24]. . . . .	9
15	Grunnstrukturen til polyamider . . . . .	9
16	Strukturen til kaprolaktam, grunnmolekylet i produksjon av PA 6 . . . . .	10
17	Monomeren akrylnitril og den repeterende enheten til polyakrylnitril . . . . .	11
18	Oversikt over de forskjellige størrelsene plast kan ha. . . . .	14
19	Oversikt over nedbrytningsmekanismene til PE (A), PP (B), PET (C) og PS (D) som følge av UV-stråling [55]. . . . .	15
20	Skjematisk oppsett samt et bilde av en GC . . . . .	18
21	Skjematisk oppsett av en MS med kvadrupol[68]. . . . .	19
22	Skjematisk oppsett av en pyrolyseenhet [75] . . . . .	19
23	Kromatogrammet til den laveste konsentrasjonen av PA6. Den stiplede linjen viser forventet retensjonstid til Kaprolaktam, som er SIM-ionet til PA6. . . . .	30
24	Kromatogrammet til den høyeste konsentrasjonen av PA6. Den stiplede linjen viser forventet retensjonstid til Kaprolaktam, som er SIM-ionet til PA6. . . . .	30
25	Kromatogrammet til den laveste konsentrasjonen av PA66. Den stiplede linjen viser forventet retensjonstid til 1,8-diazasyklotetradekan-2,7-dion, som er SIM-ionet til PA66. . . . .	30
26	Kromatogrammet til den høyeste konsentrasjonen av PA66. Den stiplede linjen viser forventet retensjonstid til 1,8-diazasyklotetradekan-2,7-dion, som er SIM-ionet til PA66. . . . .	31

27	Kromatogrammet til den laveste konsentrasjonen av PET, for å sammenligne med signalet til PA6 og PA66. Den stiplede linjen viser forventet retensjonstid til dimetyl tereftalat, som er SIM-ionet til PET. . . . .	31
28	Kromatogrammet til den høyeste konsentrasjonen av PET, for å sammenligne med signalet til PA6 og PA66. Den stiplede linjen viser forventet retensjonstid til dimetyl tereftalat, som er SIM-ionet til PET. . . . .	31
29	Kromatogrammet til SIM-ionet 2,4,6-trimetyl-1-nonen for den høyeste konsentrasjonen av PP. Den stiplede linjen viser forventet retensjonstid for SIM-ionet. . . . .	32
30	Kromatogrammet til SIM-ionet 2,4,6-trimetyl-1-nonen for den høyeste konsentrasjonen av PET. Den stiplede linjen viser forventet retensjonstid for ionet. . . . .	32
31	Kromatogrammet til SIM-ionet 2,4,6,8-tetrametyl-1-undeken for den høyeste konsentrasjonen av PP. Den stiplede linjen viser forventet retensjonstid for ionet. . . . .	33
32	Kromatogrammet til SIM-ionet 2,4,6,8-tetrametyl-1-undeken for den høyeste konsentrasjonen av PET. Den stiplede linjen viser forventet retensjonstid for ionet. . . . .	33
33	Kalibreringskurven til PET. Konsentrasjon på x-aksen tilsvarer massen ( $\mu\text{g}$ ) av PET tilsatt i digelen. . . . .	33
34	Kalibreringskurven til PP. Konsentrasjon på x-aksen tilsvarer massen ( $\mu\text{g}$ ) av PP tilsatt i digelen	34
35	Kalibreringskurven til PE. Konsentrasjon på x-aksen tilsvarer massen ( $\mu\text{g}$ ) av PE tilsatt i digelen	34
36	Kalibreringskurven til PS som ble analysert sammen med vannprøvene. Konsentrasjonen på x-aksen er massen ( $\mu\text{g}$ ) av polymer detektert i prøven. Kalibreringstabellen som ble utregnet for å lage kalibreringskurven ligger i Vedlegg B . . . . .	36
37	Kalibreringskurven til PP som ble analysert sammen med vannprøvene. Konsentrasjonen på x-aksen er massen ( $\mu\text{g}$ ) av polymer detektert i prøven. Kalibreringstabellen som ble utregnet for å lage kalibreringskurven ligger i Vedlegg B . . . . .	36
38	Kalibreringskurven til PET som ble analysert sammen med vannprøvene. Konsentrasjonen på x-aksen er massen ( $\mu\text{g}$ ) av polymer detektert i prøven. Kalibreringstabellen som ble utregnet for å lage kalibreringskurven ligger i Vedlegg B . . . . .	37
39	Kalibreringskurven til LDPE som ble analysert sammen med vannprøvene. Konsentrasjonen på x-aksen er massen ( $\mu\text{g}$ ) av polymer detektert i prøven. Kalibreringstabellen som ble utregnet for å lage kalibreringskurven ligger i Vedlegg B . . . . .	38
40	Gjennomsnittsverdier og standardavvik for forholdet mellom den beregnede polymerinnholdet vha. den detekterte massen i vannprøven sammenlignet med hva som faktisk ble veid ut, etter PS-ekstraksjonen. Disse verdiene er vist for hver vannatype. . . . .	43
41	Gjennomsnittsverdier og standardavvik for forholdet mellom den beregnede polymerinnholdet vha. den detekterte massen i vannprøven sammenlignet med hva som faktisk ble veid ut, etter PP-ekstraksjonen. Disse verdiene er vist for hver vannatype. . . . .	43

42	Gjennomsnittsverdier og standardavvik for forholdet mellom den beregnede polymerinnholdet vha. den detekterte massen i vannprøven sammenlignet med hva som faktisk ble veid ut, etter PET-ekstraksjonen. Disse verdiene er vist for hver vanntype. . . . .	44
43	Gjennomsnittsverdier og standardavvik for forholdet mellom den beregnede polymerinnholdet vha. den detekterte massen i vannprøven sammenlignet med hva som faktisk ble veid ut, etter PET-ekstraksjonen. Disse verdiene er vist for hver vanntype. . . . .	44
44	Forstørret kromatogram av PAN utsatt for mekanisk degradering . . . . .	46
45	Forstørret kromatogram av PAN utsatt for mekanisk og UV-degradering . . . . .	46
46	Forstørret kromatogram av PA utsatt for mekanisk degradering. . . . .	48
47	Forstørret kromatogram av PA utsatt for mekanisk og UV-degradering. . . . .	48
48	Kromatogram av LDPE-R utsatt for mekanisk degradering. . . . .	50
49	Kromatogram av LDPE-R utsatt for mekanisk og UV-degradering. . . . .	50
50	Kromatogram av LDPE-V utsatt for mekanisk degradering. . . . .	52
51	Forstørret kromatogram av LDPE-V utsatt for mekanisk og UV-degradering. . . . .	52
52	Kromatogram til LDPE-Kiwi prøve 1 . . . . .	53
53	Kromatogram til LDPE-Kiwi prøve 2 . . . . .	53
54	Kromatogram til LDPE-Kiwi utsatt for mekanisk degradering. . . . .	54
55	Kromatogram til LDPE-Kiwi utsatt for mekanisk og UV-degradering. . . . .	54
56	Forstørret kromatogram til PET U. TMAH prøve 1 . . . . .	56
57	Kromatogram til PET U. TMAH prøve 2 . . . . .	56
58	Forstørret kromatogram til PET M. TMAH prøve 1 . . . . .	57
59	Forstørret kromatogram til PET M. TMAH prøve 2 . . . . .	57
60	Kromatogram til PET utsatt for mekanisk degradering. . . . .	57
61	Kromatogram til PET utsatt for mekanisk og UV-degradering. . . . .	58
62	Kromatogrammene til PAN Pink prøve 1 og 2 . . . . .	74
63	Kromatogrammene til de nedbrutte prøvene av PAN Pink . . . . .	75
64	Kromatogrammene til PA prøve 1 og 2 . . . . .	76
65	Kromatogrammene til de nedbrutte prøvene av PA . . . . .	77
66	Kromatogrammene til LDPE-R prøve 1 og 2 . . . . .	78
67	Kromatogrammene til de nedbrutte prøvene av LDPE-R . . . . .	79
68	Kromatogrammene til LDPE-V prøve 1 og 2 . . . . .	80
69	Kromatogrammene til de nedbrutte prøvene av LDPE-V . . . . .	81
70	Kromatogrammene til LDPE prøve 1 og 2 . . . . .	82
71	Kromatogrammene til de nedbrutte prøvene til LDPE-Kiwi . . . . .	83
72	Kromatogrammene til PET uten TMAH prøve 1 og 2 . . . . .	84
73	Kromatogrammene til PET med TMAH prøve 1 og 2 . . . . .	85

74	Kromatogrammene til de nedbrutte prøvene av PES . . . . .	86
75	Risikovurdering gjort før forsøket ble gjort . . . . .	87

## Tabeller

1	Kalibreringsrekken for PET-prøvene, samt konsentrasjonen, analysevolumet og kalibreringsmassen til disse. Konsentrasjonene og kalibreringsmassene oppført i denne tabellen er teoretiske, og nøyaktige verdier regnes ut etter gjennomførelse. . . . .	24
2	Kalibreringsrekken til LDPE- og PP-prøvene, samt konsentrasjonen, det teoretiske analysevolumet og den teoretiske kalibreringsmassen av disse . . . . .	25
3	Vekten av de forskjellige polymerene som ble brukt i de forskjellige delprøvene av vannprøvene i springvann-serien . . . . .	25
4	Vekten av de forskjellige polymerene som ble brukt i de forskjellige delprøvene av vannprøvene i sjøvann-serien . . . . .	25
5	Vekten av de forskjellige polymerene som ble brukt i de forskjellige delprøvene i tørrprøveserien .	26
6	Vekten av de forskjellige polymerene som ble brukt i de forskjellige delprøvene i MiliQ-vannserien	26
7	En oversikt over hvilke vannprøver og kalibreringsprøver som ble analysert i samme digel. SW står for sjøvann, TW står for springvann, MQ står for MiliQ vann og D står for tørrprøver . . .	27
8	Vekten av de upåvirkede polymerprøvene (polymerer nedbrutt til størrelsesorden 63µm og 125µm)	28
9	Vekten av non deg.-prøvene samt deg.-prøvenede i dobbeltshot-analysen. . . . .	29
10	SIM-ioner til polymerer brukt for identifisering og kvantifisering av vannprøver . . . . .	29
11	$R^2$ -verdi fra kalibreringskurve, range og laveste detekterte mengde av hver polymer. . . . .	35
12	Verdier for detekterte masser og teoretiske masser for alle kalibreringsløsningene i PS-kalibreringsrekken som ble analysert med vannprøvene. Kalibreringstabellen som ble utregnet for å lage kalibreringskurven ligger i Vedlegg B . . . . .	35
13	Verdier for detekterte masser og teoretiske masser for alle kalibreringsløsningene for PP som ble analysert med vannprøvene . . . . .	36
14	Verdier for detekterte masser og teoretiske masser for alle kalibreringsløsningene for PET som ble analysert med vannprøvene . . . . .	37
15	Verdier for detekterte masser og teoretiske masser for alle kalibreringsløsningene for PE som ble analysert med vannprøvene . . . . .	38
16	Verdier for detekterte verdier, og utregnede masser av hver polymer basert på detektert masse i alle vannprøvene for serien D. I tillegg er de utregnede massene sammenlignet med de massene som ble veid ut i Kimax™-rørene. . . . .	39

17	Verdier for detekterte verdier, og utregnede masser av hver polymer basert på detektert masse i alle vannprøvene for serien MQ. I tillegg er de utregnede massene sammenlignet med de massene som ble veid ut i Kimax™-rørene. . . . .	40
18	Verdier for detekterte verdier, og utregnede masser av hver polymer basert på detektert masse i alle vannprøvene for serien TW. I tillegg er de utregnede massene sammenlignet med de massene som ble veid ut i Kimax™-rørene. . . . .	41
19	Verdier for detekterte verdier, og utregnede masser av hver polymer basert på detektert masse i alle vannprøvene for serien SW. I tillegg er de utregnede massene sammenlignet med de massene som ble veid ut i Kimax™-rørene. Prøvene markert med x er kun tilsatt xylen for ekstraksjon, og ikke DCM+TFA. . . . .	42
20	Toppnummer, tilhørende molekylforslag og match faktor for topp 1 til og med 11 og 14 i PA deg.-prøven. . . . .	49
21	Toppnummer, tilhørende molekyl og match faktor for topper i LDPE-V deg. som ikke dukker opp i LDPE-V non deg. . . . .	53
22	Toppnummer, foreslåttmolekyl og tilhørende match faktor for topper i LDPE-Kiwi prøve 1 som ikke overlapper med LDPE-Kiwi prøve 2. . . . .	54
23	Toppnummer, foreslåttmolekyl og tilhørende match faktor for topper i LDPE-Kiwi prøve 2 som ikke overlapper med LDPE-Kiwi prøve 1. . . . .	55
24	Toppnummer, tilhørende molekyl og match faktor for toppene i LDPE- Kiwi non deg. som ikke overlapper med deg.-prøven. . . . .	55
25	Toppnummer, tilhørende molekyl og match faktor for toppene i LDPE- Kiwi deg. som ikke overlapper med non deg.-prøven . . . . .	55
26	Utveide massene av de forskjellige polymerene som ble brukt til å lage kalibreringskurvene for å finne deteksjonsgrenser. . . . .	69
27	Konsentrasjonene, analysevolumet og den teoretiske kalibreringsmassen til kalibreringsrekken lagd av PP som ble analysert for å teste deteksjonsgrense og linearitet. . . . .	69
28	Konsentrasjonene, analysevolumet og den teoretiske kalibreringsmassen til kalibreringsrekken lagd av PE som ble analysert for å teste deteksjonsgrense og linearitet . . . . .	70
29	Konsentrasjonene, analysevolumet og den teoretiske kalibreringsmassen til kalibreringsrekken lagd av PET som ble analysert for å teste deteksjonsgrense og linearitet . . . . .	70
34	Resultater fra PE-ekstraksjonen som ble brukt til å lage figur 43 . . . . .	71
35	Resultater fra PET-ekstraksjonen som ble brukt til å lage figur 42 . . . . .	71
36	Resultater fra PS-ekstraksjonen som ble brukt til å lage figur 40 . . . . .	71
37	Resultater fra PP-ekstraksjonen som ble brukt til å lage figur 41 . . . . .	71
30	Konsentrasjonene til kalibreringsrekken lagd av PP som ble analysert sammen med vannprøvene, analysevolumet og den teoretiske kalibreringsmassen som blir brukt i kalibreringskurven. . . . .	72

31	Konsentrasjonene til kalibreringsrekken lagd av LDPE som ble analysert sammen med vannprøvene, analysevolumet og den teoretiske kalibreringsmassen som brukes i kalibreringskurven. . . . .	72
32	Konsentrasjonene til kalibreringskurven lagd av PET som ble analysert sammen med vannprøvene, analysevolumet og den teoretiske kalibreringsmassen som brukes i kalibreringskurven. . . . .	73
33	Konsentrasjonene til kalibreringskurven lagd av PS som ble analysert sammen med vannprøvene, analysevolumet og den teoretiske kalibreringsmassen som brukes i kalibreringskurven. . . . .	73

# 1 Innledning

Etter at syntetiske polymerer ble introdusert på det kommersielle markedet på midten av 1900-tallet, har både bruken og produksjonen av disse hatt en eksponentiell økning [2]. I 2021 ble det produsert over 390 millioner tonn plast i verden [3], og mye av denne plasten havner i dag i miljøet istedenfor å bli resirkulert eller håndtert som avfall [4]. Forskningsfeltet knyttet til plast er ikke nytt; mengden forskningspublikasjoner som omhandler plast har blitt tredoblet de siste 20 årene [2]. Det har blitt et økende fokus på hvordan plasten oppfører seg i blant annet akvatiske miljø og hvordan den påvirker det marine livet. Over 90% av den gjennomførte forskningen tok utgangspunkt i uniforme og sfæriske partikler av polystyren (PS)[5]. Dette er problematisk ettersom kun 5% av plasten som ble produsert i verden i 2021 var av typen PS [3]. I tillegg er sfæriske partikler ikke representative for plastpartikler som finnes i havet, da plasten utsettes for blant annet mekanisk nedbrytning som danner irregulære partikler med tanke på form og størrelse.

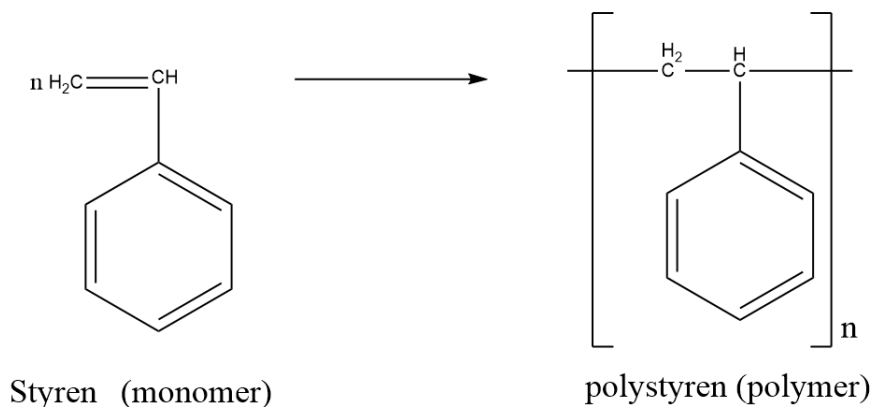
Som et bidrag til denne forskningen har forskere ved *SINTEF OCEAN, Norsk Institutt for Vannforskning, NTNU, Det Franske Nationale Senter for Forskning og Universitetet i Gøteborg* samarbeidet på prosjektet REVEAL siden 2020. Prosjektet har som hensikt å undersøke hvordan plastposer og tekstiler brytes ned til partikler på mikro- og nanoskala i naturen, og hvordan disse påvirker det marine livet med fokus på biologisk tilgjengelighet og akkumulering i biologiske vesen[1]. Nanoplastpartikler (NPs) har evnen til å krysse biologiske barrierer for eksempel hos zooplankton, og det har også vist seg at nanoplastpartikler kan være dødelig ved konsentrasjoner rundt  $10\mu\text{g}/\text{mL}$  hos hjuldyr[6]. Forskningen rundt skadeligheten av nanoplastpartikler for mennesker er fortsatt i oppstartsfasen, men har begynt å få økende fokus de siste årene.

Bacheloroppgavens hensikt er å undersøke en metode for kvantifisering av mengden polypropylen (PP), polystyren (PS), polyetylen tereftalat (PET) og polyetylen (PE) fra vannprøver av MiliQ-vann, springvann og sjøvann. Denne metoden skal forhåpentligvis bidra til enklere metoder for kvantitative analyser av plast i vannprøver slik at det blir mulig å analysere mengden plast i vannprøver fra naturen. Det skal i tillegg undersøkes hvordan PET, PE, polyakrylnitril (PAN) og polyamid (PA) forandrer seg kjemisk etter å ha blitt nedbrutt mekanisk via kryomølling og ved UV-eksponering i et UV-C kammer i 20 dager. Denne nedbrytningen har som hensikt å simulere forholdene som plasten er utsatt for i naturen, og skal produsere plastpartikler som ikke er uniforme og forhåpentligvis mer representative for plasten en finner i naturen.

## 2 Teori

### 2.1 Plast som polymer

En polymer er et materiale som er bygd opp av flere små, enkle og repeterbare enheter kalt monomerer, til en lang kjede. Figur 2 viser styren som en monomer og hvordan denne danner grunnstrukturen til polystyren som en polymer, der  $n$  er antall ganger denne grunnstrukturen er repetert. To monomerer bundet sammen kalles en dimer, og flere dimere bundet sammen til en lang kjede, kalles en polymer [7]. Disse monomerene settes sammen ved hjelp av polymeriseringsreaksjoner, der monomerene som brukes til å danne polymerene ofte er produkter fra oljeindustrien. Polymerer kan også bygges opp av biologiske og naturlige stoffer, og kalles bioplast i disse tilfellene [8]. Plast inneholder mange polymerer, og har egenskapen at den lett kan formes og/eller støpes til ønsket form og utseende. I tillegg har plast ofte lav tetthet, lav elektrisk ledningsevne og er ofte kjemisk inert. Plasttypen og dens egenskaper bestemmes av hvilke polymerer som brukes, og hvordan disse er bundet sammen [8, 9].



Figur 2: Styren som monomer og som den repeterbare enheten i polymeren polystyren

#### 2.1.1 Kategoriseringer av polymerer

Polymerer kan kategoriseres på mange forskjellige måter. En måte å kategorisere dem på, er å skille på hvordan monomerene er bundet sammen innad i polymeren. Monomerene bindes sammen ved hjelp av kovalente bindinger. Derimot har ikke alle enkle molekyler muligheten til å danne dimere og polymerer. Denne egenskapen avhenger av monomerens funksjonalitet, og en monomer kan være monofunksjonell, difunksjonell eller polyfunksjonell [7]. En monofunksjonell monomer har kun én plass på sin struktur som kan polymeriseres under riktige polymeriseringsforhold. En difunksjonell monomer har to plasser på sin struktur der den kan polymeriseres. Styren er et eksempel på en difunksjonell monomer, på grunn av den høye elektrontettheten i dobbeltbindingen mellom de to metylgruppene. Dette gjør at den kan danne to nye bindinger, som til slutt blir polystyren, som illustrert i figur 2[7]. Siden difunksjonelle monomerer kun kan danne to nye bindinger, blir strukturen til



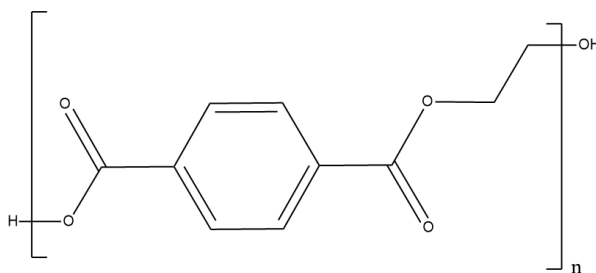
polymeren lineær. En polyfunksjonell monomer har flere plasser på strukturen som kan danne nye bindinger. Siden polyfunksjonelle monomerer kan bindes på flere forskjellige plasser i strukturen, og sammen med andre polyfunksjonelle monomerer, kan dette føre til forgreinede eller kryssbunnede strukturer mellom polymerkjeder [7]. Høyere andel kryssbinding innad i strukturen gir ofte egenskaper som høy viskositet og høye kokepunkter, og er ofte robuste og inerte. Høyere andel forgreinger innad i strukturen minker ofte tettheten til polymeren, da flere forgreininger gjør at polymeren ikke kan pakkes like tett som en uforgreinet struktur [7]. En annen måte å kategorisere på, er om polymeren er syntetisk eller naturlig produsert. En syntetisk polymer blir produsert på et laboratorium eller ved hjelp av kjemisk industri [10], mens en naturlig polymer produseres i naturen. Eksempler på naturlige polymerer er DNA, cellulose og proteiner [8].

Det er tre hovedtyper syntetiske polymerer. De tre hovedtypene er termoplast, elastomerer og fibre [7, 10]. Elastomerer har som egenskap at de kan strekkes og tøyes, uten at de mister sin originale form og funksjonalitet. Dette er mulig fordi polymerkjedene er amorfe, og kan bevege seg fritt i forhold til hverandre. Dette gjør at de ofte kan strekkes opp til ti ganger sin egen lengde uten at det ødelegger deres opprinnelige struktur. Gummi er et eksempel på en naturlig elastomer, og silikon er et eksempel på en syntetisk polymer. Fibre har en ytre struktur som ofte er trådformet, og at polymerkjeden er orientert i en tydelig retning, slik at fiberen er sterkest i samme retning som polymerenes orientering. Eksempler på polymerer av denne typen er kevlar og asbest [11]. Plast er polymerer som stivner når de kjøles ned, og kalles termoplast dersom den myknes når den varmes opp. Dersom platen ikke mykes opp ved oppvarming, kalles den herdet plast [10].

## 2.1.2 Et utvalg polymerer

### 2.1.2.1 Polyetylen tereftalat

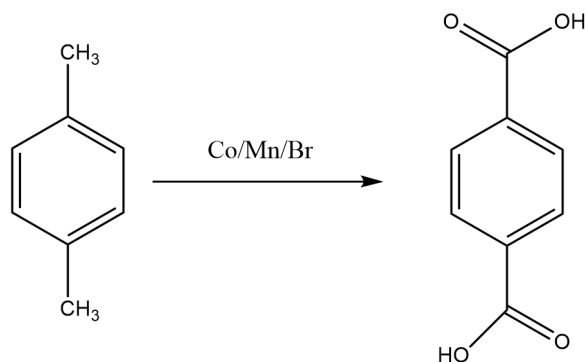
Polyetylen tereftalat (PET) er en av de mest brukte plastpolymerene på markedet i dag, og brukes for det meste til forpakning [12]. Dette er den godt egnet til fordi den kan være fargeløs og nesten helt gjennomsiktig, noe som er gunstig for forpakning. I tillegg er PET tilnærmet kjemisk inert, ofte mer inert enn andre plasttyper. PET er en termoplast, noe som gjør at den lett kan omformes etter produksjon [12]. I følge Plastics Europe, var 6.2% av all ny plast produsert i 2021, av typen PET [3]. Strukturen til PET er vist i figur 3.



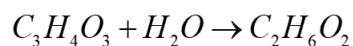
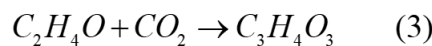
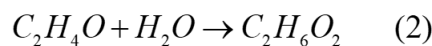
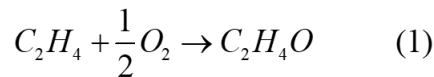
Figur 3: Strukturen til PET [12].

PET er bygd opp av to forskjellige monomerer: tereftaltsyre (eller tereftalat dimetylester, forkortet DMT)

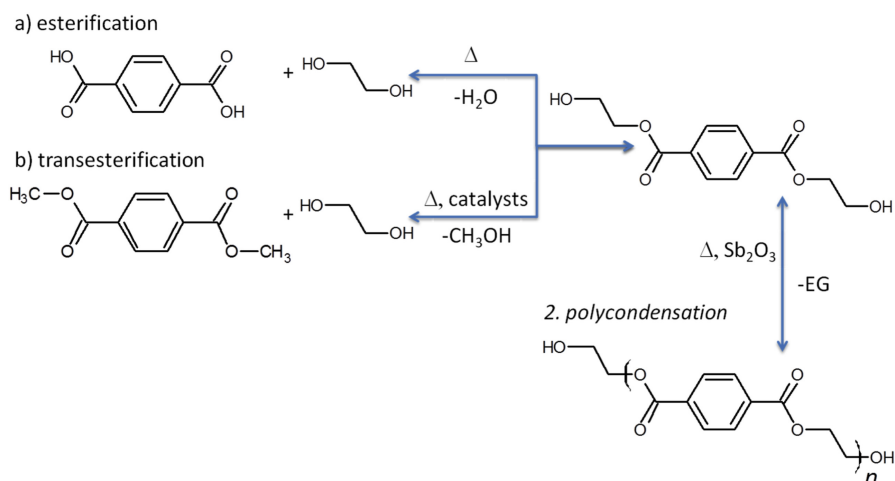
og etylenglykol. Etylenglykol kan produseres ved hjelp av en katalysert oksidasjon med oksygen av etylen ved hjelp av en sølv-alumina katalysator [12]. Denne reaksjonen danner etylenoksid, og etylenoksid kan enten hydrolyseres i nærvær av vann med lav pH, [13] eller ved hjelp av OMEGA-prosessen, for å danne etylenklykol [14]. Reaksjonsligningene for produksjonen av etylenoksid, hydrolysen av etylenoksid og OMEGA-prosessen er illustrert i figur 5 hhv. som reaksjon (1), (2) og (3). Tereftalatsyre kan produseres ved oksidasjon med oksygen av para-xylen i et surt miljø ved hjelp av et Co-Mn-Br katalysatorsystem. Dette kalles AMOCO-prosessen [12], se figur 4[15]. Disse to monomerene kan, enten ved esterifisering eller trans-esterifisering, polykondensere til PET [12]. Dette skjer som illustrert i figur 6.



Figur 4: Reaksjonsligninger for dannelsen av tereftalatsyre ved hjelp av AMOCO-prosessen [15].



Figur 5: Reaksjonsligninger for dannelsen av etylenglykol fra etylen, ved hjelp av hydrolyse (2) og OMEGA-prosessen (3) [13, 14].

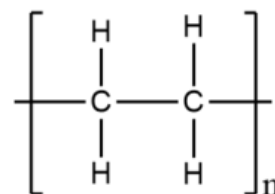


Figur 6: Dannelsen av PET enten ved esterifisering eller trans-esterifisering [12].

### 2.1.2.2 Polyetylen

Polyetylen (PE) er den mest brukte plasttypen i dag, men er også den enkleste polymertypen med tanke på oppbygning. Den repeterbare enheten i polymeren er en metylengruppe [16], og strukturen er vist i figur 7. Til tross for en enkel oppbygning har den en hel rekke bruksområder, i alt fra plastposer, isolasjon, forpakning med mer. Denne polymertypen har et så bredt bruksområde fordi den er billig å produsere, men også fordi strukturen kan opptre på mange forskjellige måter, som igjen påvirker egenskapene til plasten [16].

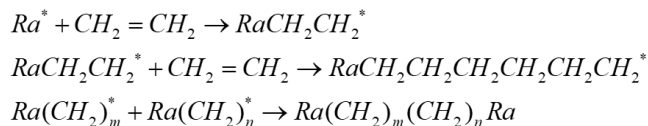
Etylen produseres ved hjelp av en prosess som kalles steam cracking, eller dampreforming, av nafta [16]. Dette er en metode som bryter ned naturgass og olje til mindre hydrokarboner, inkludert etylen. Dette er en reaksjon som har et stort utslipp av  $CO_2$ , i tillegg til et stort energiforbruk på grunn av veldig høye reaksjonstemperaturer. Produktene etter dampreformingen kan separeres ved hjelp av destillasjon [16].



Figur 7: Grunnstrukturen til PE [16].

PE kan kategoriseres på flere måter, men en av de vanligste måtene å gjøre dette på er å kategorisere etter tetthet. Da er de vanligste typene: PE med høy tetthet (HDPE), PE med lav tetthet (LDPE) og lineær lavtetthets PE (LLDPE). Det som skiller disse polymerene fra hverandre er hvordan etylenkjeden forgreines. Når polymeren PE dannes, blir polymerkjeden lineær på grunn av at etylengruppen er en difunksjonell monomer [7]. Derimot, ved polymerisering ved hjelp av frie radikaler får polymerkjeden forgreininger. Denne reaksjonen skjer ved at det først dannes et fritt radikal, altså en forbindelse med et uparet elektron [17], enten ved oppvarming, bestråling eller reaksjon med kjemikalier. Dette frie radikalet reagerer med etylenmolekylet. Dermed er etylen blitt et fritt radikal, som kan reagere videre. Etylenen kan dermed bindes til en annen etylen, og det er dette som skjer i polymeriseringen. Siden etylen har to aktive seter for polymerisering, kan det skje sidereaksjoner som danner forgreininger utenfor hovedkjeden. [18, 19, 20]. Polymeriseringen kan termineres ved direkte kombinasjon

av to voksende kjeder. Mekanismen for reaksjonen er vist i figur 8, der radikalene er merket med \* [16]. Høyere andel forgreininger vil føre til lavere tetthet, siden dette forhindrer polymeren å pakkes like tett sammen. Dette utgjør strukturen til plastpolymeren LDPE.

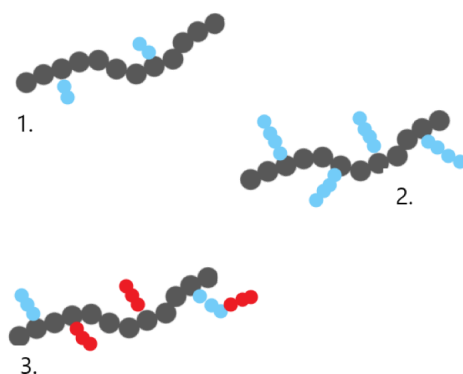


Figur 8: Mekanismen av dannelsen av LDPE [16].

HDPE er den andre formen for PE når PE kategoriseres etter tetthet. Denne typen har minst forgreininger, noe som gjør at den kan pakkes mye tettere som medfører at tettheten blir høy. Denne kan produseres ved hjelp av Philips-prosessen, som foregår ved at etylen løses opp i en flytende løsning av hydrokarboner, ofte sykloheksan. Dermed polymeriseres etylen ved hjelp av en metalloksid-katalysator. Dette skjer ved 130-160°C.

En annen måte å produsere HDPE på er ved hjelp av Ziegler-Natta prosessen [16], som blir forklart i kapittel 2.1.2.4.

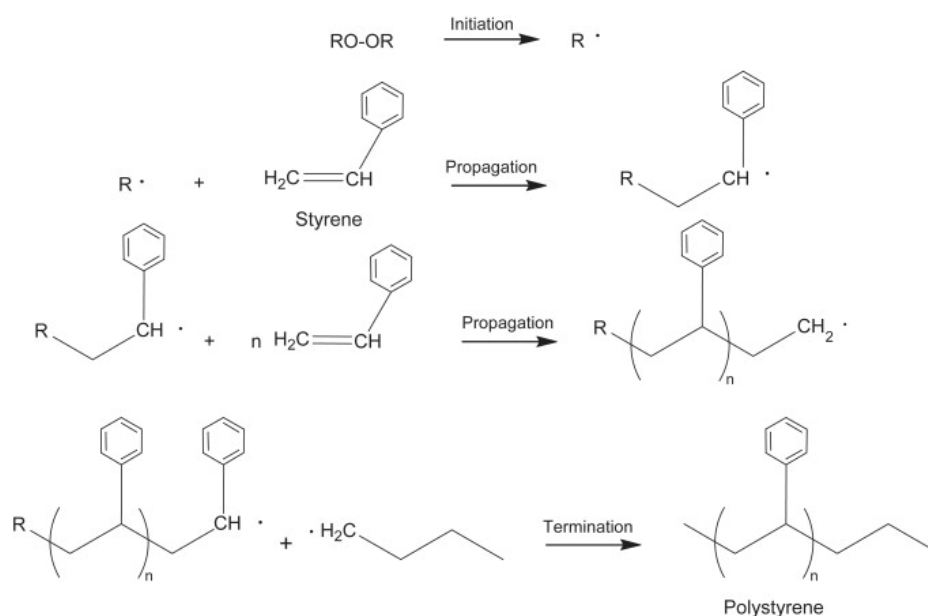
Den siste typen, LLDPE eller lineær lav-tetthets PE, dannes når den voksende polyetylenkjeden polymeriseres med et alfa-alken, eller et hydrokarbon med dobbeltbindingen på første karbonet. Dette danner sidegrupper med en annen struktur enn hovedkjeden, og denne polymeren kalles for en kopolymer siden den består av to forskjellige monomerer [21]. Dette gir en polymer som er mer robust og kjemisk inert enn LDPE, og polymeren har i tillegg høyere smeltepunkt [22]. Figur 9 er en enkel illustrasjon som viser forskjellene mellom LDPE, LLDPE og HDPE.



Figur 9: Forskjellen på HDPE (1), LDPE (2) og LLDPE (3). De grå prikkene symboliserer hovedkjeden, de blå og røde prikkene symboliserer forskjellige sidegrupper til polymeren.

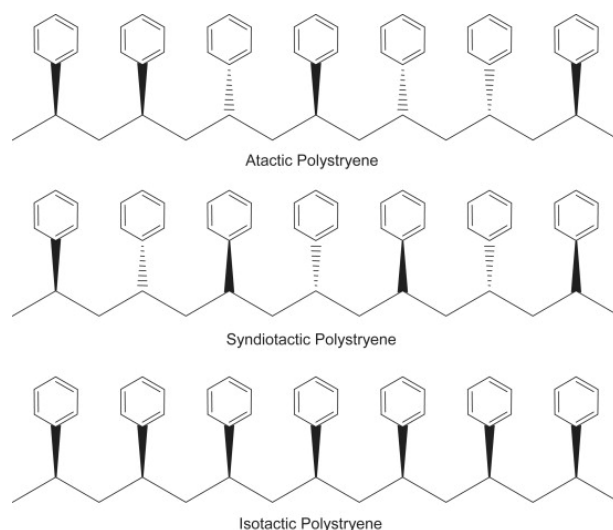
### 2.1.2.3 Polystyren

Polystyren (PS) er en hard termoplast som ofte brukes i isopor og plastdeksel. I tillegg er bruk av PS i laboratorietstyr og medisinsk utstyr også vanlig. Ren PS er sprø og vil ofte sprekke dersom den blir utsatt for kraft, men den er lettløselig i mange organiske, aromatiske og klorerte løsemidler [23, 24]. I følge Plastics Europe var 5.3% av all nyprodusert plast i 2021 PS-plast [3]. PS består av monomeren styren, som er et aromatisk hydrokarbon, og strukturen er vist i figur 2. PS produseres ved hjelp av fri radikal-polymerisering [24]. Mekanismen for produksjonen er vist i figur 10.



Figur 10: Mekanismen for produksjonen av PS.

Polystyren forekommer på tre forskjellige former: ataktisk PS, syndiotaktisk PS og isotaktisk PS. Forskjellen på disse polymerene er hvor benzen-ringene er orientert i rommet i forhold til hverandre. De forskjellige sturene er vist i figur 11. I syndiotaktisk PS er benzenringene annenhver ut og inn i rommet for hverandre i forhold til grunnstrukturen, mens i isotaktisk PS er alle benzenringene på samme side av grunnstrukturen. I ataktisk PS er mønsteret periodisk med to benzenringer på samme side av grunnstrukturen og én på motsatt side. Ataktisk PS er den typen polystyren som brukes mest i dag [24].

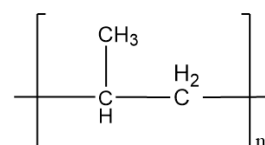


Figur 11: Strukturen til ataktisk, syndiotaktisk og isotaktisk PS [24].

#### 2.1.2.4 Polypropylen

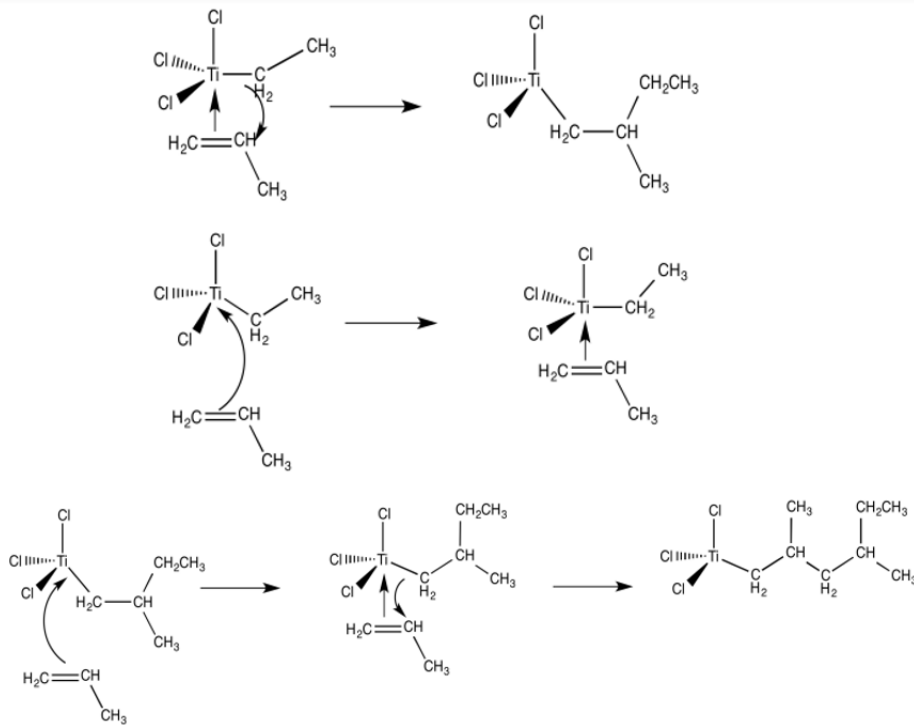
Polypropylen (PP) er den mest produserte plasttypen i 2021, i følge Plastics Europe, med produksjon på 19.3% av all ny plast produsert [3]. Plast-typen har et variert bruksområde på grunn av at den har litt høyere styrke og lavere sprøhet enn for eksempel HDPE, og brukes blant annet i bilkomponenter, husholdningsartikler, tauverk, emballasje og flasker.

Den har som fordel at den er tilnærmet kjemisk inert; den løses ikke opp i romtemperatur i tillegg til at den tåler høye temperaturer [24]. Strukturen til PP er vist i figur 12. PP er bygd opp av propylen, som ofte produseres av steam cracking, eller dampreforming, av nafta. Propylen polymeriseres ofte ved hjelp av et Ziegler-Natta katalysatorsystem [24, 25]. Systemet består av en titanklorid- og en trietylaluminiumkatalysator, men det blir ofte tilsatt magnesiumklorid og andre stoffer for å optimalisere katalysatorene. Trietylaluminiumkatalysatoren er en kilde til alkylgrupper som overføres til titankloridforbindelsen, og som gjør at den kan reagere med dobbeltbindingen i propylen. Dermed er katalysatoren bundet til propylengruppen, som betyr at den kan binde til seg flere propylenmolekyler. Mechanismen for reaksjonen er vist i figur 13 [25].

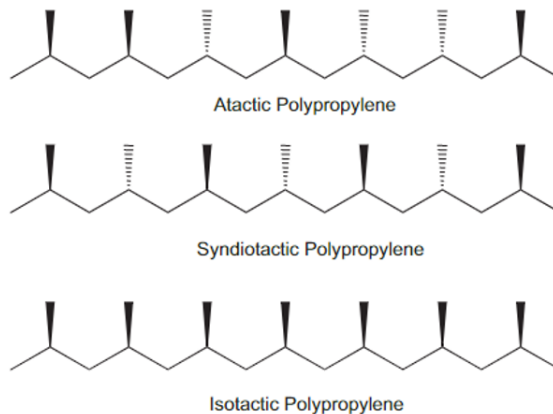


Figur 12: Strukturen til PP.

PP kan forekomme på tre former: isotaktisk PP, syndiotaktisk PP og ataktisk PP. I isotaktisk PP er metylgruppene på samme side av polymerkjeden. Denne formen er også den mest brukte polymerformen i dag. I ataktisk PP er metylgruppene på tilfeldig side av polymerkjeden, mens i syndiotaktisk PP er metylgruppene på annenhver side for grunnkjeden. Syndiotaktisk blir mindre brukt fordi det er dyrere å produsere denne formen for PP, og ataktisk PP har tilnærmet ingen bruksområder i dag [24]. De forskjellige strukturene er vist i figur 14.



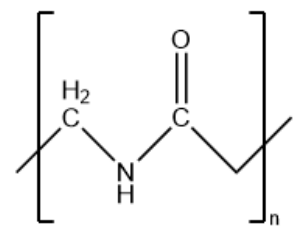
Figur 13: Mekanismen for Ziegler-Natta katalysatorsystemet [25].



Figur 14: Forskjell i struktur mellom ataktisk, syndiotaktisk og isotaktisk PP [24].

### 2.1.2.5 Polyamid

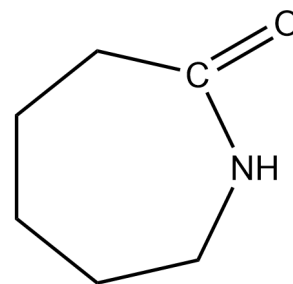
Polyamid (PA) er en fellesbetegnelse for plasttyper der monomerene er bundet sammen ved hjelp av amidbindinger [26]. Polyamider har vært i bruk siden 1930-tallet i form av buster på tannbørster og i strømpebukser [27]. PA har som egenskap at den er slitesterk som følge av hydrogenbindinger mellom polymerkjedene innad i strukturen. [26]. I dag brukes polyamider i blant annet bildekk, seil og skuddsikre vester [28].



Figur 15: Grunnstrukturen til polyamider

Polyamider produseres ofte ved kondensasjonsreaksjoner mellom diaminer og dikarboksylysyrer, da disse gruppene har muligheten til å polymerisere videre og danne lange kjeder [26]. Generell struktur til et polyamid er vist i figur 15. Den første polyamid-polymeren på markedet var PA 66, produsert av selskapet DuPont i 1935. Polymeren fikk navnet sitt fra lengden på karbonkjeden til diaminet (heksametylendiamin) og disyren (adipinsyre) brukt under polymeriseringen [27]. PA 66 blir ofte produsert fra en konsentrert vannløsning av heksametylendiamin tilsatt den basiske formen av adipinsyre i fast form. Denne løsningen blir dermed varmet opp under høyt trykk slik at vannet fordamper, og ved å kontrollere trykket under prosessen kan molekylvekten av polymeren nå opp mot 17000 Da. Prosessen er effektiv og utnytter nesten 100% av reaktantene med minimalt tap av heksametylendiamin. Etter polymeriseringen er ferdig, ekstraheres polymeren i form av lange tråder som kjøles ned med vann og kuttes opp i mindre biter [29].

Som en motsvar på produksjonen av PA 66 prøvde det tyske selskapet IG Farben å produsere et polyamid fra et molekyl som inneholdt både karboksylysyre-gruppen og amin-gruppen innad i strukturen. I 1938 klarte Paul Schlack ved IG Farben å syntetisere en tråd av en slik polymer ved hjelp av en hydrolysering av kaprolaktam [27] ved lav pH, som vist i figur 16. Industriell produksjon av PA 6 krever en katalysator som ofte er i form av vann, men kan også være en syre eller base. Vann blir ofte brukt fordi vannmolekyler brukes til å hydrolysere kaprolaktamringen, der reaksjonen gir høyt utbytte til tross for lav polymeriseringshastighet [29].



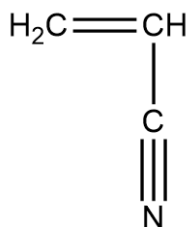
Figur 16: Strukturen til kaprolaktam, grunnmolekylet i produksjon av PA 6



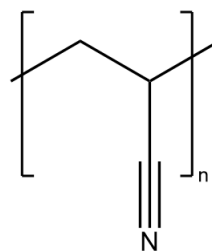
### 2.1.2.6 Polyakrylnitril

Polyakrylnitril (PAN) er en polymer bestående av repeterende enheter av akrylnitril [30]. PAN ble først produsert på slutten av 1800-tallet, men kun som et materiale med laboratorisk interesse. Det var ikke før slutten av 1930-tallet at industrien for syntetiske polymerer i blant annet USA og Tyskland eksperimenterte med stor-skalaproduksjon av PAN, og i 1945 produserte DuPont verdens første kommersielt tilgjengelige PAN fiber. Disse fibre var nesten like sterke som nylon, men var veldig vanskelig å farge. Ved å introdusere andre polymerer innad i polymerstrukturen ble det mulig å tilsette farge til PAN-fibre slik at de kunne brukes til f.eks klær [31].

Monomeren til polyakrylnitril er vist i figur 17a og den repeterende enheten til PAN er vist i figur 17b. Polymeriseringen fra akrylnitril til polyakrylnitril skjer når akrylnitril spontant endrer struktur i en løsning. Dobbeltbindingene i monomeren åpnes, og dette tillater de små molekylene i løsningen til å lage lengre polymerkjeder av uløselig polyakrylnitril som felles ut, vaskes og tørkes [31]. Disse lange polymerkjedene spinnest over på en spole slik at fibre kan brukes til f.eks. falsk ull eller falsk pels [32]. Fibre av 100 % polyakrylnitril er sterke på grunn av de intermolekulære kreftene som virker mellom nitrilgruppene i polymeren. Polymeren er også naturlig varmeresistent ved temperaturer over 100 °C, da det viser seg at 96% av den originale fastheten til polymeren er intakt etter oppvarming i 100 timer ved 150 °C [31]. Dersom PAN utsettes for temperaturer rundt 250 °C blir fargen til polymeren mørkere frem til den blir sort og ikke løses seg i typiske løsemidler for PAN [31]. PAN har også vist høy resistens mot sollys [32].



(a) Monomeren brukt til produksjon av polyakrylnitril



(b) Grunnstruktur til polyakrylamid

Figur 17: Monomeren akrylnitril og den repeterende enheten til polyakrylnitril

### **2.1.3 Tilsetningsstoffer i plast**

Rene polymerer tilsettes ofte diverse stoffer for å endre på de kjemiske egenskapene til plasten. Dette kan gjøres for å forlenge levetid, forbedre styrke, gi plasten farge osv. Disse tilsetningsstoffene er ikke kjemisk bundet til polymeren eller er en del av selve polymerkjeden. Dette gjør at de kan slippes ut i miljøet rundt i løpet av plastens levetid [33, 34]. Disse tilsetningsstoffene kan kategoriseres i fire grupper: funksjonelle tilsetningsstoffer, fargestoffer, fyllstoffer og forsterkningsstoffer. De funksjonelle tilsetningsstoffene er stoffer som for eksempel stabilisatorer og myknere. Fargestoffer gir plasten farge. Fyllstoffer er stoffer som talk, leire og bariumsulfat, og forsterkningsstoffer er for eksempel glass- eller karbonfibre [33]. Videre er noen av de vanlige tilsetningstypene presentert.

#### **2.1.3.1 Myknere**

Myknere er stoffer som tilsettes for å øke fleksibiliteten og utholdenheten til plasten, i tillegg til å gjøre plasten mindre sprø og mer strekkbar. Det gjør også at plasten tåler mer ytre påvirkning, og at den får en mer bevegelig form. Molekyler som ofte brukes som myknere er ftalater, ACBT (acetylbutyl citrate), diisobutylftalat osv. [33, 34]

#### **2.1.3.2 Antioksidanter**

Antioksidanter tilsettes for å forsinke og, til en viss grad, forhindre oksideringen av plasten når den utsettes for UV-stråling. UV-strålingen kan gjøre at plasten danner frie radikaler, som igjen kan reagere videre og bryte ned polymerkjeden. Denne effekten blir også verre dersom plasten er utsatt for høye temperaturer, for eksempel dersom plasten brukes som matemballasje. Den vanligste typen antioksidanter som tilsettes er aromatiske aminer eller arylaminer, men fenolderivater og fosforholdige organiske stoffer er også vanlig å bruke som tilsetningsstoffer [33, 35].

#### **2.1.3.3 Varmestabilisatorer**

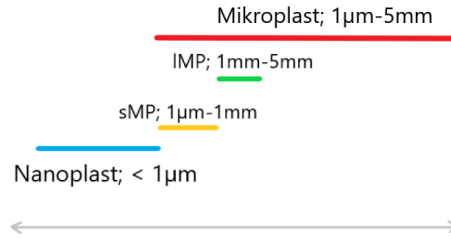
Varmestabilisatorer skal sørge for at plasten ikke brytes ned ved høye temperaturer. Det er ikke alle plasttyper som tilsettes varmemestabilisatorer, da noen plasttyper i utgangspunktet er termisk stabile. Derimot for blandinger av polyvinylklorid, for eksempel, er disse stabilisatorene vitale for bruk. Det finnes flere typer varmemestabilisatorer, men generelt kan disse være giftige og anbefales dermed ikke til bruk i matemballasje eller i forbindelse med matproduksjon [33, 35]. Eksempler på stabilisatorer er epoxy-stabilisatorer produsert fra soya-, solsikke og linfrøolje [33].

### 2.1.4 Plast i miljøet og nedbrytning

Plast kan resirkuleres, og det er estimert at 35% av all produsert plast på verdensbasis blir resirkulert [3]. Mens 42% av plasten går til energigjenvinning og 23 % havner på søppelfyllinger [3]. I 2020 ble det estimert at det i løpet av 2018 ble sluppet ut 14.5 millioner tonn plast i havet [36], istedenfor å bli resirkulert eller behandlet på en annen, mer bærekraftig måte. På grunn av plasten sin rigide struktur, og siden plast er menneskeskapt, har ikke disse en plass i det naturlige kretsløpet. Istedenfor blir disse brutt og slitt ned til mindre partikler, ved hjelp av for eksempel UV-degradering og mekanisk nedbrytning [37], og fraktet rundt ved hjelp av for eksempel havstrømmer eller ved hjelp biologiske organismer. Plast har blitt funnet i snø på Alpene [38], i elver som følge av vannrenseanlegg [39], i atmosfæren [40] og i isbreer [41], for å nevne noen eksempler. Hvilke konsekvenser disse partiklene har på mikrobielt og annet liv er usikkert, da forskningsfeltet på dette temaet er i en tidlig fase [4, 37, 42]. For å drive forskning på nedbrutt plast, trengs det en felles definisjon på plaststørrelse.

#### 2.1.4.1 En størrelsesinndeling av plast

Kategoriseringen av plaststørrelser er mye omdiskutert i forskningsmiljøet, og en felles definisjon er ikke bestemt [42, 43]. Plast i liten størrelsesskala, spesielt mikro- og nanoplast, har vært forskningsfokuset i nyligere tid. En generell definisjon på mikroplast er plastpartikler med størrelse mellom 1  $\mu\text{m}$  og 5 mm [42, 43, 44]. Plastpartikler av denne størrelsen er den som er mest brukt i forskning [5] i dag, der tema som konsekvenser av mikroplastutslipp i miljø har vært mye diskutert. Nanoplast (NP) er en plaststørrelse som har fått et økende fokus, og forskningen på disse partiklene har ikke vært like dekkende som for mikroplast [5]. En mye brukt definisjon på nanoplast er partikler med størrelse på  $<100$  nm, og denne definisjonen er brukt på grunn av at den samsvarer med definisjonen på andre fabrikkerte nanomaterialer [6, 42, 45, 46]. Derimot er denne definisjonen problematisk, da det oppstår et størrelses hull på 900 nm mellom definisjonene for mikro- og nanoplast. En løsning på dette er å definere nanoplast som *plastpartikler med størrelsesorden på 1 til 1000 nm som følge av nedbrytning av plastobjekter fra industri, og som også kan utøve kolloidal oppførsel* [47]. Denne definisjonen ble foreslått av Gigault et al. i 2018, og er blitt mye brukt etter den ble publisert. Dette kan tyde på at definisjonen er mer omfattende og brukbar [48, 49, 50, 51, 52]. Dette er definisjonen som blir benyttet i denne bacheloroppgaven. I tillegg kan en omtale plast som liten mikroplast og stor mikroplast (hvv. forkortet sMP og lMP), som er plast på størrelse hhv. mellom 1  $\mu\text{m}$  og 1 mm og 1 mm til 5 mm [47]. Figur 18 viser en oversikt over de forskjellige størrelsene presentert i dette kapitlet.



Figur 18: Oversikt over de forskjellige størrelsene plast kan ha.

Plast kan brytes ned abiotisk eller biotisk. Abiotiske nedbrytningsprosesser defineres som prosesser som bryter ned plast ved hjelp av ikke-levende organismer, mens biotiske prosesser er nedbrytning ved hjelp av levende organismer [53]. Nedbrytning av plast starter ofte med abiotisk nedbrytning, som bryter ned plast til mindre molekyler som ofte utnyttes eller inntas av diverse mikroorganismer [54]. Nedbrytningen starter abiotisk på grunn av at plast har en lav biotilgjengelighet, at det er liten andel av plasten som kan utnyttes direkte av mikroorganismer [55]. Videre presenteres et utvalg av abiotiske degraderingsmekanismer som kan spille inn på nedbrytningen av plast i hav og på land.

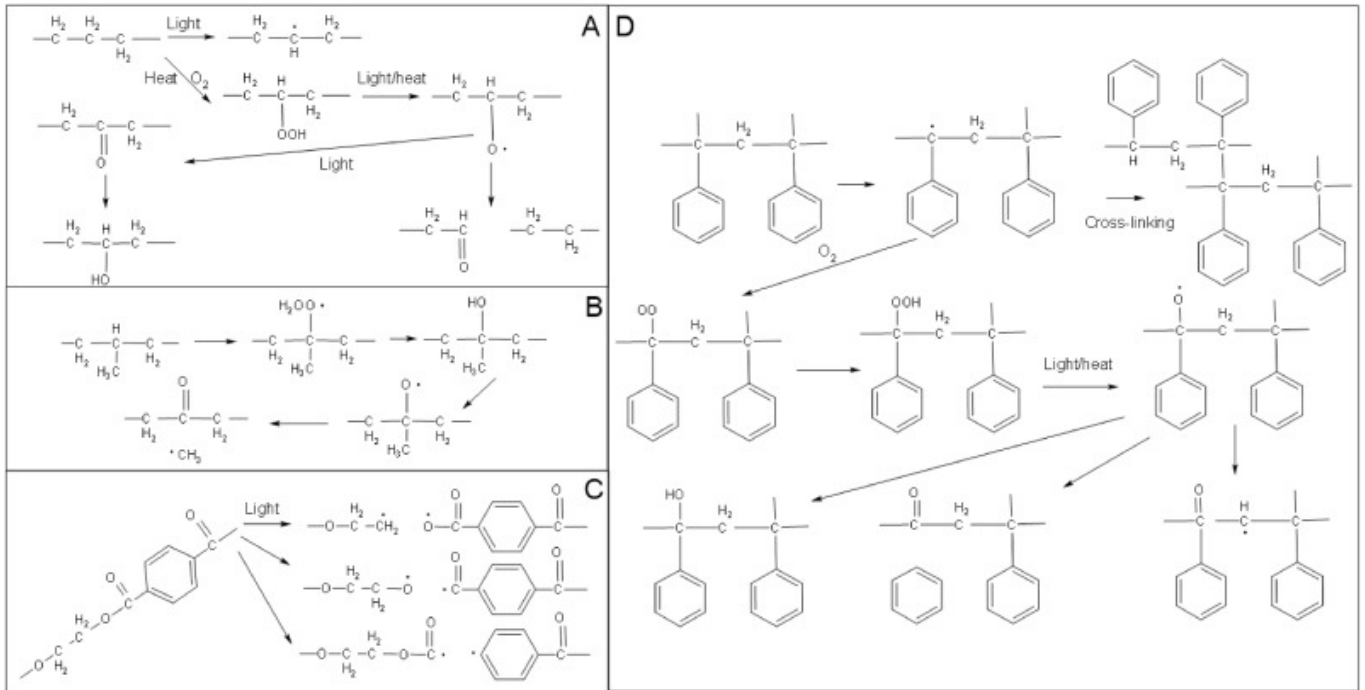
#### 2.1.4.2 UV-degradering av plast

UV-nedbrytning anses som å være den dominerende nedbrytningsmåten av plast i miljøet [55]. Nedbrytningen skjer hovedsakelig ved hjelp av UV-B (290-315nm) og UV-A (315-400nm) stråler. Disse er høyenergiske stråler som danner frie radikaler ofte hos tilsetningsstoffer og urenheter i plasten. Dette gjør at plasten blir veldig reaktiv når det er oksygen og, i noen tilfeller, vann tilstede. I PE kan karbonylgruppen som er i grunnstrukturen ta inn denne strålingen og danne radikaler og ketongrupper. Disse kan igjen reagere med oksygen og starte en rekke reaksjoner som ender i dannelsen av flere aldehyder, ketoner, karboksylsyrer og alkoholer [54, 55]. Mekanismen for denne degraderingen er vist i figur 19 som mekanisme A.

I PP kan det tertiære karbonet angripes av oksygen, og derifra kan molekylet danne frie radikaler når det utsettes for UV-stråling. Dette starter en rekke med reaksjoner som fører til diverse kryssbindinger innad i polymeren og lager nedbrytningsprodukter med lavere orden av molarmasse [55, 56]. Mekanismen for degraderingen av PP er vist i figur 19 som mekanisme B.

PET kan degraderes ved at esterbindingen mellom etylenglykol og tereftalatsyren brytes, som fører til direkte utslipp av  $CO$ ,  $CO_2$ , tereftalatsyre, karboksylsyrer og estere. Nedbrytningen kan også forekomme ved dannelse av radikaler på en oksidert  $CH_2$  gruppe, som kan føre til reaksjoner med fenylgruppene i PET og danne hydrokstytereftalatgrupper eller andre kryssbundede forbindelser [54, 55, 57]. Mekanismen for UV-degraderingen av PET er vist i figur 19 som mekanisme C.

PS påvirkes lett av UV-stråler på grunn av arylgruppen eller fenylgruppen, som kommer i en eksitert tilstand



Figur 19: Oversikt over nedbrytningsmekanismene til PE (A), PP (B), PET (C) og PS (D) som følge av UV-stråling [55].

som enten fører til at benzenringen fjernes fra strukturen eller at den eksiterte energien overføres til nærmeste C-H eller C-C binding som et radikal. Disse radikalene kan igjen reagere videre, og produkter som karbonylforbindelser, styren osv., dannes [55, 58]. Mekanismen for UV-degradering av PS er vist i figur 19 som mekanisme D.

### 2.1.4.3 Mekanisk nedbrytning av plast

Mekanisk degradering er nedbrytning som følge av fysiske prosesser, som for eksempel vind eller bølger som fører til at plastpartiklene får friksjon mot steiner eller hardt underlag. Det kan også dekke frysing og tining av polymerene, som fører til nedbrytning [55, 59]. Dette bryter opp molekylene [37]. En stor kilde til utslipp av mindre polymerpartikler kommer fra vask av syntetiske fibre, som følger vaskevannet ut i naturen. Fibrene blir utsatt for mye stress under vasking i moderne vaskemaskiner og tørketromler, noe som gjør dette til en stor utslippskilde [55]. En annen stor utslippskilde til nedbrutt plast er polymerbaserte forbruksvarer innenfor transport, som for eksempel fra bildekk og bremses. Disse utsettes for mye stress når de først er i bruk, og kan føre til at store biter av plast rives av. Disse bitene kan brytes ned videre når de slippes ut i miljøet.

Strekk av polymerene vil kunne påvirke polymerenes struktur, slik at styrken til polymerene blir nedsatt. Dette gjør dem spesielt sårbare for ytre påvirkninger. Det kan i verste fall føre til brudd på polymeren slik at den deles i flere deler [55].

## 2.2 Analysemetoder for MPs og NPs

For å analysere MPs og NPs finnes det flere forskjellige teknikker avhengig av kravene som stilles til analysen. Ved bruk av f.eks. dynamic light scattering (DLS) kan størrelsen på nanopartikler i en løsning avgjøres basert på hvordan en laser reflekteres av partiklene [60]. For identifisering av kjemiske egenskaper til mikro- og nanopartikler brukes ofte metodene Fourier transform infrarød (FT-IR) spektroskopi, Raman spektroskopi og pyrolyse-gasskromatografi-massespektrometri (PY-GC-MS), for å nevne noen [61, 62, 63].

### 2.2.1 Metoder for kvantifisering og kvalitativ analyse

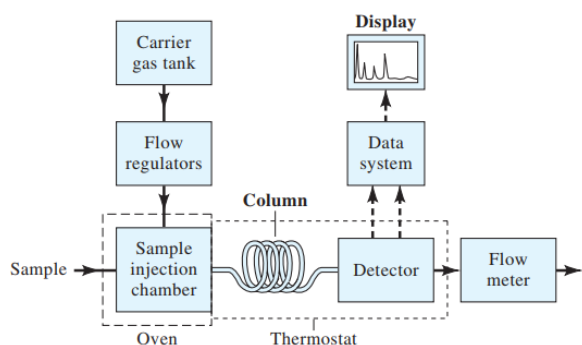
FT-IR brukes ofte for kjemisk karakterisering og identifisering av MP grunnet høy pålitelighet ved analyse av naturprøver [62]. Ved denne metoden sendes en laser av infrarødt lys gjennom prøven som absorberes av molekylene i prøven. Dette infrarøde lyset gjør at molekylene vibrerer og sender ut et spekter av absorbanstopper som plukkes opp av detektorer. Datapunktene fra detektorene gjennomgår en Fouriertransformasjon før resultatene kan behandles [64]. Raman spektroskopi er en metode som ligner noe på FT-IR, men som analyserer hvordan lyset som sendes gjennom prøven spres som følge av vibrasjonene som molekylene opplever når de absorberer lyset [65]. Ved å sammenligne resultater fra laboratorieprøven med resultater fra kjente polymerprøver kan MPs i en løsning kjapt og pålitelig identifiseres på en ikke-destruktiv måte ved bruk av både FT-IR eller Raman spektroskopi [66]. Derimot har både FT-IR og Raman spektroskopi en deteksjonsbegrensning når det kommer til størrelsen på partiklene. FT-IR detekterer partikler  $>10 \mu\text{m}$  [67], mens Raman spektroskopi koblet med mikroskopi gjør det mulig å detektere partikler ned til  $1 \mu\text{m}$  [62]. En tredje metode brukt i diverse analyser av MPs og NPs er pyrolyse-gasskromatografi-massespektrometri (py-GC-MS) [62]. Som navnet tilsier består denne metoden av tre komponenter, pyrolyse (py), gasskromatografi (GC) og deretter massespektrometri (MS).

### 2.2.2 Gasskromatografi

Gasskromatografi (GC) er en anerkjent analysemetode som har evnen til å separere molekyler basert på deres karakteristiske kjemiske egenskaper som f.eks. polaritet eller kokepunkt [68]. GC er en instrumentell metode bestående av en rekke deler (vist i figur 20a og b) som til sammen gir informasjon om blant annet forskjellige komponenter i en prøve. Denne metoden utnytter prinsippet kromatografi som skiller molekyler i en blanding fra hverandre basert på egenskaper som f.eks. polaritet, ved at komponentene i blandingen bæres gjennom en stasjonærfase ved hjelp av en mobilfase [68]. Denne stasjonærphasen kan enten være polar eller upolar, og dersom stasjonærphasen er polar vil de polare molekylene i blandingen bli bremsset av stasjonærphasen, mens de upolare molekylene vil fraktes videre av mobilfasen. I GC er det en inert gass som er mobilfasen, mens stasjonærphasen er på innsiden av et tynt rør som utgjør kolonnen [68].

GC utnytter en lite prøvestørrelse på mellom 0.1  $\mu\text{L}$  og opp til 200  $\mu\text{L}$  av prøven som er ønskelig å undersøke. Prøven som skal analyseres kan for eksempel injiseres manuet ved bruk av en sprøyte eller hjelp av en auto-sampler [68]. Uavhengig av hvilken injiseringsmetode som brukes, sendes prøven inn til en injektor. Her blir prøven varmet opp slik at den havner på gassform og blir fraktet videre inn i instrumentet ved hjelp av den inerte bærerergassen. En vanlig type injektor å bruke er en split-splitless injektor [68]. Denne injektoren har evnen til å kjøres i én av to moduser, split eller splitless. Når injektoren brukes i splitless modus, blir hele prøven som injiseres sendt videre til kolonnen. Dette er gunstig dersom det utføres analyser på sporprøver. Den andre modusen deler opp den injiserte prøven i et forhold som velges under oppsettet av instrumentet, f.eks. 1:50 split. Dette betyr at  $\frac{1}{50}$  av prøven blir sendt til kolonnen mens resten går til waste. Denne modusen brukes dersom konsentrasjonen av prøven er veldig høy, da for høye konsentrasjoner kan føre til skader på kolonnen og gi forurensning i signalene i form av overmetning [68].

Etter at prøven har blitt injisert og fordampet, føres den videre inn på kolonnen i instrumentet. En vanlig type kolonne er kapillærkolonner, og denne typen kolonne er et tynt rør som kan ha lengder opp til 60 m eller mer [68]. Kolonnen er ofte laget av rustfritt stål, glass eller teflon med en indre diameter eksempelvis 0.25mm og med en stasjonærfasefilm på innsiden av røret. Denne stasjonærfasen interagerer med molekylene i prøven og gjør at noen molekyler bruker lengre tid enn andre gjennom kolonnen avhengig av polaritet og kokepunkt [68]. Temperatur er viktig for å separere molekyler ved hjelp av kokepunkt, men også for å optimalisere metoden ved bruk av GC. Derfor blir kolonnen varmet opp til en bestemt temperatur ved hjelp av en innebygd kolonneovn. Denne ovnen kan også programmeres til å følge et temperaturprogram. Dette er gunstig for å optimalisere elueringstiden til komponentene i prøven basert på kokepunktet til de individuelle komponentene. Etter at komponentene har blitt fraktet gjennom kolonnen av bærerergassen må komponentene registreres på en detektor. Denne detektoren sitter i enden av kolonnen og gir et digitalt signal som kan relateres til konsentrasjonen av den komponenten i originalprøven [68]. Når disse signalene detekteres vil det alltid oppstå tilfeldige variasjoner fra instrumentet og detektoren. Disse variasjonene kalles for støy og er viktig å ta hensyn til under instrumentelle analyser, og er ofte representert som et signal-til-støy forhold (S/N). Dersom S/N blir for lav vil det ikke lenger være mulig å skille ut enkelt topper fra et kromatogram [68].



(a) Skjematisk oppsett av en GC [68]



(b) Et 7890B GC System fra Agilent Technologies, Inc [69]

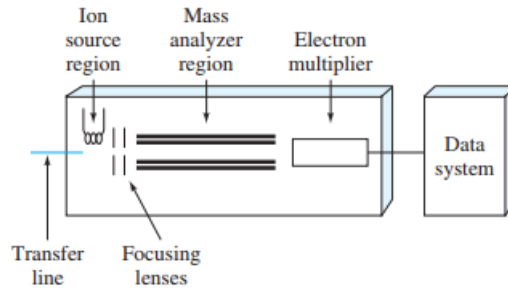
Figur 20: Skjematisk oppsett samt et bilde av en GC

### 2.2.3 Massespektrometri

massespektrometri er et eksempel på en detektor som kan brukes i analyser som utnytter GC. Oppbygningen til en MS er vist i figur 21. Når MS brukes som detektor i en GC-analyse, blir analytten ført fra enden av kolonnen i GC'en inn i et ioniseringskammer. En vanlig ioniseringskilde i dag er elektron impact-ionisering [68]. Her blir molekylene bombardert med elektroner, som tilfører energi til molekylene slik at molekylene fragmenterer i mindre deler med positiv, negativ eller nøytral ladning. Denne ioniseringsmetoden danner mange fragmenter som er viktige for å identifisere molekylet som entrer MS'en [68]. En av de viktigste identifiseringene av et molekyl i en MS er molekylionet som dannes under ioniseringen. Dette ionet vises som en topp rundt et masse-ladningsforhold ( $m/z$ -forhold) som tilsvarer den totale molekylvekten til prøven. Etter at molekylene har blitt fragmentert blir de positive fragmentene sendt mot masseanalysatoren ved hjelp av elektrostatisk frastøting [68]. Et eksempel på en slik masseanalysator er en kvadrupol. En kvadrupol er et slags filter som tillater ioner med et visst  $m/z$ -forhold å slippe frem til transduseren. Den utnytter ladningen til fragmentene til å separere dem ved hjelp av et oscillerende elektrisk felt, for å kontrollert sende fragmentene mot transduseren. Denne transduseren konverterer mengden ioner til et elektrisk signal, og når mengden ioner plottes mot  $m/z$ -forholdet dannes det et massespekter. Dette massespekteret inneholder informasjon om for eksempel kjemisk sammensetning og molekylvekt, til komponenten som ble sendt inn i MS'en [68].

MS har også evnen til å gi detaljert informasjon om innholdet og konsentrasjoner av uorganiske, organiske og biologiske komponenter i en kompleks blanding. Dette er mulig ved å sammenligne massespekteret til prøven som analyseres med en database som inneholder massespekter for rene varianter av mange forskjellige molekyler [68]. Et eksempel på en slik database er *National Institute of Standards and Technology* (NIST)-databasen. Denne databasen inneholder over 300 000 massespekter produsert fra rene komponenter [70] og kan brukes direkte i dataprogrammer for å identifisere ukjente prøver med en viss usikkerhet. Denne usikkerheten er representert i form av en match faktor (MF) som regnes ut ved å sammenligne hvor godt massespekteret fra prøven overlapper med massespekteret i databasen ved hjelp av et dataprogram [71].

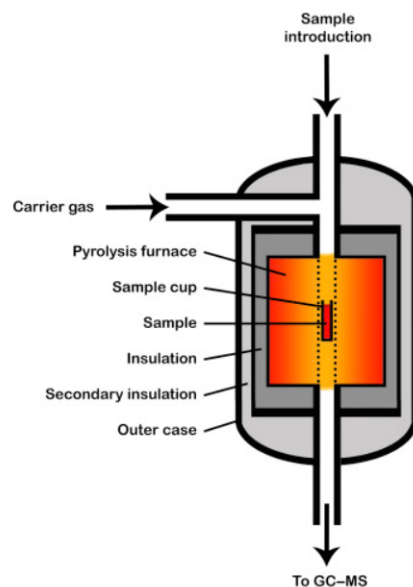




Figur 21: Skjematisk oppsett av en MS med kvadrupol[68].

#### 2.2.4 Pyrolyse-gasskromatografi-massespektrometri og termisk desorpsjon

Pyrolyse-gasskromatografi-massespektroskopi er en analysemetode som er hyppig brukt for kvantifisering av polymerer i en prøve [72]. Pyrolysekomponenten, skjematisk vist i bilde 22, utnyttes for å bryte polymerene ned i karakteristiske fragmenter ved hjelp av høy varme. Disse fragmentene er av lavere molekylvekt enn hovedpolymeren og kan lettere analyseres på GC-MS [73]. Fordelene ved bruk av pyrolyse er at mengden prøve som behøves for å analysere renprøver er veldig lav (100-500 µg) [62]. Da kan en liten mengde polymer tilsettes i en pyrolysedigel, som igjen blir plasseres i pyrolyseenheten hvor polymeren brytes opp i fragmenter og føres inn til GC-injektoren, for så å bli separert av kolonnen og videre analysert for masse ved hjelp av en MS. Den lave prøvemengden og minimal mengde forarbeid i form av prøveopparbeidelse gjør metoden godt egnet til identifisering av polymerer i sporanalyser [74, 75]. Det er også mulig å analysere polymerer i en løsning ved å ekstrahere polymeren med et passende løsemiddel, for så å tørke prøven på en varmeplate og deretter analysere på py-GC-MS. Dette krever mer forarbeid som gir større mulighet for tap av prøve under opparbeidelsen som kan føre til feil [74].



Figur 22: Skjematisk oppsett av en pyrolyseenhet [75]

En annen grunn til at py-GC-MS er mye brukt er fordi metoden også kan brukes i kvalitative analyser av polymerer [62, 76]. Når py-GC-MS brukes i kvantitative analyser kan MS'en opereres i selected ion monitoring-modus (SIM-modus). Dette gjør at MS'en leter etter ioner med et spesifikt  $m/z$ -forhold som er karakteristiske for de komponentene som er av interesse i analysen. SIM kan også utnyttes i kvalitative analyser av polymerer og kan brukes til identifikasjon av ukjente komponenter [74]. Dette kan være gunstig dersom en ukjent prøve skal undersøkes eller for å se hvordan en prøve har kjemisk endret seg etter eksponering for varme eller UV-stråling. Når py-GC-MS skal brukes til kvalitative analyser av polymerer utnyttes termisk desorpsjon. Dette er en teknikk som løsner lettløselige grupper fra basestrukturen slik at de enkelt kan separeres på kolonnen i GC'en, ved at analytten varmes opp samtidig som det strømmer over en inert bærerergass over prøven [76].

Noe som kan forenkle og, i noen tilfeller, være nødvendig i analysen av polymerene når pyrolyse brukes, er bruk av en derivatiseringsreagens. I pyrolyse utnyttes det temperaturer fra 200-1800°C, noe som kan ødelegge den originale strukturen til polymeren og produsere sot og gass. Ved bruk av en derivatiseringsreagens blir forbindelsen brutt opp i mindre fragmenter ved lavere temperaturer [77]. I tillegg tillater dette analyse av mindre flyktige polymerer, polymerer med høy molekylvekt og molekyler med sterke intermolekylære krefter, samt tilsetningsstoffer med samme egenskaper [74]. Trinnet forbedrer også retensjonstider, senker den nødvendige analysetemperaturen, forhindrer tailing på topper samt forbedrer reproduserbarheten [74]. En derivatiseringsreagens som ofte brukes er tetrametylammoniumhydroksid (TMAH) [74, 77]. Denne derivatiserer ved at den bryter opp de polare bindingene innad i molekylet. Dette gjøres på plasttyper som PET, PA6 og andre polymerer med polare bindinger [77]

Py-GC-MS viser både fordeler og ulemper ved kvalitativ og kvantitativ analyse av polymerer. Som nevnt tidligere inkluderer noen fordeler ved py-GC-MS at metoden bruker liten prøvemengde, minimalt med prøveopparbeidelse og muligheten for både kvalitativ og kvantitativ analyse. Metoden er ikke uten feil, og ulemper som ofte trekkes frem er at metoden er destruktiv, og at den er tidkrevende da prøvene manuelt må plasseres i instrumentet og analyseres én etter én. Til tross for dette anses py-GC-MS som en viktig metode for kvantifisering og identifisering av mikro- og nanoplast [62, 66, 74, 75, 76]

## 2.3 Databehandling

Etttersom kvalitativ og kvantitativ analyse av polymerer med fokus på blant annet tilsetningsstoffer bruker høyteknologiske instrumenter og store databaser for sammenligning av ekstremt mange datapunkter, blir bruken av digitale verktøy nødvendig for å få en mer effektiv resultatbehandling. Hver produsent av sine respektive instrumenter lager sine egne programmer både for styring av instrument og lagring og behandling av data. Et eksempel på slike programmer er Agilent Technologies sin Unknowns Analysis (UA), Qualitative Analysis Navigator (QAN) og Quantitative analysis (QA). Disse programmene er dedikert til blant annet dekonvolering av kromatogram og sammenligning av massespekter, slik at en får ut en MF som kan brukes til å bekrefte en

komponent. Hva som anses som en god match faktor varierer i litteraturen, men det er ønskelig å ha en så høy MF som mulig [78].

Statistiske beregninger kan også komme til god nytte dersom det er mistanke om at et resultat er en uteligger og dermed kan forkastes. En rask og enkel beregning som kan gjøres er Q testen. Denne testen sammenligner den eventuelle uteliggeren med sin nærmeste nabo og setter denne sammenligningen opp mot spredningen i alle datapunktene. Formelen for Q-test er vist under i formel 1.

$$Q = \frac{|x_q - x_n|}{w} \quad (1)$$

Her er  $x_q$  den eventuelle uteliggeren,  $x_n$  er uteliggerens nærmeste nabo i datasettet og  $w$  er spredning av feltet, altså den minste verdien trukket fra den største. Denne formelen gir en verdi for  $Q$  som sammenlignes med en kritisk Q-verdi,  $Q_{crit}$  som er avhengig av hvilket konfidensintervall som er ønskelig. Dersom  $Q > Q_{crit}$  kan  $x_q$  forkastes fra datasettet [68].

Utregning av standardavvik kan gjøres for å måle spredningen i datasettet. Formelen for standardavvik er vist i formel 2 under [68].

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N}} \quad (2)$$

Der  $x_i$  er verdien en ser på,  $\bar{x}$  er gjennomsnittet, og  $N$  er antall frihetsgrader, som indikerer hvor mange uavhengige resultat som brukes i utregningen.

## 2.4 Problemstilling

Denne bacheloroppgaven skal, ved hjelp av py-GC-MS, forsøke og kvantifisere mengden (mikro/nano)plast av forskjellige typer polymerer i vannprøver av forskjellige typer vann. I tillegg er det ønskelig å analysere hvordan forskjellige polymerer påvirkes av UV-stråling og mekanisk nedbrytning, ved å se på hvilke forbindelser som slippes ut som følge av nedbrytningen. Denne oppgaven skal ta utgangspunkt i ikke-sfæriske partikler med ujevn størrelse, noe som har vært manglende i annen forskning på mikroplast og nanoplast. [5].

## 3 Metode

### 3.1 Polymerer

Polymerpartikler som alle er utsatt for nedbrytning til størrelsesorden 63-125  $\mu\text{m}$ ,  $<63 \mu\text{m}$ , samt polymerer med størrelse  $<63 \mu\text{m}$  og som har ligget tørt i et UV-C kammer i 20 dager. Polymerene brukt i denne oppgaven er:

- LDPE-polymerer
- PET-polymerer fra garn som er kryomøllet
- PA6-polymerer fra referansemateriale som er kryomøllet
- PA66-polymerer fra strømpebukser
- LDPE fra uresirkulert plastpose (*Videre kalt LDPE-V*)
- LDPE fra resirkulert plastpose (*Videre kalt LDPE-R*)
- LDPE fra plastpose fra dagligvarekjeden Kiwi (*Videre kalt LDPE-KIWI*)
- PAN-partikler fra garn som er kryomøllet
- PS-partikler fra referansemateriale som er kryomøllet
- PP-partikler fra referansemateriale som er kryomøllet

### 3.2 Instrumenter

- Frontier Multi-shot Pyrolyser (PY-3030D)
- Agilent 7890A Gasskromatograf
  - Kolonne: Frontier Ultra ALLOY  $\pm 5$  kapillærkolonne (30 m lengde,  $0.25\mu\text{m}$  filmtykkelse, 0.25mm indre diameter)
- Agilent 5975C Massespektrometer

### 3.3 Kjemikalier

- Diklormetan (DCM). CAS nr: 75-09-2, HPLC grade, Kjøpt fra: Rathburn Chemicals Ltd.
- Trifluoreddiksyre (TFA). CAS nr: 76-05-1, HPLC grade, Kjøpt fra: Fisher Scientific AS.
- Triklorbenzen (TCB). CAS nr: 120-82-1,  $\leq 100\%$ , Kjøpt fra: Merck Life Science AS.
- 0.015 w% Butylert hydroksytoluen (BHT), CAS nr: 128-37-0,  $\leq 100\%$ , Kjøpt fra Merck Life Science AS.
- Xylen, CAS nr: 1330-20-7, 70 % xylen + 30% etylbenzen(100-41-4), Kjøpt fra: VWR International AS.
- Tetrametylammonium hydrkosid (TMAH), CAS nr: 75-59-2, 25% i  $H_2O$ , Kjøpt fra: Sigma Aldrich co.

## 3.4 Fremgangsmåte

### 3.4.1 Tillaging av løsemidler

DCM og TFA ble blandet i et volumforhold på 2 deler DCM til 1 del TFA ved bruk av glasspipetter. Løsningen ble laget og oppbevart på EM-kolbe med slip og glasskork dersom den skulle brukes samme dag. Ved langtidsoppbevaring ble løsningen oppbevart på pyrex-flaske.

TCB ble veid ut i en EM-kolbe med slip og glasskork. Vekten til BHT ble regnet ut til å tilsvare 0.015% av vekten til TCB. BHT ble veid ut i et veieskip av glass som ble skylt med allerede veid ut TCB ved tilsats til EM-kolben. I likhet med DCM + TFA ble løsningen oppbevart på EM-kolbe med slip dersom den skulle brukes samme dag og langtidslagret på en pyrex-flaske dersom det var nødvendig.

### 3.4.2 Vask av utstyr

Alle pipetene og sprøytene bruk i dette forsøket ble vasket med DCM av HPLC-renhetsgrad før bruk. Pipettene ble skylt kontinuerlig med ny DCM i ca. 10 sekunder og tømt, mens sprøytene ble fylt og tømt 5 ganger med DCM for så å bli fylt og tømt 5 ganger til med en ny DCM-løsning for å minimere forurensning. Pipeter og sprøyter som ble brukt til andre løsemidler enn DCM+TFA ble også skylt i sine respektive løsemidler.

### 3.4.3 Test av løselighet av polymerer i ulike løsemidler

1 mg av PP, PA 6 og PA 66 ble veid ut i hvert sitt 16 mL Kimax™-rør med kork og teflonliner vasket i DCM. Dette ble gjort i to paralleller. Den ene parallellen ble tilsatt 10 mL TCB+BHT, mens den andre ble tilsatt 10 mL xylen. Deretter ble alle prøvene satt i varmeskap (Termaks TS 8056) i 30 min ved 110 °C. Deretter ble prøvene satt i ultrasonikeringsbad (Bandelin Sonorex PK510H) i 15 min ved 70 °C. Prøvene ble satt på vortex i 10 sekunder etter ultrasonikeringsbadet, og visuelt inspisert for oppløste partikler. Dersom polymeren ikke var oppløst ble prosessen gjentatt med en 10 °C økning i temperatur på varmeskapet, opp til en maks temperatur på 130 °C.

Løsemidlet som videre ble brukt for **PET og PS** var DCM+TFA. Løsemidlet som ble brukt videre for oppløsning av **LDPE-partiklene** var TCB+BHT, og for **PP-polymeren** ble xylen brukt videre. PA 6 og PA 66 ble ikke tatt med videre i analysen.

### 3.4.4 Deteksjonsgrenser og linearitet

Stamløsninger av hver polymer ble laget ved å veie ut 1 mg av polymeren med størrelsesorden 63-125 µm i et 16 mL Kimax™-rør og DCM-vasket teflonliner. Aluminiumsfolie ble plassert mellom kork og løsning. Til **PET-prøvene** ble 5 mL DCM+TFA tilsatt før løsningene ble satt på vortex i 30 sekunder. Ytteligere 5 mL

ble tilsatt, og løsningene ble satt i ultralydbad ved romtemperatur i 10 min. **LDPE-prøven** ble tilsatt 10 mL TCB+BHT, og løsningen ble satt i varmeskap på 130°C i 30 min. Deretter ble løsningen satt på vortex i 10 sekunder. **PP-partiklene** ble tilsatt 10 mL xylene og løsningen ble satt i varmeskap på 120°C i 30 min. Deretter ble løsningen satt i ultralydbad på 70°C i 15 min.

Kalibreringsrekker av hver polymer ble lagd ved å fortynne et lite volum av enten stamløsningen eller et tidligere kalibreringsnivå, opp til et totalvolum på 2 mL. **PET-rekken** ble lagd etter tabell 1 ved å tilsette stamløsning eller en tidligere fortynning til et 16 mL Kimax™-rør ved bruk av en sprøyte. Korken ble linet med en DCM-vasket teflonliner og aluminiumsfolie ble plassert mellom korken og Kimax™-røret. **LDPE- og PP-rekkene** ble lagd etter tabell 2 på samme måte som PET-prøven. **LDPE-kalibreringsrekken** ble satt i varmeskap i 30 min på 130°C, mens kalibreringsrekken til **PP-polymerene** ble satt i ultralydbad og varmeskap ved samme betingelse som opparbeidelsen.

Hver prøve i rekken ble satt på vortex i 10 sek før tre paralleller på 50 µL ble tatt ut ved hjelp av en sprøyte fra hver prøve i kalibreringsrekken og overført til hver sin pyrolysedigel. Deretter ble løsemidlene dampet bort. **PET-diglene** ble dampet av på 40 °C i 10 min deretter på 60°C i 30 min. **LDPE-diglene** ble dampet av i 4 timer på 140°C på varmeplate, mens **PP-diglene** ble dampet av i 4 timer på 100°C. Avslutningsvis ble diglene som inneholdt PET tilsatt 5 µL TMAH før de fikk dampe av i 60min på 60°C. Alle diglene ble avmagnetisert og analysert på enkeltshot py-GC-MS med et splitforhold på 1:25. LOD og lineariteten til PS ble ikke testet i dette forsøket, og LOD og kalibreringskurver for PS ble hentet fra en rapport av Huber et al. [79].

Tabell 1: Kalibreringsrekken for PET-prøvene, samt konsentrasjonen, analysevolumet og kalibreringsmassen til disse. Konsentrasjonene og kalibreringsmassene oppført i denne tabellen er teoretiske, og nøyaktige verdier regnes ut etter gjennomførelse.

Standard	Fortynningsvolum	Konsentrasjon (µg/mL)	Analysevolum (µL)	Kalibreringsmasse (µg)
Polymer-Cal1	50 µL Cal4 + 1.95 µL løsemiddel	0.25	50	0.0125
Polymer-Cal2	200 µL Cal4 + 1.8 mL løsemiddel	1	50	0.05
Polymer-Cal3	200 µL Cal6 + 1.8 mL løsemiddel	10	50	0.25
Polymer-Cal4	200 µL stamløsning +1.8 mL løsemiddel	10	50	0.5
Polymer-Cal5	500 µL stamløsning +1.5 mL løsemiddel	25	50	1.25
Polymer-Cal6	1 mL stamløsning + 1 mL løsemiddel	50	50	2.5
Polymer-Cal7	Stamløsning	100	50	5

Tabell 2: Kalibreringsrekken til LDPE- og PP-prøvene, samt konsentrasjonen, det teoretiske analysevolumet og den teoretiske kalibreringsmassen av disse

Standard	Fortynningsvolum	Konsentrasjon (µg/mL)	Analysevolum (µL)	Kalibreringsmasse (µg)
Polymer-Cal1	50 µL stamløsning+ 1.95 µL løsemiddel	5	50	0.25
Polymer-Cal2	100 µL stamløsning +1.9 mL løsemiddel	10	50	0.5
Polymer-Cal3	500 µL stamløsning +1.5 mL løsemiddel	25	50	1.25
Polymer-Cal4	1 mL stamløsning+ 1 mL løsemiddel	20	50	2.5
Polymer-Cal5	Stamløsning	100	50	5

### 3.4.5 Tillaging og ekstraksjon av vannprøver

En polymermix bestående av 1 mg hver av polymerene **PS**, **PET**, **LDPE** og **PP** ble tilsatt 16 stk. 12 mL Kimax™-rør. Fire av rørene ble tilsatt 10 mL MiliQ-vann (MQ). Fire andre rør ble tilsatt 10 mL springvann (TW) og et tredje sett med fire rør ble tilsatt 10 mL sjøvann (SW) filtrert gjennom et 50 µm filter. De siste fire rørene ble ikke tilsatt vann og ble videre arbeidet med som tørrprøver (D).

Vekten til hver av polymerene målt ut til polymermixen brukt i vannprøvene er presentert i tabell 3-6 under, der hver tabell er for hver vannstype.

Tabell 3: Vekten av de forskjellige polymerene som ble brukt i de forskjellige delprøvene av vannprøvene i springvann-serien

Polymertype	Vekt i delprøve 1 [mg]	Vekt i delprøve 2 [mg]	Vekt i delprøve 3 [mg]	Vekt i delprøve 4 [mg]
TW-PET	1.09	1.02	1.03	1.05
TW-PE	1.05	1.10	0.98	1.12
TW-PS	1.02	1.20	1.02	0.99
TW-PP	1.06	1.05	0.96	1.13

Tabell 4: Vekten av de forskjellige polymerene som ble brukt i de forskjellige delprøvene av vannprøvene i sjøvann-serien

Polymertype	Vekt i delprøve 1 [mg]	Vekt i delprøve 2 [mg]	Vekt i delprøve 3 [mg]	Vekt i delprøve 4 [mg]
SW-PET	1.00	1.06	1.04	1.07
SW-PE	0.98	0.99	1.04	1.23
SW-PS	0.99	0.98	1.04	1.07
SW-PP	1.19	1.05	1.04	1.17

Tabell 5: Vekten av de forskjellige polymerene som ble brukt i de forskjellige delprøvene i tørrprøveserien

Polymertype	Vekt i delprøve 1 [mg]	Vekt i delprøve 2 [mg]	Vekt i delprøve 3 [mg]	Vekt i delprøve 4 [mg]
D-PET	0.98	0.99	1.01	1.02
D-PE	1.04	1.13	1.05	1.05
D-PS	1.26	1.08	1.07	1.30
D-PP	1.04	0.98	1.18	0.99

Tabell 6: Vekten av de forskjellige polymerene som ble brukt i de forskjellige delprøvene i MiliQ-vannserien

Polymertype	Vekt i delprøve 1 [mg]	Vekt i delprøve 2 [mg]	Vekt i delprøve 3 [mg]	Vekt i delprøve 4 [mg]
MQ-PET	1.13	1.00	0.98	0.99
MQ-PE	1.01	1.03	1.12	1.00
MQ-PS	1.07	1.49	1.13	1.00
MQ-PP	1.11	1.03	1.19	1.04

Kalibreringskurver for vannprøvene ble laget etter samme fremgangsmåte som beskrevet i kapittel 3.4.4. Kalibreringskurvene til PP ble tilsatt i samme digel som PS cal 1 - 7 og kalibreringskurvene til LDPE ble tilsatt i samme digel som PET cal 1 - 7.

Det ble lagd vannprøver av en polymermix av **PS-, PET-, LDPE- og PP-polymerer** i tre forskjellige typer vann samt en tørr prøve (forkortet til D) bestående av samme polymermix. Det ble veid ut 1 mg av hver polymer i 12 mL Kimax™-rør. Vanntypene som ble brukt var MiliQ (videre kalt MQ), springvann (videre kalt TW) og sjøvann (videre kalt SW), der sjøvannet var filtrert gjennom et 50 µm filter. For hver vanntype og tørrprøve ble det lagd 4 paralleller, nummerert 1-4, dermed 16 prøver til sammen. Fire av mixprøvene ble tilsatt 10 mL MiliQ, fire av prøvene ble tilsatt 10 mL springvann og fire av prøvene ble tilsatt 10 mL sjøvann. Det ble i tillegg lagd kalibreringskurver for alle polymertypene.

Alle vannprøvene ble satt i varmeskap på 90°C over natt uten kork for å dampe bort vannet. Det ble lagt en teflonliner vasket i DCM i hver kork samt aluminiumsfolie mellom Kimax™-røret og korken for å forhindre at løsemidlene kom i kontakt med korken. **PET og PS** ble ekstrahert fra alle prøvene ved å skylle veggene med DCM+TFA vha. en pasteurpipette, før rørene ble satt på vortex i 10 sekunder. Løsemidlet ble samlet opp i en 10 mL målekolbe ved hjelp av en trakt. Dette ble gjort totalt tre ganger før volumet i målekolben ble justert opp til merket. Målekolben ble vendt et par ganger, før volum på 10 µL og 50 µL fra hver vannprøve ble tatt ut og satt på pyrolysedigler. Diglene ble satt til avdamping i 10 min ved 40 °C deretter ved 60 °C i 30 min på varmeplate. Løsningen i målekolben ble helt tilbake på de originale Kimax™-rørene, og målekolben ble etterskylt med DCM+TFA. Kimax™-rørene ble satt på avdamping på 37°C for å dampe bort DCM samt 69°C for å dampe



bort TFA.

**PP og LDPE** ble ekstrahert fra de samme glassene ved å vaske veggene av Kimax™-røret med litt xylen ved bruk av en pasteurpipette, før røret ble satt i varmeskap på 120°C i 30 min samt ultralydbad på 70°C i 15min. Løsningen ble samlet opp i samme 10 mL målekolbe som for DCM+TFA ekstraksjonen, ved hjelp av den samme trakten som nevnt tidligere. Dette ble gjort totalt tre ganger før volumet i målekolben ble justert opp til merket. Målekolben ble vendt noen ganger, før det ble tatt ut volum på 10 µL og på 50 µL fra hver vannprøve. Disse ble tilsatt de samme pyrolysediglene som nevnt tidligere slik at xylen-ekstraksjonene fra vannprøven ble tilsatt DCM+TFA-ekstraksjonen fra samme vannprøve. Diglene ble satt til avdamping i 4 timer ved 140 °C på varmeplate.

Oversikten over hvilke vannprøver som ble analysert i samme digel er visualisert i tabell 7. Prøvene markert med x, feks MQ1x betyr delprøven MQ1 som er ekstrahert med xylen. De prøvene som er markert med \* er prøver der målekolben veltet under tillaging. Merk at SW3x og TW3 står alene i digler i motsetning til alle andre. Dette er fordi TW3x ble med en feil satt i samme digler som SW3. Disse er dermed fjernet fra utregningene i kvantifiseringen, og også fjernet fra videre tabeller.

Tabell 7: En oversikt over hvilke vannprøver og kalibreringsprøver som ble analysert i samme digel. SW står for sjøvann, TW står for springvann, MQ står for MiliQ vann og D står for tørrprøver

		Digeloversikt		
10 µL: SW4	50 µL: SW4	10 µL: SW3+TW3x	50 µL: SW3+TW3x	10 µL: MQ4
50 µL: MQ4	10 µL: MQ3	50 µL: MQ3	10 µL: TW4*	50 µL: TW4*
10 µL: TW*3	50 µL: TW*3	10 µL: D1	50 µL: D1	10 µL: D2
50 µL: D2	10 µL: SW2	50 µL: SW2	10 µL; SW1	50 µL:SW1
10 µL: MQ2	50 µL: MQ2	10 µL: MQ1	50 µL: MQ1	10 µL: TW2*
50 µL: TW2*	10 µL: TW1	50 µL: TW1	10 µL: D4	50 µL: D4
10 µL: D3	50 µL: D3	10 µL: SW3x*	50 µL: SW3x*	-

Analyserekkefølgen til vannprøvene samt kalibreringsstandardene var slik at en full kalibreringsrekke (i stigende konsentrasjonsrekkefølge) av hver polymer ble satt på, deretter ble vannprøvene pluss en standardrekke av hver polymer satt i tilfeldig rekkefølge på py-GC-MS, og avslutningsvis ble en full kalibreringsrekke av hver polymer satt på. Splitforholdet til injektoren på GC'en var på 1:25 for vannprøvene samt kalibreringsløsningene.

### 3.4.6 Analyse av polymerstruktur før og etter degradering

To paralleller på 0.1 mg av polymerene med størrelsesorden 63-125  $\mu\text{m}$  (videre kalt prøve 1 og prøve 2) ble veid ut i digler ved hjelp av en varmeutstrakt pasteurpipette, og dekt med glassull. **PET** ble veid ut i fire paralleller, der to av diglene ble tilsatt TMAH (videre kalt PET m. TMAH), dampet tørr i 3 timer ved 60 °C og toppet med kvarts-disk. De to siste parallellene ble ikke tilsatt TMAH (videre kalt PET u. TMAH). Deretter ble det lagd to paralleller av degraderte polymerpartikler for hver plasttype. En parallell med 0.3 mg av en plastpartikkel som var brutt ned til størrelse  $<63 \mu\text{m}$ , samt en parallell på 0.3 mg av polymerpartikkelen på  $<63 \mu\text{m}$  og utsatt for UV-degradering. Partiklene med størrelsesorden  $<63 \mu\text{m}$  blir videre kalt non deg.-prøver, da disse ikke er utsatt for UV-degradering. Partiklene med størrelsesorden  $<63 \mu\text{m}$  samt UV-degradering blir videre kalt deg.-prøver. Alle polymerene ble veid ut i digler og dekt med glassull. Disse ble analysert ved hjelp av dobbeltshot py-GC-MS. Splitforholdet til de upåvirkede prøvene var 1:25 for termisk desopsjonstrinnet og 1:100 på pyrolysetrinnet. Splitforholdet til deg.-prøvene og non deg.-prøvene var 1:20 på termisk desorpsjonstrinnet og 1:100 på pyrolysetrinnet.

Tabell 8 og 9 viser vekten av de forskjellige polymertypene som ble analysert. Kromatogrammene til prøvene som ble kryomøllet (non-deg.) og de som i tillegg ble utsatt for UV-strålig (deg.) ble analysert ved bruk av programmet *Agilent Mass Hunter Unknowns Analysis* (UA). Dette programmet analyserer kromatogrammene, ekstraherer massespekter fra toppene i kromatogrammet og sammenligner dem med massespekter fra NIST-databasen. Ut ifra denne sammenligningen gis et forslag på mulig molekyl som toppen i kromatogrammet tilhører sammen med en match faktor på hvor godt massespekterene til prøven og databasen passer. Dersom UA ikke fikk treff med databasen og toppen var av interesse ble massespekteret ekstrahert manuelt ved bruk av *Agilent Masshunter Qualitative Analysis Navigator* (QAN) før det igjen ble sammenlignet med NIST-databasen.

Tabell 8: Vekten av de upåvirkede polymerprøvene (polymerer nedbrutt til størrelsesorden 63 $\mu\text{m}$  og 125 $\mu\text{m}$ )

Polymertype	Vekt parallell 1 [mg]	Vekt parallell 2 [mg]
LDPE-V	0.11	0.10
LDPE-R	0.12	0.17
LDPE-Kiwi	0.19	0.11
PA	0.09	0.11
PET uten TMAH	0.33	0.34
PET med TMAH	0.12	0.12
PAN	0.09	0.11

Tabell 9: Vekten av non deg.-prøvene samt deg.-prøvenede i dobbeltshot-analysen.

Polymertype	Vekt deg.-prøver [mg]	Vekt non deg.-prøver [mg]
LDPE-V	0.30	0.32
LDPE-R	0.32	0.33
LDPE-Kiwi	0.31	0.32
PA	0.33	0.30
PET	0.33	0.34
PAN	0.29	0.30

### 3.4.7 Analysebetingelser for pyrolyse-GC-MS

Analysen ble gjennomført ved hjelp av en Frontier Multi-Shot Pyrolyzer (PY-3030D) koblet sammen med en Agilent 7890A GC og en Agilent 5975 MS. Pyrolysemodulen ble operert med single-shot modus og dobbel-shot modus med pyrolysetemperatur på 600°C i 1 min. Innløpstemperaturen til GC ble satt på 320°C. Helium ble brukt som bæregass, og hadde en flowrate på 1 mL/min. Kolonnen som ble brukt i analysen var en Frontier Ultra Alloy  $\pm 5$  kapillærkolonne med dimensjoner 30 m lengde, 0.25  $\mu\text{m}$  filmtykkelse og 0.25 mm indre diameter. Kolonneovnen var innstilt på temperaturprogrammet 40°C starttemperatur, som ble holdt konstant i 2 min, før temperaturen ble økt med 20°C per min, opp til 320°C, der temperaturen ble holdt konstant i 25 min. Instrumentets ionekilde ble satt på 230°C og kvadrupol-temperaturen var på 150°C. Ionekilden var i SIM-modus for vannprøvene og i fullscan-modus med et m/z-intervall på 29-600 m/z på 70 eV for degraderingsanalysene.

Tabell 10 viser de aktuelle SIM-ionene brukt for polymerene som skal kvantifiseres og detekteres for i forsøkene.

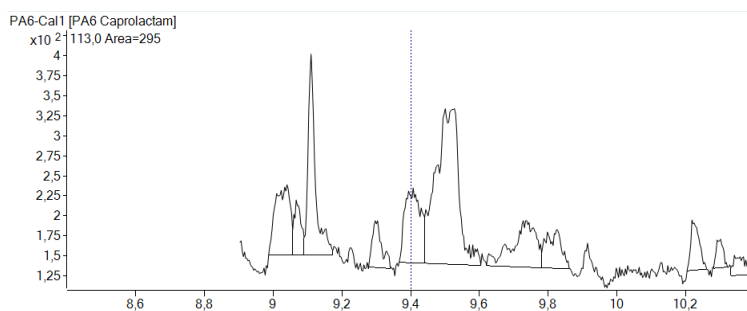
Tabell 10: SIM-ioner til polymerer brukt for identifisering og kvantifisering av vannprøver

Polymer	SIM-ion	Retensjonstid (min.)	Ion
PE	Nonadeken	13.2	83
PP	2,4,6-Trimethyl-1-nonen (meso)	8.0	69, 111
PET (TMAH)	Dimetyl Tereftalat	11.3	113, 194
PA 6	Kaprolaktam	9.4	113
PA 66	1,8 - diazasyklotetradekan-2,7-dion	15.1	226, 112

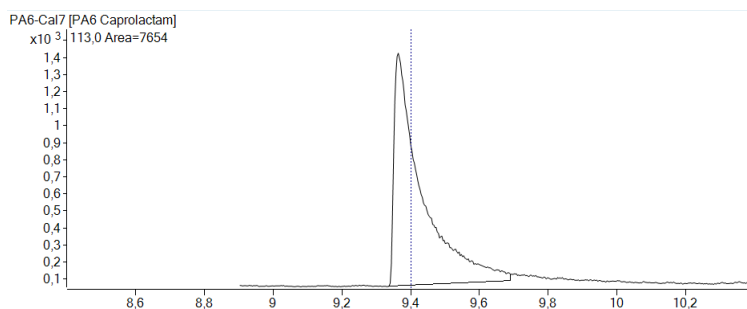
## 4 Resultater og diskusjon

### 4.1 Test av løselighet av polymerer i ulike løsemidler

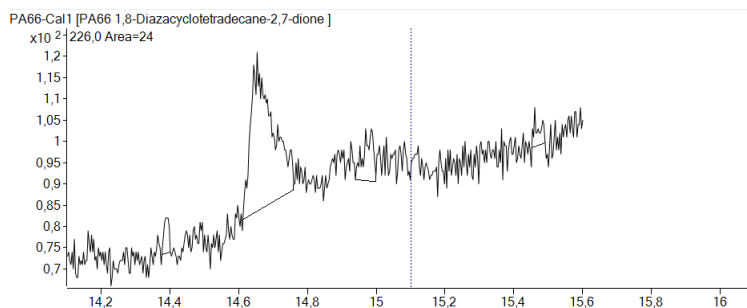
Ettersom PP ikke ville løse seg i TCB + BHT og PA 6 og PA 66 løste seg i DCM + TFA, men ga dårlig signal gjennom kalibreringskurven ble det gjennomført en test for å undersøke om det var mulig å løse polymerene ved å kombinere bruk av varmeskap og ultrasonikeringsbad. Kromatogrammene for to utvalgte konsentrasjonsnivåer av PA 6 og PA 66 er vist i figur 23 - 26, mens tilsvarende kromatogram for PET er vist i figur 27 og 28 som en sammenligning.



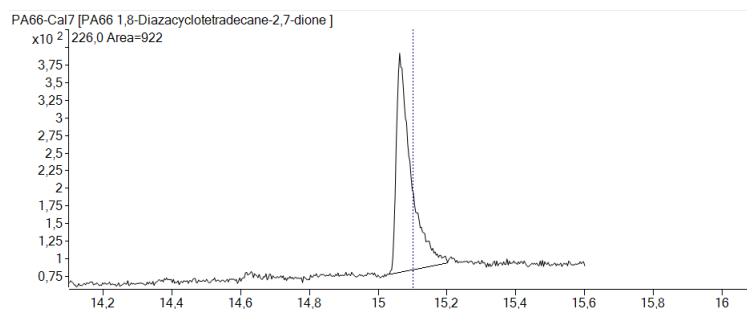
Figur 23: Kromatogrammet til den laveste konsentrasjonen av PA6. Den stiplede linjen viser forventet retensjonstid til Kaprolaktam, som er SIM-ionet til PA6.



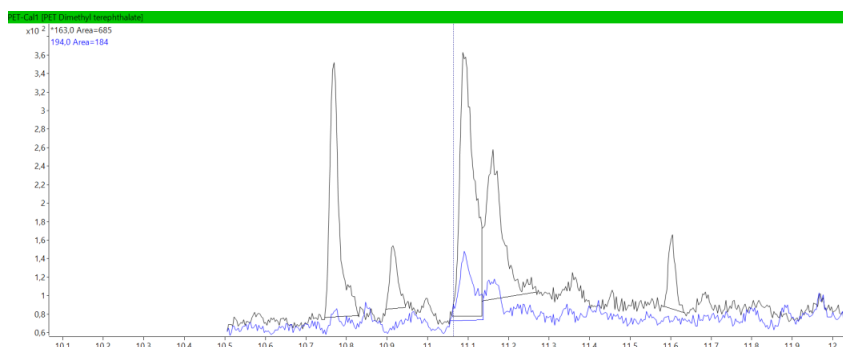
Figur 24: Kromatogrammet til den høyeste konsentrasjonen av PA6. Den stiplede linjen viser forventet retensjonstid til Kaprolaktam, som er SIM-ionet til PA6.



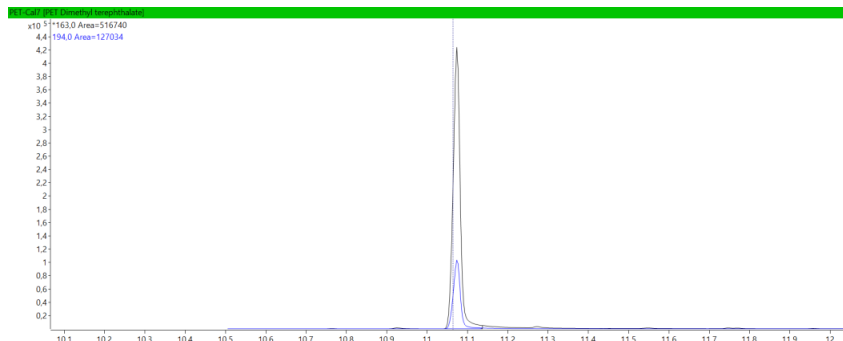
Figur 25: Kromatogrammet til den laveste konsentrasjonen av PA66. Den stiplede linjen viser forventet retensjonstid til 1,8-diazasyklotetradekan-2,7-dion, som er SIM-ionet til PA66.



Figur 26: Kromatogrammet til den høyeste konsentrasjonen av PA66. Den stiplede linjen viser forventet retensjonstid til 1,8-diazasyklotetradekan-2,7-dion, som er SIM-ionet til PA66.



Figur 27: Kromatogrammet til den laveste konsentrasjonen av PET, for å sammenligne med signalet til PA6 og PA66. Den stiplede linjen viser forventet retensjonstid til dimetyl tereftalat, som er SIM-ionet til PET.



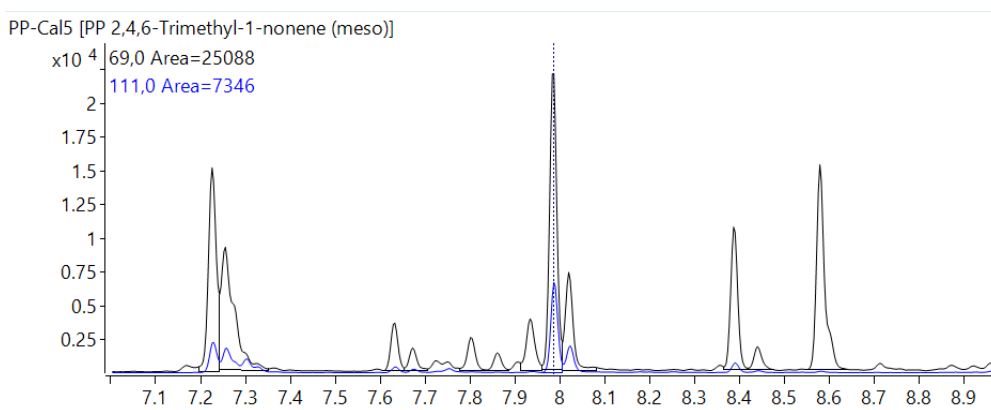
Figur 28: Kromatogrammet til den høyeste konsentrasjonen av PET, for å sammenligne med signalet til PA6 og PA66. Den stiplede linjen viser forventet retensjonstid til dimetyl tereftalat, som er SIM-ionet til PET.

Da kalibreringskurvene til PA 6 og PA 66 ikke ga en forventet økning i signal ble det antatt at DCM + TFA ikke løste opp polymerene. Etter at løsemiddeltesten var gjennomført var det bare PP som hadde blitt løst opp i xylen, mens PA 6 og 66 ikke løste seg i noen av løsemidlene selv etter behandling i varmeskap ved 130 °C i 30 min etterfulgt av ultrasonikeringsbad ved 80 °C i 15 min. Pa 6 og PA 66 måtte fjernes fra kvantifiseringen av polymerer fra vannprøver fordi det er essensielt at alt tilsatt mengde polymer løses opp for å kunne ekstraheres. Dette var uheldig for REVEAL-prosjektet da fokuset til prosjektet er å undersøke polymerer fra både tekstiler og plastposer. For å kunne bruke disse polymerene i videre metoder, må en finne løsemidler som klarer å løse opp polymerene.

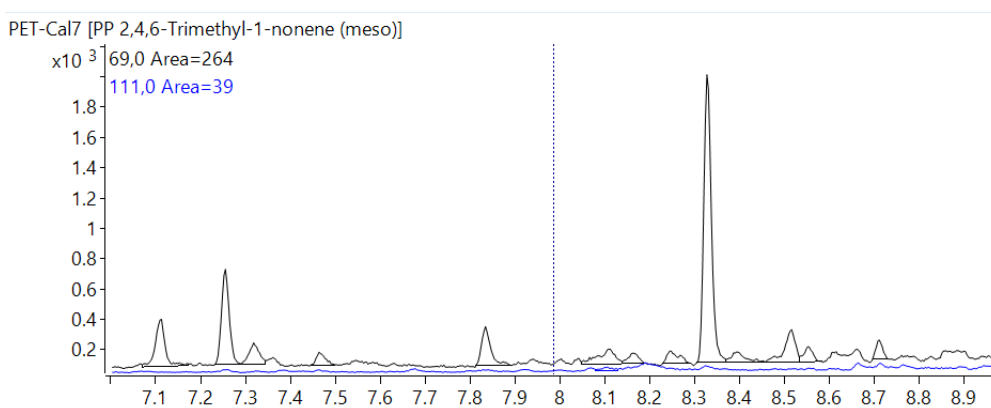
## 4.2 Deteksjonsgrenser og linearitet

For å kunne kvantifisere måtte det velges SIM-ioner som var unike for hver polymer. Det er ønskelig å ha så unike ioner som mulig fordi formålet med oppgaven er å kvantifisere polymerene uavhengig av de andre polymerene i mix'en. Dersom det utvalgte SIM-ionet for en polymer kan detekteres i kromatogram for de andre polymerene, blir den detekterte mengden for polymeren som undersøkes høyere enn den egentlig er.

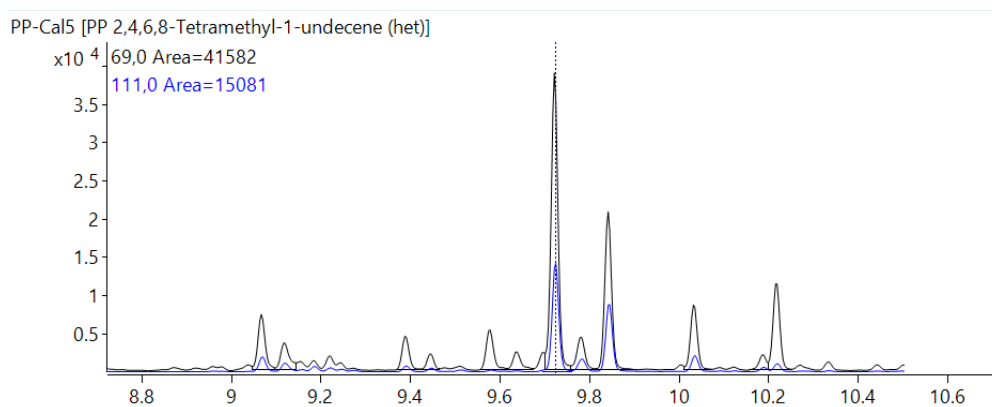
SIM-ionene til PP ble undersøkt grundigere, siden de andre SIM-ioneene var unike for de andre forbindelsene. Som vist i figur 29 og 31 gir både 2,4,6-trimetyl-1-nonen (meso) og 2,4,6,8-tetrametyl-1-undeken (het) gode signaler for PP, derimot gir 2,4,6,8-tetrametyl-1-undeken (het) også signal for PET som vist i figur 32. Dette er problematisk for kvantifiseringen av PET. 2,4,6-trimetyl-1-nonen (meso) ga ikke topp i kromatogrammet til PET, og dermed ble dette SIM-ionet valgt for kvantifiseringen av PP.



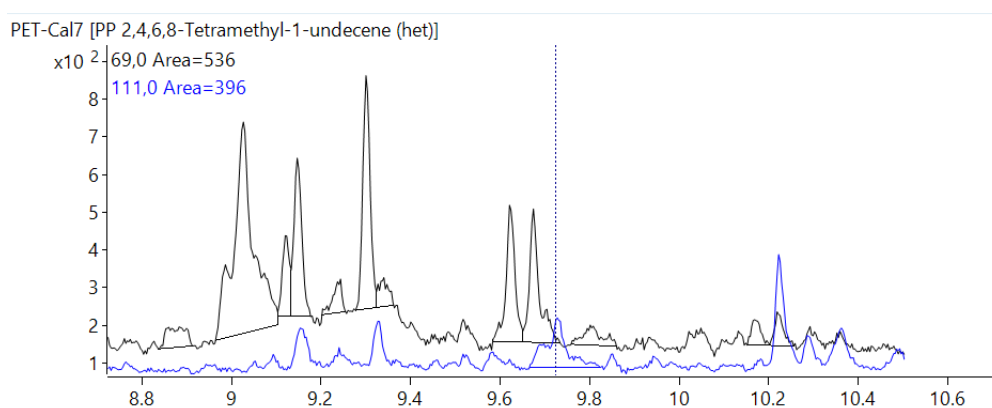
Figur 29: Kromatogrammet til SIM-ionet 2,4,6-trimetyl-1-nonen for den høyeste konsentrasjonen av PP. Den stiplede linjen viser forventet retensjonstid for SIM-ionet.



Figur 30: Kromatogrammet til SIM-ionet 2,4,6-trimetyl-1-nonen for den høyeste konsentrasjonen av PET. Den stiplede linjen viser forventet retensjonstid for ionet.

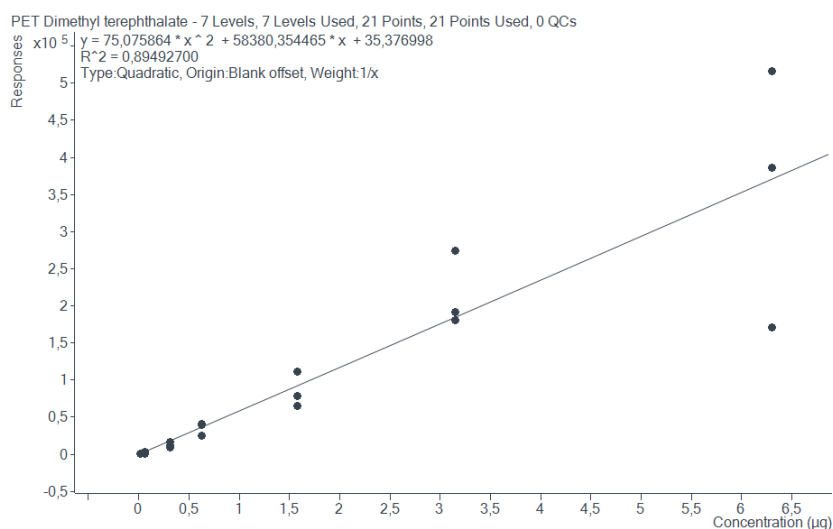


Figur 31: Kromatogrammet til SIM-ionet 2,4,6,8-tetrametyl-1-undeken for den høyeste konsentrasjonen av PP. Den stiplede linjen viser forventet retensjonstid for ionet.

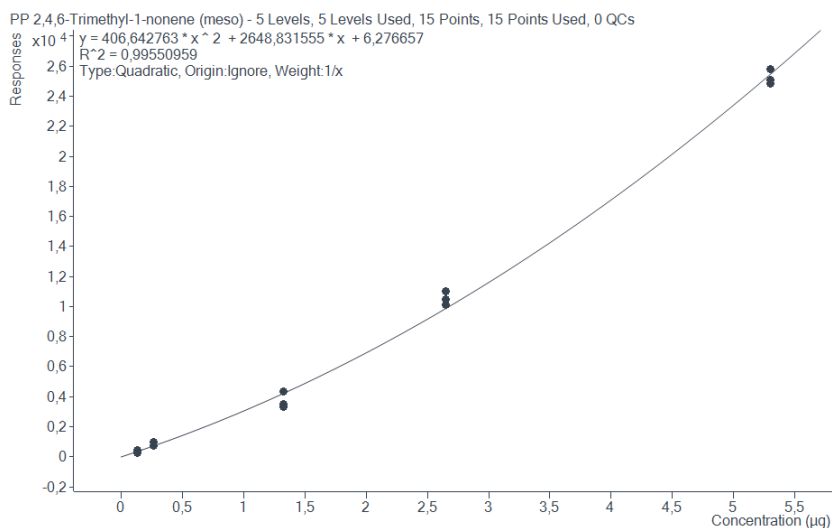


Figur 32: Kromatogrammet til SIM-ionet 2,4,6,8-tetrametyl-1-undeken for den høyeste konsentrasjonen av PET. Den stiplede linjen viser forventet retensjonstid for ionet.

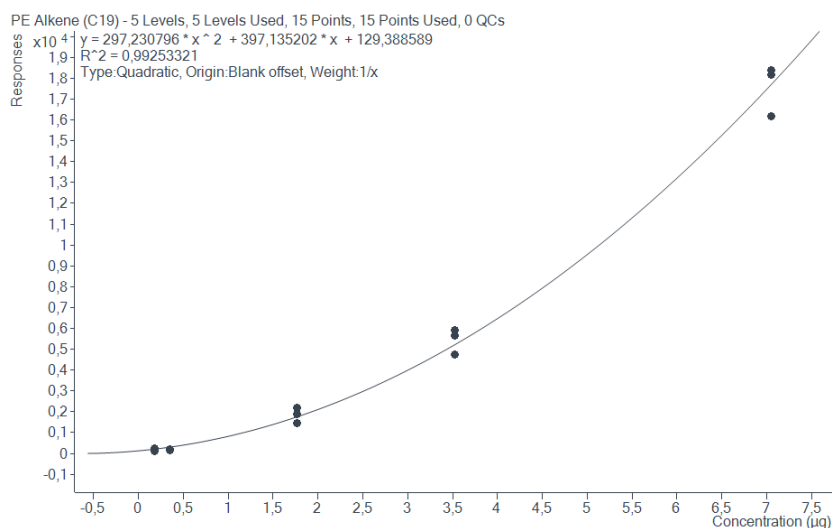
For å kvantifisere polymerer i vannprøver var det ønskelig å undersøke hvilke konsentrasjoner som var mulig å detektere samt lineariteten til kalibreringskurvene av de forskjellige polymerene. Kalibreringskurvene for PET, PP og PE er vist i figur 33, 34 og 35.



Figur 33: Kalibreringskurven til PET. Konsentrasjon på x-aksen tilsvarer massen ( $\mu\text{g}$ ) av PET tilsatt i digelen.



Figur 34: Kalibreringskurven til PP. Konsentrasjon på x-aksen tilsvarer massen (µg) av PP tilsatt i digelen



Figur 35: Kalibreringskurven til PE. Konsentrasjon på x-aksen tilsvarer massen (µg) av PE tilsatt i digelen

$R^2$ -verdiene er på hhv. 0.895, 0.996 og 0.993. Kalibreringskurvene er preget av høy linearitet ( $R^2$ -verdi er nært 1 som tilsvarer perfekt linearitet), utenom litt mindre grad av linearitet for PET. Det ble brukt kvadratiske kalibreringsmodeller for alle kurvene siden denne hadde best tilnærming i form av høyeste  $R^2$ -verdier, og det ble brukt blankprøver for å få kurven satt fra origo. Det er en del spredning på det høyeste konsentrasjonsnivået på PET-kurven. En mulig grunn til dette er at det øverste konsentrasjonsnivået i kalibreringskurven ble kjørt til slutt i hver sin sekvens. Da den høyeste konsentrasjonen ble analysert hadde det ikke blitt kjørt en blank digel siden starten av kalibreringskurven og det er større mulighet for forurensning i prøven. Den laveste detekterte mengden polymer var på 0.0158 µg for PET, 0.1763 µg for LDPE, 0.1325 µg for PP og 0.0129 µg for PS [79]. Disse konsentrasjonsområdene ble dermed brukt videre til tillaging og kvantifisering av vannprøver. I Vedlegg A ligger kalibreringstabellene som ble regnet ut for å lage kalibreringskurvene, og tabell 11 oppsummerer polymerenes  $R^2$ -verdier, range og laveste detekterte mengde av hver polymer.



Tabell 11:  $R^2$ -verdi fra kalibreringskurve, range og laveste detekterte mengde av hver polymer.

Polymertype	$R^2$ -verdi fra kalibreringskurve	Range [ $\mu\text{g}$ ]	Laveste mengde polymer detektert [ $\mu\text{g}$ ]
PET	0.895	0.0158 - 6.3	0.0158
PP	0.996	0.1325 - 5.3	0.1325
LDPE	0.993	0.1763 - 7.05	0.1763

### 4.3 Tillaging og ekstraksjon av vannprøver

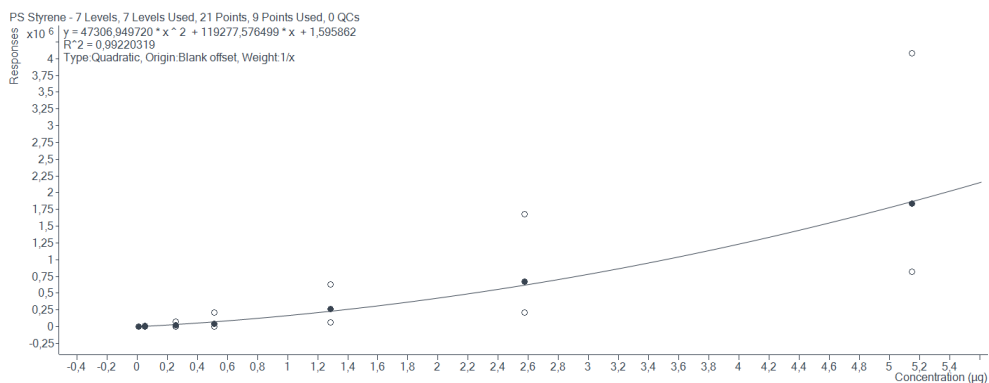
Ekstraksjonen ble gjort ved hjelp av en del glassutstyr for å gjøre overføringen mellom rør og kolbe enklere, for eksempel bruk av trakt. For å forhindre tap av polymer under opparbeidelsen, ble samme trakt brukt for DCM+TFA ekstraksjonen og xylen-ekstraksjonen for hver prøve. Selv om dette ble gjort, så kan det være tap av polymer under opparbeidelsen. Det var også noen kolber som veltet under opparbeidelsen. Dette skjedde trolig fordi alle løsningene ble lagd etter hverandre, i avtrekk og på noe ujevnt underlag på grunn av benkpapir for å ta opp mulig søl fra ekstraksjonen. Dermed blir konsentrasjonen i disse kolbene usikre, og dette gikk hardt utover SW-prøvene (springvann-prøvene). Dette skulle ha vært unngått.

#### 4.3.1 Detekterte mengder polymer i kalibreringskurver

Tabell 12 viser de detekterte massene for PS-kalibreringsrekken som var kjørt sammen med vannprøvene, og figur 36 viser kalibreringskurven til PS. Denne kalibreringskurven har en  $R^2$ -verdi på 0.992, noe som er nært en verdi på 1. Dette tilsier god en god lineær tilnærming. Det ble brukt en kvadratisk tilnærming, fordi denne ga best tilpasning til punktene.

Tabell 12: Verdier for detekterte masser og teoretiske masser for alle kalibreringsløsningene i PS-kalibreringsrekken som ble analysert med vannprøvene. Kalibreringstabellen som ble utregnet for å lage kalibreringskurven ligger i Vedlegg B

PS		PS Styren	
Prøve	Areal fra kromatogram	Detektert masse ( $\mu\text{g}$ )	Teoretisk masse ( $\mu\text{g}$ )
Cal 1	4,07E+03	0,034	0,013
Cal 1	0,00E+00		0,013
Cal 1	5,94E-01	0,000	0,013
Cal 2	1,12E+04	0,090	0,052
Cal 2	0,00E+00		0,052
Cal 2	8,02E-01	0,000	0,052
Cal 3	7,78E+04	0,538	0,258
Cal 3	1,94E+04	0,153	0,258
Cal 3	0,00E+00		0,258
Cal 4	2,08E+05	1,185	0,515
Cal 4	3,87E+04	0,291	0,515
Cal 4	0,00E+00		0,515
Cal 5	6,35E+05	2,615	1,288
Cal 5	2,58E+05	1,395	1,288
Cal 5	6,31E+04	0,449	1,288
Cal 6	1,68E+06	4,829	2,575
Cal 6	6,73E+05	2,716	2,575
Cal 6	2,14E+05	1,211	2,575
Cal 7	4,08E+06	8,113	5,150
Cal 7	1,84E+06	5,103	5,150
Cal 7	8,18E+05	3,083	5,150

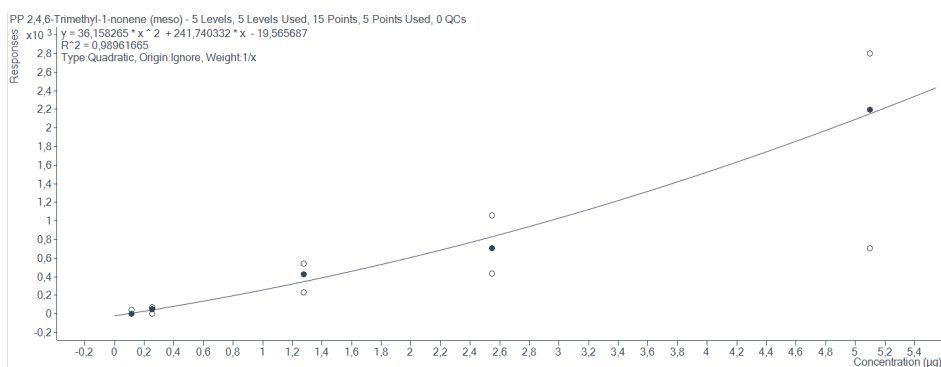


Figur 36: Kalibreringskurven til PS som ble analysert sammen med vannprøvene. Konsentrasjonen på x-aksen er massen ( $\mu\text{g}$ ) av polymer detektert i prøven. Kalibreringstabellen som ble utregnet for å lage kalibreringskurven ligger i Vedlegg B

Tabell 13 viser de detekterte massene av PP fra kalibreringsrekken som ble analysert sammen med vannprøvene, og figur 37 viser kalibreringskurven. Kalibreringskurven har en  $R^2$ -verdi på 0.990, noe som er en god lineær tilnærming. Den beste tilnærmingen til punktene i kurven, var en kvadratisk tilnærming. Dermed ble denne benyttet her.

Tabell 13: Verdier for detekterte masser og teoretiske masser for alle kalibreringsløsningene for PP som ble analysert med vannprøvene

PP	PP 2,4,6-Trimethyl-1-nonen (meso)		
Prøve	Areal fra kromatogram	Detektert masse ( $\mu\text{g}$ )	Teoretisk masse ( $\mu\text{g}$ )
Cal 1	7,78E+04	0,538	0,258
Cal 1	1,94E+04	0,153	0,258
Cal 1	0,00E+00		0,258
Cal 2	2,08E+05	1,185	0,515
Cal 2	3,87E+04	0,291	0,515
Cal 2	0,00E+00		0,515
Cal 3	6,35E+05	2,615	1,288
Cal 3	2,58E+05	1,395	1,288
Cal 3	6,31E+04	0,449	1,288
Cal 4	1,68E+06	4,829	2,575
Cal 4	6,73E+05	2,716	2,575
Cal 4	2,14E+05	1,211	2,575
Cal 5	4,08E+06	8,113	5,150
Cal 5	1,84E+06	5,103	5,150
Cal 5	8,18E+05	3,083	5,150

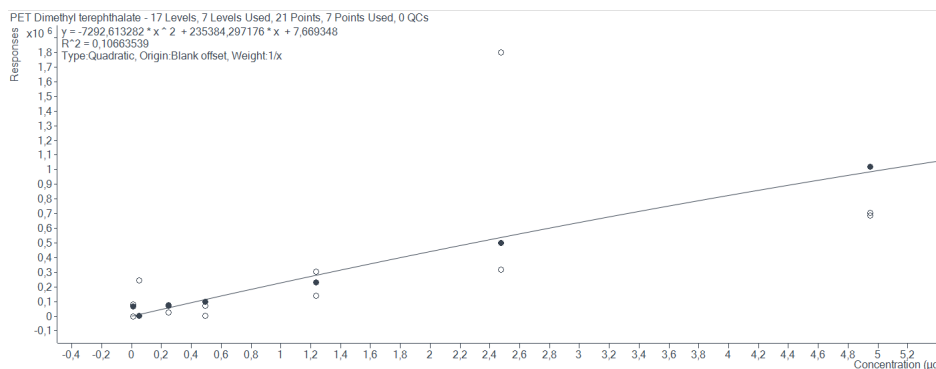


Figur 37: Kalibreringskurven til PP som ble analysert sammen med vannprøvene. Konsentrasjonen på x-aksen er massen ( $\mu\text{g}$ ) av polymer detektert i prøven. Kalibreringstabellen som ble utregnet for å lage kalibreringskurven ligger i Vedlegg B

Tabell 14 viser de detekterte massene av PET fra kalibreringsrekken som ble analysert sammen med vannprøvene, og kalibreringskurven er presentert i figur 38. Kalibreringskurven har en  $R^2$ -verdi på 0.107, noe som ikke er en god lineær tilnærming. Det er mulig at det var forurensninger i instrumentet fra tidligere prøver som påvirket de detekterte massene og lineariteten til kurven. For å forhindre dette kunne det ha vært kjørt flere blanke digler mellom hver prøve, for å fjerne forurensningene. Det ble brukt en kvadratisk tilnærming, fordi denne ga best tilpasning til punktene. På grunn av dårlig linearitet, vil dette i stor grad påvirke kvantifiseringsresultatene da endringen i konsentrasjon ift. signal ikke er like forutsigbar.

Tabell 14: Verdier for detekterte masser og teoretiske masser for alle kalibreringsløsningene for PET som ble analysert med vannprøvene

PET	PET Dimethyl tereftalat			
	Prøve	Areal fra kromatogram	Detektert masse (µg)	Teoretisk masse (µg)
Cal 1		7,82E+04	0,336	0,012
Cal 1		6,54E+04	0,280	0,012
Cal 1		0,00E+00		0,012
Cal 2		2,42E+05	1,064	0,050
Cal 2		2,80E+03	0,012	0,050
Cal 2		5,22E+01	0,000	0,050
Cal 3		7,25E+04	0,311	0,248
Cal 3		7,52E+04	0,323	0,248
Cal 3		2,71E+04	0,118	0,248
Cal 4		2,04E+03	0,009	0,495
Cal 4		9,85E+04	0,424	0,495
Cal 4		7,03E+04	0,302	0,495
Cal 5		3,01E+05	1,336	1,238
Cal 5		2,32E+05	1,020	1,238
Cal 5		1,39E+05	0,602	1,238
Cal 6		1,80E+06	12,499	2,475
Cal 6		4,98E+05	2,278	2,475
Cal 6		3,17E+05	1,408	2,475
Cal 7		7,03E+05	3,332	4,950
Cal 7		1,02E+06	5,150	4,950
Cal 7		6,85E+05	3,233	4,950



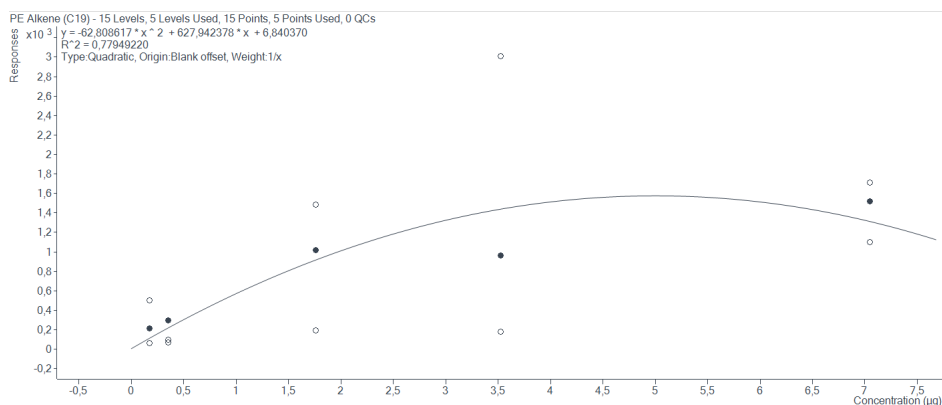
Figur 38: Kalibreringskurven til PET som ble analysert sammen med vannprøvene. Konsentrasjonen på x-aksen er massen (µg) av polymer detektert i prøven. Kalibreringstabellen som ble utregnet for å lage kalibreringskurven ligger i Vedlegg B

Tabell 15 viser de detekterte massene av LDPE fra kalibreringsrekken som ble analysert sammen med vannprøvene, og kalibreringskurven er presentert i figur 39. Kalibreringskurven har en  $R^2$ -verdi på 0.779, noe som ikke er en optimal lineær tilnærming. På grunn av mangel på løsemiddelblandingen TCB+BHT, ble LDPE-kalibreringskurven lagd på en gammel stamløsning som hadde blitt oppbevart på Kimax™-rør i 2 måneder. Dette kan muligens gjøre at polymeren er ikke like godt oppløst som da den ble lagd, eller at polymeren har blitt kjemisk nedbrutt til andre produkter. Om denne nedbrytningen har skjedd, er ikke visst, så en vet ikke om

dette påvirker resultatene. Ideelt sett skulle  $R^2$ -verdien ha vært nærmere 1, for å få en god lineær tilnærming. Denne kalibreringsrekken ble opparbeidet på samme måte som den i figur 35, men denne kalibreringskurven hadde en mye bedre lineær tilnærming enn den som ble analysert sammen med vannprøvene. Siden disse ble opparbeidet på samme måte, kan det være noe med kjøringen på instrumentet som forårsaker dette. Mulig at det var forurensninger igjen i instrumentet etter vannprøver/kalibreringskurver, som gjorde at signalet ble varierende. Det at kurven ikke har en god lineær tilnærming, vil gjøre kvantifiseringen usikker med tanke på at kvantifiseringen tar utgangspunkt i kalibreringskurven. Kalibreringskurven lagd på en kvadratisk tilnærming, på grunn av at dette var den metoden som ga best tilpasning til punktene.

Tabell 15: Verdier for detekterte masser og teoretiske masser for alle kalibreringsløsningene for PE som ble analysert med vannprøvene

PE	PE nonadeken		
Prøve	Areal fra kromatogram	Detektert masse (µg)	Teoretisk masse (µg)
Cal 1	5,04E+02	0,868	0,176
Cal 1	2,13E+02	0,340	0,176
Cal 1	6,49E+01	0,093	0,176
Cal 2	9,64E+01	0,145	0,353
Cal 2	2,93E+02	0,479	0,353
Cal 2	6,99E+01	0,102	0,353
Cal 3	1,48E+03	3,789	1,763
Cal 3	1,02E+03	2,019	1,763
Cal 3	1,95E+02	0,310	1,763
Cal 4	3,01E+03		3,525
Cal 4	9,60E+02	1,867	3,525
Cal 4	1,81E+02	0,285	3,525
Cal 5	1,71E+03		7,050
Cal 5	1,52E+03	4,058	7,050
Cal 5	1,10E+03	2,242	7,050



Figur 39: Kalibreringskurven til LDPE som ble analysert sammen med vannprøvene. Konsentrasjonen på x-aksen er massen (µg) av polymer detektert i prøven. Kalibreringstabellen som ble utregnet for å lage kalibreringskurven ligger i Vedlegg B

Kun parallell 2 ble brukt til å utvikle kalibreringskurvene til de forskjellige polymerene, men de andre kalibreringsverdiene er synlig som ufargede prikker på figurene. Dette ble gjort siden det var store forskjeller mellom signalene på de samme nivåene på tvers av kalibreringsrekker. Ideelt sett skulle alle kalibreringsløsningene ha hatt samme signal innad i samme kalibreringsnivå, siden disse inneholder tilnærmet like mye polymer. Men i figur 36, har den høyeste kalibreringsrekken på det høyeste kalibreringsnivået et signal på 4081393, og den laveste kalibreringsrekken på det høyeste nivået har et signal på 817582. Kalibreringsrekken som ble analysert

sammen med prøvene, hadde som oftest ikke det aller høyeste detekterte signalet, men heller ikke det aller laveste. Dette gjorde at denne kalibreringsrekken virket som et gjennomsnitt for kalibreringsnivået. I tillegg var det også antatt at kalibreringskurvene som ble kjørt i mellom vannprøvene, var mer representative for kvantifisering av vannprøvene. Denne antakelsen ble gjort fordi kalibreringskurvene ble kjørt i tilfeldig rekkefølge og med vannprøver før og etter kalibreringsløsningene. Dette minnet mer om analyserekkefølgen til vannprøvene. Dermed ble denne kalibreringsrekken brukt til å lage kalibreringskurver til de forskjellige polymerene.

#### 4.3.2 Detekterte mengder av polymer i vannprøver av forskjellig typer vann

Tabell 16 viser den detekterte massene for hver polymer fra vannprøvene fra serien **D(tørrserien)**. Den utregnede mengden av polymerene er basert på hvor mye som ble detektert under kjøringen. Denne massen ble sammenlignet med den faktiske massen tilsatt under opparbeidelsen av vannprøvene, som et forhold mellom den beregnede massen og den tilsatte massen i %. Dette forholdet beskriver hvor mye som ble kvantifisert ved hjelp av metoden. De fleste verdiene for dette masseforholdet i tørrprøvene var større enn 100%, med det største forholdet i D4 10 µL-prøven for LDPE ekstraksjonen. Da disse polymerene ikke ble ekstrahert fra vann, men kun løst opp i løsemiddel og overført fra rør til kolbe, vil disse si noe om ekstraksjonen var vellykket eller ikke. Det kunne ikke detekteres noe PET eller LDPE-polymer i D1 50 µL eller D2 50 µL-prøvene. Dette var fordi de detekterte signalene var utenfor kalibreringskurvene. Siden prøvene inneholdt en polymermix og ikke kun én type polymer, er det trolig at pyrolyseringen av de andre polymerene påvirket kvantifiseringen av PET og LDPE, og at dette kan være grunnen til at signalet ble høyere enn for kalibreringskurven. I tillegg kan det være at uttaket på 50 µL inneholdt en usedvanlig høy konsentrasjon av polymer i forhold til den faktiske prøven, altså at parallellen ikke er representativ for vannprøven. Dette vil da føre til at konsentrasjonen av disse polymerene blir større, og at konsentrasjonen blir så høy at den kommer utenfor kalibreringskurven. På grunn av at instrumentet ikke klarte å finne en mengde polymer i disse prøvene, er disse ikke brukt i videre utregninger.

Tabell 16: Verdier for detekterte verdier, og utregnede masser av hver polymer basert på detektert masse i alle vannprøvene for serien D. I tillegg er de utregnede massene sammenlignet med de massene som ble veid ut i Kimax™-rørene.

Prøve	PS Styren				PP 2,4,6-Trimethyl-1-nonen (meso)				PET Dimetyl/ tereftalat				PE nonadeken			
	Detektert masse (µg)	Tot.masse polymer i prøve, beregnet fra detektert masse (mg)	Utveid masse i Kimax™ (mg)	Forhold mellom beregnet tilsatt masse og detektert masse (%)	Detektert masse (µg)	Tot.masse polymer i prøve, beregnet fra detektert masse (mg)	Utveid masse i Kimax™ (mg)	Forhold mellom beregnet tilsatt masse og detektert masse (%)	Detektert masse (µg)	Tot.masse polymer i prøve, beregnet fra detektert masse (mg)	Utveid masse i Kimax™ (mg)	Forhold mellom beregnet tilsatt masse og detektert masse (%)	Detektert masse (µg)	Tot.masse polymer i prøve, beregnet fra detektert masse (mg)	Utveid masse i Kimax™ (mg)	Forhold mellom beregnet tilsatt masse og detektert masse (%)
d1 10µl	2,639	2,639	1,260	209,466	1,519	1,519	1,040	146,081	1,558	0,980	0,980	158,943	1,157	1,157	1,040	111,213
d1 50µl	7,806	1,521	1,260	120,725	5,252	1,050	1,040	101,008		0,000	0,980	0,000		0,000	1,040	0,000
d2 10µl	1,784	1,784	1,080	165,169	1,785	1,785	0,980	182,192	0,604	0,604	0,990	61,030	0,817	0,817	1,030	79,282
d2 50µl	7,231	1,446	1,080	133,913	5,836	1,167	0,980	119,096		0,000	0,990	0,000		0,000	1,030	0,000
d3 10µl	2,216	2,216	1,070	207,118	2,408	2,408	1,180	204,081	1,136	1,136	1,010	112,442	2,522	2,522	1,050	240,170
d3 50µl	7,105	1,421	1,070	132,806	5,698	1,140	1,180	96,577		0,000	1,010	0,000		0,000	1,050	0,000
d4 10µl	2,551	2,551	1,300	196,217	2,004	2,004	0,990	202,376	1,224	1,224	1,020	120,048	1,159	1,159	1,050	110,397
d4 50µl	9,996	1,999	1,300	153,781	6,659	1,332	0,990	134,530		0,000	1,020	0,000		0,000	1,050	0,000

Tabell 17 viser den detekterte massene for hver polymer fra vannprøvene fra serien **MQ**. Den er utarbeidet på samme måte som beskrevet ovenfor, med masseforholdet mellom beregnet polymerinnhold i vannprøven sammenlignet med faktisk masse tilsatt i %. Denne serien er preget av masseforhold på over 100% for PS-ekstraksjonen,

men med lavere masseforhold for de andre polymertypene. Alle masseforholdene fra LDPE-ekstraksjonen var lavere enn 100%, med det høyeste masseforholdet på 88%. Dette kan tyde på ekstraksjonen for LDPE ikke var effektiv, eller at det har vært mye tap av polymer underveis. Kalibreringskurven til LDPE-ekstraksjonen var ikke lineær, noe kan tyde på at kvantifisering ikke ble nøyaktig i forhold til hvor mye som ble tilsatt. Ved bruk av dette argumentet, burde PET-ekstraksjonen også være lav eller varierende, siden denne kalibreringskurven heller ikke var lineær. Denne antagelsen ser ut til å stemme, da det er store variasjoner i dette masseforholdet for PET-ekstraksjonen. Dette masseforholdet varierer fra 4.623% til 233.542%. 233.542% var mye høyere enn de andre masseforholdene funnet i vannprøven, og det ble antatt at det måtte ha skjedd en feil siden denne verdien ble så høy. Det ble brukt Q-test for å undersøke om denne verdien kunne forkastes fra datasettet, men denne fikk en Q-verdi på 0.606 sammenlignet med nærmeste nabo i datasettet. Denne verdien er mindre enn den kritiske verdien for 4 datapunkter og med konfidensintervall på 95%, som var på 0.892 [68], og kunne dermed ikke fjernes fra datasettet.

Tabell 17: Verdier for detekterte verdier, og utregnede masser av hver polymer basert på detektert masse i alle vannprøvene for serien MQ. I tillegg er de utregnede massene sammenlignet med de massene som ble veid ut i Kimax™-rørene.

Prøve	PS Styren				PP 2,4,6-Trimethyl-1-nonen (meso)				PET Dimetyl/ tereftalat				PE nonadeken			
	Detektert masse (µg)	Tot.masse polymer i prøve, beregnet fra detektert masse (mg)	Utveid masse i Kimax™ (mg)	Forhold mellom beregnet tilsatt masse og detektert masse (%)	Detektert masse (µg)	Tot.masse polymer i prøve, beregnet fra detektert masse (mg)	Utveid masse i Kimax™ (mg)	Forhold mellom beregnet tilsatt masse og detektert masse (%)	Detektert masse (µg)	Tot.masse polymer i prøve, beregnet fra detektert masse (mg)	Utveid masse i Kimax™ (mg)	Forhold mellom beregnet tilsatt masse og detektert masse (%)	Detektert masse (µg)	Tot.masse polymer i prøve, beregnet fra detektert masse (mg)	Utveid masse i Kimax™ (mg)	Forhold mellom beregnet tilsatt masse og detektert masse (%)
MQ1 10µl	2,422	2,422	1,070	226,329	1,065	1,065	1,110	95,930	1,771	1,771	1,130	156,731	0,493	0,493	1,010	48,845
MQ1 50µl	7,159	1,432	1,070	133,813	3,904	0,781	1,110	70,341	1,133	0,227	1,130	20,057	1,531	0,306	1,010	30,320
MQ2 10µl	2,714	2,714	1,490	182,130	1,224	1,224	1,030	118,837	0,570	0,570	1,000	57,043	0,203	0,203	1,030	19,705
MQ2 50µl	9,821	1,964	1,490	131,830	3,849	0,770	1,030	74,730	11,677	2,335	1,000	233,542	3,379	0,676	1,030	65,610
MQ3 10µl	2,317	2,317	1,130	205,050	2,368	2,368	1,190	199,016	0,803	0,803	0,980	81,927	0,931	0,931	1,120	83,144
MQ3 50µl	5,289	1,058	1,130	93,605	4,621	0,924	1,190	77,683	0,227	0,045	0,980	4,623	2,174	0,435	1,120	38,817
MQ4 10µl	2,439	2,439	1,000	243,943	0,761	0,761	1,040	73,193	0,869	0,869	0,990	87,816	0,881	0,881	1,000	88,097
MQ 4 50µl	6,719	1,344	1,000	134,379	2,896	0,579	1,040	55,697	4,692	0,938	0,990	94,794	1,532	0,306	1,000	30,644

Tabell 18 viser den detekterte og beregnede mengden polymer vannprøvene fra vanntypen TW. Også her er masseforholdet mellom beregnet masse og tilsatt masse for PET, lavt. Det forholdet som hadde verdi nærmest 100%, var et forhold på 65.541%. Men den detekterte mengden var lavere for LDPE enn for PET, med 56.348% som det høyeste masseforholdet i datasettet. Den lave detekterte mengden LDPE kan komme av den ikke-lineære standardkurven, men dette forklarer ikke hvorfor masseforholdet var lavere for LDPE enn for PET. Kalibreringskurven for PET var mer ikke-lineær enn for LDPE, noe som vil tilsi at det er større sannsynlighet for at masseforholdene til PET varierer mer enn for LDPE. Kun TW 3-parallellene kunne brukes til å kvantifisere PS og PET, da det kun var DCM+TFA ekstraksjonen som ble gjort på disse prøvene. Dette gir færre masseforhold å sammenligne med, og gjør at videre beregninger for PP og LDPE kun bruker resultater fra 3 paralleller for denne vanntypen. I tillegg var det ingen detektert mengde LDPE i TW1 10 µL-prøven, da signalet var utenfor kalibreringskurven. Det er tydelig at den detekterte mengden PS er en god del lavere i de prøvene som kun ble tilsatt DCM+TFA, og uten tilsatt av xylen. Dette kan tyde på at PS muligens også løses i xylen, og dermed blir ekstraksjonen bedre dersom det både brukes xylen og DCM+TFA. Dette er ikke like synlig i de detekterte mengdene PET i de samme prøvene. Alternativt kan den lavere detekterte mengden PS i disse prøvene komme av at det er kun to typer polymerer i prøven som kan påvirke signalet i MS'en. Med færre andre forbindelser

som kan påvirke topphøydeneme på kromatogrammet for polymeren, vil den detekterte mengden blir lavere.

Det var også et antall kolber som veltet under ekstraksjonene for TW prøvene. Dette gjaldt TW 2-, 3- og 4-prøvene. Det var antatt at den detekterte mengden polymer for disse prøvene, kom til å bli lavere på grunn av mulig tap av polymerer. Men masseforholdene for disse prøvene ser ikke ut til å ha vært påvirket av dette, og det ser ikke ut til å være et tydelig mønster av lavere detektert mengder av polymerer i disse prøvene. Siden denne feilen rammer en stor del av prøvene, er det vanskelig å påpeke variasjonen i den detekterte massen på grunn av at det er få riktig ekstraherte prøver å sammenligne med.

Tabell 18: Verdier for detekterte verdier, og utregnede masser av hver polymer basert på detektert masse i alle vannprøvene for serien TW. I tillegg er de utregnede massene sammenlignet med de massene som ble veid ut i Kimax™-rørene.

Prøve	PS Styren				PP 2,4,6-Trimetyl-1-nonen (meso)				PET Dimetyl tereftalat				PE nonadeken			
	Detektert masse (µg)	Tot.masse polymer i prøve, beregnet fra detektert masse (mg)	Utveid masse i Kimax™ (mg)	Forhold mellom beregnet tilsatt masse og detektert masse (%)	Detektert masse (µg)	Tot.masse polymer i prøve, beregnet fra detektert masse (mg)	Utveid masse i Kimax™ (mg)	Forhold mellom beregnet tilsatt masse og detektert masse (%)	Detektert masse (µg)	Tot.masse polymer i prøve, beregnet fra detektert masse (mg)	Utveid masse i Kimax™ (mg)	Forhold mellom beregnet tilsatt masse og detektert masse (%)	Detektert masse (µg)	Tot.masse polymer i prøve, beregnet fra detektert masse (mg)	Utveid masse i Kimax™ (mg)	Forhold mellom beregnet tilsatt masse og detektert masse (%)
TW1 10µl	2,084	2,084	1,020	204,315	0,744	0,744	1,060	70,158	0,517	0,517	1,090	47,441		0	1,05	0,00
TW1 50µl	7,464	1,493	1,020	146,354	3,813	0,763	1,060	71,935	8,138	1,628	1,090	149,318	2,435	0,487	1,050	46,381
TW2 10µl	1,884	1,884	1,200	156,984	1,849	1,849	1,050	176,051	0,307	0,307	1,020	30,145	0,309	0,309	1,100	28,095
TW2 50µl	7,400	1,480	1,200	123,328	4,936	0,987	1,050	94,024	3,343	0,669	1,020	65,541	3,099	0,620	1,100	56,348
TW3 (u. PP& PE) 10µl	0,510	0,510	1,020	50,013	0,257	0,257	0,000		0,254	0,254	1,030	24,622		0,000	0,000	
TW3 (u. PP& PE) 50µl	1,950	0,390	1,020	38,230	2,936	0,587	0,000		1,925	0,385	1,030	37,372		0,000	0,000	
TW4 10µl	1,658	1,658	0,990	167,493	2,444	2,444	1,130	216,291	0,527	0,527	1,050	50,221	0,480	0,480	1,120	42,892
TW4 50µl	5,270	1,054	0,990	106,474	4,336	0,867	1,130	76,748	0,370	0,074	1,050	7,046	2,560	0,512	1,120	45,716

Tabell 19 inneholder de detekterte mengdene av polymerene fra prøvene av vanntypen **SW**, samt masseforholdene mellom den detekterte massen og den tilsatte massen i %. Her er det også to prøver som i teorien kun skal inneholde to typer polymerer, da kun xylen-ekstraksjonen ble gjort på disse to prøvene. Generelt er masseforholdene til disse prøvene høye for PS og PP polymerene. PET- og LDPE-forholdene er en del lavere, med unntaksvis et forhold på 370.218% mellom beregnet mengde polymer og tilsatt mengde polymer for PET i SW2 10 µL-prøven. Dette forholdet er usedvanlig høyt i forhold til resten av prøvene, og det er ingen tydelig grunn til at denne skal være mye høyere enn for de andre polymerene og prøvene. Til tross for en ikke-lineær kalibreringskurve, vil ikke det alene gi en enkeltverdi som er så mye høyere enn for de andre prøvene. Det ble dermed antatt at det har skjedd en feil, enten med integrasjonen av toppen i kromatogrammet for PET eller under gjennomførelsen av metoden. Det ble gjort en Q-test på dette masseforholdet, for å se om denne kunne fjernes fra datasettet. Q-testen på SW2 10 µL-prøven, sammenlignet med de andre masseforholdene med samme volum innenfor samme vannprøve, ga en Q-verdi på 0.999 på et konfidensintervall på 95%. Denne Q-verdien var større en den kritiske verdien, som var på 0.970 [68]. Dermed kunne dette masseforholdet fjernes [68] fra datasettet. Denne verdien ble dermed ikke brukt ved videre beregninger for denne vanntypen. Masseforholdet til PS og LDPE i SW2 10 µL-prøven var også mye høyere enn de andre, med verdier på hhv. 388.151% og 163.234%. Det ble gjennomført en Q-test på begge verdiene, for å se om disse kunne fjernes fra datasettet. Q-testen ga en verdi på hhv. 0.869 og 0.718, og begge disse Q-verdiene var lavere enn de kritiske verdiene ved 95% konfidensintervall, som betyr at de ikke kan fjernes fra datasettet.

Ekstraksjonen for PET og LDPE var lave, med unntak av de to uteliggerene. Kalibreringskurvene for disse polymerene var minst lineære, så det virker sannsynlig at dette er årsaken til de lave detekterte mengdene av polymerene. Det kan også være at metoden ikke var like vellykket for disse polymerene, men det er vanskelig å si for sikkert uten mer lineære kalibreringskurver.

Tabell 19: Verdier for detekterte verdier, og utregnede masser av hver polymer basert på detektert masse i alle vannprøvene for serien SW. I tillegg er de utregnede massene sammenlignet med de massene som ble veid ut i Kimax™-rørene. Prøvene markert med x er kun tilsatt xylen for ekstraksjon, og ikke DCM+TFA.

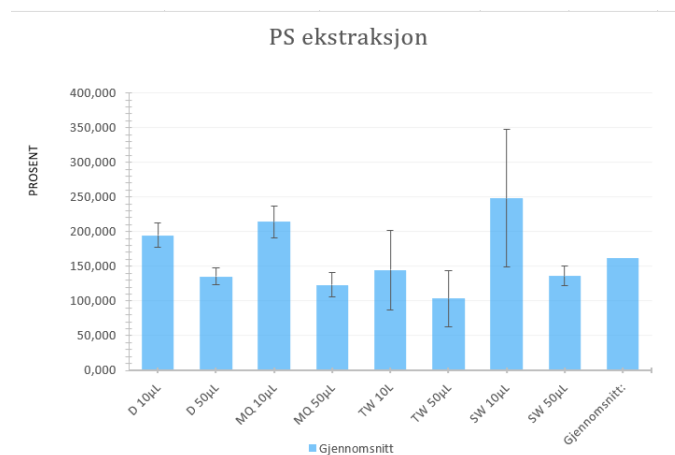
Prøve	PS Styren				PP 2,4,6-Trimethyl-1-nonen (meso)				PET Dimetyl tereftalat				PE nonadeken			
	Detektert masse (µg)	Tot.masse polymer i prøve, beregnet fra detektert masse (mg)	Utveid masse i Kimax™ (mg)	Forhold mellom beregnet tilsatt masse og detektert masse (%)	Detektert masse (µg)	Tot.masse polymer i prøve, beregnet fra detektert masse (mg)	Utveid masse i Kimax™ (mg)	Forhold mellom beregnet tilsatt masse og detektert masse (%)	Detektert masse (µg)	Tot.masse polymer i prøve, beregnet fra detektert masse (mg)	Utveid masse i Kimax™ (mg)	Forhold mellom beregnet tilsatt masse og detektert masse (%)	Detektert masse (µg)	Tot.masse polymer i prøve, beregnet fra detektert masse (mg)	Utveid masse i Kimax™ (mg)	Forhold mellom beregnet tilsatt masse og detektert masse (%)
SW1 10µl	1,620	1,620	0,990	163,638	0,736	0,736	1,190	61,856	0,189	0,189	1,000	18,864	0,138	0,138	0,980	14,101
SW1 50µl	6,911	1,382	0,990	139,619	3,518	0,704	1,190	59,130	3,117	0,623	1,000	62,343	1,662	0,332	0,980	33,914
SW2 10µl	3,804	3,804	0,980	388,151	1,090	1,090	1,050	103,831	3,924	3,924	1,060	370,218	1,616	1,616	0,990	163,234
SW2 50µl	5,757	1,151	0,980	117,485	3,875	0,775	1,050	73,808	3,516	0,703	1,060	66,332	1,991	0,398	0,990	40,228
SW3x 10µl	1,881	1,881	0,000		1,927	1,927	1,040	185,307	0,026	0,026	0,000		0,535	0,535	1,040	51,431
SW3x 50µl	6,656	1,331	0,000		6,203	1,241	1,040	119,287	0,167	0,033	0,000		0,000	0,000	1,040	0,000
SW4 10µl	2,065	2,065	1,070	192,970	1,561	1,561	1,170	133,407	0,207	0,207	1,070	19,320	0,690	0,690	1,230	56,103
SW4 50µl	8,097	1,619	1,070	151,337	5,194	1,039	1,170	88,791	3,392	0,678	1,070	63,406	0,000	0,000	1,230	0,000

### 4.3.3 Hver polymertype

Figur 40 er laget av tabellene 16 - 19. Det ble beregnet gjennomsnitt av alle masseforholdene for PS for alle vanntypene og prøvestørrelse, og disse er vist som forskjellige søyler på figuren. Standardavvikene for hvert gjennomsnitt er også markert på søylene for hver vanntype, og disse er beregnet ved hjelp av formel 2. Figuren viser dermed det gjennomsnittlige masseforholdet for PS for hver vanntype og prøvestørrelse, og kan gi et inntrykk av hvilken vannprøve som hadde best polymerekstraksjon, og generelt hvor god denne kvantifiseringen og ekstraksjonen var for PS. Tabellen over alle gjennomsnitt og standardavvik som ble brukt i figuren, ligger i Vedlegg B og er tabell nummer 36. Masseforholdene for alle vanntypene var generelt høye, med kun én verdi på rundt 100%, på 103.569%. SW 10 µL-forholdet er preget av et standardavvik som er mye større enn for de andre forholdene. Dette kommer av at det masseforholdet til PS-ekstraksjonen for SW2 10 µL-prøven var på 388.151%, som er en god del større enn de andre 10 µL-prøvene i SW-serien. Dette skaper stor spredning. Gjennomsnittet over alle masseforholdene til alle vanntypene ligger på 163.534% (se tabell 36 og figur 40). Dette er det høyeste gjennomsnittet for alle polymerene, noe som vil si at metoden mest sannsynlig har kvantifisert andre polymerer som PS. 50 µL-prøvene hadde en tendens til å gi signal utenfor kalibreringskurven, noe som gjør at disse gjennomsnittene ofte preget av større spredning og varierende gjennomsnitt. Det virket ikke som et like stort problem for PS-ekstraksjonen enn for andre polymertyper. Når det er sagt, blir det muligens mer riktig å se på 10 µL resultatene.

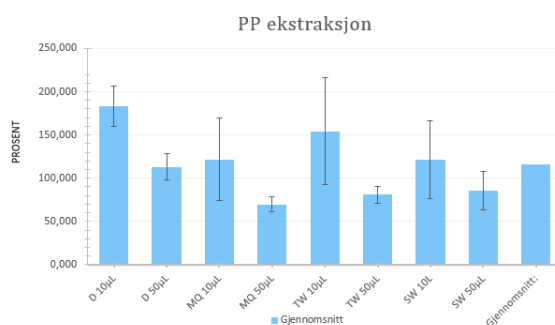
Figur 41 er utarbeidet på samme måte som for PS, med gjennomsnittlige masseforhold for PP til hver av vanntypene i egne søyler, og gjennomsnittsverdien av masseforholdene til alle vanntypene presentert i en egen søyle helt til høyre. Standardavvik er markert på søylene, og er beregnet ved hjelp av formel 2. Tabellen som ligger til grunn for figuren, ligger i Vedlegg B og er tabell nummer 37. Gjennomsnittsverdiene for vanntypene





Figur 40: Gjennomsnittsverdier og standardavvik for forholdet mellom den beregnede polymerinnholdet vha. den detekterte massen i vannprøven sammenlignet med hva som faktisk ble veid ut, etter PS-ekstraksjonen. Disse verdiene er vist for hver vanntype.

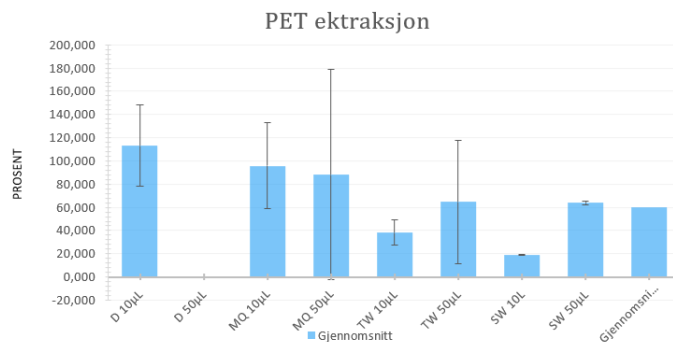
har mye mer varierende verdi enn for PS, der noen verdier ligger på godt over 100% (på 183.682%, 154.167% osv., se tabell 37), mens noen er nede på rundt 70-80% (69.608%, 80.902% osv.). Gjennomsnittet til TW 10 µL og TW 50 µL var hhv. høyt og lavt. Det var antatt at disse kom til å være lavere siden kolbene veltet under opparbeidelsen, men det er ikke en synlig gjennomgående trend for dette. TW 10 µL-gjennomsnittet er preget av stort standardavvik, noe som gjør dette resultatet usikkert. Gjennomsnittet av alle masseforholdene til alle vanntypene ligger 116.158% (se tabell 37, noe som er mer gunstig enn for PS-ekstraksjonen).



Figur 41: Gjennomsnittsverdier og standardavvik for forholdet mellom den beregnede polymerinnholdet vha. den detekterte massen i vannprøven sammenlignet med hva som faktisk ble veid ut, etter PP-ekstraksjonen. Disse verdiene er vist for hver vanntype.

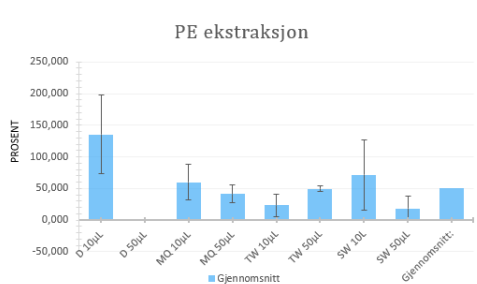
Figur 42 viser gjennomsnittet av alle masseforholdene til PET fra alle vanntypene i hver sin søyle, og et gjennomsnitt av alle gjennomsnittene i en søyle til høyre. Figuren har brukt verdier fra 16 - 19 til å regne gjennomsnittene, og disse er ført inn i tabell 42 som ligger i Vedlegg B. Siden mange av signalene fra 50 µL prøvene var utenfor kalibreringskurven, var det ikke mulig å regne et gjennomsnitt av D-50 µL prøvene. Gjennomsnittet til MQ 50 µL prøvene er preget av et veldig stort standardavvik, og avviket er større enn selve gjennomsnittet. Grunnen til dette var MQ2 50 µL-prøven, der masseforholdet til denne var mye høyere enn for de andre prøvene. Denne kunne ikke forkastes ved bruk av Q-test, og gjør dermed at verdiene for masseforholdet varierer veldig. Masseforholdet til TW 50 µL-prøvene er også preget av et stort standardavvik. Dette kommer av at masseforholdet

til TW1 50  $\mu$ L var mye høyere enn resten, som påvirker spredningen i gjennomsnittene. Gjennomsnittet for alle masseforholdene ligger på 60.412%, noe som er betydelig lavere enn for PP ekstraksjonen. Kalibreringskurven til PET kan spille inn på dette, og det er dermed vanskelig å si om ekstraksjonen var dårlig eller om den egentlig var god. Dette masseforholdet er det nest laveste for alle polymerene.



Figur 42: Gjennomsnittsverdier og standardavvik for forholdet mellom den beregnede polymerinnholdet vha. den detekterte massen i vannprøven sammenlignet med hva som faktisk ble veid ut, etter PET-ekstraksjonen. Disse verdiene er vist for hver vanntype.

Figur 43 viser gjennomsnittet av alle masseforholdene til LDPE til alle vanntypene i hver sin søyle, og det generelle gjennomsnittet av alle disse i en egen søyle til høyre. Figuren har brukt tallene fra 16 - 19, og tabell 34 i Vedlegg B sammenfattet tallene og ble brukt til å lage selve figuren. SW 10  $\mu$ L-prøven er preget av et stort standardavvik, og dette kommer av SW2 10  $\mu$ L-masseforholdet som var mye høyere enn resten, men denne kunne ikke forkastes ved bruk av Q-test. D 10  $\mu$ L-prøven er også preget av høyt standardavvik, og dette kommer av D3 10  $\mu$ L-masseforholdet. LDPE kunne ikke detekteres i D 50  $\mu$ L-prøvene, da signalene var utenfor kalibreringskurven. Den detekterte mengden av LDPE var generelt lav, med et gjennomsnitt på 49.932%. Dette er det laveste gjennomsnittet av alle polymerene. Med en ikke-lineær standardkurve blir kvantifisering usikker, da forholdet mellom endring i signal ift. konsentrasjon blir mindre forutsigbar. Derimot var det ikke denne standardkurven som var mest ikke-lineær, så det er uvisst hvorfor denne fikk lavest beregnet polymerinnhold. Mulig at metoden ikke var like optimal for denne polymeren. For å si dette for sikkert, må det lages mer lineære kalibreringskurver.



Figur 43: Gjennomsnittsverdier og standardavvik for forholdet mellom den beregnede polymerinnholdet vha. den detekterte massen i vannprøven sammenlignet med hva som faktisk ble veid ut, etter PET-ekstraksjonen. Disse verdiene er vist for hver vanntype.

Utifra disse resultatene, kan en si at kvantifiseringen av PP var mest suksessfull, med et gjennomsnitt på 116.158%. Denne ekstraksjonen er preget av nest høyest standardavvik, på 29.087. Den detekterte mengden av LDPE var lavest, med en snitt på 49.935%. Alle ekstraksjonene hadde et standardavvik på over  $pm20\%$ , som betyr at alle masseforholdene varierer i relativt stor grad. Det er dermed vanskelig å si for sikkert om metoden foreslått i denne oppgaven var effektiv for polymerene. Derimot er dette et godt utgangspunkt for en ekstraksjonsmetode av en polymermix i komplekse vannprøver, og den virker effektiv for PP og muligens PET. For videre testing av metoden er det viktig med gode kalibreringskurver, slik at kvantifiseringen blir mest mulig realistisk i forhold til innholdet av polymer. I tillegg burde det opparbeides vannprøver med kun én polymer, for å se om ekstraksjonen er effektiv for hver polymer.

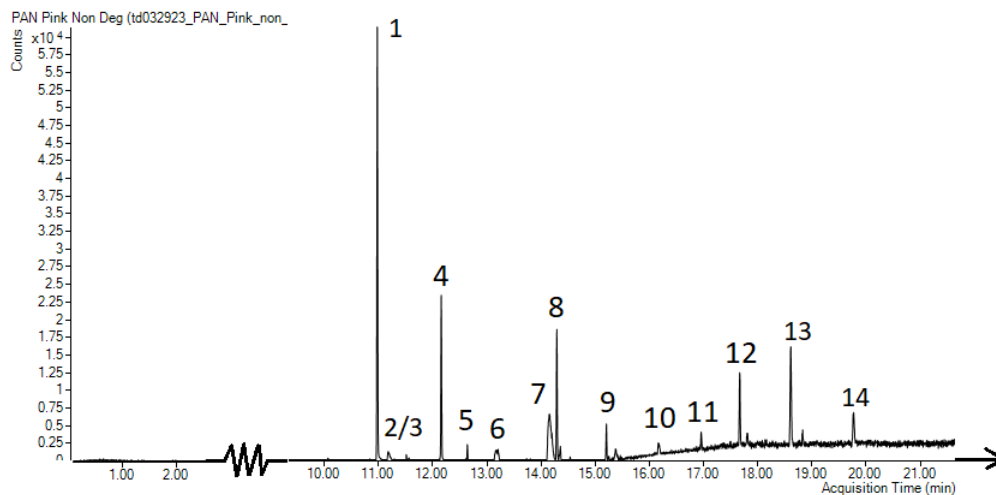
#### 4.4 Analyse av polymerstruktur før og etter degradering

Alle kromatogrammene er plassert i Vedlegg C, men et utvalg av disse er presentert i figur 44-61 fortløpende i teksten. Tilsetningsstoffene i plasten er av interesse da de ikke sitter fast i strukturen og kan lekke ut i miljøet plasten befinner seg i. For å undersøke hvordan disse tilsetningsstoffene ble påvirket av den mekaniske og UV-nedbrytningen ble prøvene analysert ved bruk av dobbelshot py-GC-MS med termisk desorpsjon. Alle kromatogrammene ble undersøkt for overlapp blant toppene i forhold til retensjonstid. Topper som ikke hadde en overlappende match med de andre kromatogrammene ble undersøkt for hvilket molekyl toppen kunne stamme fra. Dersom et forslag fra programmene ga en match faktor på over 85% ble toppen ansett som identifisert. Om match faktoren var lavere enn 85% ble det tatt en ekstra vurdering på hva molekylet til toppen kunne være. Denne vurderingen var basert på hvor godt massespekterene til prøven og databasen visuelt overlappet samt at tilstedeværelsen av molekylion ble inkludert i vurderingen. Prøve 1 og 2 av de forskjellige polymerene er samme prøve bare analysert to ganger. Dette ble gjort for å få et bedre sammenligningsgrunnlag. Mange av kromatogrammene viser en tydelig endring fra polymer prøve 1 og 2 til non deg.-prøven og spesielt fra non deg. til deg.-prøven. Hvilke stoffer som dukker opp eller blir borte blir nærmere diskutert i dette kapitlet. Generelt for nesten alle kromatogrammene vises en jevn økning i signal rundt 15 min. Massespekter etter dette tidspunktet ble ekstrahert og ga utsalg på siloksan som er grunnstrukturen til kolonnen brukt i forsøket. Økningen i signal skyldes dermed kolonneblødning.

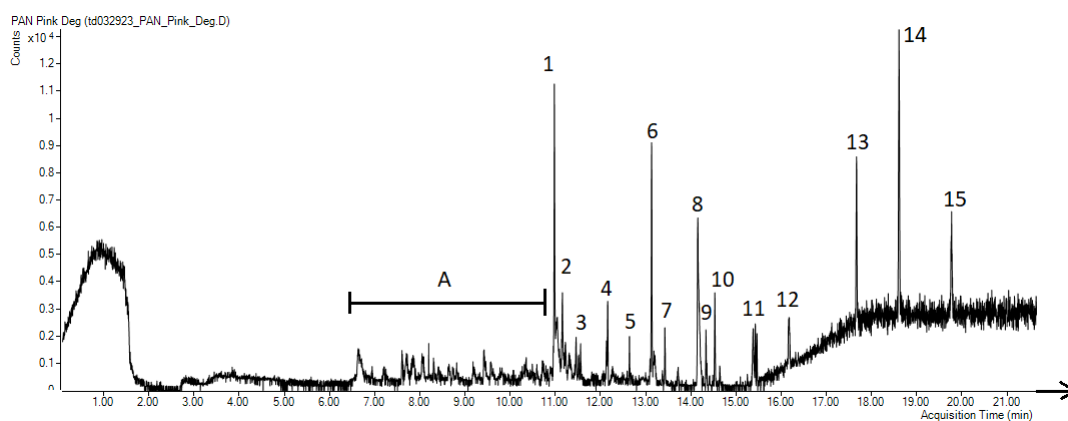
##### 4.4.1 Polyakrylnitril

Kromatogrammene til Polyakrylnitril (PAN) prøve 1 og 2 er vist i figur 62 i vedlegg C. Kromatogrammene har generell god overlapp i form av antall og plassering av topper bortsett fra topp 1 i PAN prøve 2. Signalene til toppene er også like hverandre i størrelsesorden. Alle toppene fra prøve 1 og 2 er å finne i kromatogrammene for non deg.-prøven og deg.-prøven vist i hhv. 44 og figur 45 Kromatogrammet til non deg.-prøven viser 14 topper, mens deg.-prøven viser 15 topper samt et område A i intervallet 6.5 min til 11 min der det er mulig å skille ut enkelte topper. Dette ble kalt *Område A* for å unngå for mye visuell forurensing av kromatogrammet. Toppene 1 til 4 i PAN prøve 1 og toppene 2 til 5 i PAN prøve 2 overlapper i forhold til retensjonstid med toppene

1, 3, 4 og 8 i PAN non deg.-prøven. Toppene 1 til 3 i PAN prøve 1 overlapper med toppene 1, 3 og 4 i deg.-prøven.



Figur 44: Forstørret kromatogram av PAN utsatt for mekanisk degradering



Figur 45: Forstørret kromatogram av PAN utsatt for mekanisk og UV-degradering

Topp 4 i PAN prøve 1, 5 i PAN prøve 2 og topp 8 i PAN non deg. har ikke noe direkte overlapp med deg.-prøven. I deg.-prøven viste de tre toppene 8, 9 og 10. Massespekteret til de tre toppene ble ekstrahert vha QAN og sammenlignet med NIST der topp 8 ble foreslått av QAN å tilhøre (S)-(+)-5-Metyl-1-heptanol med en MF på 74.07%, topp 9 ble foreslått å tilhøre 2,4,4-Trimetyl-1-Pentanol, trifluoroacetat med en MF på 68.77%, mens topp 10 ble foreslått å stamme fra pentanamid med en MF på 77.75%. Disse match faktorene er egentlig for lave for å sikkert identifisere en toppene. Den lave match faktoren stammer fra mangel på molekylion i massespekteret samt flere lavere topper som vises i databasen, men ikke i prøven. Ingen av de andre forslagene stemmer bedre overens i forhold til massespekter. Toppene kan ikke direkte identifiseres, men estere er vanlige tilsetningsstoffer i plast [33] og alkoholer har vist seg å dannes som degraderingsprodukter etter at platen har blitt utsatt for UV-stråling [54, 55].

PAN deg.-prøven viste også et område med økt signal i starten av kromatogrammet. QAN foreslo fluoroetylen med en MF på 85.5%. Her lignet massespekterene fra prøven på spekterene fra databasen.

Området A i deg.-prøven er ikke å finne i noen av de andre prøvene. UA hadde ingen forslag til topper i dette området. Ved manuell sammenligning gir QAN svært få forslag fra databasen og de foreslagene som blir presentert hadde en MF på rundt 50%. Det er få av toppene i de ekstraherte massespekterene som overlapper med m/z-topper fra prøven noe som gjør det vanskelig å identifisere noen av toppene, i tillegg at området A er preget av mye støy. For en indikasjon for hva toppene kunne komme av ble det gjort en sammenligning av felles trekk mellom de forskjellige molekylforslagene. Felles for veldig mange av forslagene var diverse nitriler og nitrogenholdige forbindelser. Dette er ikke så rart med tanke på monomeren til PAN inneholder bl.a. et nitrogenatom, men aromatiske aminer blir også ofte brukt som tilsetningsstoffer [33, 35]. I tillegg danner UV-C-stråling frie radikaler som videre kan reagere med blant annet polymerstrukturen eller tilsetningsstoffer [55]. Som en måte å identifisere topper er dette ikke en god fremgangsmåte da sammenligningen fort kan bli subjektiv og det ikke er noen måte å vite at sammenligningskriteriene er konsekvente.

Noen topper i non deg.-prøven ble ikke funnet i kromatogrammet til deg.-prøven. Det gjaldt topp 7, 9 og 11 i non deg.-prøven der topp 7 ble foreslått å være Di-2-benzylamino-1-propanol med en MF på 82 % eller N-Benzyl-N-methyl-2-metyl-beta-alanin metyl ester med en MF på 80.72%. Ingen av forslagene fra databasen inneholdt molekylionet og mange av toppene fra m/z-spekteret til forslagene var ikke å finne i prøven. Match faktorene for topp 7 er alle for lave til å sikkert identifisere, men estere er kjente tilsetningsstoffer i polymerer [33] noe som styrker mistanken om at toppen kan tilhøre N-Benzyl-N-methyl-2-metyl-beta-alanin metyl ester.

Topp 9 ble foreslått å tilhøre trans-1,3-dioxolane-4-metanol-2-pentadecyl-acetat med en MF 51.8% som eneste forslag. Ved sammenligning av massespekterene til prøven og databasen viste det seg at mange av de øverste toppene som var tilstede i databasen manglet i prøven. Området rundt denne toppen i kromatogrammet er ikke preget av ekstreme mengder støy, men signalet på toppen er noe lavt, på rundt  $0.75 \times 10^4$ , i forhold til de andre toppene noe som kanskje kan ha en innvirkning på deteksjonen. Ettersom match faktoren er lav for dette forslaget kan det ikke sikkert antas hva toppen stammer fra.

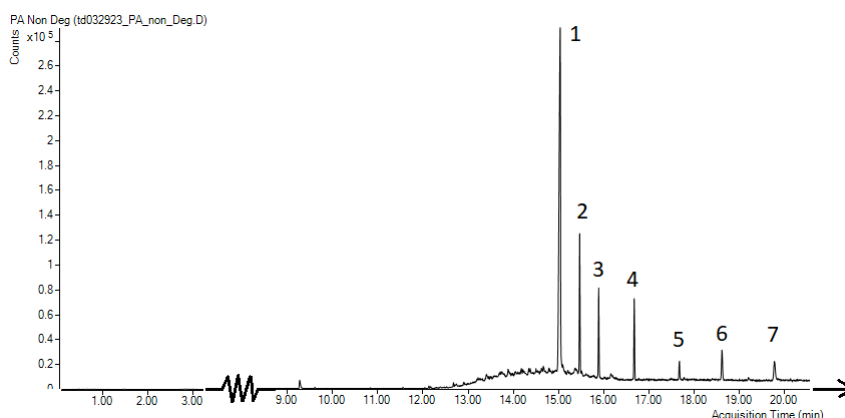
Topp nr. 11 ble også analysert og sammenlignet massespekter, det ble foreslått at denne toppen tilhørte samme molekyl som topp nr. 9 med en MF på 58.7%. Områdene for topp 11 er mer preget av støy enn topp 9 samt at signalet ligger i samme størrelsesorden som topp 9. Uansett er MF så lav på begge toppene at det er vanskelig å si med sikkerhet hvilket molekyl toppen stammer fra. Som nevnt er estere brukt som tilsetningsstoffer og de er nedbrytningsprodukter som følge av UV-stråling

Generelt for kromatogrammene vises en overlappende trend mellom prøve 1, 2 non deg. og deg.-prøven. De toppene som enten har blitt borte eller som har dukket opp mellom deg. og non deg.-prøven er vanskelig å korrekt identifisere i forhold til massespekter, men det er klart at UV-strålingen har en effekt på tilsetnings-

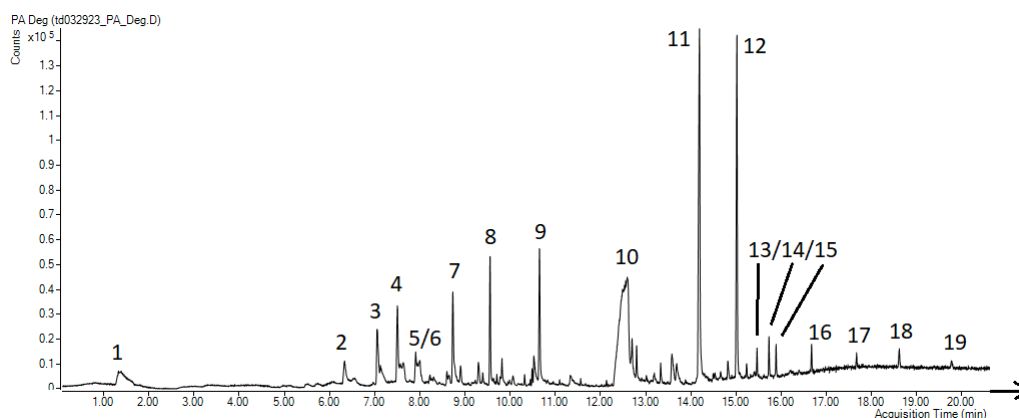
stoffene i polymerene når non deg. og deg.-prøven sammenlignes. Den mekaniske nedbrytningen har også en innvirkning da det dukker opp mange flere topper mellom PAN Pink 1, 2 og non deg.-prøven. Den mekaniske degraderingen vil bryte ned de lange polymerkjedene i mindre biter [37] som muligens kan bidra til deteksjon av tilsetningsstoffer.

#### 4.4.2 Polyamid

Kromatogrammene til PA prøve 1 og 2 er vist i figur 64 i vedlegg C. Kromatogrammene viser fire topper som overlapper med hverandre i forhold til retensjonstid. Alle disse fire toppene er å finne igjen i PA non deg.-prøven som topp nummer 1, 2, 3 og 4 i tillegg til deg.-prøven som topp nummer 12, 13, 15 og 16. Kromatogrammene til non deg.-prøven og deg.-prøven er vist i figur 46 og 47.



Figur 46: Forstørret kromatogram av PA utsatt for mekanisk degradering.



Figur 47: Forstørret kromatogram av PA utsatt for mekanisk og UV-degradering.

De viser tre ekstra topper, markert 5, 6 og 7 som også er å finne i deg.-prøven som topp nr. 17, 18 og 19, men som ikke er å finne i PA 1 og 2. Ved bruk av QAN ble bare topp 5 i non deg. og topp 17 i deg.-prøven foreslått identifisert til glyserol dekanat med en MF under 60% i begge prøvene. Denne MF'en er alt for lav til å sikkert identifisere toppen, men forslaget er en ester som brukes som tilsetningsstoff noe som gjør at forslaget ikke er umulig til tross for lav MF. Det var bare topp 6 og 7 i non deg. som ga forslag i databasen, mens de overlappende

toppene i deg.-prøven ikke ga noe utslag i NIST. Topp 6 ble foreslått å stamme fra 2-(Decanoyloxy)propan-1,3-diyl dioktanoat med en MF på 75.88%, mens topp nr 7 ble foreslått å tilhøre 3-(octanoyloxy)propan-1,2-diyl bis(dekanoat) med en MF på 60.6%. Begge disse forslagene er lav i MF som gjør det vanskelig å sikkert identifisere, men i liket med topp 5 og topp 17 er forslagene estere, noe som stemmer med teorien.

Toppene 1 til og med 11 i tillegg til 14 i deg.-prøven dukker ikke opp i kromatogrammene til noen av de andre prøvene. En oversikt over toppene og tilhørende forslag til forbindelse er vist i tabell 20. Av disse toppene er det bare topp nummer 1, 4, 7 og 10 som kan sikkert identifiseres da topp 1 har en MF på 90.2%, topp 4 har en MF på 87.4%, topp 7 har en MF på 87.5% mens topp 10 har en MF på 94.4%. Match faktorene til de resterende toppene varierer mellom 65 og 83.7%. Denne match faktoren er for lav for å sikkert identifisere hvilket molekyl toppene stammer fra, men forslagene er valgt til å representere toppene ettersom de har høyest MF, massespekterene stemmer bedre overens og ingen av forslagene til noen av toppene har molekylion som stemmer overens med prøven. Området til topp 1 til og med 11 samt 14 er også preget av noe støy som kan ha en innvirkning på ekstraksjonen av massespekterene. Denne støyen gjør det vanskelig for programmet å analysere toppene i kromatogrammet og kan gi usikkerheter i målingene[68].

Tabell 20: Toppnummer, tilhørende molekylforslag og match faktor for topp 1 til og med 11 og 14 i PA deg.-prøven.

Toppnummer:	Forslag til molekyl:	Match faktor:
1	Pentanal	90.2%
2	Acetamid	81.8%
3	(S)-N-metyl-2-pyrrolidinmetanamin	78.01%
4	Pentanamid	87.4%
5	3,4-dihydro-2(1H)-pyridinon	80.3%
6	2(5H)-furanon	76%
7	Glutarimid	87.5%
8	3,3-dimetylpyrrolidin-2,5-dione	75.9%
9	2-metyl-Pentansyreanhydrid	83.71%
10	Adipamid	94.39%
11	N-3-metylbutyl-sykloheksankarboxamid	73.9%
14	N-propyl-N-octyl-Isobutyramid	65.0%

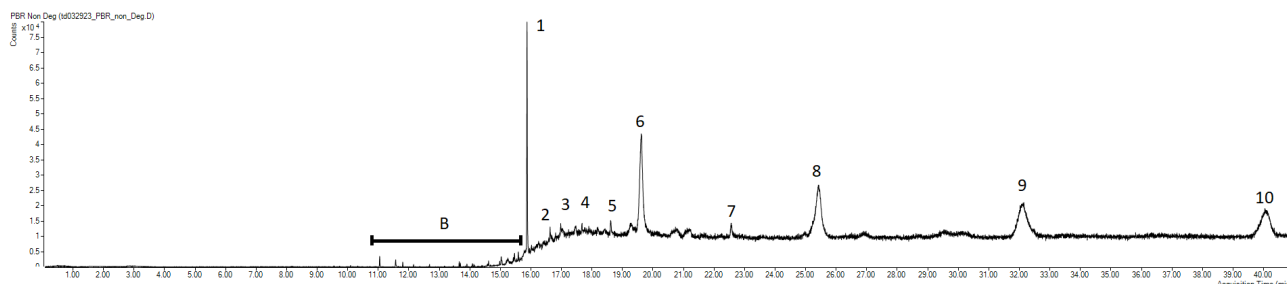
Mange av forslagene vist i tabell 20 er vanskelig å identifisere med sikkerhet grunnet den lave match faktoren til de fleste toppene. Amider og ketoner brukes ofte som tilsetningsstoffer i plast for å gi plasten antioksidantiske egenskaper samt å gjøre plasten mer varmeresistent [33, 35] og mange av forslagene som er vist i tabell 20 er amider og ketoner. Polymerryggraden til PA er også basert på amider og ettersom UV-stråling danner frie radikaler som vil reagere videre er det mulig at noen av forslagene stammer fra polymeren [54, 55].

I likhet med kromatogrammene til PAN er det også her en generell overlappende trend mellom kromatogrammene. Det er variasjoner mellom PA 1, 2 og non-deg.-prøven som tilsier at den mekaniske degraderingen av polymeren har en innvirkning på tilgjengeligheten på tilsetningsstoffene i polymeren, da polymeren brytes ned i mindre biter og muligens blir lettere tilgjengelig for instrumentet [37]. Det er også klart at UV-strålingen har

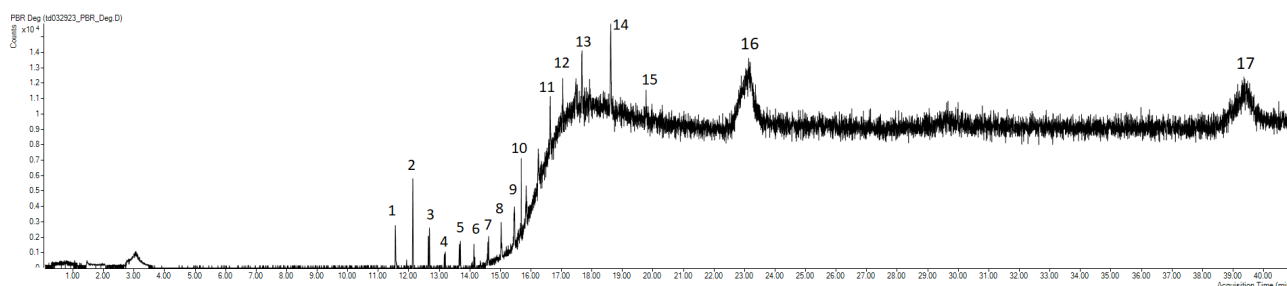
en effekt på polymeren da det er mulig å detektere flere stoffer i deg.-prøven enn i non deg.-prøven og i prøve 1 og 2 [55].

#### 4.4.3 LDPE-R

Kromatogrammene til LDPE-R prøve 1 og 2 er vist i figur 66 i vedlegg C, mens kromatogrammene til LDPE-R non deg. og LDPE-R deg.-prøvene er vist i figur 48 og 49.



Figur 48: Kromatogram av LDPE-R utsatt for mekanisk degradering.



Figur 49: Kromatogram av LDPE-R utsatt for mekanisk og UV-degradering.

LDPE-R prøve 1 viser to topper som også er tilstede i LDPE-R 2, i tillegg har LDPE-R prøve 2 fire topper etter 18 min som ikke er tilstede i LDPE-R 1. Topp nummer 1 i LDPE-R 1 og 2 vises ikke i kromatogrammene for LDPE-R non deg. og deg.-prøven, mens topp nummer to i LDPE-R 1 og 2 overlapper med topp 1 i kromatogrammet til deg.-prøven. I kromatogrammet til LDPE-R 2 overlapper bare topp 3 med topp 6 i non deg.-prøven. Topp nummer 4, 5 og 6 i LDPE-R prøve 2 fikk ingen treff med NIST. Disse toppene er å finne i området med sterk kolonneblødning som gjør at området er sterkt preget av støy og vanskelig å analysere.

Kromatogrammet til LDPE-R non deg.-prøven viser 10 topper der topp nummer 1 ble foreslått å tilhøre (Z)-docos-9-enenitril med en MF på 87.7%. Denne toppen er ikke å finne i noen av de andre kromatogrammene. Denne match faktoren er over grensen på 85% og blir dermed ansett som korrekt identifisert. Dette molekylet inneholder en nitrilgruppe som forsterker mistanken om at identifiseringen er riktig ettersom aminer ofte er brukt som tilsetningsstoffer for å gi plast antioksidantiske egenskaper [33, 35]. Derimot er det verdt å merke at denne toppen ikke dukker opp i noen av de andre LDPE-R prøvene. Signalet fra denne toppen er veldig mye høyere enn signalene til de andre prøvene,  $7.5 \times 10^4$  for non deg.-prøven sammenlignet med  $1.5 \times 10^4$  for



deg.-prøven og  $3.6 \times 10^4$  for prøve 1 og 2. Dette kan gi en indikasjon på at den mekaniske degraderingen gjør tilsetningsstoffene mer tilgjengelig for deteksjon ettersom den lange polymerkjeden brytes opp [37].

Topp nummer 2, 3, 4 og 5 i non deg. overlapper med 11, 12, 13 og 14 respektivt i deg.-prøven. Topp nummer 6 i non deg.-prøven overlapper med topp nummer 3 i LDPE-R 2, QAN fant ingen treff med NIST for topp 3 i LDPE-R prøve 2, men foreslo eikosyloktyleter med en MF på 79.0%, 2-heksyl-1-dekanol med en MF på 79.0% eller nonyltetradecyleter med en MF på 78.9% i non deg.-prøven. Etere og alkoholer er ikke mye brukt som tilsetningsstoffer [33], men er ofte produkter av UV-degradering. Denne polymeren stammer fra en resirkulert plastpose. Dette gir et usikkerhetsmoment da det er vanskelig å kontrollere mengden UV-stråling polymeren har blitt utsatt for før den ble nedbrutt i et kontrollert miljø. Dette kan gi en forklaring på hvorfor disse forslagene dukker opp.

Toppene 7, 8, 9 og 10 i non deg.-prøvene hadde ingen overlapp med de andre kromatogrammene. Topp nummer 7 i non deg. hadde ingen treff i NIST. Topp 8 ble foreslått å være enten heptyltetradecyleter med en MF på 69.7% eller sykloheksyl-metyloktadecyl-svovelsyringester med en MF på 68.3%. Topp nummer 9 ble foreslått til å være syklobutyl-oktadecyloksalat med MF på 76.9%. Topp 10 ble foreslått å til sykloheksylmetylheksadecyl svovelsyringester med en MF på 58.3%. Disse MF-verdiene er generelt for lave for identifisering, men som tidligere for polymerer omtalt i dette kapitlet vises mange estere i forslagene. Molekylionet som vises i databasen mangler i prøven noe som gir enda et usikkerhetsmoment i identifiseringen.

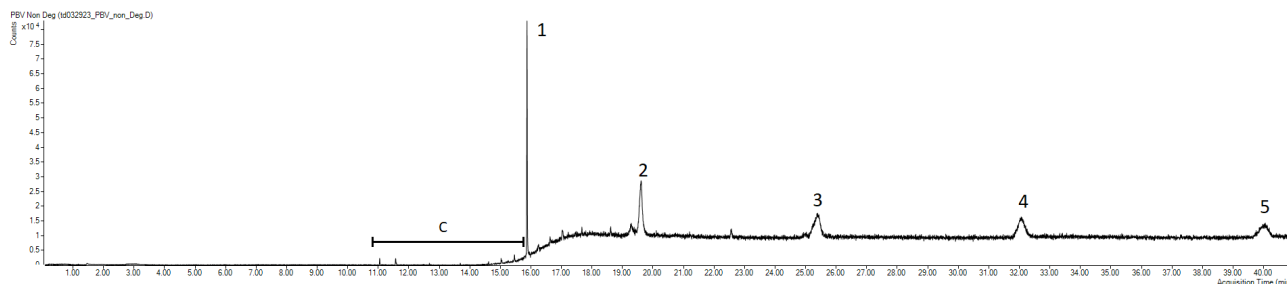
Område B i kromatogrammet til LDPE-R non deg. overlapper med topp 1 til og med 10 i deg.-prøven bortsett fra en topp helt i starten av området som ikke er å finne i deg.-prøven. Denne toppen ble foreslått å høre til enten 2,4-di-tert-5-hydrokso-pentansyre ester med en Mf på 74.2 % eller 2,4-di-tert-butylfenylpentandisyre monoester med en MF på 73.4%.

Topp 16 i deg.-prøven overlapper ikke med noen av de andre prøvene og ble foreslått å tilhøre sykloheksylmetyl hesadecylsvovelsyringester med en MF på 54.0%. Topp 15 og 17 viser ingen resultater i NIST.

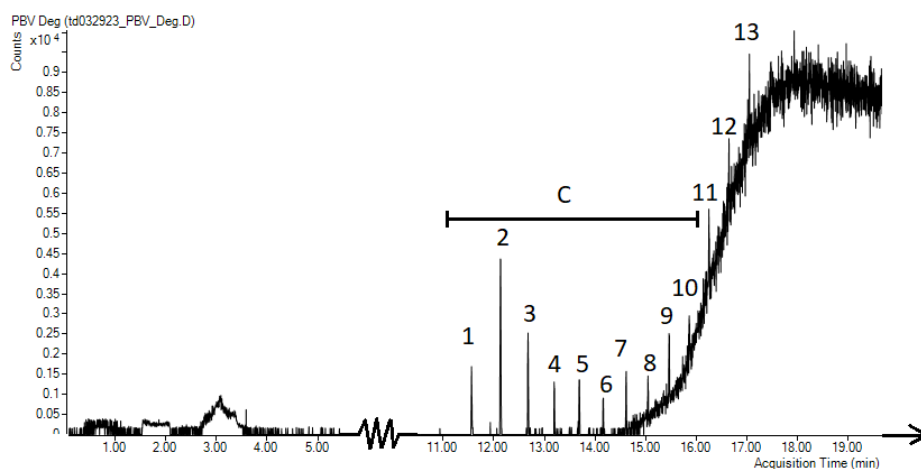
Felles for mange av forslagene fra NIST-databasen er at de er estere. Hahladakis et al. skriver at estere kan bli brukt som tilsetningsstoffer for å gjøre polymeren mer motstandsdyktig mot flammer [33], men MF-verdiene er for lave til å sikkert identifisere toppene. Generelt kan det virke som om den mekaniske degraderingen hadde størst effekt på polymeren med tanke på nedbrytning da det dukker opp mange topper i LDPE-R non deg.-prøven som ikke var å finne i LDPE-R prøve 1 og 2. Den mekaniske degraderingen strekker og deformerer plastpartiklene, noe som kan gjøre det lettere for tilsetningsstoffene å slippe ut fra polymeren. UV-strålingen ser ut til å ha hatt lavere effekt på LDPE-R som polymer da mange av toppene mellom non deg. og deg.-prøven overlapper.

#### 4.4.4 LDPE-V

Kromatogrammene til LDPE-V er vist i figur 68 i vedlegg C, mens kromatogrammene til LDPE-V non deg. og LDPE-V deg. er vist i figur 50 og 51.



Figur 50: Kromatogram av LDPE-V utsatt for mekanisk degradering.



Figur 51: Forstørret kromatogram av LDPE-V utsatt for mekanisk og UV-degradering.

LDPE-V prøve 1 viser tre topper som er å finne igjen i alle de andre prøvene. Kromatogrammet til LDPE-V prøve 2 viser i tillegg 4 topper etter 19 min som bare dukker opp i non deg.-prøven. Disse toppene ga ingen forslag sammenlignet med NIST. Disse toppene ligger i området med sterk kolonneblødning, noe som kan forstyrre resultatene [68]. Disse toppene skulle gjerne vært identifisert da de ikke er å finne i LDPE-V deg.-prøven.

Toppene i LDPE-V non deg. ligner veldig på toppene som er å finne i LDPE-R prøve 2 og non deg. vist i figur 66b og figur 48 respektivt. Dette er som forventet ettersom polymerene brukt i LDPE-V og LDPE-R begge er LDPE

Kromatogrammet til LDPE-V non deg. viser 5 distinkte topper samt et område i retensjonstidsintervallet 11 min til 16 min som ser ut til å inneholde topper kalt *område C*. Topp nummer 1 i LDPE-V non deg. antas å stamme fra (Z)-Docos-9-enenitril med en MF på 89.4%. Ettersom match faktoren er såpass høy anses toppen som korrekt identifisert samt at aminer brukes som tilsetningsstoffer for å gi antioksidierende egenskaper til plasten. Denne toppen overlapper med topp nummer 3 i LDPE-V 1 og 2 samt topp 10 i deg.-prøven, men disse toppene gir ingen forslag i NIST.

Område C i non deg.-prøven har noe overlapp med topp nummer én til ni i LDPE-V deg.-prøven. Toppene som

vises i deg.-prøven, men ikke i non deg. eller LDPE-V 1 og 2 er vist i tabell 21 under med foreslått molekyl og tilhørende match faktor. Dette gjelder topp nummer 2, 4 og 6 til deg.-prøven. Match faktorene til disse toppene er for lav til å brukes for sikkerhet til identifisering. Derimot vises det en trend i forslagene som stemmer overens med nedbrytningsmekanismene vist i figur 19 seksjon A som viser hvordan PE brytes ned til bl.a. ketoner, alkoholer og syrer ved påvirkning av UV-stråling [54, 55]. Det er kjent at alkoholer og karboksylsyrer danner estere noe som styrker forslaget til topp nr 6 i deg.-prøven.

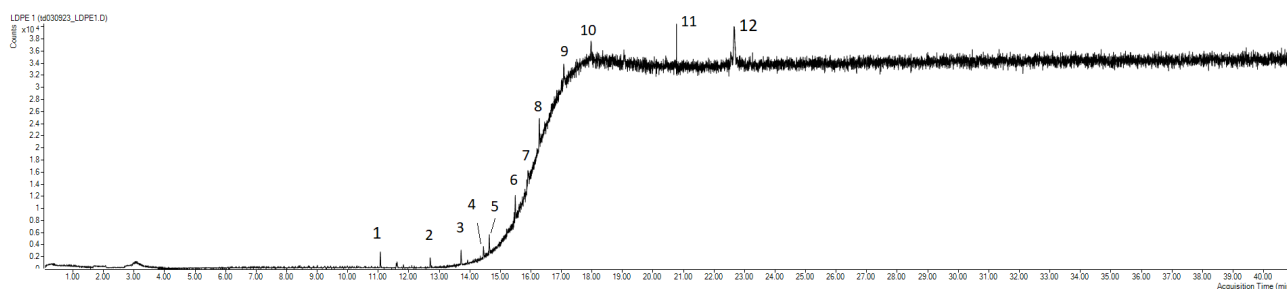
Tabell 21: Toppnummer, tilhørende molekyl og match faktor for topper i LDPE-V deg. som ikke dukker opp i LDPE-V non deg.

Toppnummer:	Tilhørende molekyl:	Match faktor:
2	2,2,3,4-tetrametyl-pentan	79.4%
4	2,2,5-trimetyl-3,4-hexandion	75.6%
6	Isobutyl-pentyl-svovelsyringester	63.5%

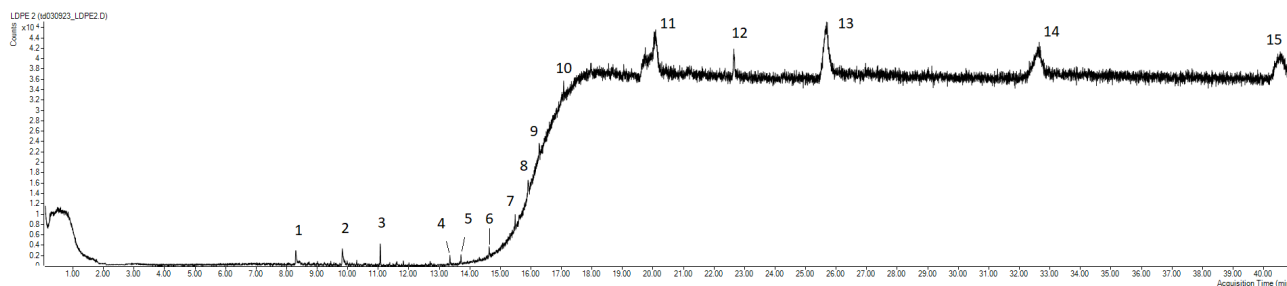
Kromatogrammene til prøvene av LDPE-V viser mange av samme tendensene som LDPE-R. Dette er ikke rart med tanke på at begge prøvene er av samme polymer og dermed kan forventes å oppføre seg likt. De lave match faktorene hos toppene som ikke overlappet gjør at det ikke er mulig ved sikkerhet å identifisere molekylene, derimot peker de mot en tydelig påvirkning og kjemisk endring som følge av UV-strålingen.

#### 4.4.5 LDPE-Kiwi

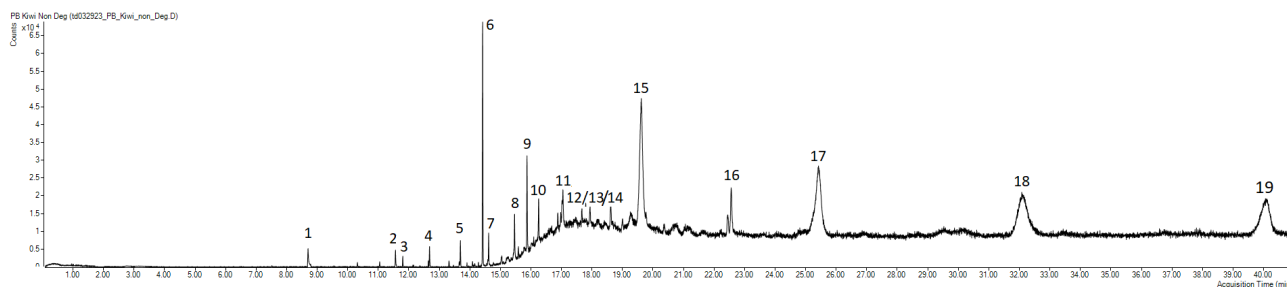
Kromatogrammene til LDPE-Kiwi prøve 1 og 2 er vist i figur 52 og 53, mens kromatogrammene til LDPE-Kiwi non deg. og deg. er vist i figur 54 og 55.



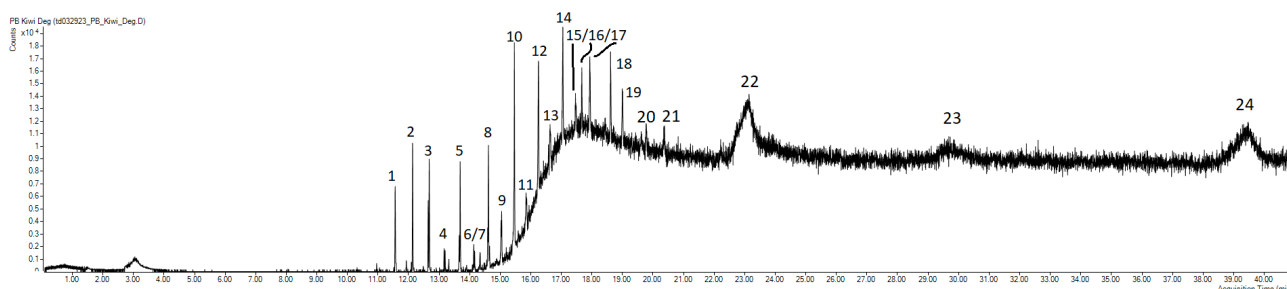
Figur 52: Kromatogram til LDPE-Kiwi prøve 1



Figur 53: Kromatogram til LDPE-Kiwi prøve 2



Figur 54: Kromatogram til LDPE-Kiwi utsatt for mekanisk degradering.



Figur 55: Kromatogram til LDPE-Kiwi utsatt for mekanisk og UV-degradering.

Kromatogrammene til LDPE-Kiwi 1 og 2 har noe variasjon med topper som ikke overlapper med hverandre. Dette gjelder topp nummer 2, 4, 11 i LDPE-Kiwi prøve 1 samt topp 1, 2, 4, 11, 13, 14 og 15 i LDPE-Kiwi prøve 2, forslag og tilhørende MF er vist i tabell 22 for LDPE-Kiwi prøve 1 og i tabell 23 for LDPE-Kiwi prøve 2.

Tabell 22: Toppnummer, foreslåttmolekyl og tilhørende match faktor for topper i LDPE-Kiwi prøve 1 som ikke overlapper med LDPE-Kiwi prøve 2.

Toppnummer:	Forslag til molekyl:	Match faktor:
2	2,2,5-trimetyl-3,4-heksandion	72%
4	N-allyloskykarbonyl-I-Norvalin dodekyl ester	59.2%
11	Ingen treff i NIST	

Som vist i tabell 22 og tabell 23 er det stor variasjon mellom prøvene og ingen av forslagene har høy nok MF til for å sikkert identifisere noen av toppene. Disse lave MF-verdiene stammer fra dårlig overlapp mellom massespekteret til prøven og massespekteret fra databasen samt at molekyllionene i massespekterene ikke stemmer med hverandre. Basert på dette ble molekyllene valgt basert på best match faktor og derfor presentert i tabell 22 og 23. Forslagene til topper som ikke overlapper består mye av estere, syrer og ketoner der syrer er den eneste gruppen som ikke brukes som tilsetningsstoff i plast [33]. Merk at de tre første forslagene i tabell 23 alle er karboksylsyrer av forskjellige lengder med en metylgruppe på karbon nr. 2. Match faktoren til disse forslagene er for lav til å sikkert identifiseres, men forslaget til topp nr. 2 er lavest på 50.0%. I tillegg til denne lave match faktoren er dette molekylet lengst, dette gjør at molekylet vil ha høyest kokepunkt og lengst retensjonstid gjennom kolonnen [68]. Dette var det eneste forslaget for denne toppen noe som gjør usikkerheten enda større. På grunn av at massespekterene til prøven og databasen ikke ligner veldig på hverandre og molekyllionet mangler er det vanskelig å si noe om hva denne toppen kan være.

Toppene som finnes i non deg.-prøven som ikke overlapper med deg.-prøven er vist i tabell 24 under, toppene

Tabell 23: Toppnummer, foreslåttmolekyl og tilhørende match faktor for topper i LDPE-Kiwi prøve 2 som ikke overlapper med LDPE-Kiwi prøve 1.

Toppnummer:	Forslag til molekyl:	Match faktor:
1	2-metylheksansyre	73.6%
2	2-metyldekansyre	50.0%
4	2-metylheptansyre	70.1%
11	Oktadekyl-2-propyl svovelsyrning ester	54.0%
13	Syklobutyl oktadekyl oksalsyre ester	58.1%
14	Ingen treff i NIST	
15	Ingen treff i NIST	

som finnes i deg.-prøven som ikke er i non deg. er vist i tabell 25. Forskjellen fra LDPE-Kiwi prøve 1 og 2 til LDPE-Kiwi non deg. og deg. er relativt stor. I kromatogrammet til LDPE-Kiwi non deg.-prøven er det totalt 4 ekstra topper og i deg.-prøven er det totalt 9 ekstra topper i forhold til LDPE-Kiwi 1 og 2. Mange av toppene som ikke er å finne i LDPE-Kiwi prøve 1 og 2 er å finne i LDPE-Kiwi deg.-prøven, men de som ikke er det er vist i tabell 24. Match faktorene for disse er generelt for lave til å utvilsomt identifisere noen av molekylene, men verdt å nevne er topp nummer 9 som antas å være (Z)-docos-9-enenitril. Denne toppen har også vist seg i non deg.-prøvene til LDPE-R og LDPE-V dog med høyere MF. Slik som i prøvene til LDPE-R og LDPE-V er ikke denne toppen å finne igjen i deg.-prøven. Det vises en topp i LDPE prøve 1 og 2, men gir ingen resultater når det søkes i NIST.

Tabell 24: Toppnummer, tilhørende molekyl og match faktor for toppene i LDPE- Kiwi non deg. som ikke overlapper med deg.-prøven.

Toppnummer:	Forslag til molekyl:	Match faktor:
1	2,4-dimetyl-benzenamin	76.8%
9	(Z)-Docos-9-enenitrile	63.8%
15	Oktatriacontyl pentafluoropropionat	64.8%
16	Ingen treff i NIST	
17	Oktadekyl-2-propyl avovelsyrningester	54.1%
18	Cyclobutyl oktadekyl oksalsyre ester	78.7%
19	Sykloheksylmetyl heksadecyl svovelsyrningester	71.7%

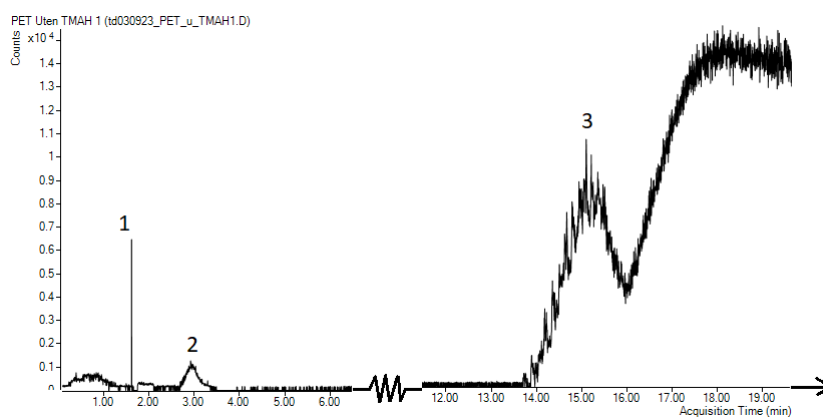
Det er også 2 topper som vises i deg.-prøven som ikke vises i LDPE-Kiwi non deg. som vist i tabell 25. Den første av disse toppene er topp 2 i kromatogrammet vist i figur 55 som tilsvarende 2,2,5-trimetyl-3,4-heksandion med en MF på 85.4%. Denne match faktoren er helt på grensen for identifisering, men ettersom nedbrytningen av PE ofte danner ketoner forsterkes denne mistanken [54, 55]. Topp nr. 22 har for lav MF til å identifiseres med sikkerhet, men forslaget stammer fra en ester noe som ikke er urimelig med tanke på teorien.

Tabell 25: Toppnummer, tilhørende molekyl og match faktor for toppene i LDPE- Kiwi deg. som ikke overlapper med non deg.-prøven

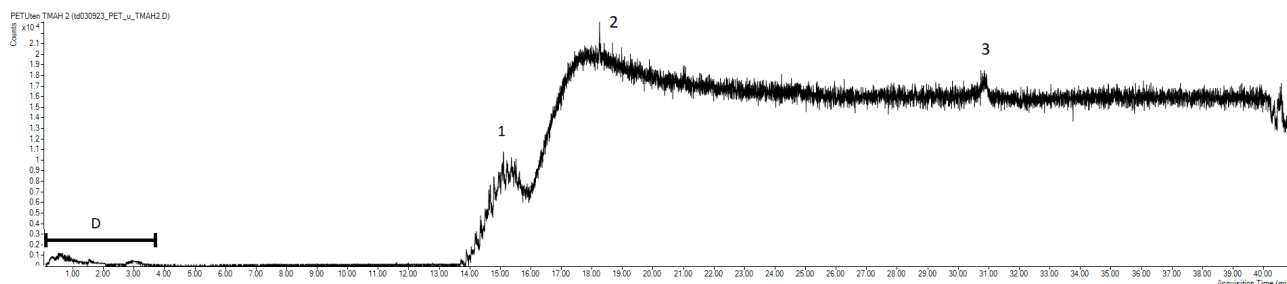
Toppnummer:	Forslag til molekyl:	Match faktor:
2	2,2,5-trimetyl-3,4-heksandion	85.4%
22	Oktadekyl-2-propyl svovelsyrningester	60.1%

#### 4.4.6 PET

Kromatogrammene til PET u TMAH prøve 1 og 2 er vist i figur 56 og 57. Kromatogrammene for PET uten TMAH prøve 1 og 2 har liten variasjon mellom seg bortsett fra topp nummer 1 i PET u. TMAH 1 og topp 2 og 3 i PET u. TMAH 2. Massepekteret til topp 1 i PET u. TMAH viser en  $m/z$  topp ved 31.8. Molekylært oksygen har en molar masse på 32  $\%_{\text{mol}}$ , men hvor dette oksygenet kommer fra er ikke lett å si. Atmosfæren inne i pyrolyse-enheten er inert og det brukes en inert bærer-gass for å frakte stoffene videre inn mot GC-MS. Topp nummer 2 og 3 i PET u. TMAH 2 som ikke er å finne i prøve 1 gir ingen resultater i NIST. Området D i PET u. TMAH 2 strekker seg fra starten av kromatogrammet til ca. 4 min i retensjonstid. Toppene i dette området hadde ingen treff i NIST-databasen.

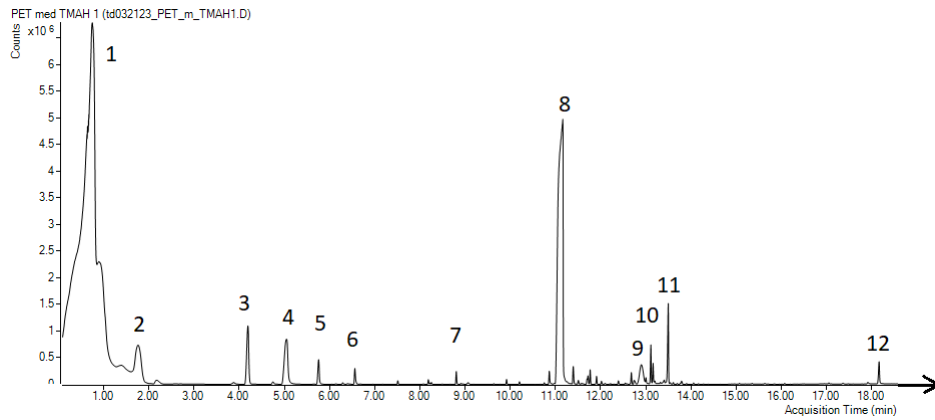


Figur 56: Forstørret kromatogram til PET U. TMAH prøve 1

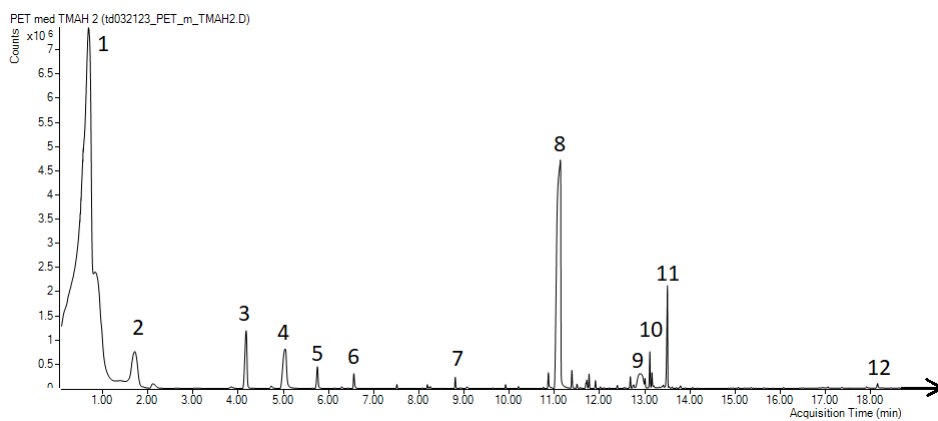


Figur 57: Kromatogram til PET U. TMAH prøve 2

Kromatogrammene til PET m. TMAH er vist i figur 58 og 59. PET m. TMAH prøve 1 og 2 overlapper på alle toppene samt at alle forslagene for hvilke molekyler toppene tilhører er like i begge prøvene med MF på mellom 75.1 og 99.0%. PET non deg. og deg.-prøvene overlapper med PET u. TMAH 1 og 2 mer enn PET m. TMAH 1 og 2. Dette er ikke uforventet da non deg. og deg.-prøven ikke ble derivatisert med TMAH. Dette er fordi TMAH som derivatiseringsreagens har som hensikt å bryte opp den større polymerkjeden [77] og ettersom tilsetningstoffene i plasten ikke er direkte koblet til polymeren [33, 34] ble det antatt at derivatiseringen ikke ville ha stor innvirkning på deteksjonen av tilsetningstoffene.

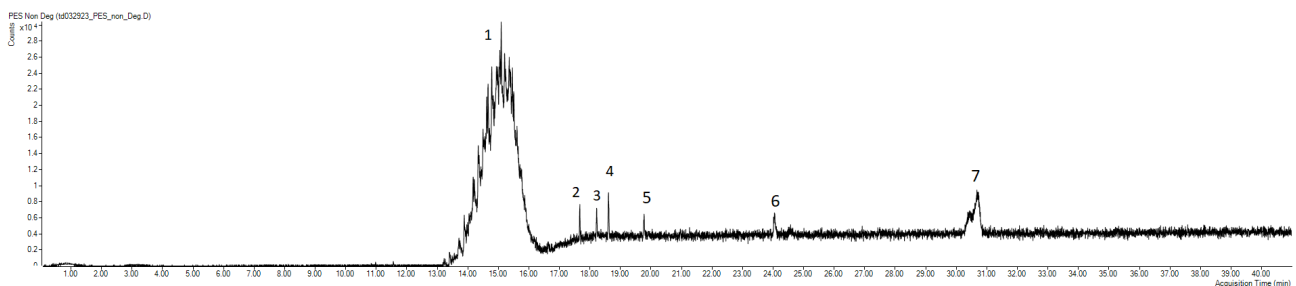


Figur 58: Forstørret kromatogram til PET M. TMAH prøve 1

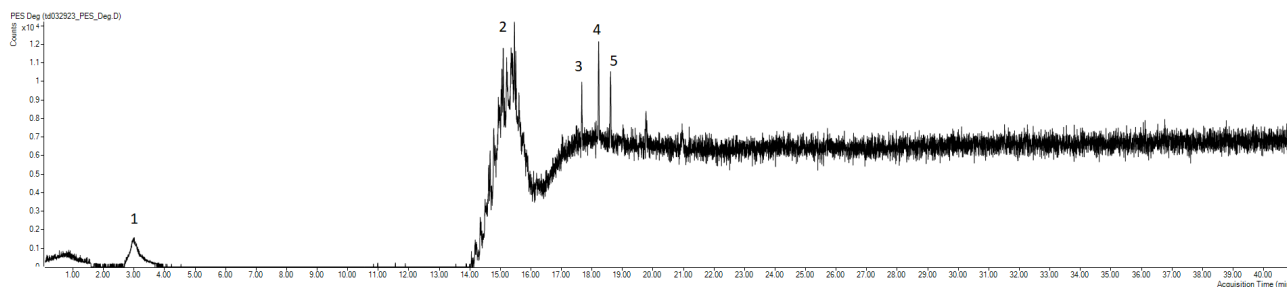


Figur 59: Forstørret kromatogram til PET M. TMAH prøve 2

Kromatogrammene til PET non deg. og deg. er vist i figur 60 og 61. Toppene som dukker opp i PET non deg. og deg.-prøvene ble analysert med QAN og det var bare topp nummer 4 i deg.-prøven som ga utslag i NIST-databasen. NIST foreslo 2,6-bis(4-metoksyfenyl)-4H-tiopyran-4-on med en MF på 53.1%. Denne match faktoren er alt for lav for å identifisere molekylet med sikkerhet. Kromatogrammene for PET non deg. og deg.-prøvene er begge preget av mye støy og mange av toppene som dukker opp i disse prøvene ligger i området med sterk kolonneblødning. Dette bidrar nok også til utfordringen med å identifisere molekyler i noen av toppene i kromatogrammene til PET prøvene før og etter degradering.



Figur 60: Kromatogram til PET utsatt for mekanisk degradering.



Figur 61: Kromatogram til PET utsatt for mekanisk og UV-degradering.

Topp 1 i deg.-prøven er ikke å finne i non deg. og ved analyse av massespekteret viser en  $m/z$  topp på 44.  $CO_2$  har en molar masse på 44  $\frac{g}{mol}$  noe som kan tyde på at det er  $CO_2$  som gir opphavet til toppen. Hvor  $CO_2$  kommer fra er ikke godt å si da det ikke brukes som et tilsetningsstoff i polymerer. Det kan brukes for å skape bobler dersom det er ønskelig å produsere polymerskum [33]. Polymeren som analyseres ved hjelp av termisk desorpsjon får tilført varme i en inert atmosfære for å minske sjansen for dannelse av sot og gass. Derimot ble det brukt ganske høye temperaturer i pyrolysetrinnet av analysen som kan danne sot og gass. Pyrolyse på non deg.-prøven ble kjørt før termisk desorpsjonstrinnet til deg.-prøven, som kan medføre at noe  $CO_2$  har blitt med over.

Ettersom kromatogrammene til alle prøvene er såpass like og prøvene ga dårlig resultat under sammenligning med NIST databasen er det vanskelig å si noe veldig konkret angående effekten av mekanisk og UV-degradering. Det er antydning til at den mekaniske degraderingen har hatt en større innvirkning på PET prøvene enn UV-strålingen ettersom den mekanisk degraderte prøven har flere topper sammenlignet med deg.-prøven. Disse toppene som ikke er tilstede i deg.-prøven ble som nevnt ikke funnet i NIST-databasen. Ettersom de blir borte hadde det vært av interesse å vite hvilke molekyler som er ansvarlige for disse toppene. Til senere arbeid kunne det vært interessant å se hvordan TMAH hadde påvirket degraderte prøver. I teorien skal TMAH bare påvirke polymerryggraden [77], men ettersom kromatogrammene til PET non deg. og deg. ser ut slik som de gjør kunne det vært interessant å sammenligne alle PET prøvene med og uten TMAH.

For å oppsummere resultatene fra de degraderte prøvene er det en tydelig forskjell mellom de degraderte prøvene og prøvene som ikke har vært utsatt for UV-stråling. De UV-bestrålte prøvene hadde ofte mange flere topper, og dermed molekyler, enn f.eks. non deg.-prøvene og prøve 1 og 2. Dessverre var det vanskelig å korrekt identifisere mange av toppene med sikkerhet ettersom match faktoren til mange av de foreslåtte molekylerne var veldig lave. Derimot var mange av forslagene bygget opp av typiske funksjonelle grupper brukt som tilsetningsstoffer i plast. Som en analysemetode er py-GC-MS egnet til å analysere tilsetningsstoffer, men metoden burde forbedres slik at mengden støy i kromatogrammene minkes. Uheldigvis var generelt mange av toppene av interesse i områder av kromatogrammene med stigenede eller allerede sterk kolonneblødning. Dette gjør at det blir vanskeligere å ekstrahere resultater og få gode match faktorer. Til senere arbeid kan det være hensiktsmessig å forsøke dialog med produsentene av de forskjellige plasttypene slik at det med 100 % sikkerhet kan sies hvilke stoffer som



forventes å finne i prøvene. Det kan også være hensiktsmessig å sammenligne alle toppene som er å finne i kromatogrammene. Dette vil gi et større, og kanskje klarere, bilde på nøyaktig hvilke stoffer som er å finne i de degraderte prøvene. Fullstendig identifisering med tilstrekkelig match faktor er viktig for å vite hvordan plasten i havet påvirker miljøet. I tillegg kan det være interessant å se på de degraderte prøvene etter de har vært utsatt for vann i en periode. Dersom polymerene kan ekstraheres på en pålitelig måte, kan de kvalitativt analyseres og sammenlignes med partikler som ikke har vært utsatt for vann for å se hvilke stoffer som slippes ut fra polymeren.

## 5 Konklusjon

En kan konkludere med at ekstraksjon- og kvantifiseringsmetoden foreslått i denne oppgaven, er et godt utgangspunkt for en kvantifiseringsmetode for en polymermix av LDPE, PS, PET og PP fra vannprøver av forskjellige typer vann. Selve ekstraksjonen er utsatt for menneskelige feil og tap av polymer, mens kvantifiseringsmetoden virker lovende. Detekterte mengder av hver polymer som resultat av metoden har stor variasjon, med tilsynelatende best resultat for kvantifisering av PP (116.158% detektert polymer ift. tilsatt mengde), noe høye detekterte mengder polymer for PS (152.564%) og noe mangelfulle resultater for kvantifiseringen av LDPE (49.932%) og PET (60.412%). Metodens resultater er preget av standardavvik på over  $\pm 20\%$  beregnet polymerinnhold sammenlignet med faktisk mengde polymer i prøven.

Metoden for kvalitativ analyse av kjemisk sammensetning for polymerer som ble foreslått i denne oppgaven virker som et godt utgangspunkt for videre analyser av polymerer før og etter degradering. Metoden er generelt enkel å gjennomføre da det kreves lite prøveopparbeidelse og sannsynligheten for menneskelig feil blir lavere. Grunnet kolonneblødning og støy i kromatogrammene fikk match faktorene for de forskjellige stoffene som ble funnet generelt stor variasjon, der få var over identifikasjonsgrensen satt til 85%. Blant forslagene fra UA og QAN var det mange karboksylsyrer, estere, amider, nitriler og etere. Disse funksjonelle gruppene er enten kjente tilsetningsstoffer brukt i plast eller mulige degraderingsprodukter av polymerer som følge av UV-stråling. Det er ikke mulig å si for sikkert om disse produktene kommer fra nedbrytningen av tilsetningsstoffer eller polymeren. Dette er på grunn av manglende informasjon om hvilke tilsetningsstoffer som er tilsatt platen brukt i forsøket og mulige degraderingsmønstre og produkter av disse.

## Bibliografi

- [1] Andrew Booth. *REVEAL: Formation of small plastic particles in the environment and their bioavailability, accumulation and impacts on aquatic species*. Web Page. 16.12.2020 2020. URL: <https://www.sintef.no/en/projects/2020/reveal/>.
- [2] Alice A. Horton. «Plastic pollution: When do we know enough?» I: *Journal of Hazardous Materials* 422 (2022), s. 126885. ISSN: 0304-3894. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126885>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389421018537>.
- [3] Plastics Europe. *Plastics - the facts 2022*. Report. Plastics Europe, jan. 2022. URL: [https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2023/03/PE-PLASTICS-THE-FACTS\\_FINAL\\_DIGITAL-5.pdf](https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2023/03/PE-PLASTICS-THE-FACTS_FINAL_DIGITAL-5.pdf).
- [4] João Pinto da Costa mfl. *(Nano)plastics in the environment – Sources, fates and effects*. en. Okt. 2016. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.05.041. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.041>.
- [5] Kauê Pelegrini mfl. «Micro- and nanoplastic toxicity: A review on size, type, source, and test-organism implications». I: *Science of The Total Environment* 878 (2023), s. 162954. ISSN: 0048-9697. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162954>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004896972301570X>.
- [6] L. Manfra mfl. «Comparative ecotoxicity of polystyrene nanoparticles in natural seawater and reconstituted seawater using the rotifer *Brachionus plicatilis*». I: *Ecotoxicology and Environmental Safety* 145 (2017), s. 557–563. ISSN: 0147-6513. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.07.068>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651317304906>.
- [7] R.O. Ebewe. *Polymer Science and Technology*. CRC Press, 2000. ISBN: 9781420057805. URL: <https://books.google.no/books?id=jzc0CwAAQBAJ>.
- [8] Sven Ore og Aage Stori. *Polymerer*. Electronic Article. 26.04.2023 2022. URL: <https://snl.no/polymerer>.
- [9] Ferdinand Rodriguez. *Plastic - chemical compound*. Electronic Article. 26.04.2023 2023. URL: <https://www.britannica.com/science/plastic/Recycling-and-resource-recovery>.
- [10] Robert J. Ouellette og J. David Rawn. «28 - Synthetic Polymers». I: *Organic Chemistry Study Guide*. Red. av Robert J. Ouellette og J. David Rawn. Boston: Elsevier, 2015, s. 587–601. ISBN: 978-0-12-801889-7. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801889-7.00028-5>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128018897000285>.
- [11] Aage Stori. *Fiberstruktur*. Electronic Article. 26.04.2023 2020. URL: <https://snl.no/fiberstruktur>.
- [12] Roberto Nisticò. «Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry». I: *Polymer Testing* 90 (2020), s. 106707. ISSN: 0142-9418. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106707>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941820310333>.

- [13] Georges A. Melhem mfl. *Kinetics of the reactions of ethylene oxide with water and ethylene glycols*. Electronic Article. Mar. 2001. URL: [https://www.iomosaic.com/diersweb/docs/sc\\_wp\\_02.pdf](https://www.iomosaic.com/diersweb/docs/sc_wp_02.pdf).
- [14] Shell. *OMEGA process*. Electronic Article. Mar. 2023. URL: <https://www.shell.com/business-customers/catalysts-technologies/licensed-technologies/petrochemicals/ethylene-oxide-production/omega-process.html>.
- [15] Nor Aqilah, Mohd Hasbi Ab. Rahim og Gaanty Pragas Maniam. «A brief review of para-xylene oxidation to terephthalic acid as a model of primary C–H bond activation». I: *Chinese Journal of Catalysis* 35 (okt. 2014). DOI: 10.1016/S1872-2067(14)60193-5.
- [16] Sara Ronca. «Chapter 10 - Polyethylene». I: *Brydson's Plastics Materials (Eighth Edition)*. Red. av Marianne Gilbert. Eighth Edition. Butterworth-Heinemann, 2017, s. 247–278. ISBN: 978-0-323-35824-8. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35824-8.00010-4>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323358248000104>.
- [17] Bjørn Pedersen. *Frie radikaler*. Electronic Article. Mai 2020. URL: [https://snl.no/frie\\_radikaler](https://snl.no/frie_radikaler).
- [18] Steve Edmondson og Marianne Gilbert. «Chapter 2 - The Chemical Nature of Plastics Polymerization». I: *Brydson's Plastics Materials (Eighth Edition)*. Red. av Marianne Gilbert. Eighth Edition. Butterworth-Heinemann, 2017, s. 19–37. ISBN: 978-0-323-35824-8. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35824-8.00002-5>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323358248000025>.
- [19] Anshuman Shrivastava. «2 - Polymerization». I: *Introduction to Plastics Engineering*. Red. av Anshuman Shrivastava. Plastics Design Library. William Andrew Publishing, 2018, s. 17–48. ISBN: 978-0-323-39500-7. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39500-7.00002-2>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323395007000022>.
- [20] United States Plastic Corp. *What's the difference between LDPE, LLDPE, MDPE, HDPE, XLPE and UHMW sheeting?* Electronic Article. Apr. 2008. URL: <https://www.usplastic.com/knowledgebase/article.aspx?contentkey=508>.
- [21] Sven Ore og Aage Stori. *Polyetylen*. Electronic Article. Apr. 2022. URL: <https://snl.no/polyetylen>.
- [22] Belhim Open Joint-Stock Company. *Linear low density polyethylene*. Web Page. 2023. URL: <https://belhim.com/en/catalog/polymeric/linear-polyethylene/>.
- [23] Lars Egil Helseth og Sven Ore. *Polystyren*. Web Page. 26.10.2021 2009. URL: <https://snl.no/polystyren>.
- [24] Vinny R. Sastri. «Chapter 6 - Commodity Thermoplastics: Polyvinyl Chloride, Polyolefins, and Polystyrene». I: *Plastics in Medical Devices*. Red. av Vinny R. Sastri. Plastics Design Library. Boston: William Andrew Publishing, 2010, s. 73–119. ISBN: 978-0-8155-2027-6. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2027-6.10006-6>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780815520276100066>.

- [25] Chris Schaller. *Ziegler-Natta Polymerization*. Web Page. 2023. URL: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General\\_Chemistry/Book%3A\\_Structure\\_and\\_Reactivity\\_in\\_Organic\\_Biological\\_and\\_Inorganic\\_Chemistry\\_\(Schaller\)/IV%3A\\_\\_Reactivity\\_in\\_Organic\\_Biological\\_and\\_Inorganic\\_Chemistry\\_2/06%3A\\_Electrophilic\\_Addition\\_to\\_Alkenes/6.13%3A\\_Ziegler-Natta\\_Polymerization](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Book%3A_Structure_and_Reactivity_in_Organic_Biological_and_Inorganic_Chemistry_(Schaller)/IV%3A__Reactivity_in_Organic_Biological_and_Inorganic_Chemistry_2/06%3A_Electrophilic_Addition_to_Alkenes/6.13%3A_Ziegler-Natta_Polymerization).
- [26] Lars Egil Helseth. *polyamider*. Electronic Article. Des. 2021. URL: <https://snl.no/polyamider>.
- [27] Keith Marchildon. «Polyamides – Still Strong After Seventy Years». I: *Macromolecular Reaction Engineering* 5.1 (2011), s. 22–54. DOI: <https://doi.org/10.1002/mren.201000017>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/mren.201000017>. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/mren.201000017>.
- [28] Lars Egil Helseth. *Kevlar*. Electronic Article. Des. 2020. URL: <https://snl.no/kevlar>.
- [29] BL Deopura mfl. *Polyesters and polyamides*. Elsevier, 2008.
- [30] Lars Egil Helseth. *polyakrylnitril*. Electronic Article. 16.05.2023 2021. URL: <https://snl.no/polyakrylnitril>.
- [31] J. Gordon Cook (Auth.) *Handbook of Textile Fibres. Volume 2 Man-Made Fibres*. 1. utg. Woodhead Publishing Series in Textiles. Woodhead Publishing, 1984. ISBN: 9781855734852; 1855734850.
- [32] Ingun Grimstad Klepp. *akryl*. Electronic Article. 16.05.2023 2021. URL: <https://snl.no/akryl>.
- [33] John N. Hahladakis mfl. «An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling». I: *Journal of Hazardous Materials* 344 (2018), s. 179–199. ISSN: 0304-3894. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.014>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030438941730763X>.
- [34] Helene Wiesinger, Zhanyun Wang og Stefanie Hellweg. «Deep Dive into Plastic Monomers, Additives, and Processing Aids». I: *Environmental Science & Technology* 55.13 (2021). PMID: 34154322, s. 9339–9351. DOI: [10.1021/acs.est.1c00976](https://doi.org/10.1021/acs.est.1c00976). eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c00976>. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c00976>.
- [35] Kanishka Bhunia mfl. «Migration of Chemical Compounds from Packaging Polymers during Microwave, Conventional Heat Treatment, and Storage». I: *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 12.5 (2013), s. 523–545. DOI: <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12028>. eprint: <https://ift.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/1541-4337.12028>. URL: <https://ift.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/1541-4337.12028>.
- [36] Chloe Wayman og Helge Niemann. «The fate of plastic in the ocean environment – a minireview». I: *Environ. Sci.: Processes Impacts* 23 (2 2021), s. 198–212. DOI: [10.1039/D0EM00446D](https://doi.org/10.1039/D0EM00446D). URL: <http://dx.doi.org/10.1039/D0EM00446D>.

- [37] Karin Mattsson mfl. «Chapter 13 - Nanoplastics in the Aquatic Environment». I: *Microplastic Contamination in Aquatic Environments*. Red. av Eddy Y. Zeng. Elsevier, 2018, s. 379–399. ISBN: 978-0-12-813747-5. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813747-5.00013-8>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128137475000138>.
- [38] Paolo Pastorino mfl. «First insights into plastic and microplastic occurrence in biotic and abiotic compartments, and snow from a high-mountain lake (Carnic Alps)». I: *Chemosphere* 265 (2021), s. 129121. ISSN: 0045-6535. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129121>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004565352033318X>.
- [39] Shirin Estahbanati og N.L. Fahrenfeld. «Influence of wastewater treatment plant discharges on microplastic concentrations in surface water». I: *Chemosphere* 162 (2016), s. 277–284. ISSN: 0045-6535. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.07.083>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004565351630981X>.
- [40] Miguel González-Pleiter mfl. «Occurrence and transport of microplastics sampled within and above the planetary boundary layer». I: *Science of The Total Environment* 761 (2021), s. 143213. ISSN: 0048-9697. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143213>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969720367449>.
- [41] Marcela Cabrera mfl. «A new method for microplastic sampling and isolation in mountain glaciers: A case study of one antisana glacier, Ecuadorian Andes». I: *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* 2 (2020), s. 100051. ISSN: 2666-0164. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2020.100051>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666016420300499>.
- [42] Albert A. Koelmans, Ellen Besseling og Won J. Shim. «Nanoplastics in the Aquatic Environment. Critical Review». I: *Marine Anthropogenic Litter*. Red. av Melanie Bergmann, Lars Gutow og Michael Klages. Cham: Springer International Publishing, 2015, s. 325–340. ISBN: 978-3-319-16510-3. DOI: 10.1007/978-3-319-16510-3\_12. URL: [https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3\\_12](https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_12).
- [43] Charles James Moore. «Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat». I: *Environmental Research* 108.2 (2008). The Plastic World, s. 131–139. ISSN: 0013-9351. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2008.07.025>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001393510800159X>.
- [44] Laura M. Hernandez, Nariman Yousefi og Nathalie Tufenkji. «Are there nanoplastics in your personal care products?» I: *Environmental Science & Technology Letters* 4.7 (2017), s. 280–285. DOI: 10.1021/acs.estlett.7b00187.
- [45] Hans Bouwmeester, Peter C. H. Hollman og Ruud J. B. Peters. «Potential Health Impact of Environmentally Released Micro- and Nanoplastics in the Human Food Production Chain: Experiences from Nanotoxicology». I: *Environmental Science & Technology* 49.15 (2015). doi: 10.1021/acs.est.5b01090, s. 8932–8947. ISSN: 0013-936X. DOI: 10.1021/acs.est.5b01090. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b01090>.

- [46] Elisa Bergami mfl. «Nano-sized polystyrene affects feeding, behavior and physiology of brine shrimp *Artemia franciscana* larvae». I: *Ecotoxicology and Environmental Safety* 123 (2016). 6th Biannual Ecotoxicology MEeting (BECOME 2014) - Environmental emergencies: ecotoxicology as a management tool, s. 18–25. ISSN: 0147-6513. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.09.021>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651315300956>.
- [47] Julien Gigault mfl. «Current opinion: What is a nanoplastic?» I: *Environmental Pollution* 235 (2018), s. 1030–1034. ISSN: 0269-7491. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.024>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749117337247>.
- [48] Hao Liang mfl. «Release of microplastics and nanoplastics in water from disposable surgical masks after disinfection». I: *Marine Pollution Bulletin* 184 (2022), s. 114184. ISSN: 0025-326X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.114184>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article%20/pii/S0025326X22008669>.
- [49] Gireeshkumar Balakrishnan mfl. «Towards more realistic reference microplastics and nanoplastics: preparation of polyethylene micro/nanoparticles with a biosurfactant». I: *Environ. Sci.: Nano* 6 (1 2019), s. 315–324. DOI: 10.1039/C8EN01005F. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C8EN01005F>.
- [50] Pradel Alice mfl. «Micro- and nanoplastic transfer in freezing saltwater: implications for their fate in polar waters». I: *Environ. Sci.: Processes Impacts* 23 (11 2021), s. 1759–1770. DOI: 10.1039/D1EM00280E. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/D1EM00280E>.
- [51] Junyu Wang mfl. «Aggregation and stability of sulfate-modified polystyrene nanoplastics in synthetic and natural waters». I: *Environmental Pollution* 268 (2021), s. 114240. ISSN: 0269-7491. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114240>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749119365145>.
- [52] Rakesh Kumar mfl. «Micro(nano)plastics pollution and human health: How plastics can induce carcinogenesis to humans?» I: *Chemosphere* 298 (2022), s. 134267. ISSN: 0045-6535. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134267>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article%20/pii/S0045653522007603>.
- [53] Cambridge. *Abiotic*. Dictionary. 2023. URL: <https://dictionary.cambridge.org/dictionary/english/abiotic>.
- [54] Ali Chamas mfl. «Degradation Rates of Plastics in the Environment». I: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 8.9 (2020), s. 3494–3511. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b06635. eprint: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06635>. URL: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06635>.
- [55] Kai Zhang mfl. «Understanding plastic degradation and microplastic formation in the environment: A review». I: *Environmental Pollution* 274 (2021), s. 116554. ISSN: 0269-7491. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116554>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749121001329>.

- [56] Pinjing He mfl. «Municipal solid waste (MSW) landfill: A source of microplastics? -Evidence of microplastics in landfill leachate». I: *Water Research* 159 (2019), s. 38–45. ISSN: 0043-1354. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.04.060>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004313541930377X>.
- [57] Johnny Kee Hong Wong mfl. «Microplastics in the freshwater and terrestrial environments: Prevalence, fates, impacts and sustainable solutions». I: *Science of The Total Environment* 719 (2020), s. 137512. ISSN: 0048-9697. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137512>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969720310238>.
- [58] Manish Kumar mfl. «Microplastics as pollutants in agricultural soils». I: *Environmental Pollution* 265 (2020), s. 114980. ISSN: 0269-7491. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114980>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749120328517>.
- [59] Axel Barrett. *The degradation of plastics and polymers*. Web Page. 25.01.2021 2023. URL: <https://bioplasticsnews.com/2021/01/25/degradation-plastic/>.
- [60] Jörg Stetefeld, Sean A. McKenna og Trushar R. Patel. «Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences». I: *Biophysical Reviews* 8.4 (2016), s. 409–427. ISSN: 1867-2469. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12551-016-0218-6>. URL: <https://doi.org/10.1007/s12551-016-0218-6>.
- [61] Huiwen Cai mfl. «Analysis of environmental nanoplastics: Progress and challenges». I: *Chemical Engineering Journal* 410 (2021), s. 128208. ISSN: 1385-8947. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128208>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894720343242>.
- [62] Wenfeng Wang og Jun Wang. «Investigation of microplastics in aquatic environments: An overview of the methods used, from field sampling to laboratory analysis». I: *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 108 (2018), s. 195–202. ISSN: 0165-9936. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.08.026>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993618303686>.
- [63] Marten Fischer og Barbara M. Scholz-Böttcher. «Simultaneous Trace Identification and Quantification of Common Types of Microplastics in Environmental Samples by Pyrolysis-Gas Chromatography–Mass Spectrometry». I: *Environmental Science & Technology* 51.9 (2017). doi: 10.1021/acs.est.6b06362, s. 5052–5060. ISSN: 0013-936X. DOI: [10.1021/acs.est.6b06362](https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06362). URL: <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06362>.
- [64] James A. De Haseth Peter Griffiths. *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. 2. utg. Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications. Wiley-Interscience, 2007. ISBN: 0471194042,9780471194040. URL: <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=be35761c8faeb68054ab0b5bb6cc00>
- [65] Ewen Smith og Geoffrey Dent. *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. John Wiley & Sons, 2019.



- [66] Ana B. Silva mfl. «Microplastics in the environment: Challenges in analytical chemistry - A review». I: *Analytica Chimica Acta* 1017 (2018), s. 1–19. ISSN: 0003-2670. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.02.043>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267018302587>.
- [67] Sven Huppertsberg og Thomas P. Knepper. «Instrumental analysis of microplastics—benefits and challenges». I: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 410.25 (2018), s. 6343–6352. ISSN: 1618-2650. DOI: [10.1007/s00216-018-1210-8](https://doi.org/10.1007/s00216-018-1210-8). URL: <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1210-8>.
- [68] Douglas A Skoog mfl. *Fundamentals of analytical chemistry*. Cengage learning, 2013.
- [69] Agilent. *Agilent 7890B GC System*. Accessed May 4, 2023. 2023. URL: <https://www.agilent.com/en/product/gas-chromatography/gc-systems/7890b-gc-system>. [Image].
- [70] NIST - Libraries, Tools and service. 2023. URL: <https://chemdata.nist.gov/dokuwiki/doku.php?id=chemdata%3Astart>.
- [71] Agilent Technologies. *Agilent MassHunter Workstation Software Unknowns Analysis - Familiarization Guide*. 2011.
- [72] Hiroyuki Yanagisawa, Fumitaka Maruyama og Shigehiko Fujimaki. «Verification of simultaneous screening for major restricted additives in polymer materials using pyrolyzer/thermal desorption gas–chromatography mass spectrometry (Py/TD-GC-MS)». I: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 137 (2019), s. 37–42. ISSN: 0165-2370. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.11.004>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237018307563>.
- [73] Peter Kusch. «Chapter 7 - Application of Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry (Py-GC/MS)». I: *Characterization and Analysis of Microplastics*. Red. av Teresa A.P. Rocha-Santos og Armando C. Duarte. Bd. 75. Comprehensive Analytical Chemistry. Elsevier, 2017, s. 169–207. DOI: <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2016.10.003>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166526X16301520>.
- [74] Fleurine Akoueson mfl. «Identification and quantification of plastic additives using pyrolysis-GC/MS: A review». I: *Science of The Total Environment* 773 (2021), s. 145073. ISSN: 0048-9697. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145073>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004896972100139X>.
- [75] Christopher Blair Crawford og Brian Quinn. «10 - Microplastic identification techniques». I: *Microplastic Pollutants*. Red. av Christopher Blair Crawford og Brian Quinn. Elsevier, 2017, s. 219–267. ISBN: 978-0-12-809406-8. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809406-8.00010-4>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128094068000104>.
- [76] Elizabeth Woolfenden. «Chapter 10 - Thermal Desorption for Gas Chromatography». I: *Gas Chromatography*. Red. av Colin F. Poole. Amsterdam: Elsevier, 2012, s. 235–289. ISBN: 978-0-12-385540-4. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385540-4.00010-9>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123855404000109>.

- [77] Yuanyuan He mfl. «The search for organic compounds with TMAH thermochemolysis: From Earth analyses to space exploration experiments». I: *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 127 (2020), s. 115896. ISSN: 0165-9936. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115896>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993620301254>.
- [78] Agilent Technologies. *MassHunter Software for Advanced Mass Spectrometry Applications*. URL: <https://www.agilent.com/en/product/software-informatics/mass-spectrometry-software/data-analysis>.
- [79] Maximilian J. Huber mfl. «Physicochemical characterization and quantification of nanoplastics: applicability, limitations and complementarity of batch and fractionation methods». I: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2023). ISSN: 1618-2650. DOI: 10.1007/s00216-023-04689-5. URL: <https://doi.org/10.1007/s00216-023-04689-5>.

## Vedlegg

### A Tabeller for deteksjonsgrenser og linearitet

Tabell 26: Utveide massene av de forskjellige polymerene som ble brukt til å lage kalibreringskurvene for å finne deteksjonsgrenser.

Polymer	Masse [mg]
PP	1.06
LDPE	1.41
PET	1.26

Tabell 27: Konsentrasjonene, analysevolumet og den teoretiske kalibreringsmassen til kalibreringsrekken lagd av PP som ble analysert for å teste deteksjonsgrense og linearitet.

Stamløsning/standard	Fortynningsvolum	Konsentrasjon ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	Analysevolum ( $\mu\text{L}$ )	Kalibreringsmasse ( $\mu\text{g}$ )
PP-Cal1	50 $\mu\text{L}$ stamløsning+ 1.95 $\mu\text{L}$ løsemiddel	2.65	50	0.1325
PP-Cal2	100 $\mu\text{L}$ stamløsning+ 1.9mL løsemiddel	5.3	50	0.265
PP-Cal3	500 $\mu\text{L}$ stamløsning+ 1.5mL løsemiddel	26.5	50	1.325
PP-Cal4	1mL stamløsning+ 1 mL løsemiddel	53	50	2.65
PP-Cal5	Stamløsning	106	50	5.3

Tabell 28: Konsentrasjonene, analysevolumet og den teoretiske kalibreringsmassen til kalibreringsrekken lagd av PE som ble analysert for å teste deteksjonsgrense og linearitet

Stamløsning/standard	Fortynningsvolum	Konsentrasjon (µg/mL)	Analysevolum (µL)	Kalibreringsmasse (µg)
LDPE-Cal1	50µL stamløsning+ 1.95µL løsemiddel	3.525	50	0.17625
LDPE-Cal2	100µL stamløsning+ 1.9mL løsemiddel	7.05	50	0.3525
LDPE-Cal3	500µL stamløsning+ 1.5mL løsemiddel	35.25	50	1.7625
LDPE-Cal4	1mL stamløsning+ 1 mL løsemiddel	70.5	50	3.525
LDPE-Cal5	Stamløsning	141	50	7.05

Tabell 29: Konsentrasjonene, analysevolumet og den teoretiske kalibreringsmassen til kalibreringsrekken lagd av PET som ble analysert for å teste deteksjonsgrense og linearitet

Stamløsning/standard	Fortynningsvolum	Konsentrasjon (µg/mL)	Analysevolum (µL)	Kalibreringsmasse (µg)
PET-Cal1	50µL Cal4+ 1.95µL løsemiddel	0.315	50	0.01575
PET-Cal2	200µL Cal4+ 1.8mL løsemiddel	1.26	50	0.063
PET-Cal3	200µL Cal6+ 1.8mL løsemiddel	6.3	50	0.315
PET-Cal4	200µL stamløsning+ 1.8mL løsemiddel	12.6	50	0.63
PET-Cal5	500µL stamløsning+ 1.5mL løsemiddel	31.5	50	1.57
PET-Cal6	1mL stamløsning+ 1mL løsemiddel	63	50	3.15
PET-Cal7	Stamløsning	126	50	6.3

## B Tabeller fra vannprøveresultater

Tabell 34: Resultater fra PE-ekstraksjonen som ble brukt til å lage figur 43

PE-ekstrahert prøve	Gjennomsnitt	Standardavvik
D 10 $\mu$ L	135,265	61,919
D 50 $\mu$ L	0,000	0,000
MQ 10 $\mu$ L	59,947	27,718
MQ 50 $\mu$ L	41,348	14,416
TW 10 $\mu$ L	23,66	17,789
TW 50 $\mu$ L	49,482	4,863
SW 10L	71,217	55,564
SW 50 $\mu$ L	18,535	18,669
Gjennomsnitt:	49,932	25,117

Tabell 35: Resultater fra PET-ekstraksjonen som ble brukt til å lage figur 42

PET-ekstrahert prøve	Gjennomsnitt	Standardavvik
D 10 $\mu$ L	113,116	34,862
D 50 $\mu$ L	0,000	0,000
MQ 10 $\mu$ L	95,879	36,982
MQ 50 $\mu$ L	88,254	90,549
TW 10 $\mu$ L	38,107	10,944
TW 50 $\mu$ L	64,819	52,990
SW 10L	19,092	0,228
SW 50 $\mu$ L	64,027	1,687
Gjennomsnitt:	60,412	28,530

Tabell 36: Resultater fra PS-ekstraksjonen som ble brukt til å lage figur 40

PS-ekstrahert prøve	Gjennomsnitt	Standardavvik
D 10 $\mu$ L	194,492	17,653
D 50 $\mu$ L	135,306	11,854
MQ 10 $\mu$ L	214,363	23,151
MQ 50 $\mu$ L	123,407	17,232
TW 10L	144,701	57,424
TW 50 $\mu$ L	103,596	40,307
SW 10 $\mu$ L	248,253	99,645
SW 50 $\mu$ L	136,151	14,032
Gjennomsnitt:	162,534	35,162

Tabell 37: Resultater fra PP-ekstraksjonen som ble brukt til å lage figur 41

PP-ekstrahert prøve	Gjennomsnitt	Standardavvik
D 10 $\mu$ L	183,682	23,354
D 50 $\mu$ L	112,803	15,117
MQ 10 $\mu$ L	121,744	47,442
MQ 50 $\mu$ L	69,608	8,444
TW 10 $\mu$ L	154,167	61,633
TW 50 $\mu$ L	80,902	9,485
SW 10L	121,100	44,950
SW 50 $\mu$ L	85,254	22,272
Gjennomsnitt:	116,158	29,087

Tabell 30: Konsentrasjonene til kalibreringsrekken lagd av PP som ble analysert sammen med vannprøvene, analysevolumet og den teoretiske kalibreringsmassen som blir brukt i kalibreringskurven.

Stamløsning/standard	Fortynningsvolum	Konsentrasjon (µg/mL)	Analysevolum (µL)	Kalibreringsmasse (µg)
PP-Cal1	50µL stamløsning+ 1.95µL løsemiddel	2.55	50	0.1275
PP-Cal2	100µL stamløsning+ 1.9mL løsemiddel	5.1	50	0.255
PP-Cal3	500µL stamløsning+ 1.5mL løsemiddel	25.5	50	1.275
PP-Cal4	1mL stamløsning+ 1 mL løsemiddel	51	50	2.55
PP-Cal5	Stamløsning	102	50	5.1

Tabell 31: Konsentrasjonene til kalibreringsrekken lagd av LDPE som ble analysert sammen med vannprøvene, analysevolumet og den teoretiske kalibreringsmassen som brukes i kalibreringskurven.

Stamløsning/standard	Fortynningsvolum	Konsentrasjon (µg/mL)	Analysevolum (µL)	Kalibreringsmasse (µg)
LDPE-Cal1	50µL stamløsning+ 1.95µL løsemiddel	3.525	50	0.17625
LDPE-Cal2	100µL stamløsning+ 1.9mL løsemiddel	7.05	50	0.3525
LDPE-Cal3	500µL stamløsning+ 1.5mL løsemiddel	35.25	50	1.7625
LDPE-Cal4	1mL stamløsning+ 1 mL løsemiddel	70.5	50	3.525
LDPE-Cal5	Stamløsning	141	50	7.05

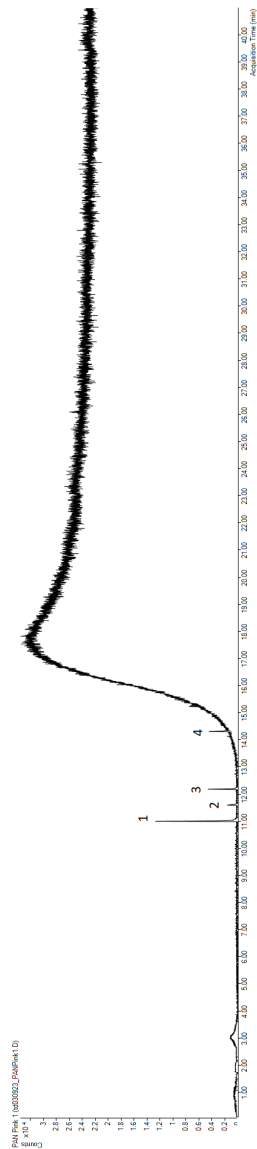
Tabell 32: Konsentrasjonene til kalibreringskurven lagd av PET som ble analysert sammen med vannprøvene, analysevolumet og den teoretiske kalibreringsmassen som brukes i kalibreringskurven.

Stamløsning/standard	Fortynningsvolum	Konsentrasjon (µg/mL)	Analysevolum (µL)	Kalibreringsmasse (µg)
PET-Cal1	50µL Cal4+ 1.95µL løsemiddel	0.2475	50	0.012375
PET-Cal2	200µL Cal4+ 1.8mL løsemiddel	0.99	50	0.0495
PET-Cal3	200µL Cal6+ 1.8mL løsemiddel	4.95	50	0.2475
PET-Cal4	200µL stamløsning+ 1.8mL løsemiddel	9.9	50	0.495
PET-Cal5	500µL stamløsning+ 1.5mL løsemiddel	24.75	50	1.2375
PET-Cal6	1mL stamløsning+ 1mL løsemiddel	49.5	50	2.475
PET-Cal7	Stamløsning	99	50	4.95

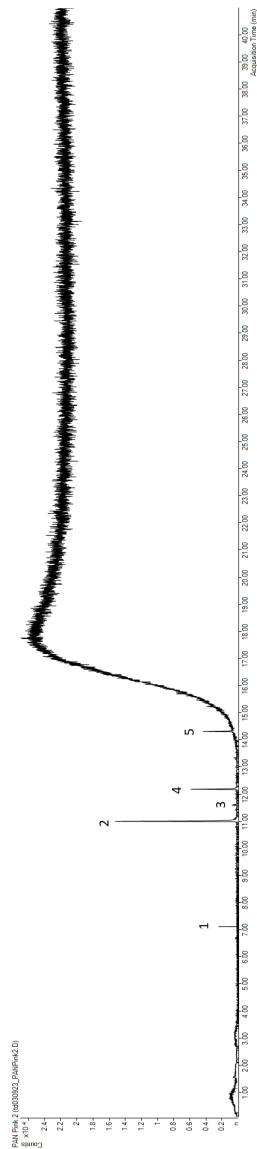
Tabell 33: Konsentrasjonene til kalibreringskurven lagd av PS som ble analysert sammen med vannprøvene, analysevolumet og den teoretiske kalibreringsmassen som brukes i kalibreringskurven.

Stamløsning/standard	Fortynningsvolum	Konsentrasjon (µg/mL)	Analysevolum (µL)	Kalibreringsmasse (µg)
PS-Cal1	50µL Cal4+ 1.95µL løsemiddel	0.2575	50	0.012875
PS-Cal2	200µL Cal4+ 1.8mL løsemiddel	1.03	50	0.0515
PS-Cal3	200µL Cal6+ 1.8mL løsemiddel	5.15	50	0.2575
PS-Cal4	200µL stamløsning+ 1.8mL løsemiddel	10.3	50	0.515
PS-Cal5	500µL stamløsning+ 1.5mL løsemiddel	25.75	50	1.2875
PS-Cal6	1mL stamløsning+ 1mL løsemiddel	51.5	50	2.575
PS-Cal7	Stamløsning	103	50	5.15

## C Kromatogram



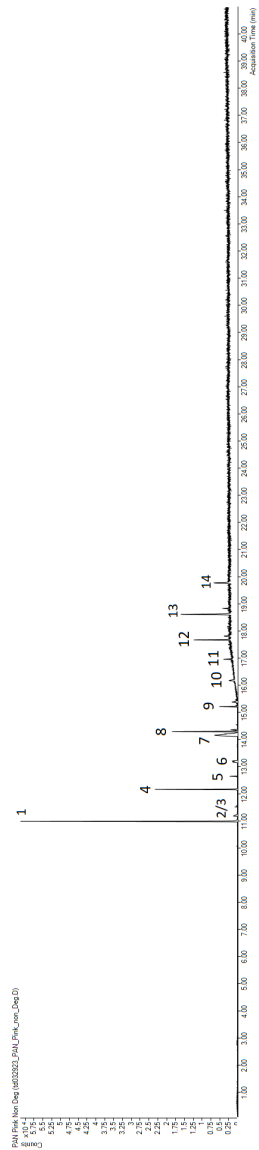
(a) Kromatogrammet til PAN Pink prøve 1



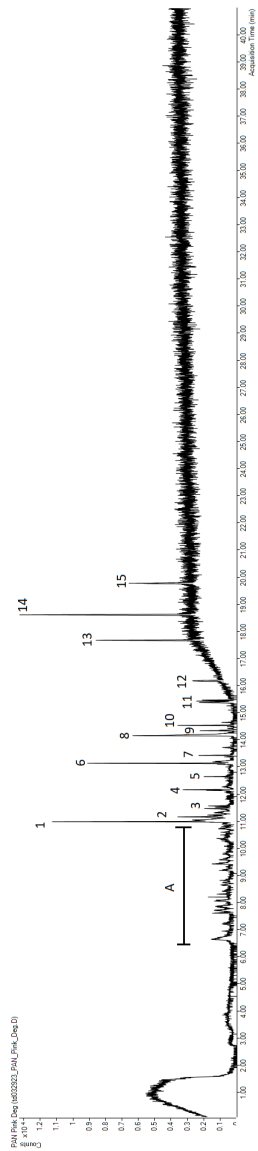
(b) Kromatogrammet til PAN Pink prøve 2

Figur 62: Kromatogrammene til PAN Pink prøve 1 og 2



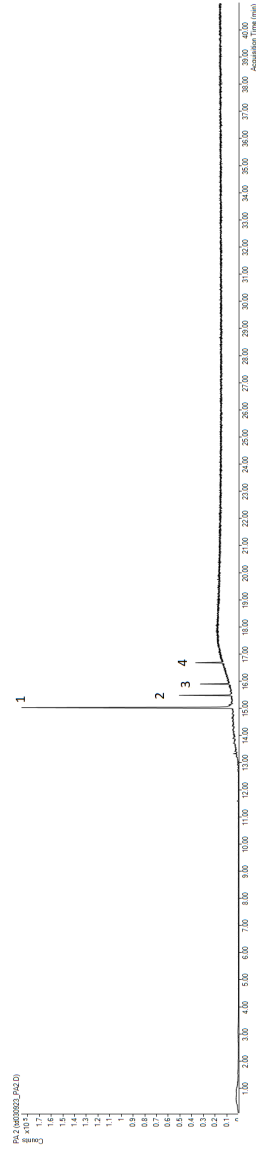
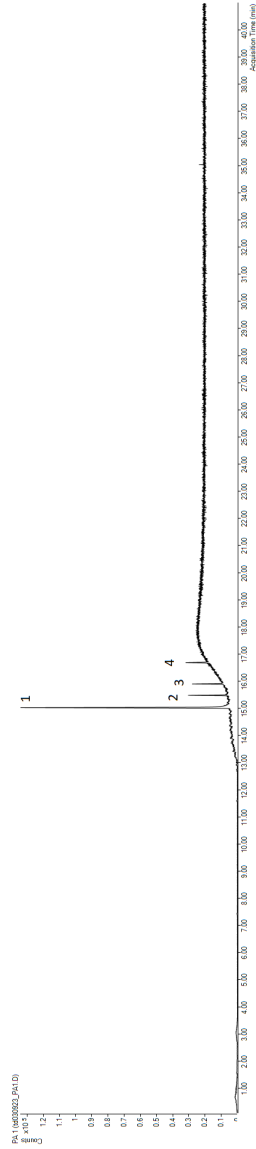


(a) Kromatogrammet til PAN Pink utsatt for mekanisk degradert



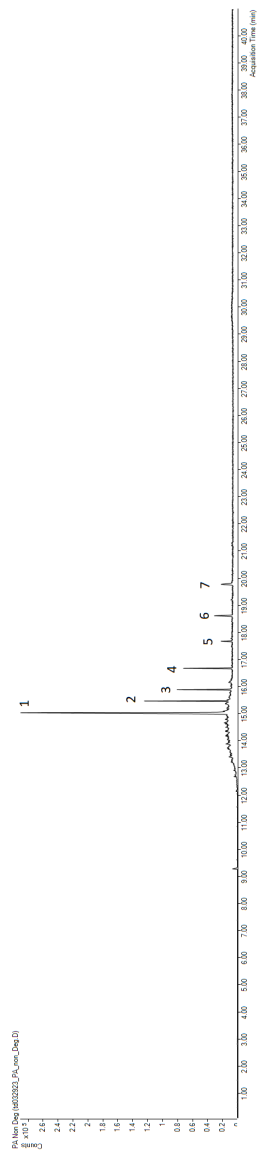
(b) Kromatogrammet til PAN Pink utsatt for mekanisk og UV-degradering

Figur 63: Kromatogrammene til de nedbrutte prøvene av PAN Pink

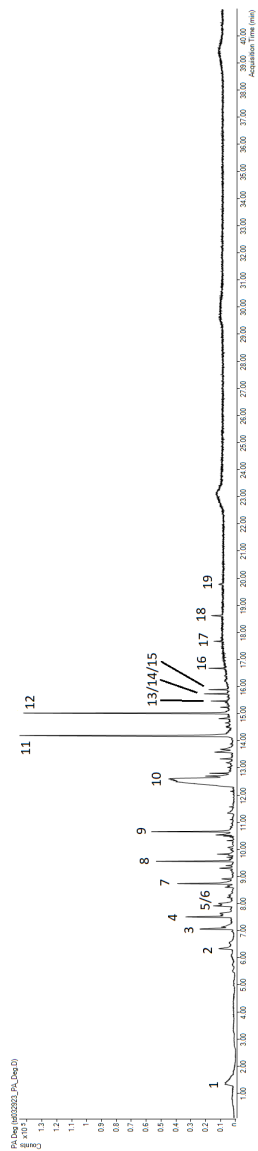


(a) Kromatogrammet til PA prøve 1      (b) Kromatogrammet til PA prøve 2

Figur 64: Kromatogrammene til PA prøve 1 og 2

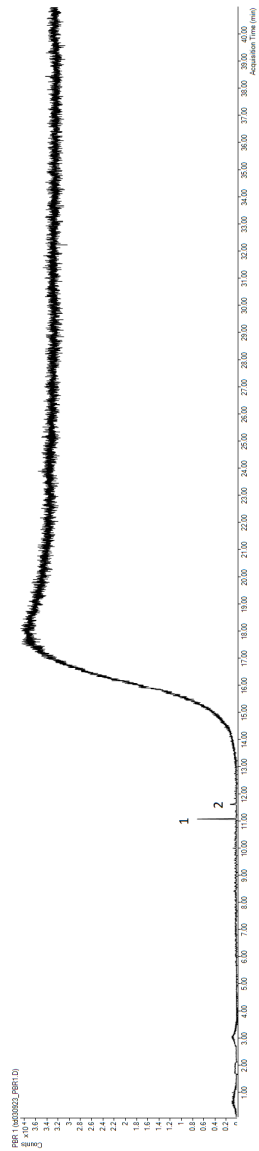


(a) Kromatogrammet til PA utsatt for mekanisk degradert

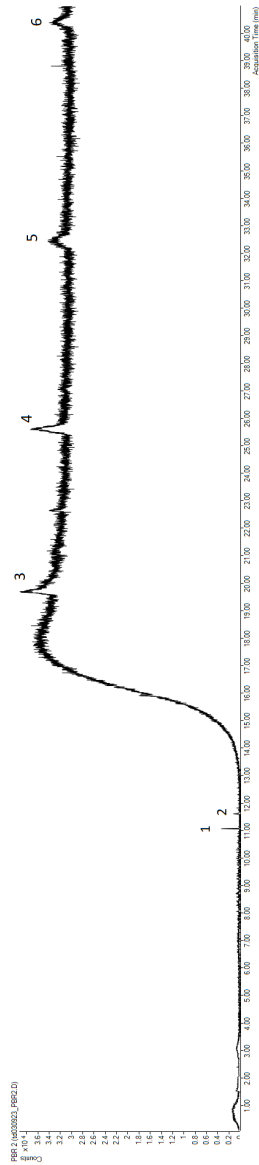


(b) Kromatogrammet til PA utsatt for mekanisk og UV-degradering

Figur 65: Kromatogrammene til de nedbrutte prøvene av PA

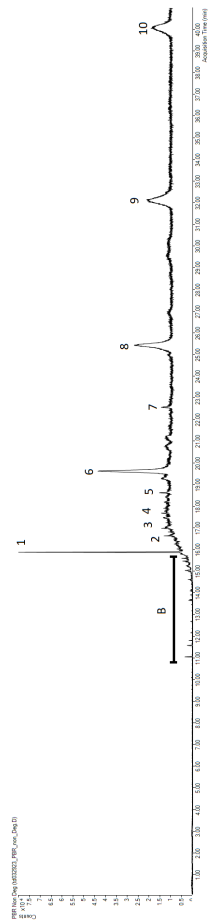


(a) Kromatogrammet til LDPE-R prøve 1

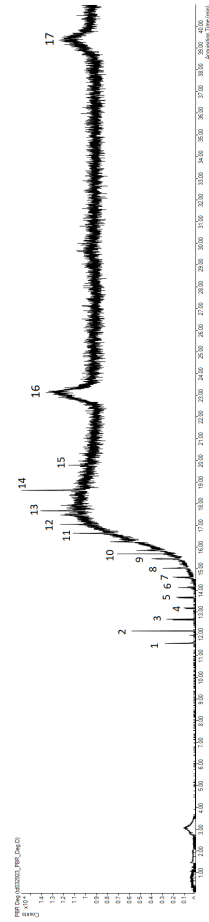


(b) Kromatogrammet til LDPE-R prøve 2

Figur 66: Kromatogrammene til LDPE-R prøve 1 og 2

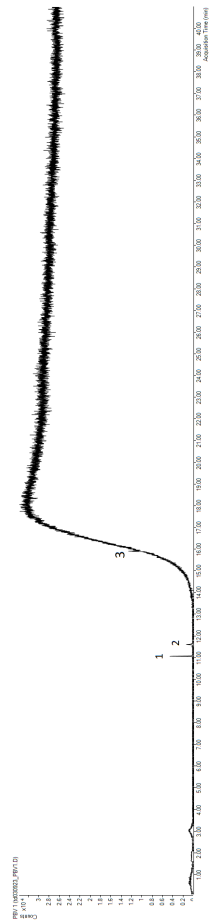


(a) Kromatogrammet til LDPE-R utsatt for mekanisk degradert

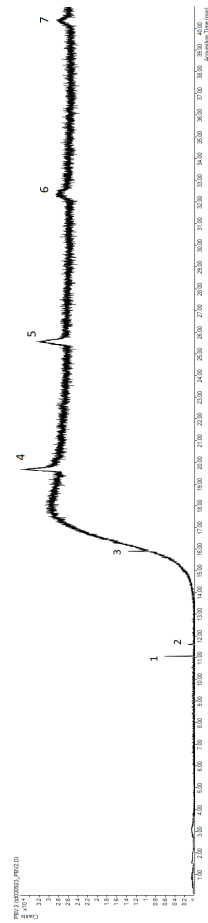


(b) Kromatogrammet til LDPE-R utsatt for mekanisk og UV-degradering

Figur 67: Kromatogrammene til de nedbrutte prøvene av LDPE-R

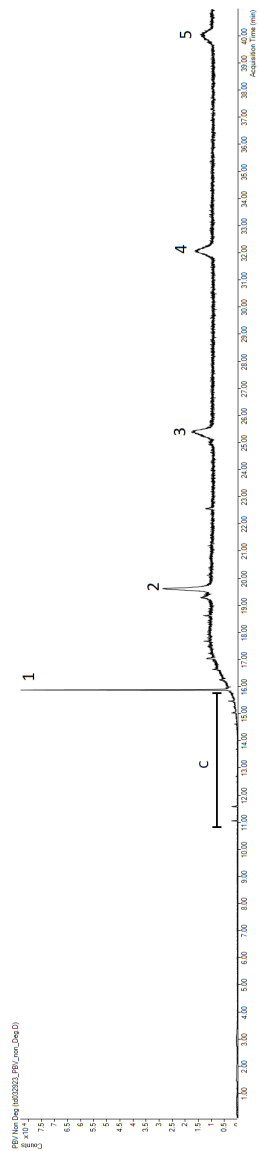


(a) Kromatogrammet til LDPE-V prøve 1

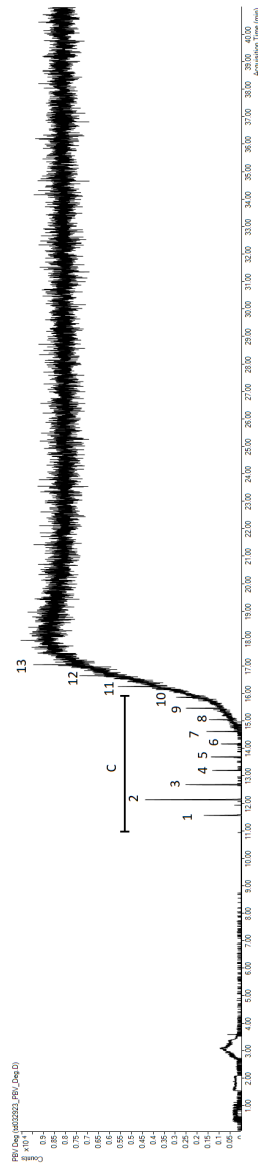


(b) Kromatogrammet til LDPE-V prøve 2

Figur 68: Kromatogrammene til LDPE-V prøve 1 og 2

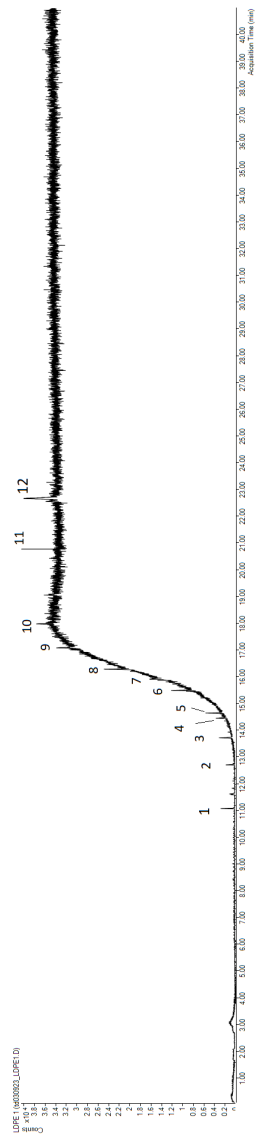


(a) Kromatogrammet til LDPE-V utsatt for mekanisk degradert

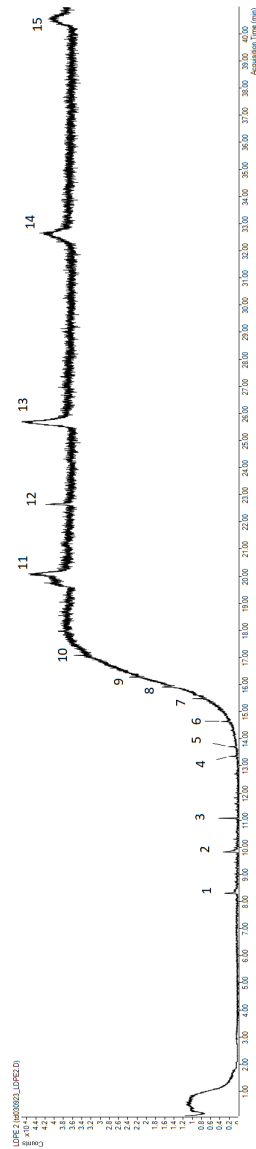


(b) Kromatogrammet til LDPE-V utsatt for mekanisk og UV-degradering

Figur 69: Kromatogrammene til de nedbrutte prøvene av LDPE-V



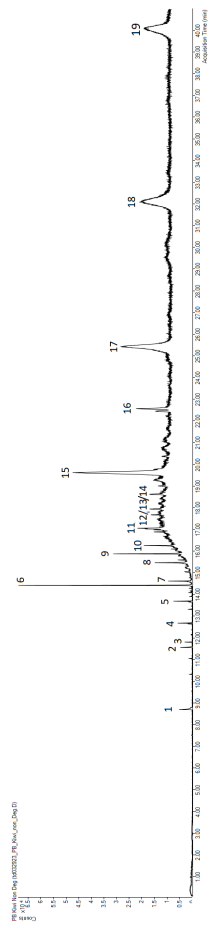
(a) Kromatogrammet til LDPE prøve 1



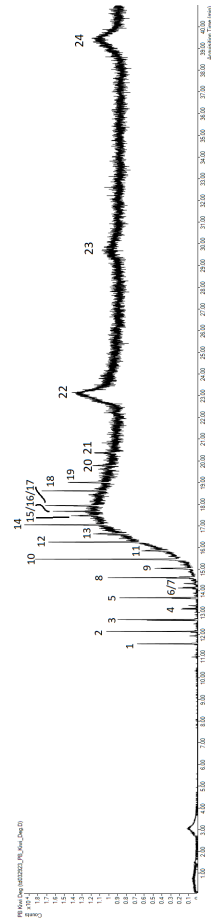
(b) Kromatogrammet til LDPE prøve 2

Figur 70: Kromatogrammene til LDPE prøve 1 og 2



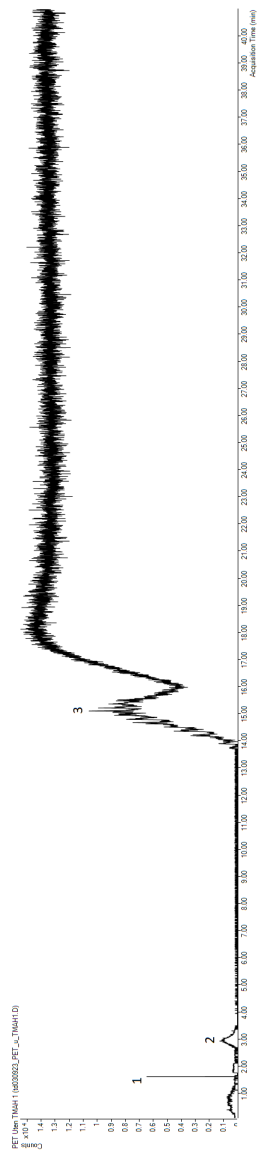


(a) Kromatogrammet til LDPE-Kiwi utsatt for mekanisk degradert

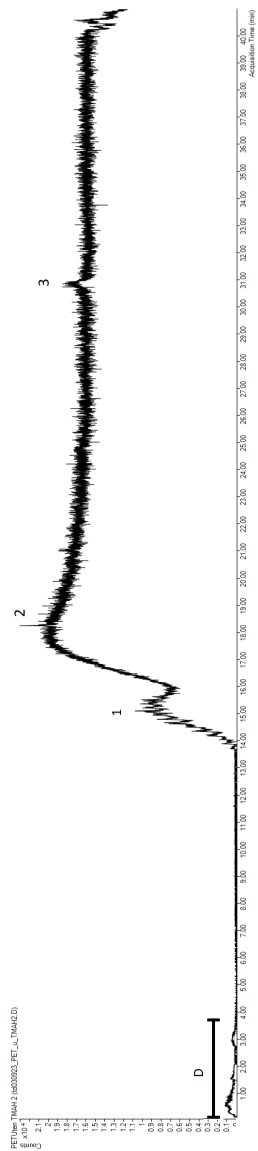


(b) Kromatogrammet til LDPE-Kiwi utsatt for mekanisk og UV-degradering

Figur 71: Kromatogrammene til de nedbrutte prøvene til LDPE-Kiwi

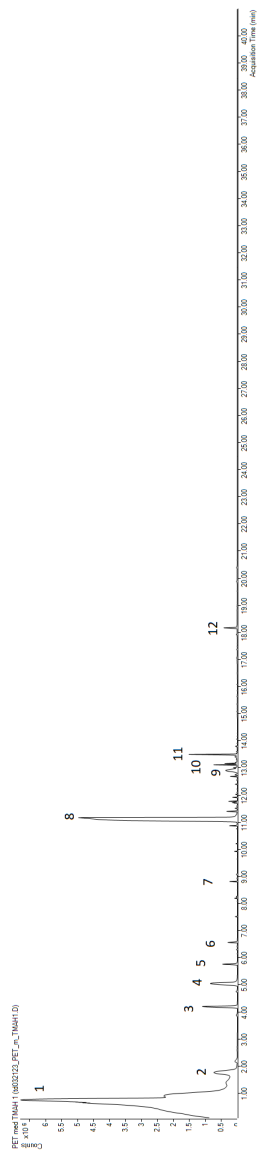


(a) Kromatogrammet til PET uten TMAH prøve 1

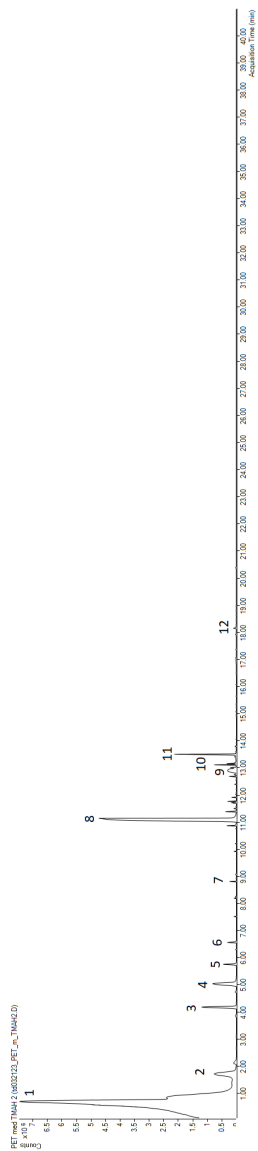


(b) Kromatogrammet til PET uten TMAH prøve 2

Figur 72: Kromatogrammene til PET uten TMAH prøve 1 og 2

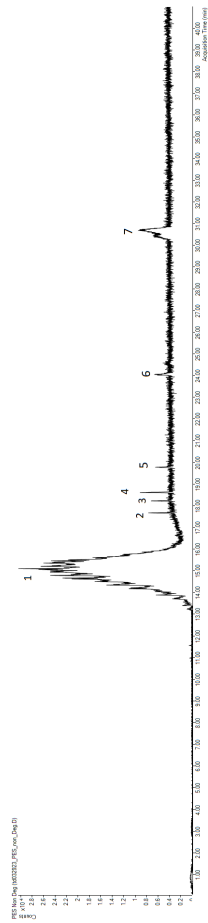


(a) Kromatogrammet til PET med TMAH prøve 1

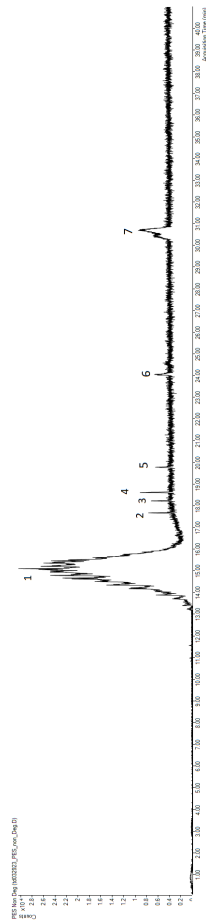


(b) Kromatogrammet til PET med TMAH prøve 2

Figur 73: Kromatogrammene til PET med TMAH prøve 1 og 2



(a) Kromatogrammet til PES utsatt for mekanisk degradert



(b) Kromatogrammet til PES utsatt for mekanisk og UV-degradering

Figur 74: Kromatogrammene til de nedbrutte prøvene av PES

## D Risikovurdering

Delaktivitet	Mulig uønsket hendelse	Eksisterende barrierer	Fisikoverdi med eksisterende tiltak			
			Menneske	Ytre miljø	Omdømme	Økonomi / materiell
Bruk av gass til pyrolyse-GCMS	Gasslekasje	Gassensor	A2	A1	A1	A2
Bruk av diklormetan	Kontakt med hud og øyne, innånding	Avtrekksskap, overflatepapir, PPE,	B2	A1	A1	A1
Bruk av trifluoreddiksyre	Kontakt med hud og øyne, innånding	Avtrekksskap, overflatepapir, PPE, oppsamling	A3	A1	A1	A1
Bruk av triklorbensen	Kontakt med hud og øyne, innånding	Avtrekksskap, overflatepapir, PPE, oppsamling	A3	A1	A1	A1
Bruk av butylert hydroksytoluen	Kontakt med hud og øyne, innånding	Avtrekksskap, overflatepapir, PPE, oppsamling	A3	A1	A1	A1
Bruk av xylen	Kontakt med hud og øyne, innånding, antenning	Avtrekksskap, overflatepapir, PPE, oppsamling	A3	A1	B1	A1
Bruk av TMAH	Kontakt med hud og øyne, innånding	Avtrekksskap, overflatepapir, PPE, oppsamling	A3	A1	A1	A1
Bruk av varmeplate	Brannskade	Skilt som varsler varm overflate	A3	A1	A1	A1
Bruk av glassutsyr	Knusing som kan føre glasskår	Ansvarlig bruk, undersøke skår	A3	A1	A1	A1
Bruk av varmeskap	Brannskade	Varmebestandig PPE ved håndtering av innhold, markering av temperatur og innhold	A1	A1	A1	A1
Bruk av deconex	Etseskade og irritert hud	Bruk av hansker	A1	A1	A1	A1

Figur 75: Risikovurdering gjort før forsøket ble gjort

