



Hochschule  
Zittau/Görlitz  
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES



*Partikelstatistik für die quantitative  
Bestimmung von Mikroplastik und Reifenabrieb*

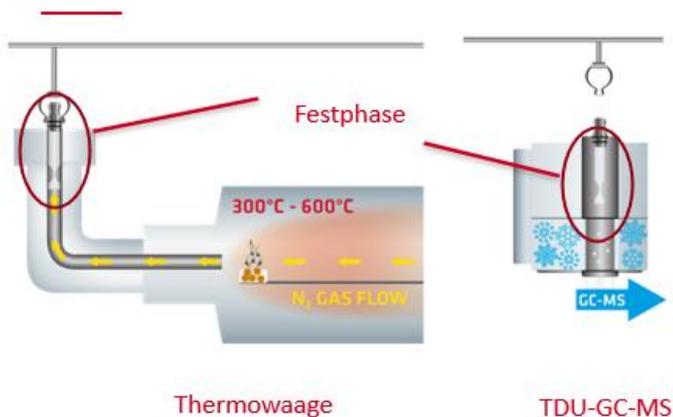
Gerd Fischer [gerd.fischer@hszg.de](mailto:gerd.fischer@hszg.de)  
Hochschule Zittau/Görlitz



- Ansätze zur Analytik von Mikroplastik: Summarisch vs. Partikel
- Mikroplastik Analyse auf Basis von Partikel-Analytik
- Partikelstatistik: Welche Möglichkeiten
  - Normalverteilung (?) - Konfidenzintervall
  - Zählstatistik: Binominal
  - Zählstatistik: Poisson
  - Größenverteilung
- Zusammenfassung und Anwendung

## Beispiel für summarische Mikroplastik Analytik

**Detektion: ThermoExtraktion Desorption Gas  
Chromatographie Massen Spektrometrie (TED-GC-MS)**



- Thermische Zersetzung der Proben, Adsorption + Desorption der Zersetzungsprodukte an Adsorber, Analyse mittels GC-MS
- Identifizierung der Polymere durch spezifische Zersetzungsprodukte, Bestimmung von Massenfraktionen

Quelle: Vortrag 07. Januar 2020 HSZG  
Dr. Claus Gerhard Bannick, Umweltbundesamt  
Dr. Ulrike Braun, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

## Vereinfachter Arbeitsablauf für die Mikroplastik-Partikel Analytik

- (Flotation,) Filtern von Partikel
- Mikroskopische Auswertung
- Spektroskopische Auswertung (Raman / FT-IR)

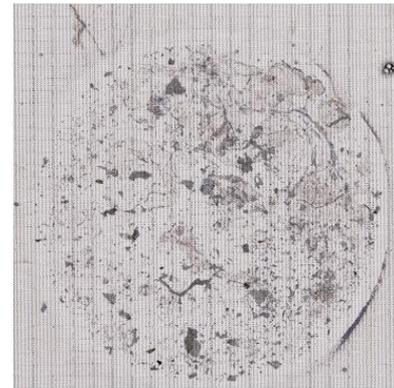
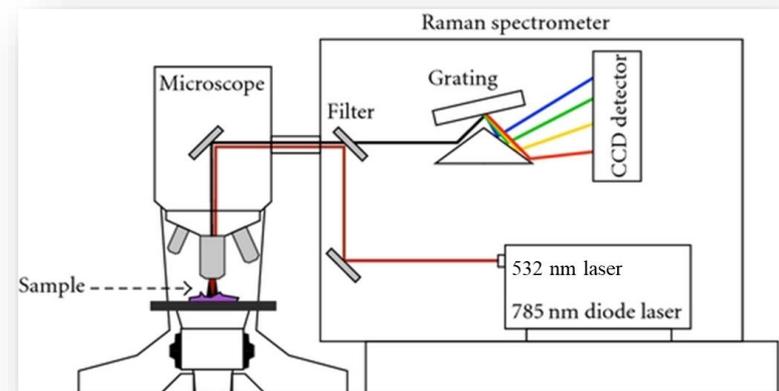


Abbildung 4 Beispiel Übersichtsbild (HF)



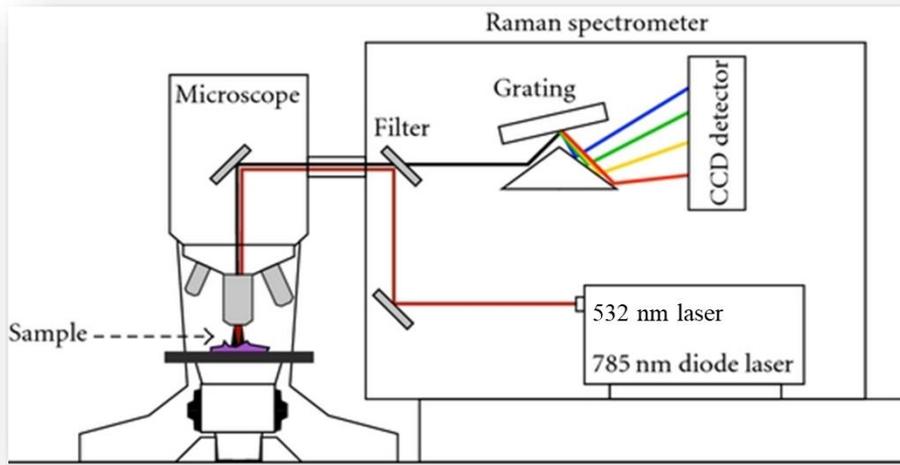
Abbildung 5 Beispiel Übersichtsbild (DF)

Quelle: Aleksander Jarosz, BA, HSZG 2021



Quelle: Fenn M. B. et al. (2011): Raman Spectroscopy for Clinical Oncology, Advances in Optical Technologies, 2011

# Ansätze zur Analytik von Mikroplastik: Summarisch vs. Partikel



Quelle: Fenn M. B. et al. (2011): Raman Spectroscopy for Clinical Oncology, Advances in Optical Technologies, 2011

- Entscheidung:
- MP ja/nein (binäres Merkmal)
  - Typ Kunststoff

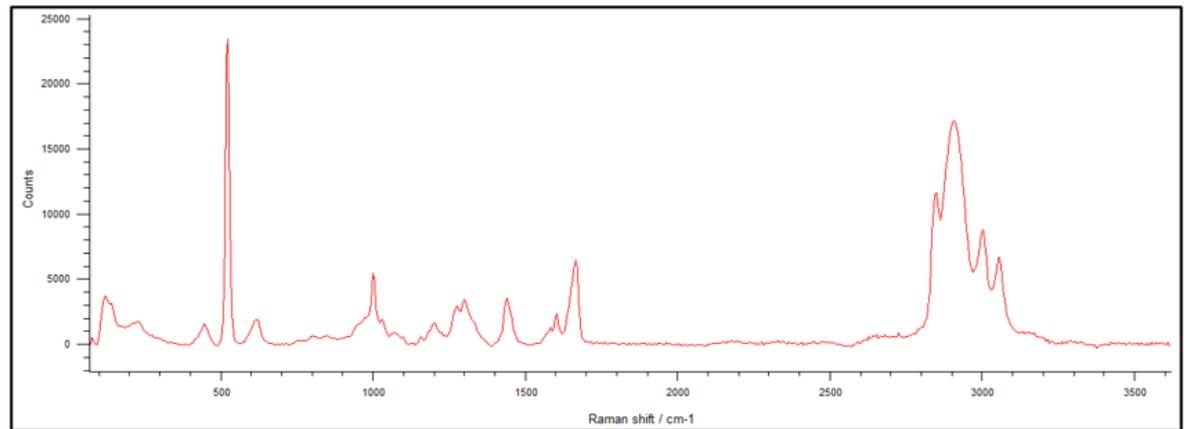


Abbildung 9 Bearbeitetes Spektrum (Basislinienkorektur)

Quelle: Aleksander Jarosz, BA, HSZG 2021

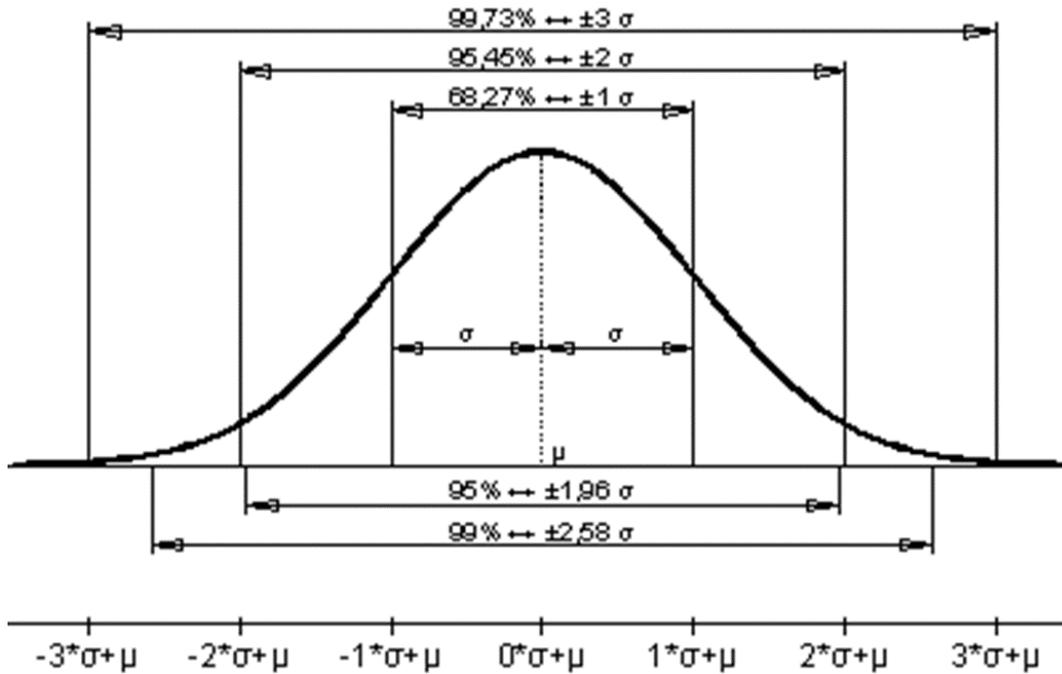


# Ansätze zur Analytik von Mikroplastik: Summarisch vs. Partikel

- **Der Arbeitsaufwand bis zum Filtern ist „labortypisch“**
- **Das zählen der Partikel ist einfach (teil-automatisierbar)**
- **Die Entscheidung MP ja/nein ist aufwendiger aber beherrschbar:**
  - Eine gute Stichproben-Strategie
  - Eine saubere statistische Auswertung

- Normalverteilung ist der „Normalfall“
- Ableitbar aus dem zentrale Grenzwertsatz
- Wichtig für die (Partikel-) Statistik:  
Konfidenzintervall (= Vertrauensintervall, Vertrauensbereich)  
daraus ableitbar: Signifikanz, Stichproben-Umfang

## Normalverteilung



Lagemaß: Schätzer  $\bar{X}$

Streumaß: Schätzer  $s$

Kauermann, Göran. Stichproben: Methoden und praktische Umsetzung mit R (Springer-Lehrbuch) Springer Berlin Heidelberg. Kindle-Version.

H0 (Nullhypothese) : Der Mittelwert der Zielgröße von Gruppe1 ist gleich dem Mittelwert der Zielgröße in Gruppe2

H1 (Alternativhypothese) : Der Mittelwert der Zielgröße von Gruppe1 ist ungleich dem Mittelwert der Zielgröße in Gruppe2

Vereinfacht Konfidenzintervall:

$$\left[ \bar{x} - t_{\left(1-\frac{\alpha}{2}; n-1\right)} \frac{s}{\sqrt{n}} ; \bar{x} + t_{\left(1-\frac{\alpha}{2}; n-1\right)} \frac{s}{\sqrt{n}} \right]$$

s ist die **Schätzung** für die Standardabweichung!

**X** ist die Schätzung für den Mittelwert!

deshalb t-Verteilung!

Bei  $n \gg 10$

$\bar{x} \pm 2 \cdot (s/\sqrt{n})$

t-Test z.B. verwendet in

R. Lenz, K. Enders, C. A. Stedmon, D. M. A. Mackenzie, T. G. Nielsen, A critical assessment of visual identification of marine microplastic using Raman spectroscopy for analysis improvement, *Marine Pollution Bulletin* 2015, 100, 82–91.

ANOVA vorgeschlagen in

Peeken, Ilka, et al. "Arctic sea ice is an important temporal sink and means of transport for microplastic." *Nature communications* 9.1 (2018): 1505.

Dort verwiesen auf:

Kirchman, D., Sigda, J., Kapuscinski, R. & Mitchell, R. Statistical analysis of the direct count method for enumerating bacteria. *Appl. Environ. Microb.* 44, 376–382 (1982).

- Problem: für Stichproben Umfangplanung muss  $s$  schon bekannt sein

$$n \geq 4 \cdot \left(\frac{s}{e}\right)^2$$

Kauermann, Göran. Stichproben: Methoden und praktische Umsetzung mit R (Springer-Lehrbuch)  
Springer Berlin Heidelberg. Kindle-Version.

- Problem: Gauß-Verteilung wird vorausgesetzt (stimmt bei MP nicht immer!)
- Problem: bei „Standard“ Anwendung erhält man negative Zahl als UKI

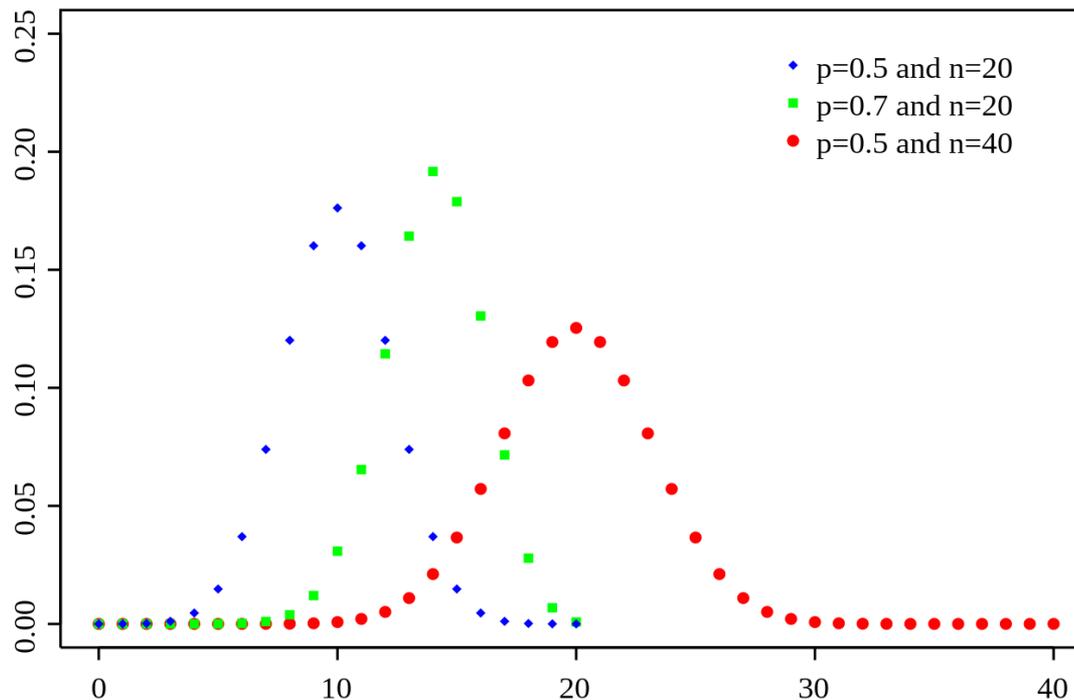


# Ansätze zur Analytik von Mikroplastik: Partikelstatistik - Binominal

- Stichproben für Anteilsschätzung

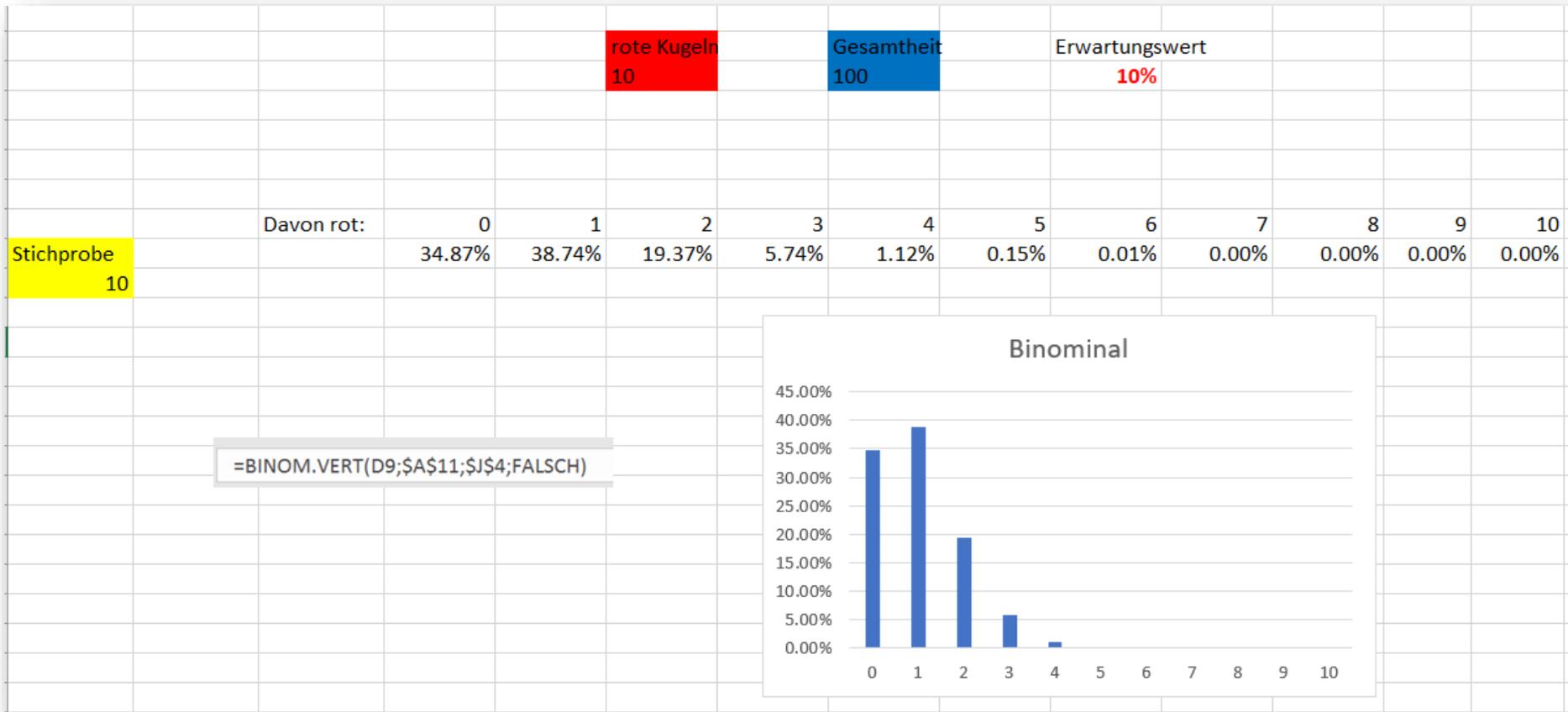
<https://de.wikipedia.org/wiki/Binomialverteilung>

## Wahrscheinlichkeitsfunktion



- Stichproben für Anteilsschätzung
- Bei Mikroplastik (MP) Partikel: **Ja** / **Nein** z.B auch Bruchstatistik  
Direkt Vergleichbar mit dem Urnenmodell; Bernoulli-Versuch
- n Versuche (ziehen aus der Urne) ; Mit k „Erfolgen“ (rote Kugel, es ist MP)
- Schätzer für  $P = k/n$  => Folgt Binominalverteilung (Beispiel 1)

# Ansätze zur Analytik von Mikroplastik: Partikelstatistik - Binominal



- Stichproben für Anteilsschätzung
- Bei Mikroplastik (MP) Partikel: **Ja** / **Nein** z.B auch Bruchstatistik  
Direkt Vergleichbar mit dem Urnenmodell; Bernoulli-Versuch
- $n$  Versuche (ziehen aus der Urne) ; Mit  $k$  „Erfolgen“ (rote Kugel, es ist MP)
- Schätzer für  $P = k/n$   $\Rightarrow$  Folgt Binominalverteilung (Beispiel 1)
- Konfidenzintervall für den Schätzer von  $P$   $\Rightarrow$  Mehrere Möglichkeiten
  - Normalverteilungs-Annahme (z.B. P. Anger + E. von der Esch et. al, TrAC 109 (2018) 214 – 226)
  - „exakt“ mit Beta-Verteilung (Beispiel 2)

# Ansätze zur Analytik von Mikroplastik: Partikelstatistik - Binominal

Konfidenzniveau		Erfolg		Versuche		Schätzer P
0.05		9		1000		0.90%
pu	0.41%	Sonderfall pu=0 für k=0			Untere Wahrscheinlichkeitsgrenze	
po	1.70%				Ober Wahrscheinlichkeitsgrenze	
$=BETAINV((1-(1-(C4/2)));F4;H4-(F4-1))$						

Clopper-Pearson-Konfidenzintervall



# Ansätze zur Analytik von Mikroplastik: Partikelstatistik - Binominal

- Stichprobenumfangs Schätzung
- Berechenbar aus den Konfidenzintervallen
- Nachvollziehen der Herleitung:  
ANGER, Philipp M., et al.  
Raman microspectroscopy as a tool for microplastic particle analysis.  
TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2018, 109. Jg., S. 214-226.
- Verschoben ins Backup ;)
- Führt insbesondere bei geringem Anteil von MP zu deutlichen Abweichungen!

➤ Grenzfall der Binominal Verteilung für seltene Ereignisse bei vielen  $n$

➤ Vorteil: nur **ein** Parameter      Eine Zahl der Zählung (Beispiel 5)

➤ Beispiel: Asbestfaser zählen nach BGI/GUV-I 505-31 Februar 2014

*Es sind insgesamt mindestens 100 Fasern zu zählen oder 100 Zählfelder auszuwerten.  
Es müssen mindestens 20 Zählfelder ausgewertet werden, auch wenn  
hierin mehr als 100 Fasern sind.*

➤ Dann: Hochrechnen auf Gesamtzahl

➤ Das Konfidenzintervall wird aus der gezählten Faserzahl mit hochgerechnet

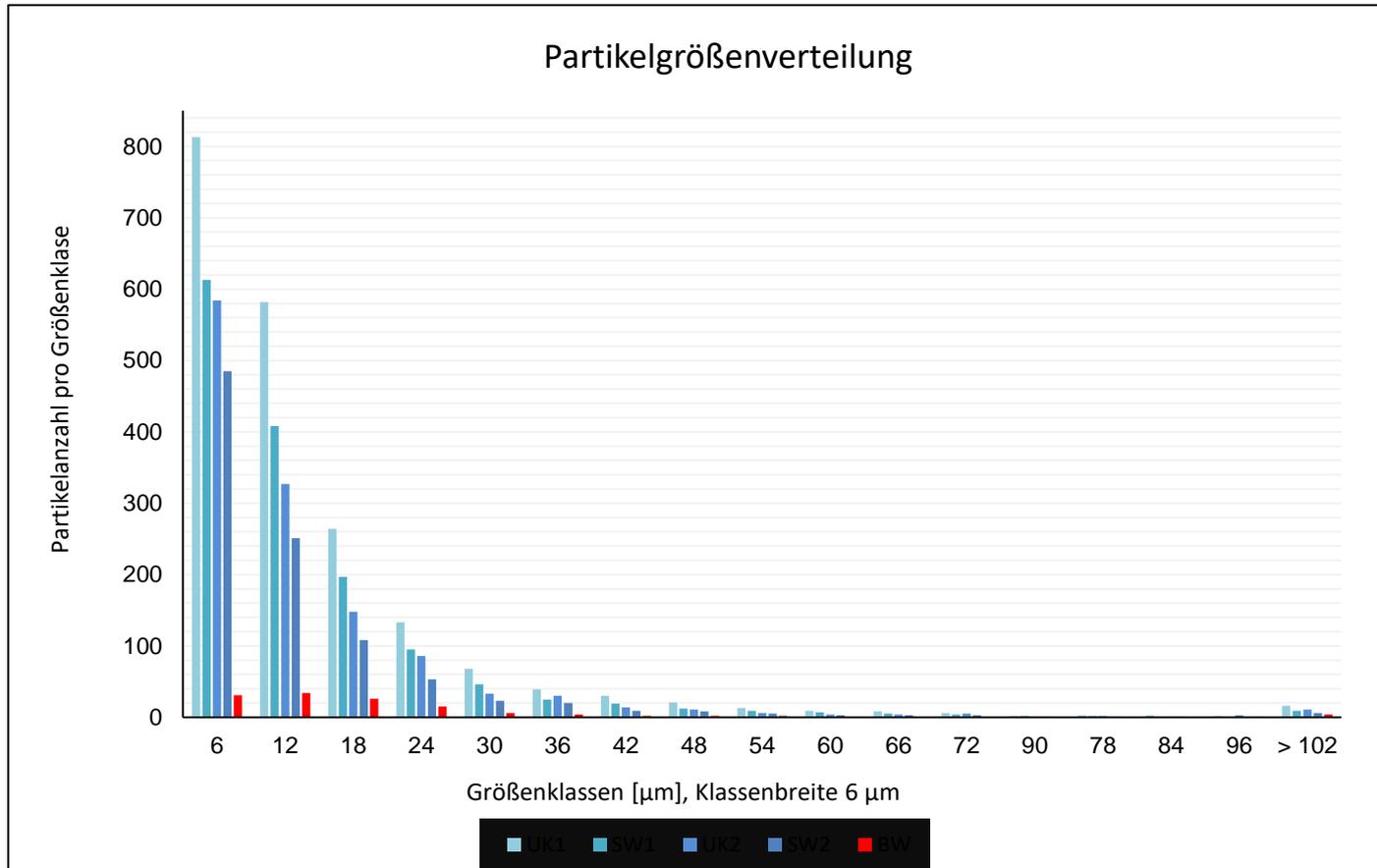
➤ Beispiel 6

Name and reference	Lower Limit	Upper Limit
1: Garwood (GW) (1936)	$(\chi^2_{(2x, \alpha_1)})/2$	$(\chi^2_{(2x_1, \alpha_2)})/2$

# Ansätze zur Analytik von Mikroplastik: Partikelstatistik - Poisson

		MP gezählt					
		10	20	50	100	200	500
UnteresKon	POISSON	4.80	12.22	37.11	81.36	173.24	457.13
Oberes		18.39	30.89	65.92	121.63	229.72	545.81
In Prozent	U	52%	39%	26%	19%	13%	9%
	O	84%	54%	32%	22%	15%	9%
		$=0.5 * \text{CHIQU.INV.RE}(97.5/100; 2 * F26)$					
		Patil, V. V. & Kulkarni, H. V. Comparison of confidence intervals for the Poisson mean: some new aspects.					
		<a href="https://www.graphpad.com/support/faq/how-quickcalcs-computes-the-confidence-interval-of-a-count/">https://www.graphpad.com/support/faq/how-quickcalcs-computes-the-confidence-interval-of-a-count/</a>					

# Ansätze zur Analytik von Mikroplastik: Partikelstatistik - Größenverteilung



Nach: Aleksander Jarosz, BA, HSZG 2021

# Ansätze zur Analytik von Mikroplastik: Partikelstatistik - Größenverteilung

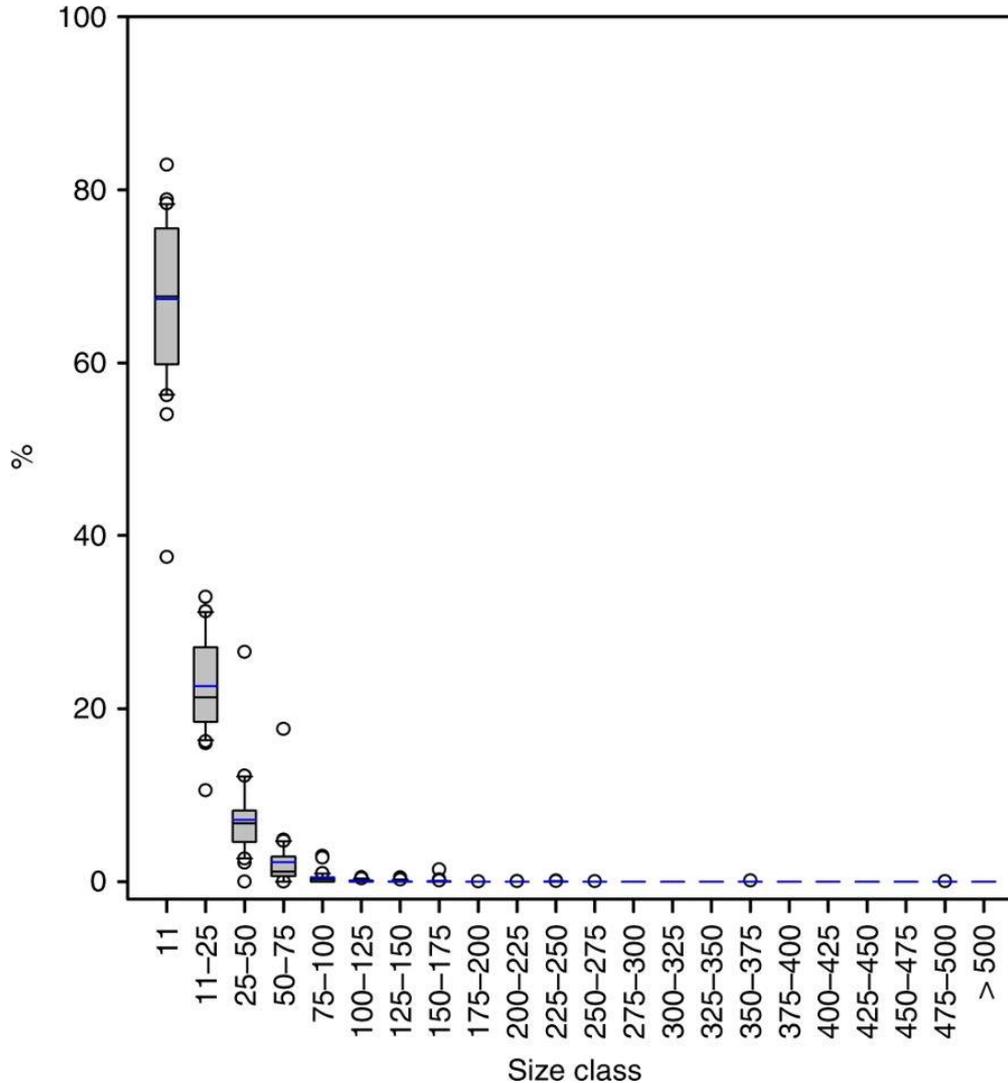


Fig. 3

Peeken, Ilka, et al. "Arctic sea ice is an important temporal sink and means of transport for microplastic." *Nature communications* 9.1 (2018): 1505.

- Für Statistik von MP-Partikeln: Binominal Statistik ansetzte
  - Konfidenzintervalle und Stichproben-Umfang mit Beta-Verteilung berechnen
- Für geringe Zahl von MP-Partikeln: Poisson angelehnt an Asbest
- (Sampling über den Filter: Random um systematische Fehler zu umgehen)
- Näherung für die Größenverteilung der Mikroplastik-Partikeln: tbd
  - Möglicher Ansatz wäre: Methoden der Näherung von Partikel-Größenverteilungen im Reinraumbereich



# Backup

Konfidenzintervall für den Schätzer von P unter Normalverteilungs-Annahme

$$\left[ \hat{P}_{MZ} - z_{1-\frac{\alpha}{2}} \cdot \sqrt{\widehat{\text{Var}}(\hat{P}_{MZ})}; \hat{P}_{MZ} + z_{1-\frac{\alpha}{2}} \cdot \sqrt{\widehat{\text{Var}}(\hat{P}_{MZ})} \right]$$

Kauermann, Göran. Stichproben: Methoden und praktische Umsetzung mit R (Springer-Lehrbuch) Springer Berlin Heidelberg. Kindle-Version.

$$\widehat{\text{Var}}(\hat{P}_{MZ}) = \frac{1}{n} \hat{P}_{MZ}(1 - \hat{P}_{MZ}).$$

Mit Varianz der Binomialverteilung

Wird kleiner mit n => bei gegebener Genauigkeit e kann man n berechnen

$$n \geq \frac{P(1-P)}{e^2/z_{1-\frac{\alpha}{2}}^2 + P(1-P)/N}, \quad \text{Das verwenden Anger et. al, (SGS – Diskussionsgrdl.)}$$

Sehr hohe n notwendig. Warum?

Bei  $N \gg$  folgt sehr schnell:

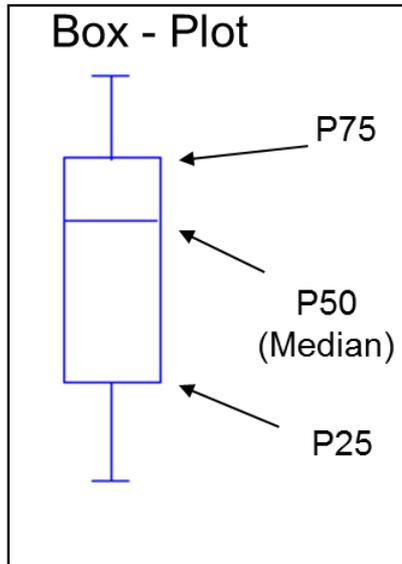
$$n \geq z_{1-\frac{\alpha}{2}}^2 \frac{P(1-P)}{e^2}$$

Wenn  $e$  jetzt ein festgelegter Anteil von  $P$  ist: steigt  $n$  sehr schnell!

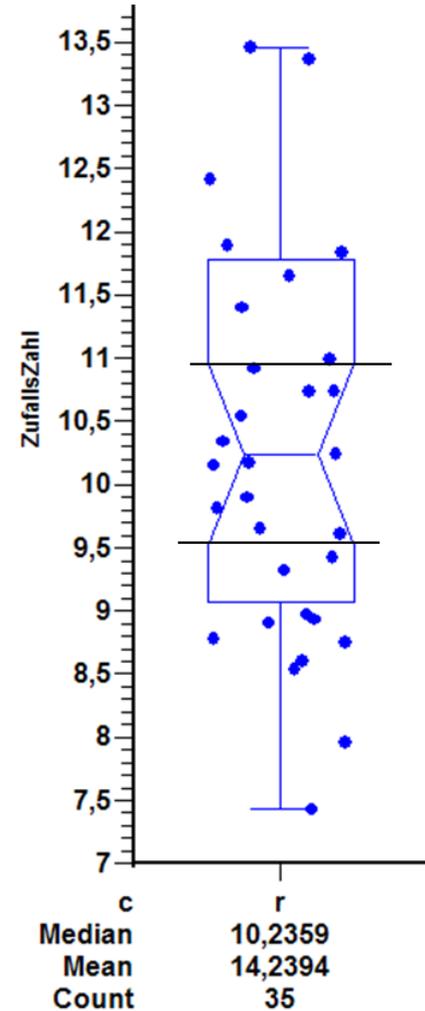
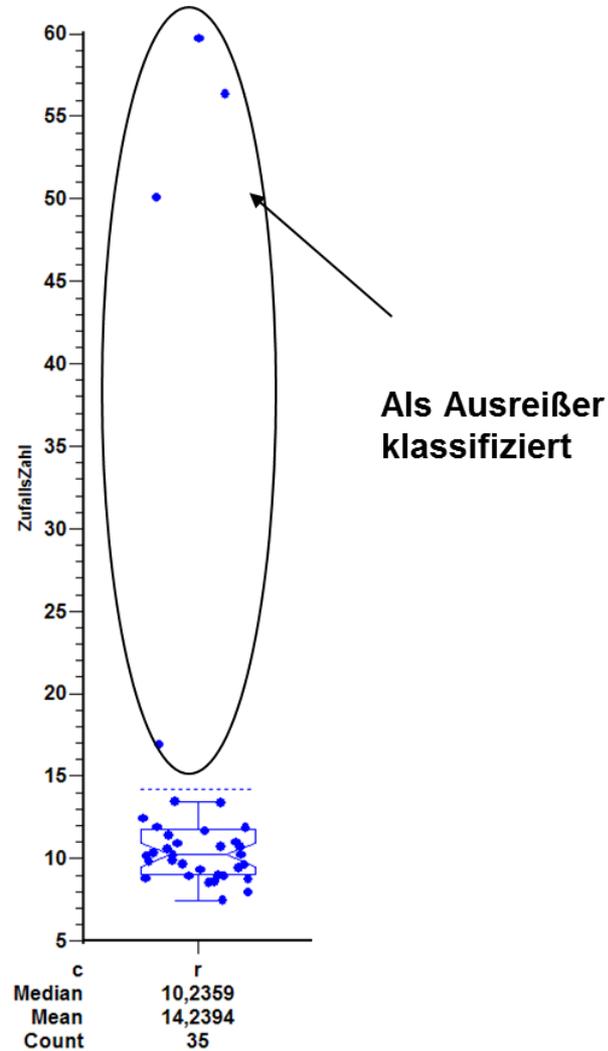
Frage: Brauche wir eine so genaue Angabe des Verhältnisses  $N/n$   
(MP / Gesamte Partikel)

Beispiel 4

# Verteilung - Robust



...alles was man wissen muss



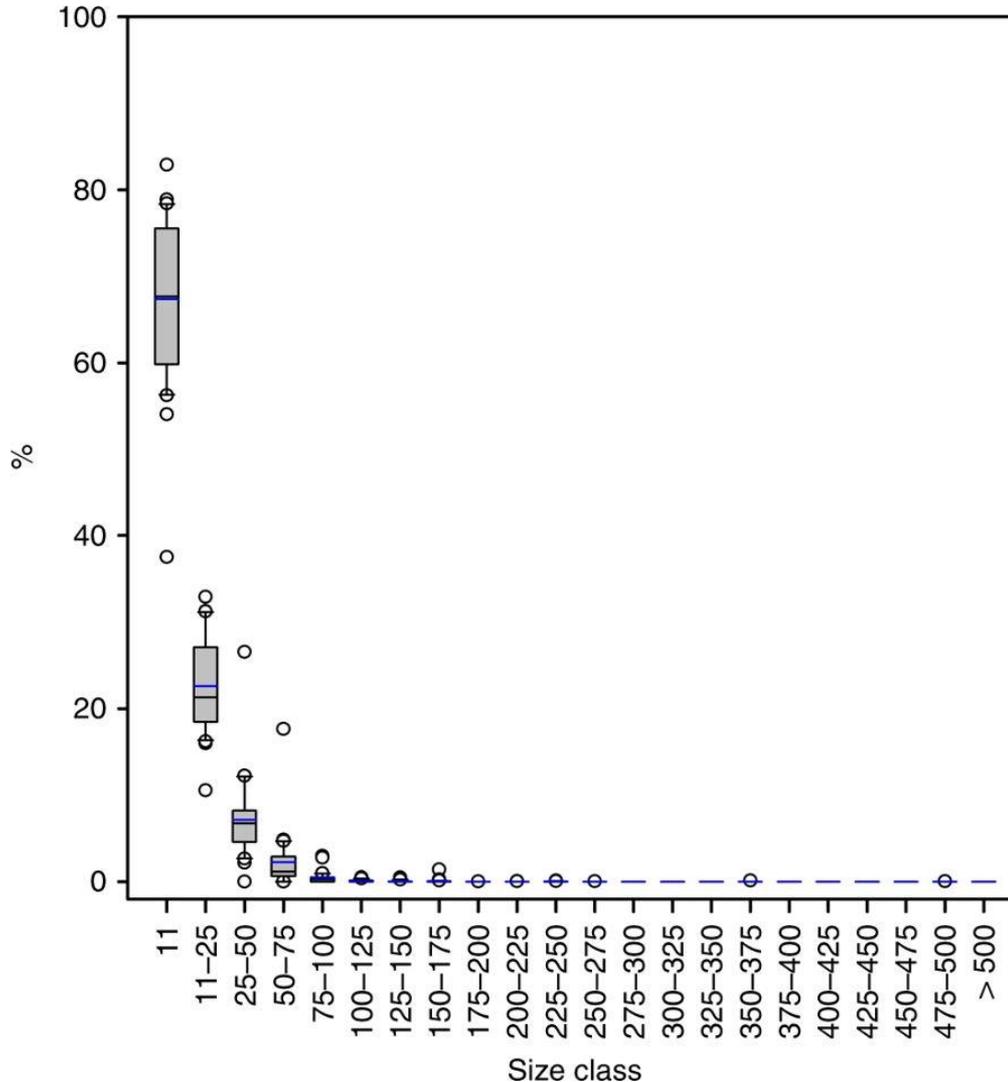


Fig. 3

Peeken, Ilka, et al. "Arctic sea ice is an important temporal sink and means of transport for microplastic." *Nature communications* 9.1 (2018): 1505.

Size classes of observed microplastic particles. Box and whiskers plot of percentage (%) shares of MP numbers in different size classes in all sea ice cores. The boundary of the box closest to zero indicates the 25th percentile, the line within the box marks the median and the boundary of the box farthest from zero indicates the 75th percentile. Whiskers (error bars) above and below the box indicate the 90th and 10th percentiles. Blue lines indicate the mean and black circles indicate outliers

## Signifikanz / Konfidenzintervalle robust: Kruskal-Wallis-Tests

Die Nullhypothese  $H_0$  lautet: Zwischen den Gruppen besteht kein Unterschied. Als Prüfgröße des Kruskal-Wallis-Tests wird ein sogenannter H-Wert berechnet. Der H-Wert wird wie folgt gebildet:[2] Der **Rang** für jede der Beobachtungen in der Vereinigung der Stichproben wird bestimmt. Daraus werden dann die Rangsummen für die einzelnen Gruppen und daraus die Teststatistik

$$H = \frac{12}{n(n+1)} \sum_h \frac{S_h^2}{n_h} - 3(n+1)$$

Vereinfacht als Mann-Whitney-U-Test in:

K. Enders, R. Lenz, C. A. Stedmon, T. G. Nielsen, Abundance, size and polymer composition of marine microplastics 10  $\mu\text{m}$  in the Atlantic Ocean and their modelled vertical distribution, Marine Pollution Bulletin 2015, 100, 70–81.

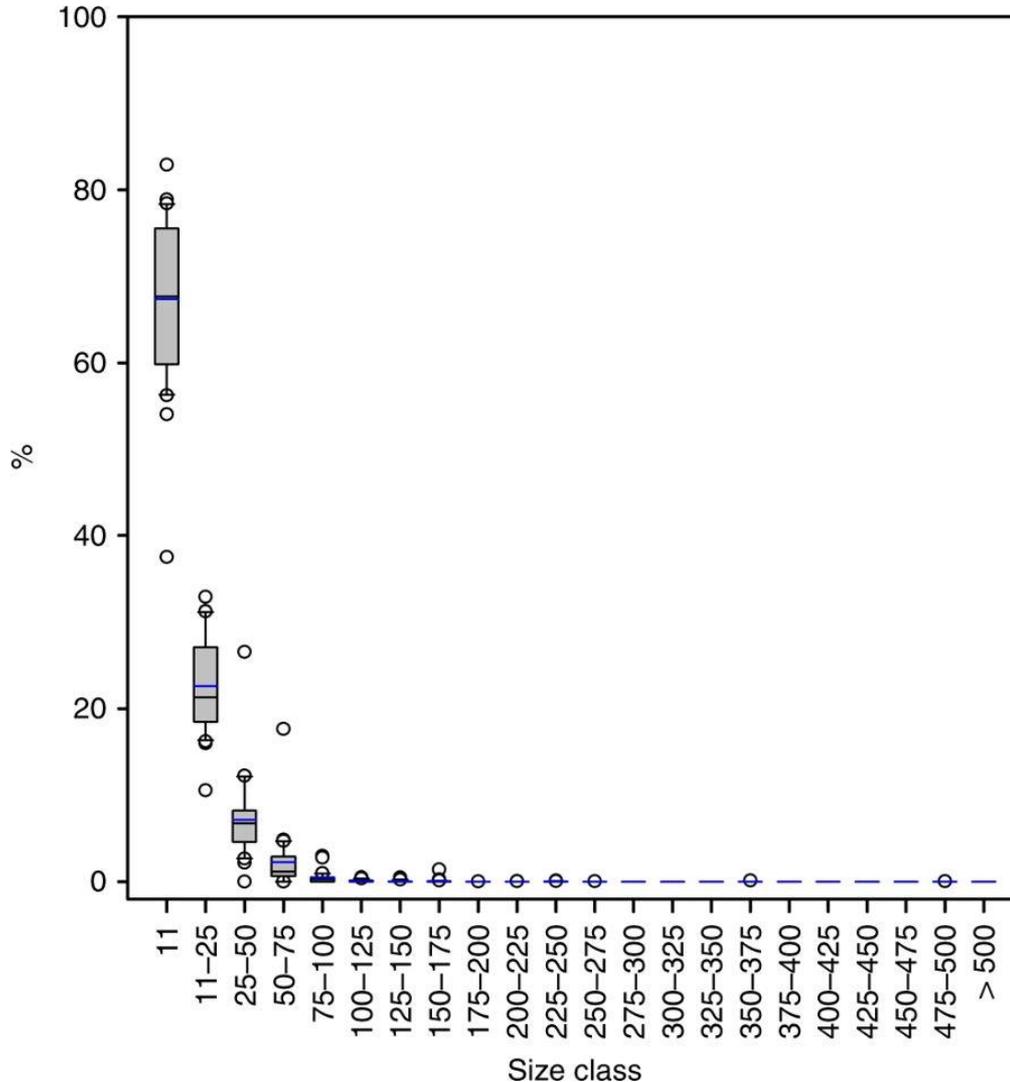


Fig. 3

Peeken, Ilka, et al. "Arctic sea ice is an important temporal sink and means of transport for microplastic." *Nature communications* 9.1 (2018): 1505.

Size classes of observed microplastic particles. Box and whiskers plot of percentage (%) shares of MP numbers in different size classes in all sea ice cores. The boundary of the box closest to zero indicates the 25th percentile, the line within the box marks the median and the boundary of the box farthest from zero indicates the 75th percentile. Whiskers (error bars) above and below the box indicate the 90th and 10th percentiles. Blue lines indicate the mean and black circles indicate outliers



**Akademischer  
Werdegang**

Professur für Anorganische Chemie und Anorganische Analytik

Berufung HS Zittau/Görlitz 2017

Promotion (Chemie) TU Dresden 2004

Diplomchemiker TU Dresden 1997

Abitur  
Spezialschule  
Math.-Nat.-Tech. 1992

**Berufstätigkeit**

(Senior) Lead Engineer SolarWorld 2008-2017

Product Engineer Infineon 2005-2008

Postdoc ENSCM/CNRS 2003-2005

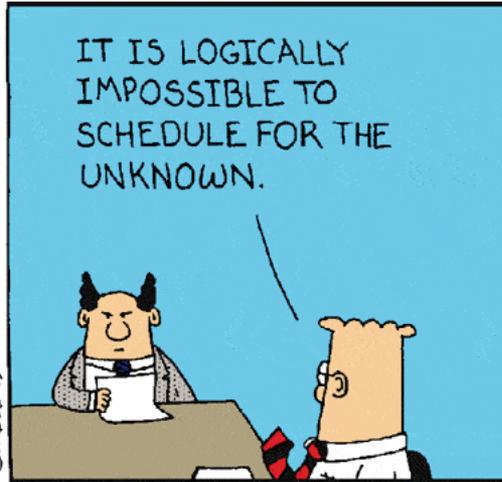
Wiss. Mitarbeiter TU Dresden 1998-2003

# Vorstellung – Gerd Fischer





S. Adams E-mail: SCOTTADAMS@AOL.COM



11/10 © 1995 United Feature Syndicate, Inc. (NYC)

