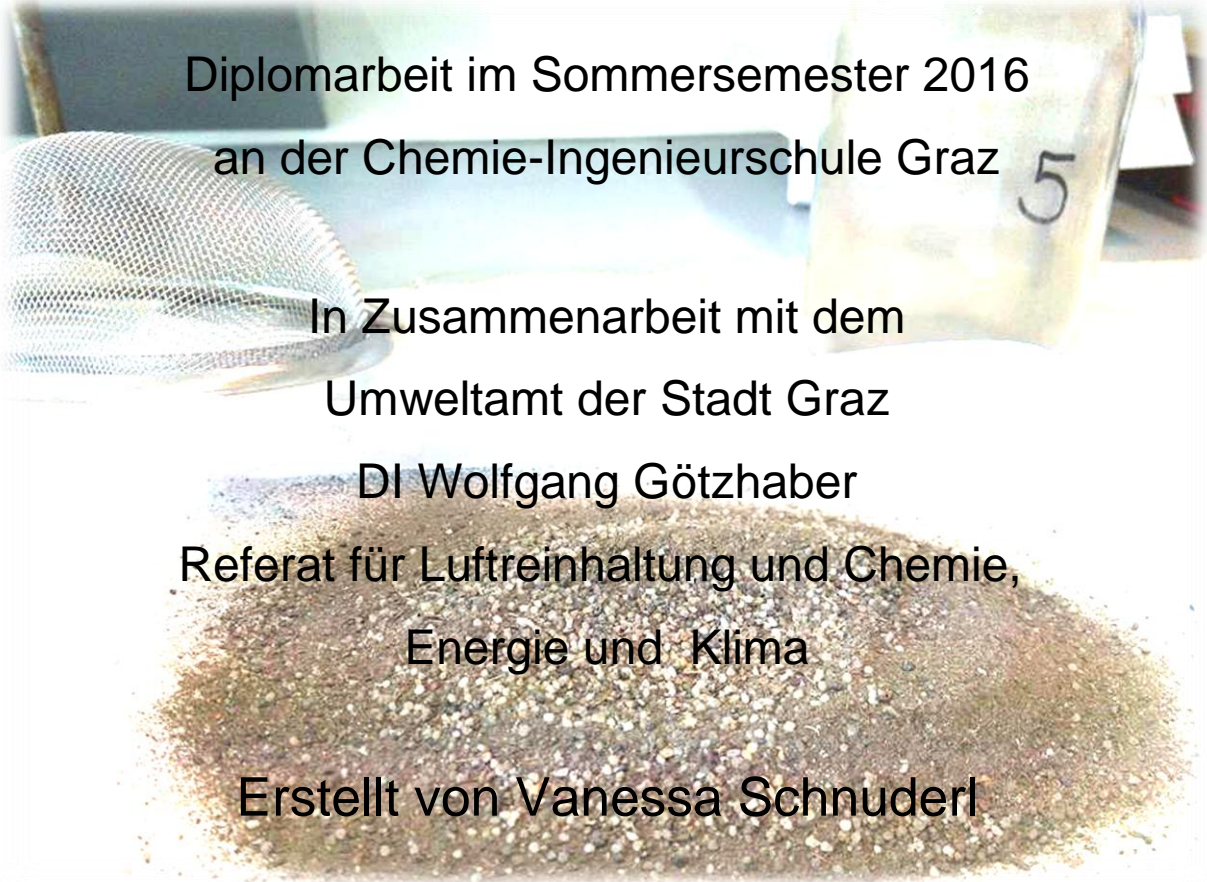


Quantitative Analyse von PAK-Gehalten in Straßenstaub



Diplomarbeit im Sommersemester 2016
an der Chemie-Ingenieurschule Graz

In Zusammenarbeit mit dem
Umweltamt der Stadt Graz

DI Wolfgang Götzhaber

Referat für Luftreinhaltung und Chemie,
Energie und Klima

Erstellt von Vanessa Schnuderl

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am.....

terschrift)

.....

(Datum)

(Un-

Statutory Declaration

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources/resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

Graz,

(date)

.....

(signature)

Danksagung

Bedanken möchte ich mich zunächst einmal bei Herrn DI Wolfgang Götzhaber für die Ermöglichung dieser Diplomarbeit. Es hat mir eine große Freude bereitet, im Namen des Grazer Umweltamtes die PAK-Gehalte in Straßenstaub zu analysieren.

Ein herzliches Dankeschön gilt vor allem auch Florian Raffler, MSc und DIⁱⁿ Dr.ⁱⁿ Hildegard Lechner, für die tatkräftige und fachkompetente Unterstützung in den vergangenen Wochen.

Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei Mag.^a Dr.ⁱⁿ Alice Traar und Mag.^a Dr.ⁱⁿ Ingeborg Fill, für die Zurverfügungstellung der gravimetrischen Messgeräte.

Ebenfalls möchte ich mich bei meiner Laborpartnerin Viktoria Magosi bedanken, mit der es mir eine große Freude war den Straßenstaub einzusammeln und die anschließende praktische Arbeit durchzuführen.

Und zu guter Letzt gilt mein Dank dem gesamten Team der Chemie-Ingenieurschule, im Besonderen der Schulleitung Frau DIⁱⁿ Dr.ⁱⁿ Andrea Hickel.

Zusammenfassung

Ziel dieser Diplomarbeit ist es, mittels Gaschromatographie gekoppelt mit einem massenselektiven Detektor die Gehalte von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Straßenstaub zu erfassen. Dafür werden in der Stadt Graz rund 15 Probenahmeorte herangezogen und infolgedessen deren PAK-Belastung bestimmt. Die Proben werden zur Probenvorbereitung vorerst mithilfe eines Siebs nach ihrer Korngröße getrennt. Im Anschluss darauf folgt eine Extraktion in einem temperierten Ultraschallbad. Des Weiteren werden mittels gravimetrischer Methode der Wassergehalt sowie der Anteil an organischer Substanz im Straßenstaub ermittelt. Die Kalibrierung erfolgt mit zertifiziertem Referenzmaterial und vorgefertigten Standardlösungen. Zur Analyse werden die 16 PAK laut EPA (Environmental Protection Agency, deutsch Umweltschutzbehörde) herangezogen. Die Kalibration und Probenmessung erfolgen im SIM-Modus. Die Identifikation der Substanzen erfolgt jedoch im SCAN-Modus aus konzentrierten Standards. Es wird mit der Methode des internen Standards gearbeitet, jedoch stellt sich heraus, dass die Auswertung der Kalibrierkurven ohne Einbeziehung des internen Standards besser durchzuführen ist. Teilweise ergeben sich relativ große Standardabweichungen, was darauf zurückzuführen ist, dass sich die Konzentrationen im Spurenbereich befinden. In Abhängigkeit vom Ort können PAK-Gehalte von 0,01-13 mg/kg im Straßenstaub analysiert werden. Die meisten PAK-Einzelanteile liegen unter ihrer Nachweisgrenze. Die höchsten Gehalte können teilweise bei Fluoranthren, Pyren sowie Phenanthren nachgewiesen werden.

Abstract

The aim of this diploma thesis is to analyze PAH amounts in deposited road dust via gas chromatography coupled with a mass selective detector. Therefore, the PAH pollution of 15 samples taken at 15 places in Graz were analyzed. First, using a sieve, the samples were prepared according to their particle size. Subsequently, the sieved samples were extracted in a tempered ultrasonic bath. In addition, the water content and the amount of organic substances in the dust samples were determined by gravimetric methods. Calibration was carried out with certified reference materials and prepared standard solutions. For analysis the 16 PAH according to EPA (Environmental Protection Agency) were used. Calibration and sample measurement were performed in SIM-mode, however, substances from concentrated standards were identified in SCAN-mode. The method of an internal standard was used, but it turned out that calibration curves can be better interpreted without the inclusion. In parts, standard deviations have been relatively large which can be attributed to the fact that trace quantities were measured. Depending on the place of sample collection, PAH amounts from 0,01-13 mg/kg in deposited road dust could be detected, which fluoranthene, pyrene and phenanthrene showing the highest values in some samples.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Theoretischer Teil	2
2.1	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	2
2.1.1	Begriffsdefinition und chemischer Aufbau	2
2.1.2	Richtwerte	2
2.1.3	Gehalte in der Umwelt und natürliche Vorkommen	3
2.1.3.1	Entstehung	3
2.1.3.2	PAK in Lebensmitteln	3
2.1.3.3	PAK im Wasser	3
2.1.3.4	Exposition von PAK	5
2.1.3.5	Einfluss auf die Gesundheit	5
2.1.4	Einfluss der meteorologischen Situation auf die Luftverschmutzung	6
2.2	Gaschromatograph gekoppelt mit Massenspektrometer	6
2.2.1	Chromatographische Trennprinzipien	6
2.2.2	Gaschromatographie	7
2.2.2.1	Mobile Phase	8
2.2.2.2	Trennsäulen und stationäre Phasen in der GC	9
2.2.2.3	Theoretische Böden	11
2.2.2.4	Anforderungen an den Säulenofen und Säulentemperatur	12
2.2.2.5	Massenspektrometrie	13
2.2.3	Messverfahren	14
2.2.3.1	SCAN-Modus	14
2.2.3.2	SIM-Modus	15
2.2.4	Peakformen und Fehlerbehebung	15
2.2.5	Methode des internen Standards	17
2.3	Angewandte Arbeitstechniken	18
2.3.1	Feststoffextraktion	18
2.3.1.1	Ultraschallbad	18
2.3.2	Zentrifugation	19
3	Praktische Durchführung	19
3.1	Chemikalien	19
3.1.1	Chemikalienliste	19
3.1.2	Herstellung der Kalibrierlösungen	20
3.1.2.1	Stammlösungen 1,3,5-Triphenylbenzen/Antracen-D10 (ISTD1+2)	20
3.1.2.2	Gebrauchslösung 1 ISTD (G ₁ ISTD)	20
3.1.2.3	Gebrauchslösung 1 (G ₁)	20
3.1.2.4	Standards	21
3.1.3	Herstellung der Extraktionslösung (G ₂ ISTD)	21
3.2	Geräte und Verbrauchsmaterialien	22
3.3	Vorbereitung des Gaschromatographen	23
3.3.1	Liner	23
3.3.2	Septum	23
3.4	Probenahme	23
3.4.1	Probenahmeorte inklusive Wetterlage und Verkehrssituation	23
3.4.2	Durchführung	25
3.5	Probenvorbereitung	26
3.5.1	Homogenisierung des Rohmaterials	26

3.5.1.1	Erscheinungsbild vor und nach dem Siebvorgang	26
3.5.2	Extraktion	28
3.5.3	Zentrifugation	29
3.5.4	Gravimetrische Bestimmung	29
3.5.4.1	Trockenverlust	29
3.5.4.2	Glühverlust	29
3.5.4.3	Überprüfung des Blindwertes in Quarzsand	30
3.6	Probenmessung	31
3.6.1	Methodenparameter-Einstellung	31
3.6.2	Vergleich der Retentionszeiten	31
3.6.3	Analytparameter	32
3.6.4	Kalibrierung	33
3.6.5	GCMS-Probenmessung	34
3.6.6	Qualitative Auswertungssoftware	34
4	Auswertung	35
4.1	Ergebnisse und Diskussion der PAK-Analyse	35
4.1.1	Kalibrierfunktionen	35
4.1.2	PAK-Gesamtanteile in der Stadt Graz	38
4.1.3	PAK-Einzelanteile am jeweiligen Zielort	40
4.1.4	Gravimetrische Datenauswertung	45
4.2	Ausblick	46
5	Literatur und Quellenangaben	47
5.1	Literaturverzeichnis	47
5.2	Abbildungsverzeichnis	51
5.3	Tabellenverzeichnis	53
6	Anhang	54
6.2	Bilder der Probenorte und Vergleich der Peakauswertungen	54

1 Einleitung und Zielsetzung

Im Namen des Umweltamtes wird mithilfe von Luftgütemessstationen stets die Luftreinheit im Stadtraum Graz überwacht. Ziel darin besteht, Schadstoffbelastungen der Luft zu reduzieren. Das Hauptproblem ist dabei der Feinstaub. Die Belastung durch Luftschadstoffe wie Feinstaub (PM₁₀), Ozon, Stickoxide (NO_x), Schwefeldioxid (SO₂) und Kohlenmonoxid (CO) ist seit langem ein Problem und gehört deshalb überwacht. Da diese Schadstoffe eine besonders schädliche Wirkung, sowohl auf den Menschen als auch auf das Ökosystem haben, wird an Lösungen zur Reduzierung gearbeitet.

Da mithilfe solcher Luftgütemessstationen lediglich Benzo[a]pyren, einer der 16 laut EPA relevanten polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK), gemessen wird, ist es Ziel dieser Arbeit mittels einer gaschromatographischen Methode den Gehalt dieser 16 PAK an ausgewählten Standorten im Stadtraum Graz zu bestimmen. Als Probe dient abgelegener Straßenstaub.

In dieser Diplomarbeit wird ebenfalls auf Gehalte in der Umwelt sowie natürliche Vorkommen eingegangen, wie PAK entstehen, wie sie in Lebensmittel aber auch ins Grundwasser kommen und welchen Einfluss das auf die Gesundheit von Organismen hat. Ein weiteres Augenmerk wird auf die meteorologische Situation gelegt. Dies bietet eine Erklärung, weshalb manche Gebiete stärkere Schadstoffbelastungen aufzeichnen als andere.

In der Auswertung werden die erhaltenen Einzelanteile sowie Gesamtanteile für das jeweilige Beprobungsgebiet einander gegenüber gestellt. Es werden ebenfalls Ursachen für die teils stark belasteten Gebiete ermittelt und mögliche Lösungsvorschläge gesetzt.

2 Theoretischer Teil

2.1 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

2.1.1 Begriffsdefinition und chemischer Aufbau

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind all jene Verbindungen, die aus zwei bis sieben aromatischen Ringen von Kohlenstoff- sowie Wasserstoffatomen zusammengesetzt sind. Sie treten fast immer als Gemische auf. Der Aufbau des Ringsystems variiert und Moleküle können mitunter verschiedene Seitenketten tragen. Die Verbindungen der einzelnen PAK besitzen meist sehr ähnliche Eigenschaften. Bei Raumtemperatur sind PAK fest und können sich stark an Ruß-, Boden- oder Staubpartikel binden. Je mehr Ringe vorhanden sind, desto lipophilere Eigenschaften haben PAK, was auch zur Folge hat, dass sich diese im Fettgewebe von Organismen besser anreichern können (vgl. Umweltbundesamt 2012, S. 4).

2.1.2 Richtwerte

Die freiwilligen Richtwerte für PAK-Konzentrationen werden von Produzenten oftmals ignoriert, da es keine gesetzlichen Grenzwerte gibt. Das GS-Zeichen soll jedoch sicherstellen, dass Orientierungswerte nicht überschritten werden, wobei hier teilweise hundertfache Überschreitungen vorliegen. Grund für die hohen Schadstoffmengen seien die billigen Teeröle, welche anstelle von sauberen Mineralölen als Weichmacher eingesetzt werden (vgl. TÜV Rheinland AG 2009).

Der Zielwert für Benzo[a]pyren in der Luft liegt bei 1 ng/m^3 . Die Einteilung erfolgt beispielsweise in Deutschland in Gebiete und Ballungszentren, wobei der Gehalt im PM_{10} (Staubteilchen, deren aerodynamischer Durchmesser kleiner als $10 \text{ }\mu\text{m}$ ist) Bereich an 100 Stationen gemessen wird. Überschreitungen des Zielwerts werden umgehend an die Europäische Kommission weitergeleitet (vgl. Umweltbundesamt 2012, S. 14).

Das Bremer Umweltinstitut entwickelte die Berechnung einer kanzerogenen Äquivalenzsumme. Durch die Multiplikation der Toxizitäts-Äquivalenzfaktoren für die 16 PAK mit den PAK-Konzentrationen in der Luft und die anschließende Aufsummierung der Ergebnisse zu einem Summen-Kanzerogenitätsäquivalent

kann das kanzerogene Potential PAK-belasteter Innenluft bewertet werden (vgl. Bremer Umweltinstitut 2011).

2.1.3 Gehalte in der Umwelt und natürliche Vorkommen

2.1.3.1 Entstehung

PAK entstehen nicht nur durch die unvollständige Verbrennung von Holz, Kohle oder Öl durch Menschen, sondern kommen auch durch Naturprozesse wie Waldbrände oder Vulkanausbrüche in die Atmosphäre. Die problematische Stoffgruppe hat ihren natürlichen Ursprung außerdem in fossilen Rohstoffen wie Kohle und Erdöl, mit einem natürlichen Gehalt von 0,2% beziehungsweise 7% PAK. Sofern PAK durch Veredelungsverfahren wie zum Beispiel der Verkokung von Kohle oder der Raffination von Erdöl durch Cracken nicht entfernt werden, gelangen sie aufgrund ihrer Langlebigkeit auch in die Umwelt. Weiters kommen PAK durch Ölundfälle bei der Förderung oder dem Transport von Erdöl in die Umwelt (vgl. Umweltbundesamt 2012, S.5).

2.1.3.2 PAK in Lebensmitteln

Geräucherte und gegrillte Speisen, Kakao und Schokolade enthalten PAK. Kontaminanten in Lebensmitteln werden in der Europäischen Union durch Höchstgehalte festgelegt. Benzo[a]pyren, Benzo[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthren sowie Chrysen sind Leitsubstanzen, deren Summe durch Grenzwerte zwischen 1 µg/kg für Säuglingsanfangsnahrung und 35 µg/kg für geräucherte Muscheln begrenzt ist (vgl. Umweltbundesamt 2012, S. 9 und 15).

Durch Sekundärkontamination können PAK auch in Speiseölen nachgewiesen werden. Die Ursache dieser Kontamination ist auf die unsachgemäße Trocknung und Röstung des Ausgangsmaterials nach der Ernte zurückzuführen (vgl. Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit 2012).

2.1.3.3 PAK im Wasser

PAK gelangen zum Beispiel bei der Abfall- und Abwasserbewirtschaftung, der Energieerzeugung oder der Metallverarbeitung in Gewässer (vgl. Umweltbundesamt 2012, S. 8).

Anfang des 20. Jahrhunderts gelangten PAK in das Trinkwasser, da ortsbezogene Trinkwasserrohre auf der Innenseite mit einer korrosionsbeständigen Teerschicht geschützt wurden. Heutzutage ist PAK-belastetes Wasser kaum mehr zu finden. Der Grenzwert an Benzo[a]pyren für Trinkwasser liegt bei 10 ng/l (vgl. Umweltbundesamt 2012, S. 9). 16 PAK sind laut EPA (Environmental Protection Agency, deutsch Umweltschutzbehörde) in der Liste der „Priority Pollutants“ des US-Clean Water Acts, da sie sehr oft in Gewässern zu finden waren (siehe Abbildung 1). Diese 16 Verbindungen werden zur Bestimmung des PAK-Gehaltes herangezogen, wobei Benzo[a]pyren als Leitsubstanz gilt. 2004 gelangten weltweit 530.000 Tonnen der 16 PAK in die Umwelt (vgl. Umweltbundesamt 2012, S. 5 und 7).

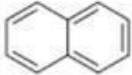
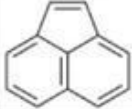

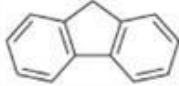
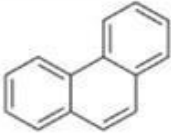
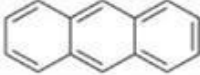
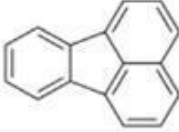

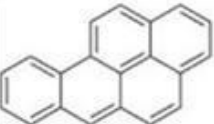
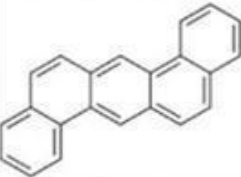
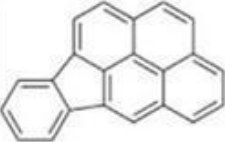

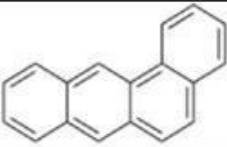
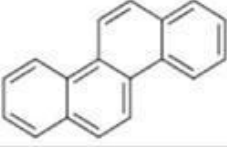
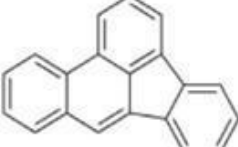
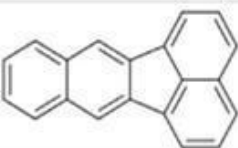
Die 16 „EPA-PAK“	
Naphthalin	
Acenaphthylen	
Acenaphthen	
Fluoren	
Phenanthren	
Anthracen	
Fluoranthen	
Pyren	
Benzo[a]pyren	
Dibenzo[a,h]anthracen	
Indeno[1,2,3-cd]pyren	
Benzo[ghi]perylen	
Benzo[a]anthracen	
Chrysen	
Benzo[b]fluoranthen	
Benzo[k]fluoranthen	

Abbildung 1: 16 PAK laut EPA (eigenes Bild nach Wikipedia 2016)

2.1.3.4 Exposition von PAK

Persistente PAK können in der Umwelt aufgrund ihrer Langlebigkeit kaum abgebaut werden. Durch das Binden an Staub- sowie Rußpartikel kommen sie in die Atmosphäre und werden über weite Strecken transportiert. Regen, Nebel und Schnee befördern die Stäube zur Erdoberfläche, wo sie sich auf Böden, Pflanzen und in Oberflächengewässern ablagern. PAK sind auch in entlegenen Bergseen, der Arktis oder Antarktis zu finden (vgl. Umweltbundesamt 2012, S. 5).

2.1.3.5 Einfluss auf die Gesundheit

Vielen PAK werden kanzerogene, erbgutverändernde oder sogar fortpflanzungsschädigende Eigenschaften zugeschrieben. Einige PAK besitzen gleichzeitig persistente, bioakkumulierende und toxische Eigenschaften. Bioakkumulierende Chemikalien reichern sich in Organismen und somit auch im Menschen an. Laut WHO seien hauptsächlich die Luftverschmutzung durch Feuerungsanlagen sowie Verkehr, Rauch offener Feuerstellen und Tabakrauch ein Risiko für den Menschen mit PAK in Berührung zu kommen (vgl. Umweltbundesamt 2012, S. 5 und 7).

In Deutschland wurde eine Untersuchung der Belastung der Bevölkerung durch PAK vorgenommen, indem die Metabolite im Urin untersucht wurden. Abbildung 2 zeigt eine deutliche Abnahme der PAK-Konzentration nach einigen Jahren. Weiters treten Unterschiede im Hinblick auf „alte“ sowie „neue“ Deutsche Bundesländer auf (alte und neue BL). Darüber hinaus fällt eine stärkere Belastung von Kindern auf, da diese im Verhältnis zu ihrem Körpergewicht mehr Schadstoffe aufnehmen (vgl. Umweltbundesamt 2012, S. 9).

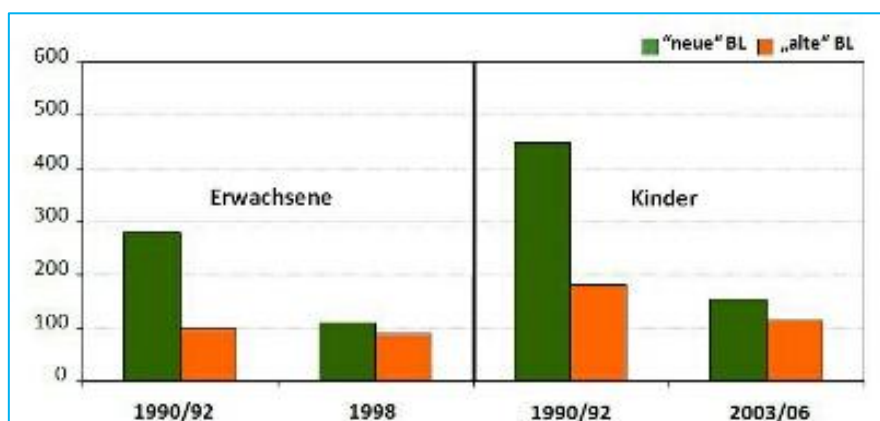


Abbildung 2: Konzentration an 1-Hydroxypyren im Urin von Erwachsenen und Kindern (vgl. Umweltbundesamt 2012)

2.1.4 Einfluss der meteorologischen Situation auf die Luftverschmutzung

Durch Hangwinde ist eine Zunahme der Belastung in höheren Lagen möglich, weil Feinstaubteilchen durch diese vertikal hinauf transportiert werden. In Tälern hingegen führen Druckschwankungen, verursacht durch Temperaturunterschiede, zum Weitertransport von Schadstoffen, da mit Schadstoffen kontaminierte kalte Luft unter die warme Luft strömt. Im Winter sind Temperaturen in Tälern oftmals niedriger als in höheren Lagen, sodass Schadstoffe in bodennaher kalter Luft besser gehalten werden können. Durch Föhn kann die Luftqualität jedoch deutlich zunehmen, weil dieser die kalte Luft durchbricht und die Schadstoffe abtransportiert (vgl. Universität Innsbruck 2011).

2.2 Gaschromatograph gekoppelt mit Massenspektrometer

2.2.1 Chromatographische Trennprinzipien

Die chromatographischen Trennprinzipien beruhen auf der unterschiedlichen Affinität von Stoffen zu einer stationären und mobilen Phase. Die Einzelkomponenten werden von der mobilen Phase transportiert, wobei die Probenbestandteile oft von der mobilen in die stationäre Phase und wieder zurück wechseln. Aus diesem Grund werden sie verglichen zur Geschwindigkeit der mobilen Phase verlangsamt (vgl. Universität Siegen 2007).

Die Stofftrennung kann einerseits durch Adsorption an der Oberfläche einer stationären Phase erfolgen und andererseits durch den Lösevorgang der Stoffe zwischen zwei nicht miteinander mischbaren Phasen (vgl. Uni-Marburg, ohne Jahr, S. 1).

Das Prinzip der Verteilungschromatographie beruht auf der unterschiedlichen Verteilung von Stoffen in einer mobilen und stationären Phase. Die Affinität des Stoffes zur jeweiligen Phase spielt bei der Auftrennung eine wesentliche Rolle. Das Löslichkeitsverhalten in der stationären Phase ist ausschlaggebend für die Wanderungsgeschwindigkeit des Analyten durch die Säule. Löst sich der Analyt besser in der stationären Phase (Flüssigkeit), wird dieser zurückgehalten und wandert nur langsam mit der mobilen Phase (Gas) weiter. Ist die Affinität des Analyten zur mobilen Phase jedoch höher, wird er von dieser mitgerissen (vgl. Hübl 2004).

Der Verteilungskoeffizient beschreibt das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentration eines Stoffes in der stationären Phase c_s und der mobilen Phase c_m , $K=c_s/c_m$. Dieses Verhältnis ist bei einer bestimmten Temperatur und bei kleinen Stoffmengenkonzentrationen, bei denen die stationäre Phase nicht gesättigt ist, gültig (vgl. Universität Siegen 2007).

Abbildung 3 zeigt Stoff A, welcher sich in der mobilen Phase aufhält und Stoff B, welcher sich hauptsächlich in der stationären Phase aufhält und folglich eine kleinere chromatographische Wanderungsgeschwindigkeit aufweist.

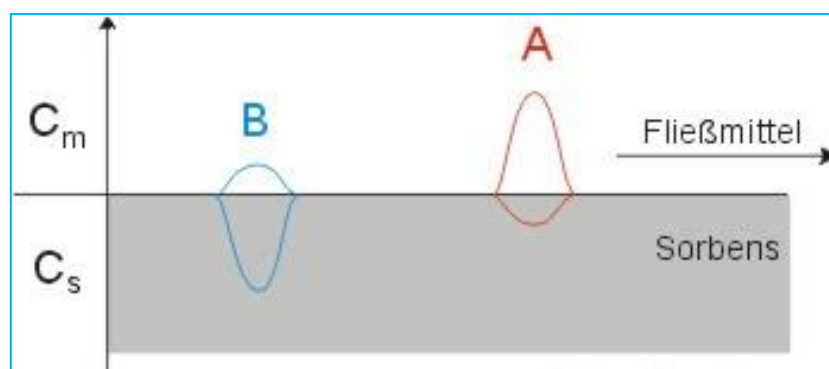


Abbildung 3: Wanderungsgeschwindigkeit von Stoff A und B (vgl. Universität-Siegen 2007)

2.2.2 Gaschromatographie

In der Gaschromatographie (GC) werden als mobile Phase Trägergase wie Wasserstoff, Helium und Stickstoff verwendet. Als stationäre Phasen werden Kapillarsäulen mit flüssigen Phasen verwendet. Nach der Injektion muss der zu trennende Analyt gasförmig vorliegen. Liegen die Analyten unterhalb ihres Siedepunkts vor, ist ein ausreichender Dampfdruck notwendig, damit sich ein bestimmter Teil der Moleküle in der Gasphase befinden kann (vgl. Badertscher 2015, S. 93). Der Vorteil eines Gaschromatographen (siehe Abbildung 4) liegt im Bereich der Spurenanalytik und der Untersuchung komplexer Proben mit vielen Analyten. Dass unzerstört, verdampfbare Substanzen benötigt werden, ist ein Nachteil. Ein weiteres Problem stellen Überladungseffekte dar, welche bei zu großen injizierten Probenmengen auftreten, aber durch Verdünnen sowie spezielle Injektionstechniken wie Split-Injektion behoben werden können (vgl. Badertscher 2015, S. 99).

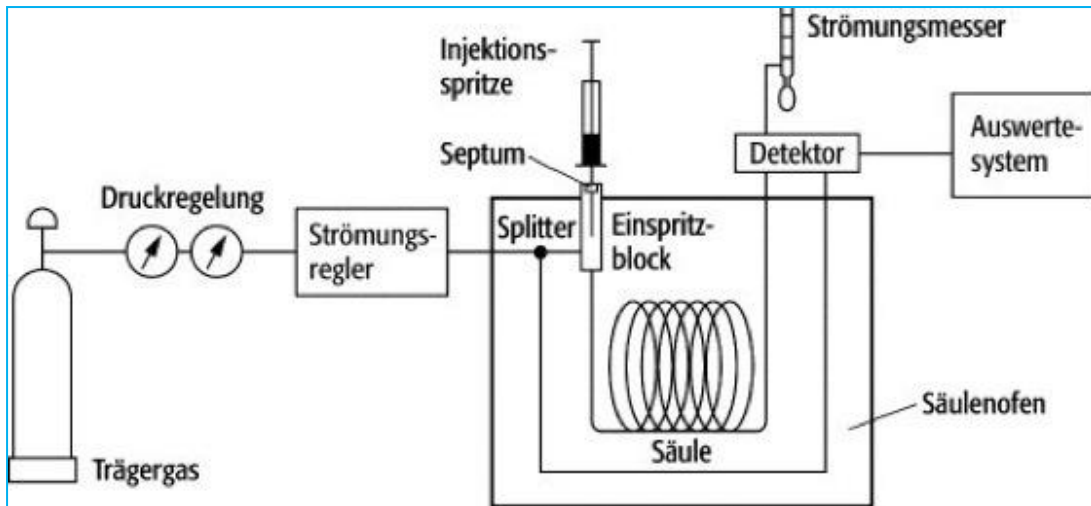


Abbildung 4: Aufbau eines Gaschromatographen (vgl. Spektrum 1998)

Die Trennung der Analyten erfolgt einerseits nach ihren Siedepunkten, wobei niedrigere Siedepunkte vor höheren eluiert werden und andererseits nach ihrer unterschiedlichen Polarität und Affinität zur stationären Phase. Durch den Einsatz von Phasen mit leicht polaren Eigenschaften lassen sich auch Analyten mit ähnlichen Siedepunkten trennen. Die im Lösungsmittel gelösten Analyten werden in den Gaschromatographen injiziert, beide verdampfen und wandern in die Säule. Deshalb erhält man auch einen Lösungsmittelpeak. Damit das Lösungsmittel die Auswertung der Analytpeaks nicht stört, wird eines mit niedrigem Siedepunkt benötigt, das bei geringer Retentionszeit eluiert wird (vgl. Badertscher 2015, S. 94).

2.2.2.1 Mobile Phase

Eine Wechselwirkung der mobilen Phase mit den Analyten oder der stationären Phase findet nicht statt, weshalb sie keinen Einfluss auf Verteilungskonstanten sowie Elutionsreihenfolge in der Gaschromatographie nimmt. Sie dient lediglich dem Transport der Analyten durch die Säule. Als mobile Phase werden Wasserstoff, Helium und Stickstoff eingesetzt. Die unterschiedlichen Viskositäten der Gase beeinflussen die Trenneffizienz, welche durch die Van-Deemter-Gleichung beschrieben wird. Die Diffusionskräfte der Analytmoleküle in der mobilen Phase nehmen mit steigender Viskosität ab (vgl. Badertscher 2015, S. 93 und 97).

Die Viskosität von Wasserstoff, Helium und Stickstoff nimmt in steigender Reihenfolge zu. Analytmoleküle diffundieren folglich in Wasserstoff am schnellsten und in Stickstoff am langsamsten. Abbildung 5 zeigt einen Verlauf der Van-Deemter-Gleichung für verschiedene Trägergase in der GC. Je höher der Diffusionskoeffizient ist, desto größer ist die Peakverbreiterung durch Diffusion in der mobilen Phase. Die schnellere Diffusion der Analyten in der mobilen Phase führt hingegen zur Abnahme der Verbreiterung. Eine niedrigere Viskosität (höherer Diffusionskoeffizient) führt dazu, dass die Funktion H (theoretische Bodenhöhe) zum Minimum weniger steil abfällt. Weiters führt das zu einem Verschieben des Minimums zu höheren Lineargeschwindigkeiten und zu einem flacheren Verlauf bei Lineargeschwindigkeiten oberhalb des Minimums. Für das entsprechende Gas soll eine Fließgeschwindigkeit am Minimum der Kurve gewählt werden (vgl. Badertscher 2015, S. 98).

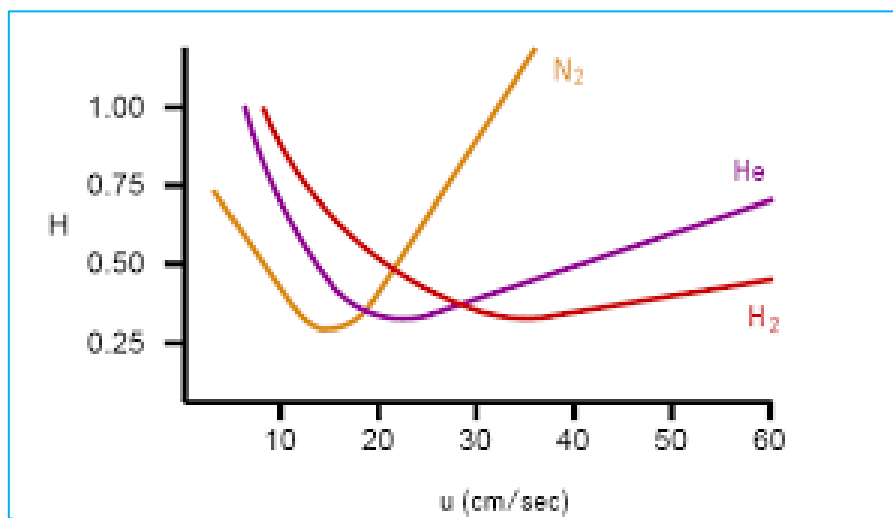


Abbildung 5: Verlauf der Van-Deemter-Gleichung für verschiedene Trägergase (vgl. Claind 2014)

2.2.2.2 Trennsäulen und stationäre Phasen in der GC

Die Polarität der stationären Phase soll jener der Analyten ähnlich sein. Als stationäre Phase ist eine unbewegliche Flüssigkeit auf die Innenwand der Kapillarsäule aufgetragen. Bei Raumtemperatur befindet sich die stationäre Phase im viskosen oder festen Zustand. Die Außenseite der Kapillare besteht aus einem Polymer. Kapillarsäulen besitzen 2000-4000 theoretische Böden (Erklärung siehe Kapitel 2.2.2.3) pro Meter, wodurch sie Bodenzahlen von 20.000-200.000 erreichen können (vgl. Badertscher 2015, S. 96).

Für die praktische Durchführung dieser Diplomarbeit wird eine Kapillarsäule mit der unpolaren Phasenzusammensetzung aus 5% Diphenyl- und 95% Dimethylsiloxan (siehe Abbildung 6) verwendet. Die unpolare Phase besitzt geringes Säulenbluten und eignet sich besonders für gaschromatographische Untersuchungen in der Spurenanalytik. Diese Kapillarsäule ist ebenfalls bestens für Quadrupol-MS-Detektoren geeignet (vgl. Machery-Nagel 2015).

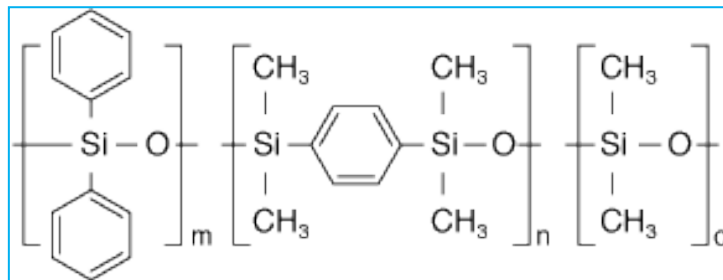


Abbildung 6: 5% Diphenyl – 95% Dimethylsiloxan (vgl. Machery-Nagel 2015)

Die flüchtigen Moleküle sind meist klein und apolar, weshalb die Standardphasen apolare Materialien sind. Säulenbluten (siehe schwarze Linie, Abbildung 7) kann auftreten, wenn die angegebene maximale Arbeitstemperatur nicht eingehalten wird. Dadurch kommt es wegen einem teilweisen Zerfall des Polysiloxangerüsts (siehe Struktur, Abbildung 6) und einer Freisetzung kurzer Oligosiloxane zur Erhöhung der Grundlinie während der Trennung (vgl. Badertscher 2015, S. 96 und 97).

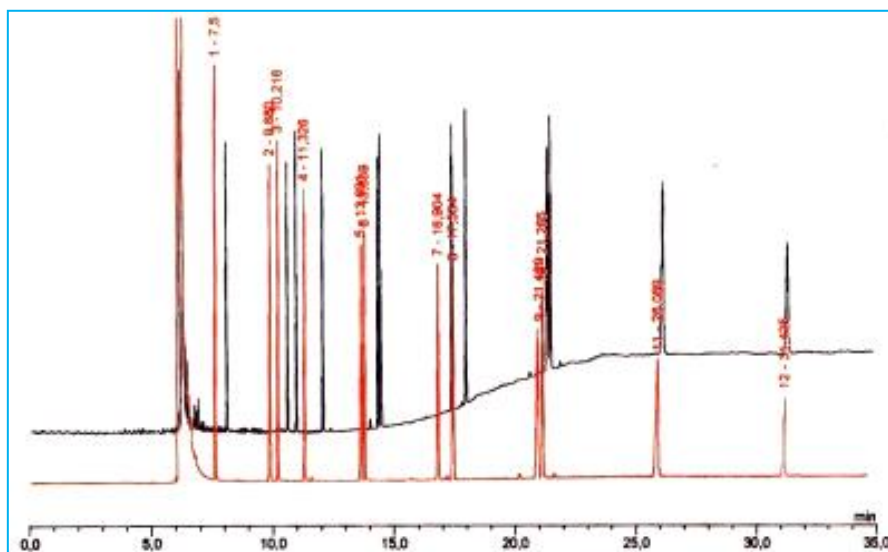


Abbildung 7: Säulenbluten der schwarzen Grundlinie (vgl. EMR Chromatography 2012)

In der Gaschromatographie werden meist apolare Poly(dimethylsiloxan)- und Poly(5%-diphenyl-95%-dimethylsiloxan)-Phasen verwendet.

Apolare Analytmoleküle werden mithilfe apolarer Phasen getrennt. Der Dampfdruck bestimmt die Retentionszeit und nicht die stationäre Phase, weil zwischen Analyt und dieser nur schwache Wechselwirkungen auftreten. Der Transport flüchtiger Substanzen durch die Säule erfolgt schnell, da sich ein Großteil in der mobilen Phase befindet (vgl. Badertscher 2015, S. 101).

Apolare Phasen können ähnlich siedende Analyten meist nicht ausreichend trennen, weshalb stärker polare Phasen zum Einsatz kommen. Polare Moleküle werden besser retardiert, weil sie stärkere polare Wechselwirkungen mit der stationären Phase eingehen können. Der höhere Retentionsfaktor führt zu einer besseren Auflösung (vgl. ebd.).

Die Säulenlänge hat einen großen Einfluss auf die Trenneffizienz. Demnach haben längere Säulen mehr theoretische Böden und führen zu schmalen Peaks und einer verbesserten Auflösung. Hingegen kommt es zu längeren Analysenzeiten. Wenn eine Optimierung des Temperaturgradienten oder der stationären Phase zu keiner effizienten Trennung führt, wird die Säulenlänge verändert (vgl. Badertscher 2015, S. 103).

2.2.2.3 Theoretische Böden

Die Säuleneffizienz hängt von der Anzahl der theoretischen Böden (N) ab. Die Anzahl theoretischer Böden berechnet sich mithilfe eines Peaks aus dem Chromatogramm. Aus einer höheren Anzahl theoretischer Böden resultieren bei der jeweiligen Retentionszeit schmalere Peaks, was hinsichtlich einer Trennung zweier nahe eluierender Peaks jedoch ein Problem darstellen kann. Eine niedrige Zahl theoretischer Böden führt hingegen eher zu einer Überlappung einzelner Peaks.

Die Zahl theoretischer Böden wird folgendermaßen bestimmt (vgl. Rood 2007, S. 22):

$$N = 8 * \ln 2 \left(\frac{tr}{Wh} \right)^2$$

$$N = 16 \left(\frac{tr}{Wb} \right)^2$$

tr= Retentionszeit (min)

Wh= Peakbreite in halber Höhe (min)

Wb= Basispeakbreite (min)

Theoretische Böden werden für die Gleichgewichtseinstellung benötigt. Diese beschreibt, wie lange es dauert, bis eine Substanz, die absorbiert wird, wieder abgegeben wird (vgl. Uni-Leipzig, kein Jahr, S. 10).

Beim Vergleich verschiedener theoretischer Bodenzahlen ist darauf zu achten, die Retentionszeit des Peaks mit einzubeziehen. Laut Theorie sollte das Ergebnis der N-Berechnung von der Retention unabhängig sein. Weitere Effektoren hinsichtlich der Anzahl theoretischer Böden sind die Injektorart- und Leistung sowie Trägergas-Flüsse (vgl. Rood 2007, S. 23 und 24).

2.2.2.4 Anforderungen an den Säulenofen und Säulentemperatur

Der Säulenofen soll eine gute Temperaturkonstanz von $\pm 0,1^\circ\text{C}$ und an verschiedenen Stellen im Ofenraum nur kleine Unterschiede aufweisen. Die Temperaturmessung soll genau und vor allem an einer geeigneten Ofenstelle erfolgen. Weiters sind unterschiedliche, reproduzierbare Aufheizraten von $0,1$ bis $50^\circ\text{C min}^{-1}$ im Bereich zwischen 50 und 450°C nötig (vgl. Uni-Konstanz 2007, S. 22).

Die Säulentemperatur hat einen großen Einfluss auf die Flüchtigkeit von Analyten (siehe Abbildung 8). Analysenzeit sowie Güte der Trennung werden folglich durch sie beeinflusst. Eine gute Trennung erfolgt nicht erst bei Überschreitung der Siedetemperatur, da der Dampfdruck selbst 100°C unterhalb des Siedepunktes mit der Temperatur stark ansteigt (vgl. Uni-Konstanz 2007, S. 24).

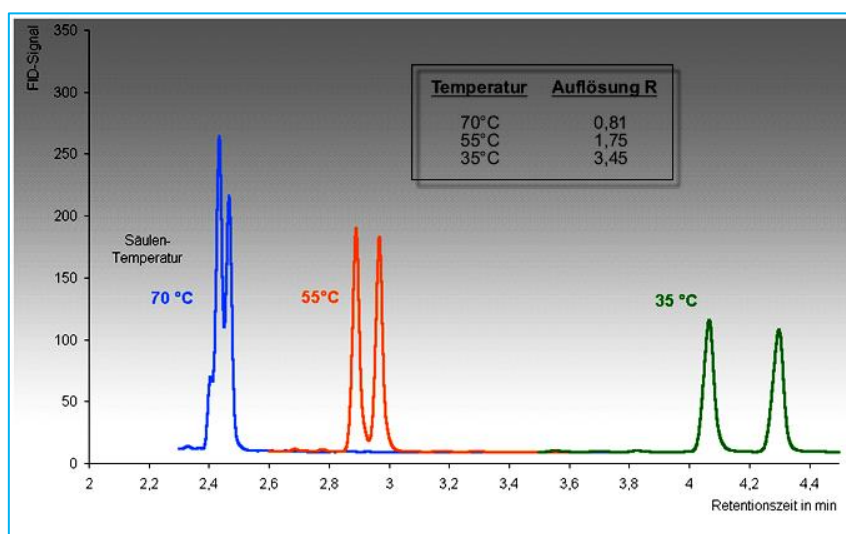


Abbildung 8: Einfluss der Säulentemperatur (vgl. Salzer kein Jahr)

2.2.2.5 Massenspektrometrie

Mithilfe einer Massenspektrometrie-Kopplung können gleichzeitig sowohl kleinste Substanzmengen erkannt werden, als auch Strukturaufklärung durchgeführt werden. Diese Kopplung ermöglicht unter anderem die Trennleistung eines Gaschromatographen mit der Empfindlichkeit und der Spezifität eines Massenspektrometers (MS) zu kombinieren. Zunächst erfolgt die Ionisation der Substanzen im MS durch Bildung primärer, positiver Ionen, sogenannter Molekülionen. Diese werden durch die Elektronenstoß-Ionisation, also den Zusammenstoß der Elektronen mit den Molekülen, erzeugt. Dabei wird eine Energie von 30-70 eV auf die Moleküle übertragen. Aufgrund der meist sehr instabilen Zusammensetzung kommt es zu einem ganzen oder teilweisen Zerfall der Ionen zu kleineren Massenfragmenten. Die Massenspektrometrie erzielt ein Massenspektrum, wofür die einzelnen Probenbestandteile vorerst in den gasförmigen Zustand gebracht werden müssen und im Anschluss darauf zu schnelleren Ionen umgewandelt werden. Das Massenspektrum ist das Masse/Ladungsverhältnis aufgetragen gegen die Intensität (vgl. Hochschule Augsburg, kein Jahr, S. 8 und 9).

In Abbildung 9 ist das Prinzip einer Elektronenstoß-Ionisation ersichtlich.

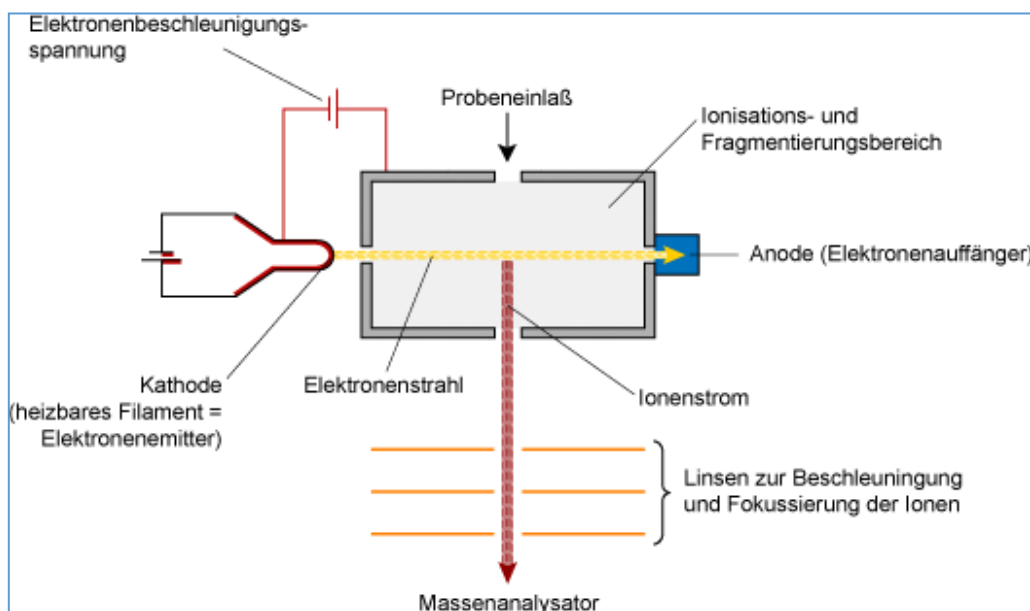


Abbildung 9: Elektronenstoßionisation (vgl. Wesener 2011)

Die Probenmoleküle vom Einlasssystem treffen auf den Elektronenstrom der von der Kathode in Richtung Anode fließt. Dadurch wird ein Elektron herausge-

schlagen und das Probenmolekül wird einfach positiv geladen. Dieses positiv geladene Probenmolekül wandert weiter in Richtung negativ geladener Linen, wird durch den Massenfilter beschleunigt und letzten Endes vom Detektor aufgefasst. Probenmoleküle, die nicht an ein Elektron treffen, werden von der Vakuumpumpe abgesaugt (vgl. Chemgapedia, kein Jahr, S.3).

Quadrupol

Als Massenanalysator beziehungsweise Filter dient ein Quadrupol (siehe Abbildung 10). Im Anschluss an die Ionisation der Analyten werden diese mithilfe eines elektrostatischen Blendensystems aus der Ionenquelle in Richtung Quadrupol gelenkt. An die vier Edelstahlstäbe des Quadrupols wird nicht nur eine elektrische Gleichspannung sondern auch eine Wechselspannung angelegt. Die Einstellung der elektrischen Spannungen ist maßgebend für die Detektion der Ionen, da nur jene mit einem bestimmten Masse/Ladungs-Verhältnis den Massenfilter passieren. Nicht detektierbare Ionen werden aufgrund der elektrischen Felder aus ihrer Bahn gelenkt und neutralisiert (vgl. VAVOM 2016). Zur Veranschaulichung der folgenden Graphik eines Quadrupols ist erwähnenswert, dass das angelegte Quadrupolfeld die Ionen in X- und Y-Richtung ablenkt, wodurch schraubenförmige Bahnen um die Z-Achse durch den Massenfilter beobachtet werden können (vgl. Pfeiffer Vacuum 2016, S. 3)

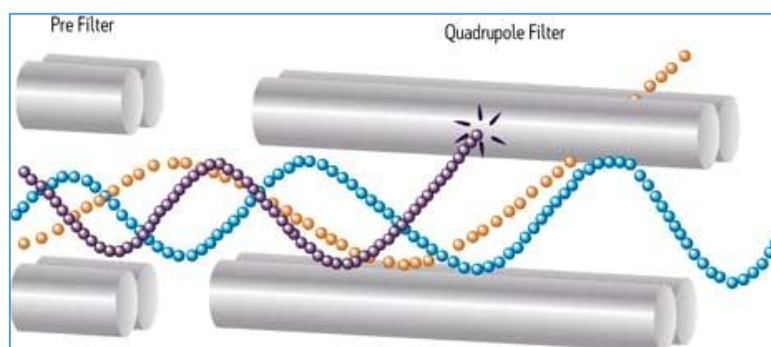


Abbildung 10: Quadrupol Massenfilter (vgl. Waters 2016)

2.2.3 Messverfahren

2.2.3.1 SCAN-Modus

Im SCAN-Modus, auch TIC (Total Ion Current) genannt, werden Vollspektren unbekannter Analyten mithilfe eines voreingestellten weiten Bereiches aufgenommen, wodurch eine maximale qualitative Information erreicht wird. Beim SCAN-Vorgang eines Quadrupolmassenspektrometers wird eine Masse nach

der anderen detektiert, wodurch eine geringere Messzeit und Empfindlichkeit erzielt werden (vgl. Werther 2008, S. 2). Zusätzlich erhält man das Masse/Ladungs-Verhältnis m/z sowie die Isotopenhäufigkeit aller detektierten Ionen. Häufig handelt es sich beim Molekülion um ein nicht fragmentiertes Molekül, das seine Ursprungsstruktur beibehält (vgl. Rood 2007, S. 177).

2.2.3.2 SIM-Modus

Im Single Ion Monitoring-Modus (SIM) hält sich das Gerät eine längere Dwelltime (Verweilzeit) auf einer oder mehreren ausgewählten Massen auf. Die Summe der Dwelltimes muss der eines Gesamtscans entsprechen (vgl. Kromidas 2011, S. 257).

Diese Methode kann angewandt werden, sofern die meisten Massenfragmente bekannt sind. Es erscheinen nur Stoffe im Chromatogramm, welche ein oder mehrere der ausgewählten Massenfragmente enthalten. Vollspektren sowie Informationen über nicht selektierte Ionen können nicht erhalten werden, da nur wenige Ionen detektiert werden. Während des Laufs können die Massen verändert werden, wodurch eine höhere Selektivität erzielt wird. Falls ein weiterer bestimmter Stoff zu sehen ist, erfolgt die Messung ein weiteres Mal im SCAN-Modus. Der SIM-Modus eignet sich durch seine hohe Empfindlichkeit besonders zur quantitativen Analyse sowie Spurenanalyse (vgl. Rood 2007, S. 179).

2.2.4 Peakformen und Fehlerbehebung

Besonders wichtig ist eine Kontrolle der richtigen Polung von Anschlüssen. Jedwede Spannungsunterschiede führen entweder zu großen Peaks mit hohem Rauschen oder kleinen Peaks mit keinem Signal. In diesen Fällen werden auf der Basislinie negative Peaks wahrgenommen. Ein weiteres Problem stellt die Säulenüberladung dar. Dabei tritt Peakfronting (Pre-Tailing oder Leading) bei der Verteilungschromatographie sowie Gas-Flüssig-Chromatographie auf und Peaktailing bei der Gas-Fest-Chromatographie. Front-Tailing weist auf eine Überladung der Säule wegen zu hoher Analytkonzentration hin (vgl. Baars und Schaller 1994, S. 18 und 19).

In Abbildung 11 ist eine Veranschaulichung eines idealen Peaks sowie von Fronting- und Tailing-Peakformen zu sehen.

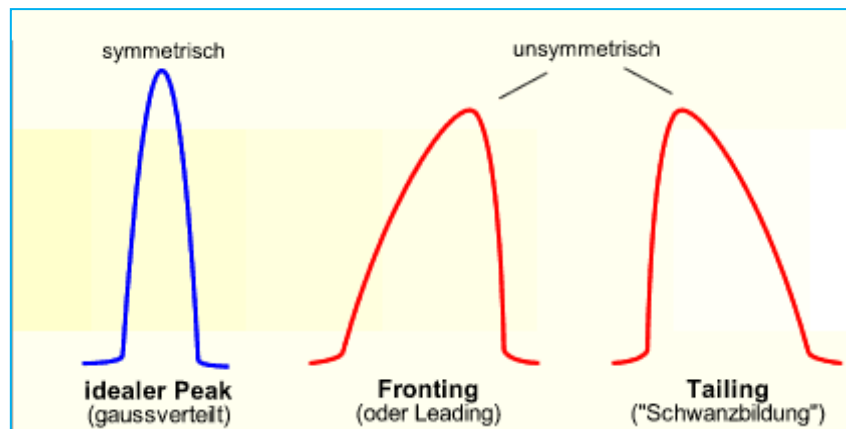


Abbildung 11: Peakformen (vgl. Salzer kein Jahr)

Probleme seitens des Injektors, aber auch eine inadäquate Anbringung der Säule im Ofen führen zu fehlerhaften Peakformen wie Tailing, Doppelpeaks, verwaschenen sowie zerhackten Peakformen. Chromatographische Resultate können ebenfalls bei der Splitless-Injektion durch zu große Einspritzvolumina negativ beeinflusst werden, da die Probenkapazität einer Kapillarsäule begrenzt ist. Infolgedessen ist es notwendig bei der Splitless-Injektion hochverdünnte Analyten im Bereich der Spurenanalyse zu verwenden. Ein Einspritzvolumen größer als 2 µl führt zu einer Peakverbreiterung. Das Retention-Gap bietet jedoch Abhilfe, da bei guter Benetzung des Lösungsmittels auf der Oberfläche des Gaps trotzdem gute Ergebnisse erzielt werden können. Hierbei handelt es sich um ein Stück einer unbeschichteten, deaktivierten Fused Silicia-Säule, die beispielsweise mit einer Ferrulverbindung vor der Säule eingebaut wird (vgl. Baars und Schaller 1994, S. 20, 149 und 151).

Das Ferrul ist ein essentieller Dichtkonus, der sowohl die gasdichte Verbindung zum Injektor als auch zum Detektor gewährleistet (vgl. Infochroma AG 2014).

Je nach Polarität des Lösungsmittels eignen sich entweder polar oder unpolar desaktivierte Retention-Gaps. Unpolare Gaps ermöglichen eine höhere Maximaltemperatur (vgl. Baars und Schaller 1994, S. 151).

2.2.5 Methode des internen Standards

Sowohl dem Kalibrierstandard, als auch der Probelösung wird eine zusätzliche probenfremde Komponente, der interne Standard (Tracer), zugegeben. Bei der Wahl des geeigneten Tracers ist darauf zu achten, dass dieser nicht in der zu analysierenden Realprobe vorkommt. Weiters ist darauf zu achten, dass er hinsichtlich restlicher Probenkomponenten, mobiler Phase und verwendeter Säule chemisch inert ist. Unter anderem sind eine gute chromatographische Trennbarkeit neben den anderen enthaltenen Substanzen sowie eine vergleichbare Konzentration von äußerster Wichtigkeit. Im Anschluss auf die Analyse der Kalibrierlösung, kann für jede Substanz ein Kalibrierfaktor (KFi) aus den Response-Faktoren f_{Tr} und f_i folgendermaßen ermittelt werden:

1.Schritt: $f_i = \frac{a_i}{m_i}$

Dabei ist f_i der Response-Faktor der Komponente i , a_i die Fläche der Substanz i und m_i die Masse der Komponente i .

2.Schritt: $KF_i = \frac{f_{Tr}}{f_i} = \frac{m_i^K * a_{Tr}^K}{m_{Tr}^K * a_i^K}$

KF_i ist der Kalibrierfaktor der Komponente i , f_{Tr} der Response-Faktor des Tracers, m_i^K die Masse der Komponente i in der Kalibrierlösung, m_{Tr}^K ist die Masse des Tracers in der Kalibrierlösung, a_{Tr}^K ist die Fläche des Tracers in der Kalibrierlösung und a_i^K die Fläche der Komponente in der Kalibrierlösung.

3.Schritt: $m_i^x = KF_i * \frac{a_i^x}{a_{Tr}^x} * m_{Tr}$

m_i^x ist die Masse der Komponente i in der Probelösung x , m_{Tr}^x ist die Masse des Tracers in der Probelösung x , a_i^x ist die Fläche der Komponente i und a_{Tr}^x die Fläche des Tracers. Anhand des 3.Schrittes ist es möglich, auf die Masse der zu analysierenden Komponenten, aufgrund der exakt gleichen Analytkonzentration (m_{Tr}^x), zu schließen (Uni-Regensburg 2013, S. 16 und 17).

2.3 Angewandte Arbeitstechniken

2.3.1 Feststoffextraktion

Dem Feststoffgemisch, an dessen Partikel der Analyt anhaftet, wird ein Extraktionsmittel beigemischt, das den Analyten aus dem Feststoff herauslöst. Die Feststoffextraktion im Ultraschallbad führt zu einem kräftigen Durchmischen des Feststoffgemisches mit dem Extraktionsmittel, wodurch es zum schnelleren Herauslösen des Feststoffes kommt. Das Extraktionsmittel ist dann mit dem herausgelösten Stoff, dem Extrakt beladen. Für einen beschleunigten Extraktionsvorgang müssen Extraktionsmittel und Feststoffgemisch einen großen Konzentrationsunterschied aufweisen. Das Zerkleinern des Feststoffes vor der Extraktion führt zu einer vergrößerten Austauschfläche des Extraktionsmittels und des Feststoffgemisches, wodurch ebenfalls die Extraktionsgeschwindigkeit erhöht wird. Zuletzt kann die Extraktionsleistung noch durch eine Erhöhung der Temperatur erreicht werden. Das lässt sich durch die höhere Stoffaufnahme des Lösungsmittels bei höheren Temperaturen erklären. Durch die Feststoffextraktion kann nie das gesamte Extrakt aus dem Feststoffgemisch herausgelöst werden. Hingegen wird nach einer gewissen Zeit, in der das Feststoffgemisch mit dem Extraktionsmittel einwirken konnte, ein Konzentrationsgleichgewicht eingestellt. Daraus folgt das Nernst'sche Verteilungsgesetz $c_1 \div c_2 = k$. Dabei ist c_1 die Konzentration an Extrakt im Extraktionsmittel, c_2 die Konzentration an Extrakt im Feststoffgemisch und k jener Wert, der angibt, wie viel Anteil an besser löslichem Bestandteil sich nach einer Extraktion im Vergleich zum schlechter löslichen Bestandteil im Lösungsmittel befindet (vgl. Schmidt, kein Jahr).

2.3.1.1 Ultraschallbad

Die Schallwellen des Ultraschalls erzeugen im flüssigen Medium Hochdruck- und Niederdruck- Zyklen. Dadurch werden in einer Niederdruck-Zyklusphase kleine Vakuumbblasen erzeugt, sogenannte Kavitationsblasen. Die Blasen werden bis zur Kavitation vergrößert, da sie an diesem Punkt keine weitere Energie mehr absorbieren können und während eines Hochdruck-Zyklus implodieren. Die Implosion führt zu stark erhöhten Temperaturen und Drücken. Durch den Einsatz eines Ultraschallbads kann nicht nur eine erhöhte Extraktionsausbeute erreicht werden, sondern auch eine größere Austauschfläche zwischen fester und flüssiger Phase (vgl. Hielscher 2011).

2.3.2 Zentrifugation

Die Zentrifugation ermöglicht die Isolierung von Feststoffen aus dem beladenen Extraktionsmittel (vgl. Schmidt, kein Jahr).

Mithilfe der Zentrifugation können unter anderem Fest-/Flüssig-, Fest-/Gas-, Flüssig-/Flüssig- und Gas-/Gas-Gemische voneinander getrennt werden. Das Trennprinzip beruht auf der Ausnutzung der Fliehkraft in Zentrifugen. Unterschieden werden Vollmantelzentrifugen, in denen Substanzen aufgrund unterschiedlicher Dichte getrennt werden, und Filterzentrifugen, in denen sich Feststoffe aus Flüssigkeiten abscheiden und auf diese Weise getrennt werden (vgl. Spektrum der Wissenschaft Verlagsgesellschaft mbH 1998).

Die Zentrifugalbeschleunigung $b = r\omega$ (r = Trommelradius, ω = Winkelgeschwindigkeit) ist eine bedeutende Größe. Der Trennfaktor (T) (auch als Zentrifugen-zahl bezeichnet) bildet sich aus dem Verhältnis der Zentrifugalbeschleunigung (b) zur Erdbeschleunigung (g). T gibt an, um wie viel die Trennwirkung im Zentrifugalfeld größer ist, als unter Wirkung der Erdanziehungskraft (vgl. ebd.)

3 Praktische Durchführung

3.1 Chemikalien

Für die praktische Durchführung werden die Chemikalien in Tabelle 1 verwendet. Eine Schwankung von $\pm 0,1\%$ bezüglich Einwaagen ist möglich, hat jedoch keine gravierenden Auswirkungen auf das Messergebnis. In der Auswertung werden vom Sollwert abweichende Einwaagen immer berücksichtigt.

3.1.1 Chemikalienliste

Tabelle 1: Verwendete Chemikalien

Chemikalien	Firma	Artikelnummer	Chargennummer
Anthracen-D10 99%	SUPELCO Analytical	44-2456	LB94055V
1,3,5-Triphenylbenzen 99%	SUPELCO Analytical	44-2238	LB94403V
Cyclohexan 99%	J.T.Baker	9258	717900019
PAH Calibration Mix	SUPELCO	CRM47940	XA18486V
Ethanol vergällt 96%		Laborqualität	
Kieselgel		Laborqualität	
Alphagaz 1 He	Air Liquide	102.120	102.019.662
Exsikkatorfett	Merck	4318	76384018

3.1.2 Herstellung der Kalibrierlösungen

3.1.2.1 Stammlösungen 1,3,5-Triphenylbenzen/Antracen-D10 (ISTD1+2)

Jeweils 10 mg des internen Standard (ISTD) 1,3,5-Triphenylbenzen sowie 10 mg des ISTD Anthracen-D10 werden in einem 10 ml-Maßkolben mit einem Metallspatel eingewogen und mit Cyclohexan aufgefüllt. ISTD1+2 sollen jeweils eine Konzentration von 10^6 ng/ml aufweisen.

3.1.2.2 Gebrauchslösung 1 ISTD (G_1 ISTD)

Anschließend werden jeweils 0,1 ml mithilfe einer 100 µl-Transferpipette aus ISTD1+2 entnommen und im Maßkolben mit Cyclohexan auf 10 ml aufgefüllt. Die Gebrauchslösung hat eine Konzentrations-Sollvorgabe von 10^4 ng/ml.

3.1.2.3 Gebrauchslösung 1 (G_1)

0,1 ml des PAH Calibration MIX werden mit einer 100 µl Transferpipette in einem 10 ml Maßkolben mit Cyclohexan bis zum Meniskus aufgefüllt. Dieser MIX beinhaltet alle der laut EPA relevanten PAK, die in Abbildung 11 ersichtlich sind. Im Unterschied zum EPA 16 MIX, welcher in der Projektarbeit „PAK-Screening“ im Jahr 2015 (vgl. Lena Weiß und Matthias Schwar 2015) verwendet wurde, enthalten alle 16 PAK des PAH Calibration MIX dieselbe Analytkonzentration (β) (siehe Abbildung 12), wodurch sie nicht in Gruppen eingeteilt werden müssen und eine Differenzierung leichter fällt.

Elution	Analyte	Lot Number	CAS Number	Certified Purity %	Certified Gravimetric Conc. µg/ml	Expanded Uncertainty µg/ml	Analytical Conc. µg/ml
1.	Naphthalene, CRM	LC11683	91-20-3	99.7	10.0	±0.25	9.3
2.	Acenaphthylene, CRM	LB95041	208-96-8	99.2	9.9	±0.25	9.3
3.	Acenaphthene, CRM	LC15478	83-32-9	99.3	9.9	±0.25	9.5
4.	Fluorene, CRM	LC15479	86-73-7	98.7	9.9	±0.25	9.7
5.	Phenanthrene, CRM	LC18318	85-01-8	98.0	9.8	±0.25	9.8
6.	Anthracene, CRM	LB94997	120-12-7	99.0	9.9	±0.25	9.7
7.	Fluoranthene, CRM	LC15477	206-44-0	99.5	10.0	±0.25	9.8
8.	Pyrene, CRM	LC15727	129-00-0	99.2	9.9	±0.25	9.8
9.	Benz(a)anthracene, CRM	LB94996	56-55-3	98.5	9.9	±0.25	10.0
10.	Chrysene, CRM	LB95195	218-01-9	97.4	10.0	±0.25	9.7
11.	Benzo(b)fluoranthene, CRM	LB89946	205-99-2	97.3	10.0	±0.26	10.0
12.	Benzo(k)fluoranthene, CRM	LB89276	207-08-9	99.5	10.0	±0.25	9.7
13.	Benzo(a)pyrene, CRM	LB94317	50-32-8	95.0	10.0	±0.26	10.1
14.	Dibenz(a,h)anthracene, CRM	LB95201	53-70-3	99.0	9.9	±0.25	10.0
15.	Benzo(ghi)perylene, CRM	LB96971	191-24-2	99.4	9.9	±0.25	9.4
16.	Indeno(1,2,3-C,D)pyrene, CRM	LB95042	193-39-5	99.7	10.0	±0.25	9.8

Abbildung 12: β der 16 PAK, Analysezertifikat Nr. CRM47940 (vgl. SUPELCO Analytical 2019)

In den Tabellen 2 und 3 sind die Konzentrationen des gekauften PAH Calibration Mixes sowie der Gebrauchslösung 1 angegeben und das daraus resultierende Volumen des PAH Calibration Mixes.

Tabelle 2: β des PAH Calibration Mix

gekauft	β (Stamm) [$\mu\text{g/ml}$]
PAH Calibration Mix	10

Tabelle 3: β der Gebrauchslösung und das zu pipettierende Volumen des PAH Calibration Mixes

hergestellt	β (Stamm) [ng/ml]	Volumen PAH Calibration Mix [ml]	aufgefüllt in [ml]
Gebrauchslösung 1 (G_1)	100	0,1	10

3.1.2.4 Standards

Tabelle 4 zeigt die jeweils benötigten Volumina der Gebrauchslösung 1 zur Herstellung der zu messenden Standards mit aufsteigenden Konzentrationen. Zum jeweiligen Volumen an G_1 werden 25 μl G_1 ISTD-Lösung hinzugegeben und diese in einem 10 ml-Maßkolben mit Cyclohexan aufgefüllt.

Tabelle 4: β und Volumina der G_1 -Lösung zur Standardherstellung

hergestellt	β [ng/ml]	Volumen Gebrauchslösung 1 [ml]	aufgefüllt in [ml]
Standard1	0,125	0,0125	10
Standard2	0,5	0,05	10
Standard3	2,5	0,25	10
Standard4	5	0,5	10
Standard5	25	2,5	10
Standard6	37,5	3,75	10
Standard7	50	5	10

3.1.3 Herstellung der Extraktionslösung (G_2 ISTD)

1,25 ml G_1 ISTD-Lösung werden in einem 0,5 l-Maßkolben mit Cyclohexan aufgefüllt (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5: Werte zur Berechnung von Volumen an G_1 ISTD

Chemikalien	Volumen [ml]	β [ng/ml]
Cyclohexan	500	0
Extraktionslösung	X	25
G_1 ISTD	?	10.000

Sämtliche frisch hergestellten Lösungen werden im Kühlschrank aufbewahrt und zusätzlich mit Parafilm verschlossen.

3.2 Geräte und Verbrauchsmaterialien

Tabelle 6: Verwendete Geräte und Verbrauchsmaterialien

Geräteliste
Analysenwaage Mettler AE 166
Bechergläser (verschiedene Volumina)
Bördelkappen (20 mm) aus Aluminium mit Butyl/PTFE-Septum
Bördelzange
Bürste (Reinigung)
Exsikkator
farblose Glasflaschen (1 L) mit Kunststoffschraubverschluss
Gaschromatograph:
<ul style="list-style-type: none"> Agilent Technologies 5973 inert Mass Selective Detector Agilent Technologies 7683 B Series Injector Agilent Technologies 6890 N Network GC System
GC Column Machery Nagel (REF 725820.30; OPTIMA 5 MS Accent-0,25 µm)
Gitterkorb
Glaswolle
Headspace Vials (22 ml) Perkin Elmer
Injection Liner (5183-4647-single-tapered splitless, Injection Volume: 2 µl)
Injektorspritze (...MIX P Art.Nr. 002822; Chargen Nr. P11-L0613)
Kehrbesen und Schaufel
Kreide
Kühlschrank
Maßkolben (verschiedene Volumina)
Muffelofen Heraeus MR 170 E
Parafilm
Pasteurpipetten
Peleusball
Pipettenspitzen (verschiedene Größen)
Porzellanschalen und Tiegel
Probenhalterung aus Styropor
Pulvertrichter
Rollrandvials (2 ml)
Schere
Septum (Art.Nr. 041902; Chargen Nr. P07-7272; SGE Analytical Science)
Spatel (Metall)
Grob – und Feinsieb
Thermostaten:
<ul style="list-style-type: none"> Haake F3 Haake M
Transferpetten:
<ul style="list-style-type: none"> 5000 µl-Transferpette, N58204, Firma (unbekannt) 100-1000 µl-pipetman Gilson EK52501 10-100 µl-pipetman Gilson EK53661
Trockenschrank Memmert
Ultraschallbad Transsonic 460 Elma
Vollpipette (15 ml)
Zellstoff
Zentrifuge Hettich EBA 8S
Zentrifugenröhrchen

3.3 Vorbereitung des Gaschromatographen

3.3.1 Liner

Am unteren Ende des Gooseneck Splitless Liners befindet sich die Glaswolle. Dadurch können nichtflüchtige Substanzen gesammelt werden, weshalb Verunreinigungen von der Säule ferngehalten werden. Außerdem wird die Probe durchmischt und oberhalb der Säule verdampft. Diese Glaslinerart garantiert eine höhere Reproduzierbarkeit der Messergebnisse und kann unter anderem ein effizienteres Peakverhalten aufgrund der nicht mittigen Platzierung der Glaswolle hervorrufen (vgl. Phenomenex 2016).

Der Splitless-Glasliner (siehe Abbildung 13) wird etwa 2 cm hoch mit Glaswolle befüllt. Durch den regelmäßigen Austausch der Glaswolle wird die Empfindlichkeit erhöht. Beim Einbau des neuen Liners in den Gaschromatographen ist darauf zu achten, diesen nicht mit bloßen Händen anzufassen, da dadurch Verunreinigungen auf den Liner kommen und Messfehler wahrscheinlich sind.



Abbildung 13: Gooseneck Splitless Liner (vgl. Altmann Analytik GmbH kein Jahr)

3.3.2 Septum

Bevor die Probe in den Liner gespritzt wird, durchdringt die Spritze das Septum. Das Septum ist nach 100 Einspritzvorgängen auszutauschen. Ansonsten kann die unzureichende Dichtung dazu führen, dass Probendampf wieder in Richtung des Septums (siehe Abbildung 14) gedrückt wird und die Probe verloren geht.



Abbildung 14: Septum (vgl. Fischer Scientific kein Jahr)

3.4 Probenahme

3.4.1 Probenahmeorte inklusive Wetterlage und Verkehrssituation

Die 15 Proben im Bezirk Graz werden bewusst teils an stark befahrenen und teils an weniger stark befahrenen Straßen entnommen, um ein breites Spekt-

rum an Staubproben zu erhalten. Sie unterscheiden sich deutlich in ihren PAK-Gehalten, worauf in der Datenauswertung noch näher eingegangen wird. Dies ist unter anderem auf die unterschiedliche Verkehrssituation zurückzuführen. In der Tabelle 7 werden die Probenahmeorte und die zum Zeitpunkt der Probenahme herrschende Wetter- und Verkehrssituation angeführt.

Tabelle 7: Probenahmeort inklusive Wetterlage und Verkehrssituation

Probe Nr.	Probenahmeort	Wetterlage	Verkehrssituation
1	Tiergartenweg 10	sonnig	Wohnsiedlung
2	Weiberfelderweg 1	sonnig	neben Kreuzung, mäßiger Verkehr
3	Martinhofstraße 111	sonnig	ländlich, kaum Verkehr
4	Graz-Don Bosco	sonnig	Kreuzung, starker Verkehr
5	Petersgasse 128	sonnig, windig	Ampel, starker Verkehr
6	Plüddemanngasse 56	sonnig	Ampel, Baustelle, starker Verkehr
7	Nußbaumerstraße 35	sonnig	Wohnsiedlung, Anrainerverkehr
8	Graz-Mitte Feuerbachgasse 13	trüb	Seitenstraße, kaum Verkehr
9	Eggenberger Gürtel 57	wolkig, beständig	Straßenmittelstreifen, Kreuzung, starker Verkehr
10	Gaswerkstraße 7	wolkig	Seitenstraße, kaum Verkehr
11	Wiener Straße 343	sonnig, bewölkt, windig	Hauptverkehrsader, Kreuzung, starker Verkehr
12	Josef-Ornig-Straße	bewölkt, sonnig	abgelegenes Grundstück, kein Verkehr
13	Kirchbergstraße 13	windig, kurzzeitig Schneeflocken	Kreuzung, mäßiger Verkehr
14	Tannhofweg 5	windig, kein Schnee	abgelegenes Grundstück, kaum Verkehr
15	Liebenauer Gürtel	sonnig	Hauptstraße, Baustelle, mäßiger Verkehr

In Abbildung 15 und 16 werden Luftgütemessstationen von Graz-Don Bosco und Graz Süd Tiergartenweg mit verschiedenen Verkehrssituationen gezeigt.

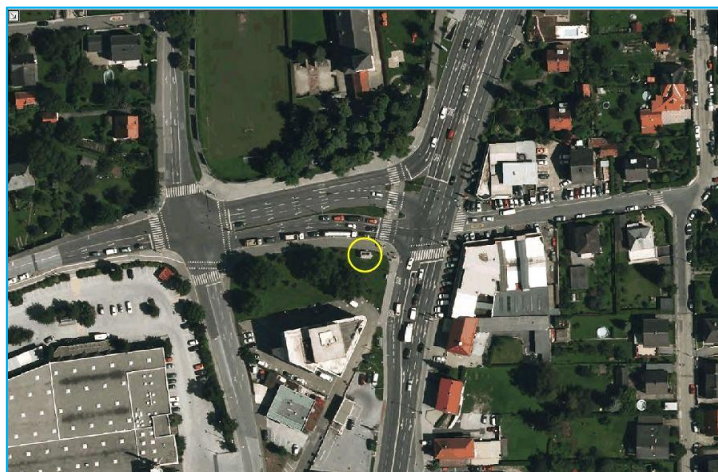


Abbildung 15: Luftgütemessstation Graz-Don Bosco (vgl. Steiermärkische Landesregierung kein Jahr)

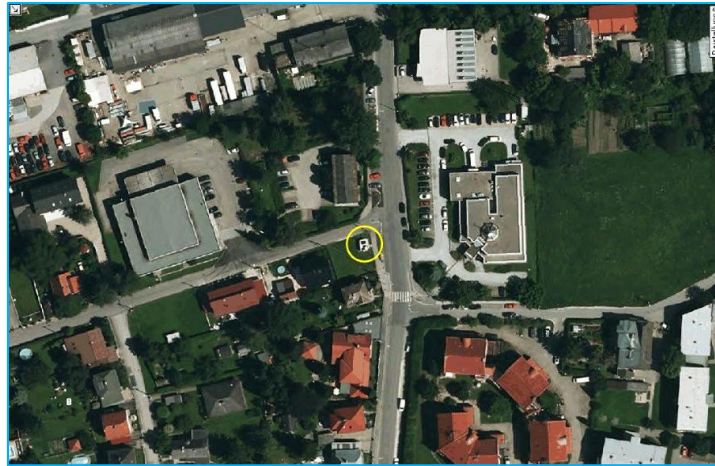


Abbildung 16: Luftgütemessstation Graz Süd Tiergartenweg (vgl. Steiermärkische Landesregierung kein Jahr)

3.4.2 Durchführung

Die Schraubgewindeflaschen werden vorerst mit Ethanol gereinigt, im Anschluss darauf mit H_2O gespült und im Trockenschrank bei $130^\circ C$ für 1 h getrocknet. Kehrbesen und Schaufel sowie Pulvertrichter werden mit Spülmittel, Wasser und Ethanol gereinigt. Die Proben sollen an den Zielorten an jenen Stellen gesammelt werden, an denen sich zureichende Staubmengen befinden. Dafür eignen sich in der Regel Straßenmulden oder Bordsteinkanten. Mithilfe eines Maßbandes und einer Kreide wird ein 2 m^2 großes Feld eingezeichnet, in dem der Staub aufgesammelt wird. Zur Sammlung wird der Staub mithilfe eines Kehrbesens und einer Schaufel in Schraubgewindeflaschen überführt. Nach jedem Zielortwechsel werden sowohl Kehrbesen, als auch Schaufel mit Zellstoff gereinigt, um Verschleppungen zu vermeiden. Abbildungen 17 und 18 zeigen die Art der Probenahme mittels Kehrbesen und Schaufel sowie die Probenahme in der Petersgasse.



Abbildung 17: Kehrbesen und Schaufel (eigenes Bild)



Abbildung 18: Probenahme Petersgasse (eigenes Bild)

3.5 Probenvorbereitung

3.5.1 Homogenisierung des Rohmaterials

Mithilfe eines grobmaschigen Teesiebs wird der Straßenstaub vorerst von größerem Schüttgut befreit. Anschließend kommt dieses durch ein feinmaschigeres Sieb. Es wird manuell durch Schütteln gesiebt, bis nur mehr feiner Sand übrig bleibt. Als Unterlage wird Zellstoff und ein selbst konstruiertes Papierschiffchen, in dem das Schüttgut aufgesammelt wird, verwendet. Mittels Pulvertrichter wird der Feinanteil wieder in die Glasflaschen zurückgeführt und zur Lagerung in einen vor Licht geschützten Kasten gestellt. Um jedwede Kontaminationen, beziehungsweise Verschleppungen der Straßenstaubproben ausschließen zu können, werden nach jedem Siebvorgang sowohl die Siebe als auch der Trichter mit Ethanol gereinigt und getrocknet. Die folgenden zwei Abbildungen 19 und 20 zeigen den Siebvorgang mithilfe der beiden Siebe.



Abbildung 19: Grobmaschiges Sieb (eigenes Bild)

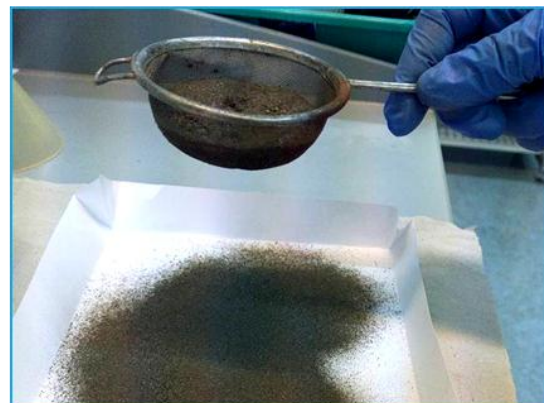


Abbildung 20: Feinmaschiges Sieb (eigenes Bild)

3.5.1.1 Erscheinungsbild vor und nach dem Siebvorgang

Die Proben unterscheiden sich allesamt deutlich in ihrer Erscheinungsform, hinsichtlich ihres Anteils an organischer Substanz und ihres Wassergehalts. Auch bezogen auf den Grob- sowie Feinanteil sind Unterschiede bemerkbar. In Tabelle 8 ist das Erscheinungsbild für jede Probe aufgelistet. Des Weiteren folgen Abbildungen 21 und 22 mit dem Erscheinungsbild verschiedener Proben vor und nach dem Siebvorgang. Auf die gravimetrischen Untersuchungen wird im Speziellen in der Auswertung näher eingegangen.

Tabelle 8: Erscheinungsbild-Straßenstaub

Nr.	Zielort	Zusammensetzung	Gesamtmenge [ml]	Feingutanteil [ml]
1	Tiergartenweg 10	wenig Staub, viel Straßensplitt, Pflanzenreste	250	15
2	Weiberfelderweg 1	wenig Staub, mäßig Straßensplitt, Pflanzenreste	80	35
3	Martinhofstraße 111	viel Feingut und mäßig Grobgut, mäßig Straßensplitt, Pflanzenreste	100	20
4	Graz-Don Bosco	annähernd gleiches Verhältnis Staub und Straßensplitt	100	25
5	Petersgasse 128	großer Feingut-Anteil, wenig Straßensplitt	110	90
6	Plüddemanngasse 56	viel Feingut, mäßig Grobgut, Pflanzenreste	120	100
7	Nußbaumerstraße 35	viel Feingut	100	60
8	Graz-Mitte Feuerbachgasse 13	viel organisches Material, wenig Staub	40	20
9	Eggenberger Gürtel 57	viel Straßensplitt, sandiges und feuchtes Erscheinungsbild	250	190
10	Gaswerkstraße 7	organisches Material, sandiges und leicht feuchtes Erscheinungsbild	110	50
11	Wiener Straße 343	große Steine, sandiges und leicht feuchtes Erscheinungsbild	200	100
12	Josef-Ornig-Straße	Straßensplitt, sandiges und leicht feuchtes Erscheinungsbild	450	400
13	Kirchbergstraße 13	viel organisches Material und große Steine durchmischt mit Staub, feuchtes Erscheinungsbild	100	80
14	Tannhofweg 5	größtenteils Steine, wenig Staubanteil	200	40
15	Liebenauer Gürtel	hauptsächlich Staub, wenig organisches Material	180	150



Abbildung 21: Proben (Nr. 11-14) vor dem Siebvorgang (eigenes Bild)



Abbildung 22: Proben (Nr.4-7) nach dem Siebvorgang (eigenes Bild)

3.5.2 Extraktion

Die Extraktion der PAK-Straßenstaubproben erfolgt eine Stunde im thermostierten Ultraschallbad bei einer Thermometertemperatur von 60°C. Dafür wird in das mit deionisiertem Wasser gefüllte Ultraschallbad eine Heizleitung gelegt, die von einem Thermostaten aus geregelt wird. Zur Probenvorbereitung werden von jeder Probenahmestelle mithilfe eines Metallspatels in drei 22 ml-Headspace-Vials (Dreifachbestimmung) je 0,5 g Straßenstaub auf der Analysenwaage eingewogen. Die Zugabe der 15 ml-Extraktionslösung (G₂ISTD) erfolgt mit einer 15 ml-Vollpipette. Zuvor ist es jedoch von höchster Priorität, die im Kühlschrank aufbewahrte Extraktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen zu lassen, da das ansonsten entstehende Kondenswasser zu Volumsverfälschungen führen kann. Verschlossen werden die Vials mit Bördelkappen aus Aluminium und Butyl/PTFE-Septum mittels Bördelzange. Anschließend werden die 22 ml-Probenvials kurz geschüttelt und verschlossen in der vorgefertigten Styropor-Probenhalterung im Ultraschallbad platziert. Nach der Extraktion werden die Vials im lichtgeschützten Kasten gelagert, bis sich das Straßenstaubsediment am Boden abgesetzt hat und die überstehende Lösung abgehoben werden kann. Da sich die klare Flüssigkeit oben befinden muss und das Sediment unten, dürfen die Probenvials direkt im Anschluss auf die Extraktion keinesfalls im Kühlschrank gelagert werden. Dies würde ansonsten dazu führen, dass die Proben gefrieren (Schmelzpunkt Cyclohexan = 6,7°C). Die folgenden Abbildungen 23 und 24 zeigen die Extraktion im Ultraschallbad sowie die Straßenstaubproben nach der Extraktion nach dem Absetzen des Sediments.



Abbildung 23: Extraktion im Ultraschallbad
(eigenes Bild)

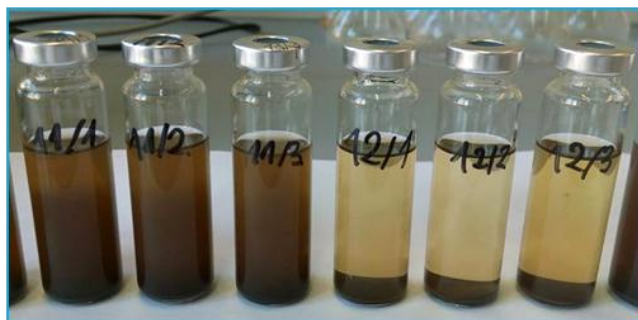


Abbildung 24: Nach der Extraktion Proben (Nr.11-12)
(eigenes Bild)

3.5.3 Zentrifugation

Dafür werden jeweils 5 ml der überstehenden Extraktionslösung mittels 5000 µl-Transferpette in die Zentrifugenröhrchen überführt. Die Zentrifugation wird bei 500 rpm (rotations per minute) 5 min durchgeführt. 2 ml der gewonnenen Extraktionslösung werden im Anschluss darauf abermals mittels 1000 µl-Transferpette abgehoben, in 2 ml-Rollrandvials überführt und mit Bördelkappen sowie einer Bördelzange verschlossen. Diese Vials enthalten die fertigen Proben für die Analyse. Es erfolgt je Probenahmestation eine Dreifachbestimmung auf dem GCMS.

3.5.4 Gravimetrische Bestimmung

3.5.4.1 Trockenverlust

Je nach Zielort und den dortigen Witterungsverhältnissen in den Tagen vor der Probenahme enthält der Straßenstaub einen unterschiedlichen prozentuellen Anteil an Wasser. Es wird eine Zweifachbestimmung für jede Probenahmestelle durchgeführt. Vorerst werden die Porzellanschalen und Tiegel mit Spülmittel, Ethanol und H₂O gereinigt und zweimal für jeweils 1 h bei 105°C im Memmert-Trockenschrank auf Massenkonzanz getrocknet. Anschließend wird jeweils 1 g des Straßenstaubs (Zweifachbestimmung) direkt in die abgekühlten Porzellantiegel eingewogen und insgesamt 4 h (jeweils 3 h und 1 h), abermals bei 105°C im Trockenschrank bis zur Massenkonzanz getrocknet. Es ist darauf zu achten, die Porzellanschalen und Tiegel nicht mit bloßen Händen anzufassen, da es ansonsten zu Massenverfälschungen kommen kann. Weiters sind die Tiegel samt Probe nach jedem Trockenvorgang für zirka 30 min in den Exsikkator zu stellen, damit Tiegel und Proben beim Abkühlen keine Feuchtigkeit aufnehmen können.

3.5.4.2 Glühverlust

Da sich manche Probenahmeorte abseits von stark befahrenen Straßen befinden und andere wiederum auf Hauptverkehrsadern gibt es auch beim Glühverlust unterschiedliche prozentuelle Anteile an vorhandenem organischen Material. Nach der Bestimmung des Trockenverlustes werden die Proben direkt für die Glühverlust-Bestimmung weiterverwendet. Insgesamt wird im Heraeus-Muffelofen bei 600°C 4 h ausgeglüht (jeweils 3 h und 1 h). Auch hier sind die Probentiegel nach jedem Glühvorgang im Exsikkator abzukühlen. Dabei ist dar-

auf zu achten, den Deckel nicht sofort zu schließen, da große Hitze entstehen kann. In der folgenden Abbildung 25 sind die ausgeglühten Proben bei ihrem Abkühlvorgang im Exsikkator ersichtlich.



Abbildung 25: Proben im Exsikkator (eigenes Bild)

3.5.4.3 Überprüfung des Blindwertes in Quarzsand

Diese Methode wird durchgeführt, um davon ausgehen zu können, dass bei der Probenvorbereitung und im System keine Verunreinigungen an PAK enthalten sind. Quarzsand dient dabei lediglich als Matrix. Dafür werden insgesamt 5 g des Quarzsands bei 600°C im Heraeus-Muffelofen ausgeglüht, um die organische Matrix zu entfernen. Anschließend werden je 0,5 g Sand in sechs 22 ml-Headspace-Vials eingewogen und mit 15 ml Extraktionslösung (G₂ISTD) versetzt. Nur drei Vials werden mit 0,375 ml der Gebrauchslösung 2 (G₂) versetzt. Zur Bestimmung der Wiederfindungsrate soll die Konzentration der zu pipettierenden G₂-Lösung innerhalb des Kalibrationsbereiches liegen. Die G₂-Lösung ist eine weitere Verdünnung der G₁-Lösung. Die verwendete G₁-Lösung enthält eine zu niedrige Konzentration, weshalb sie für die Kalibration neu hergestellt wird. Mit dieser Lösung wird die Wiederfindungsrate bestimmt. Die niedrige Konzentration hat auf dieses Messergebnis allerdings keine Auswirkungen. Jene drei Proben ohne G₂-Lösung, sollen keine PAK-Anteile aufweisen. Die Extraktion erfolgt 1 h im 60°C temperierten Ultraschallbad. Die 22 ml-Vials werden danach in einen lichtgeschützten Kasten gestellt. Im Anschluss darauf werden 5 ml der überstehenden Lösung mit einer 5000 µl-Transferpette abgehoben und in Zentrifugenröhrchen überführt. Die Proben werden 5 min bei 500 rpm zentrifugiert, daraufhin 1500 µl mit einer 1000 µl-Transferpette in 2 ml-Rollrandvials pipettiert und mit Bördelkappen sowie einer Bördelzange ver-

geschlossen. Die Messung der Quarzsand-Proben erfolgt im SIM-Modus. Mithilfe der Mass Hunter Workstation Software Version B.07.00 können die erhaltenen Chromatogramme ausgewertet werden. In den Quarzsandproben dürfen nur die internen Standard-Lösungen von G₂ISTD enthalten sein.

3.6 Probenmessung

3.6.1 Methodenparameter-Einstellung

Die Geräteparameter werden von der Projektarbeit aus dem Jahr 2015 (vgl. Lena Weiß und Matthias Schwar 2015) übernommen. Es werden für die Probenmessung nur kleine Änderungen hinsichtlich des Splitverhältnisses und des Injektionsvolumens vorgenommen. Die in der Tabelle 9 aufgelisteten Geräteparameter werden als Standardmethode gespeichert und dienen in der gesamten Diplomarbeit zur Identifizierung und Quantifizierung der 16 PAK in den Straßenstaubproben.

Tabelle 9: Geräteparameter

Methodenparameter	
Messmodus	SIM bzw. SCAN zur Identifizierung
Injektortemperatur	320°C
Detektortemperatur	320°C
Solvent Delay	5 min
Flow	1 ml/min
Split	Splitless für 1 min, nach 1 min 50 ml/min
Injektionsvolumen	3 µl

Temperaturprogramm			
Zeit [min]	Temperatur [°C]	Haltezeit [min]	Heizrate [°C/min]
0	50	1	10
9	130	0	5
33	250	0	10
40	320	10	/

3.6.2 Vergleich der Retentionszeiten

Um die Retentionszeiten der 16 PAK bestimmen zu können, ist es notwendig, den PAH Calibration MIX unverdünnt und manuell einzuspritzen. ISTD₁, ISTD₂ und der unverdünnte PAH Calibration Mix werden im SCAN-Modus gemessen. Beim SCAN-Modus wird ein breiter Massenbereich (50-350) gemessen. Zum Vergleich werden die erhaltenen Retentionszeiten mit denen der Projektarbeit „PAK-Screening“ (vgl. Lena Weiß und Matthias Schwar 2015) aus dem Jahr 2015 verglichen, jedwede Unterschiede notiert und für die folgenden Messun-

gen im SIM-Modus herangezogen. Die erhaltenen Retentionszeiten sind unter Abschnitt 3.6.3 ersichtlich.

3.6.3 Analytparameter

Das Massenspektrum des PAH Calibration Mix (G₁ISTD unverdünnt) wird für die Bestimmung der drei signifikantesten Massen herangezogen. RT SIM [min] gibt an, nach wie vielen Minuten im SIM-Modus die jeweilige Hauptmassenzahl umgeschaltet wird. Tabelle 10 zeigt die genannten Analytparameter (Retentionszeiten, Hauptmassen, Verhältnis der Hauptmassen und Umschaltzeiten) der 16 PAK sowie der beiden internen Standards Anthracen-D10 und 1,3,5-Triphenylbenzen.

Tabelle 10: Analytparameter

Substanz	Retentionszeit [min]	Hauptmassen	Verhältnis Hauptmassen	RT SIM [min]
Naphthalin	9,2	128 , 102, 51	10:1:1	5
Acenaphylen	13,8	152 , 151, 76	10:2:1	12
Acenaphthen	14,4	153 , 154, 151	10:10:5	13.9
Fluoren	16,3	166 , 165, 167	10:10:10	15.5
Phenanthren	20,1	178 , 176, 179	10:2:<1	18
Anthracen	20,4	178 , 176 179	10:2:<1	18
Anthracen-D10	20,48	188 , 187, 189	10:10:10	18
Fluoranthren	25,4	202 , 200, 203	10:9:8	24
Pyren	26,4	202 , 200, 203	10:2: <1	24
Chrysen	32,1	228 , 226, 229	10:3:2	31
Benzo[a]-anthracen	31,9	228 , 226, 229	>10:<3:2	31
Benzo[b]-fluoranthren	36,1	252 , 250, 253	>10:3:3	34.5
Benzo[k]-fluoranthren	36,1	252 , 250, 253	10:3:3	34.5
Benzo[a]-pyren	36,9	252 , 250, 253	<10:2:2	37.4
1,3,5-Triphenylbenzen	37,83	307 , 306, 289	10:10:10	37.4
Benzo[g,h,i]-perylen	39,5	276 , 277, 274	>10:3:>2	39
Dibenzo[a,h]-anthracen	39,6	278 , 276, 279	>10:>3:>2	39
Indeno-[1,2,3-cd]pyren	40	276 , 277, 274	<10:>2:2	39

3.6.4 Kalibrierung

Die Herstellung der Kalibrierlösungen wird in Kapitel 3.1.2 näher beschrieben. Die Problemstellung liegt darin, jenen Konzentrationsbereich zu finden, in dem alle 16 PAK detektiert werden können. Die Feststoffe Anthracen-D10 und 1,3,5-Triphenylbenzen kommen in Form der G₁ISTD-Lösung einerseits in den Kalibrierstandards vor und andererseits in der zu den Straßenstaubproben zugeführten Extraktionslösung. Je Standard erfolgt eine Doppelbestimmung im SIM-Modus. Die Identifikation der Substanzen erfolgt jedoch im SCAN-Modus aus konzentrierten Standards (ISTD1, ISTD2 und G₁). Mit der Methode des internen Standards soll in einer Kalibrationsgeraden β (Analyt/G₁ISTD) gegen die Area (Analyt/G₁ISTD) aufgetragen werden. Durch die internen Standards in G₁ISTD und die Kalibrierstandards kann somit auf die PAK-Anteile im Straßenstaub geschlossen werden. Die bekannten Analytkonzentrationen von Anthracen-D10 und 1,3,5-Triphenylbenzen sollen dabei die Genauigkeit erhöhen. Die internen Standards können jedoch nicht in die Kalibrierfunktion miteinbezogen werden, da die Kalibrierkurve inkorrekt angezeigt werden würde. Stattdessen wird nur β des Analyten gegen die Area des Analyten aufgetragen (externe Kalibration). Abbildung 26 zeigt die allgemeine Form einer Kalibrationsgeraden.

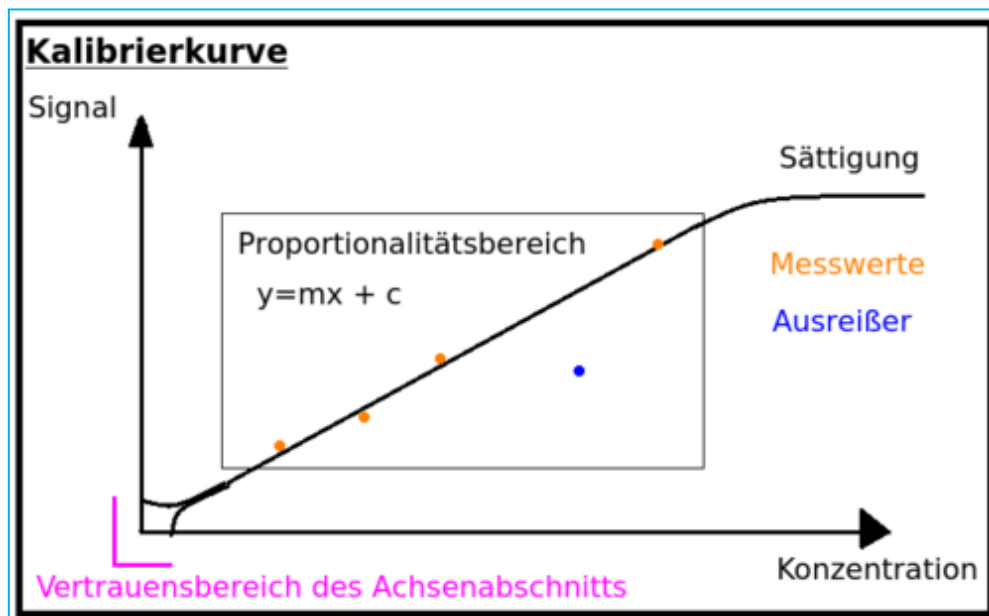


Abbildung 26: Allgemeine Form einer Kalibrationsgeraden (vgl. Chemieplanet 2012)

3.6.5 GCMS-Probenmessung

Mittels der Mass Hunter GC/MS Acquisition Software B.07.02 können die Proben gemessen werden. Die Standardlösungen werden, sofern gekühlt, auf Raumtemperatur gebracht und zur Homogenisierung geschüttelt. 1,5 ml werden mithilfe einer 1000 µl-Transferpipette in 2 ml-Rollrandvials pipettiert und mit Bördelkappen sowie einer Bördelzange verschlossen. Die Probeninjektion auf dem GCMS erfolgt mithilfe eines Autosamplers, wodurch Zeit eingespart werden kann. Die Abbildung 27 zeigt die Mess-Software B.07.02.

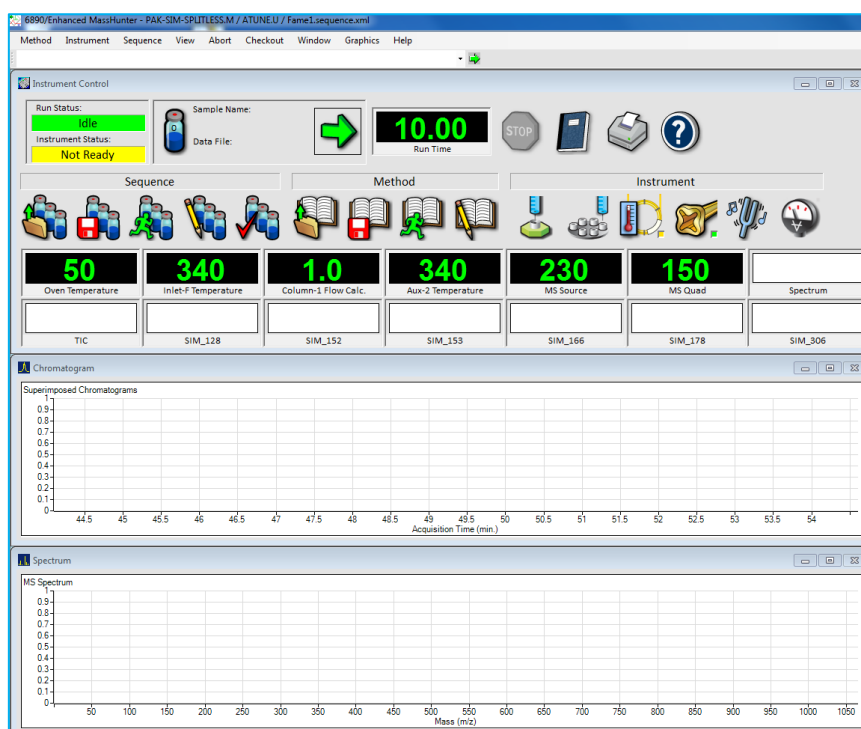


Abbildung 27: Software B.07.02 (eigenes Bild)

3.6.6 Qualitative Auswertungssoftware

Mittels der Mass Hunter Workstation Software Version B.07.00 für qualitative Analysen der Firma Agilent Technologies können die erhaltenen Chromatogramme ausgewertet werden. Mittels der manuellen Integration kann jeder Peak der 16 PAK anhand seiner Retentionszeit integriert werden. Neben den Retentionszeiten, die je nach Chromatogramm kleine Unterschiede aufweisen können, erhält man ebenfalls die Peakflächen (Areas). Die erwähnten Daten werden folglich in eine Excel-Datei exportiert und mithilfe der Kalibrationsgeraden ausgewertet. Die Abbildung 28 zeigt die Workstation Software Version B.07.00.

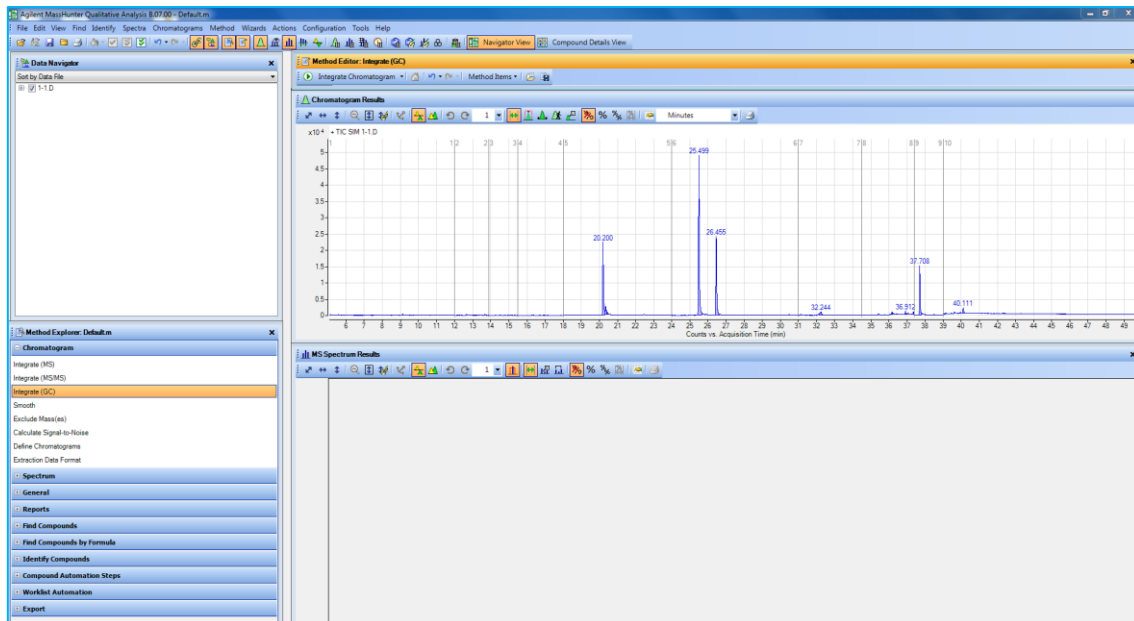


Abbildung 28: Workstation Software Version B.07.00 (eigenes Bild)

4 Auswertung

4.1 Ergebnisse und Diskussion der PAK-Analyse

4.1.1 Kalibrierfunktionen

Die folgenden Abbildungen 29 und 31 bis 44 zeigen die Kalibrierfunktionen (Kal.Kurven) aller 16 PAK. Diese beinhalten alle Kalibrierpunkte, exklusive Ausreißer, der Standards 5-7. Aufgrund der zu niedrig konzentrierten Standard-Lösungen 1-4, können in diesen Lösungen nicht alle 16 PAK analysiert werden. Aus diesem Grund werden die Standards 1-4 nicht in die Kalibration mit einbezogen. In dieser Diplomarbeit kann nicht geklärt werden, weshalb die internen Standards in die Kalibration nicht mit einbezogen werden können. Abbildung 30 dient zum Vergleich, wie eine Kalibrierkurve mit einbezogenen internen Standards aussehen würde. Anhand dieser lässt sich erkennen, dass die Kalibrationsgerade in die falsche Richtung geht. Der interne Standard verhält sich nicht wie erwartet.

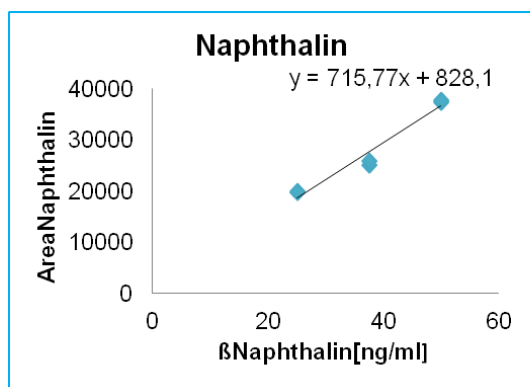


Abbildung 29: Kal.Kurve-Naphthalin

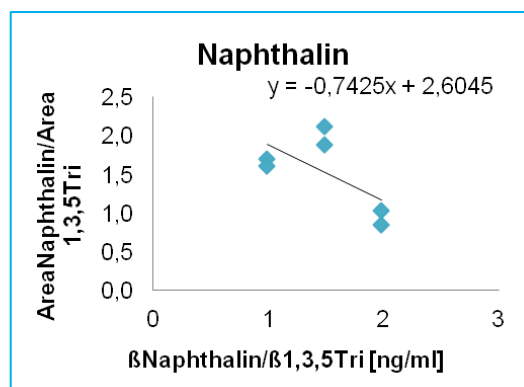


Abbildung 30: Kal.Kurve-Naphthalin mit ISTD

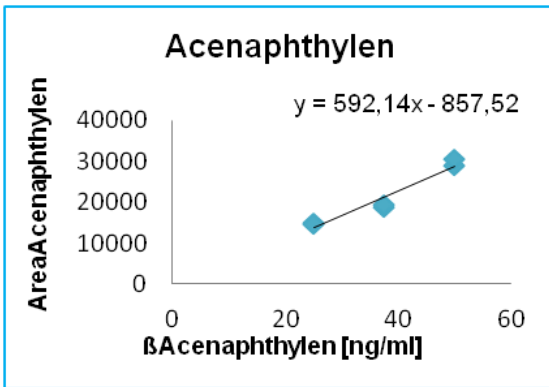


Abbildung 31: Kal.Kurve-Acenaphthylen

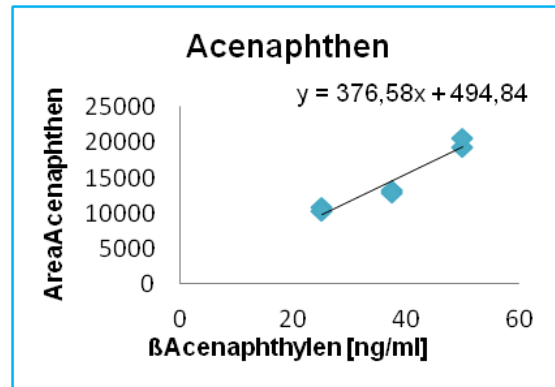


Abbildung 32: Kal.Kurve-Acenaphthen

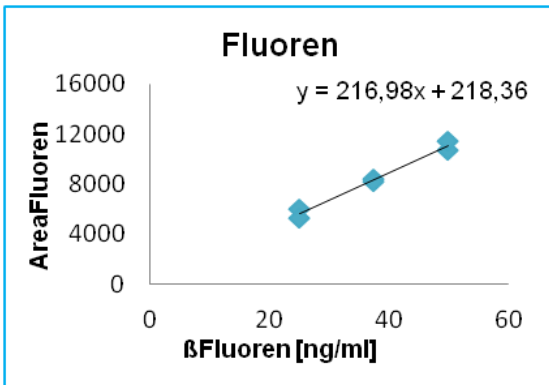


Abbildung 33: Kal.Kurve-Fluoren

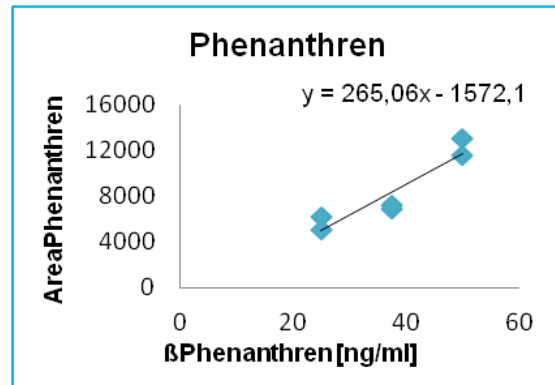


Abbildung 34: Kal.Kurve-Phenanthren

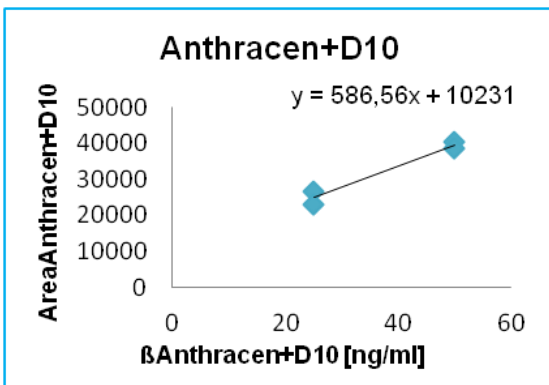


Abbildung 35: Kal.Kurve-Anthracen+D10

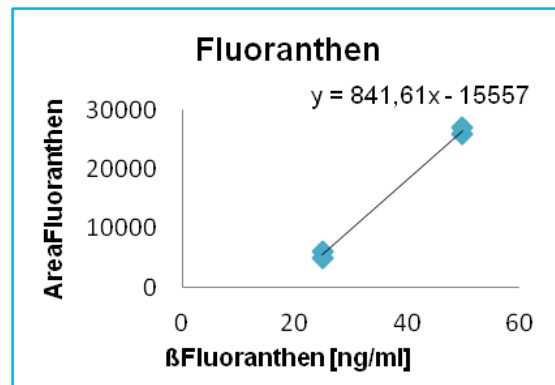


Abbildung 36: Kal.Kurve-Fluoranthren

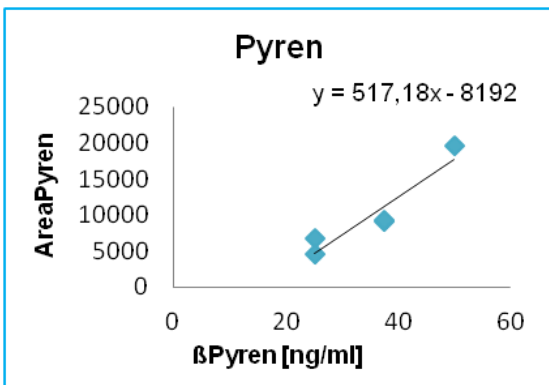


Abbildung 37: Kal.Kurve-Pyren

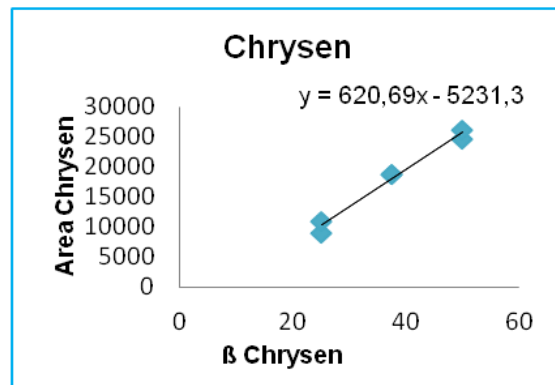


Abbildung 38: Kal.Kurve-Chrysen

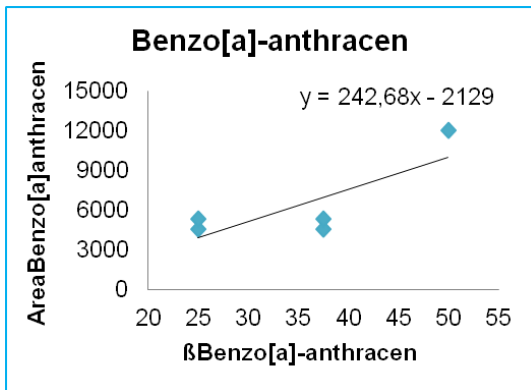


Abbildung 39: Kal.Kurve-Benzo[a]-anthracen

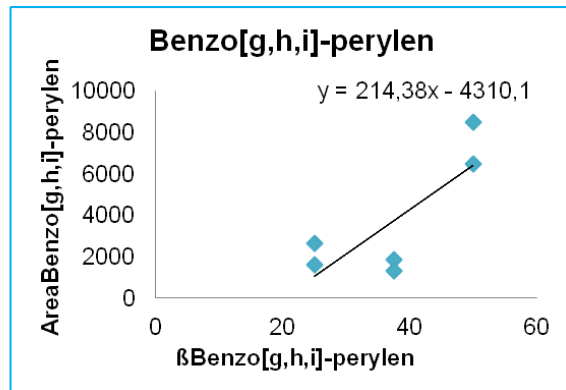


Abbildung 40: Kal.Kurve-Benzo[b+k]-fluoranthen

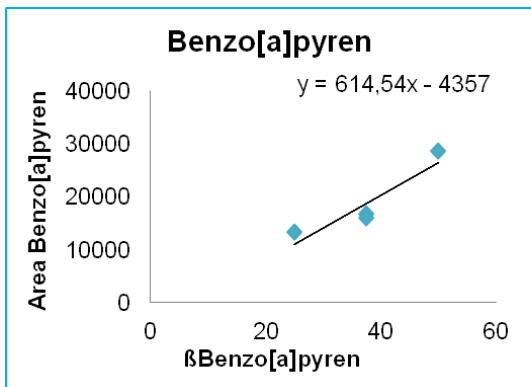


Abbildung 41: Kal.Kurve-Benzo[a]pyren

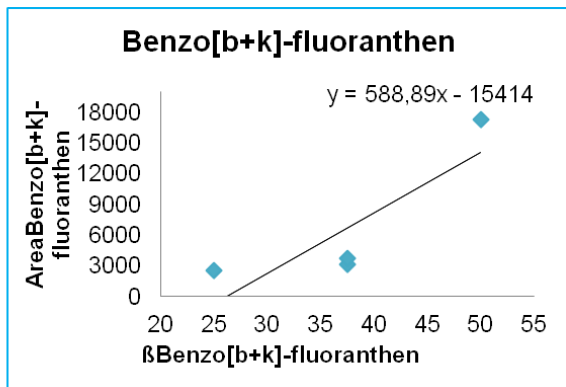


Abbildung 42: Kal.Kurve-Benzo[g,h,i]-perylene

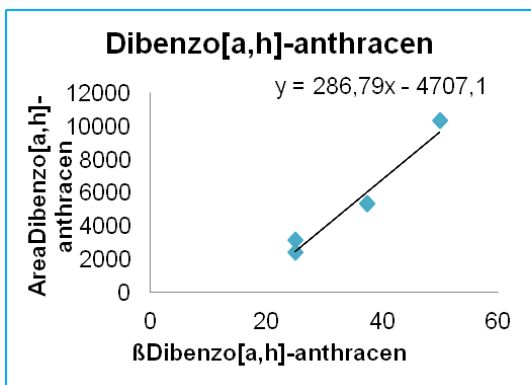


Abbildung 43: Kal.Kurve-Dibenzo[a,h]-anthracen

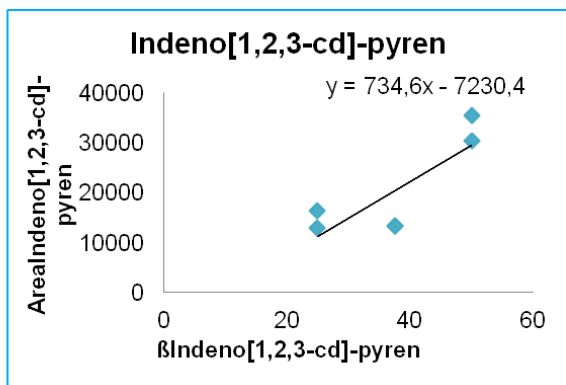


Abbildung 44: Kal.Kurve-Indeno[1,2,3-cd]-pyren

Tabelle 11 zeigt die Nachweisgrenzen der 16 PAK-Einzelanteile mit der Methode des externen Standards. Die einzelnen Nachweisgrenzen der Analyten werden nach DIN 32645 ausgewertet. Im Vergleich zu der Methode des internen Standards, die in der Projektarbeit „PAK-Screening“ (vgl. Weiß und Schwar 2015) angewendet wird, sind bei den Standardabweichungen deutlich größere Werte zu erkennen. Das muss jedoch nicht zwingend mit der Methode zusammen hängen. Die Kalibrierkurve von Benzo[g,h,i]-perylene ist aufgrund der vielen Ausreißer falsch.

Tabelle 11: Nachweisgrenzen der 16 PAK

Einzelanteile	Nachweisgrenze [mg/kg]
Naphthalin	0,5
Acenaphthylen	0,7
Acenaphthen	0,8
Fluoren	0,4
Phenanthren	1,0
Anthracen+D10	1,3
Fluoranthren	0,4
Pyren	1,2
Chrysen	0,5
Benzo[a]-anthracen	2,5
Benzo[b+k]-fluoranthren	3,9
Benzo[a]-pyren	2,7
Benzo[g,h,i]-perylen	2,0
Dibenzo[a,h]-anthracen	0,8
Indeno[1,2,3-cd]-pyren	1,8

4.1.2 PAK-Gesamtanteile in der Stadt Graz

Abbildung 45 und Tabelle 12 zeigen die PAK-Gesamtanteile an den ausgewählten Probenahmestationen. Dabei sind zwei signifikante Ausreißer an den Zielorten Tiergartenweg 10 und Gaswerkstraße 7 wahrzunehmen. Hiermit stellt sich die Frage, weshalb an Orten mit weniger Verkehrsaufkommen größere Mengen an PAK-Feinstaubanteilen detektiert werden können. Die Ergebnisse lassen vermuten, dass an Orten mit weniger Verkehrsaufkommen und niedrigeren zulässigen Geschwindigkeiten, wie zum Beispiel in Wohnsiedlungen (siehe Tiergartenweg und Gaswerkstraße), mehr Schadstoff-Emissionen emittiert werden. Das könnte damit erklärt werden, dass Autos in einer Wohnsiedlung durch die geringeren Geschwindigkeiten mit niedrigerer Motordrehzahl fahren, was wiederum zu größerer Schadstoffbelastung führt. Des Weiteren ist der Straßensplittanteil im Beprobungsgebiet Tiergartenweg 10 sehr groß. Anhand von Internetrecherchen kann in Erfahrung gebracht werden, dass in Straßensplitt vermehrte Anteile an PAK aufgefunden werden können (Amt der Vorarlberger Landesregierung 2005). An Hauptverkehrsadern wie im Fall der Wienerstraße aber auch dem Eggenberger Gürtel sind deutlich kleinere PAK-Gehalte wahrzunehmen. Obwohl in diesen Fällen im Vergleich zu schwach befahrenen Straßen meist höhere Werte erwartet werden, fahren dort Autos meist mit höheren Geschwindigkeiten. Die Motordrehzahl ist dadurch kleiner und es werden weniger Schadstoffe emittiert. Hinzu kommen ebenfalls der Fahrtwind und die Luft-

verwirbelung, die dazu führen, dass sich Straßenstaub nicht über einen längeren Zeitraum hinweg absetzen kann und weitergetragen wird. Da bodennahe Proben genommen werden, gibt es mit großer Wahrscheinlichkeit auch Unterschiede im Bezug auf Messungen, welche von Luftgütemessstationen aufgenommen werden. In diesem Fall werden vermutlich an stärker befahrenen Straßen deutlich größere Mengen wahrgenommen. Das liegt wiederum daran, dass an solchen Messstationen durch den Fahrtwind und weitere Einflüsse mehr PAK-Anteile in der Luft vorliegen als in Bodennähe.

Tabelle 12: PAK-Gesamtanteile je Zielort

Gesamtanteil an PAK	[mg/kg]
Tiergartenweg 10	24
Weiberfelderweg 1	4
Martinhofstraße 111	3
Graz-Don Bosco	5
Petersgasse 128	5
Plüddemangasse 56	7
Nußbaumerstraße 35	1
Graz-Mitte Feuerbachgasse 13	4
Eggenberger Gürtel 57	3
Gaswerkstraße 7	36
Wiener Straße 343	3
Josef-Ornig-Straße	2
Kirchbergstraße 13	4
Tannhofweg 5	3
Liebenauer Gürtel	4

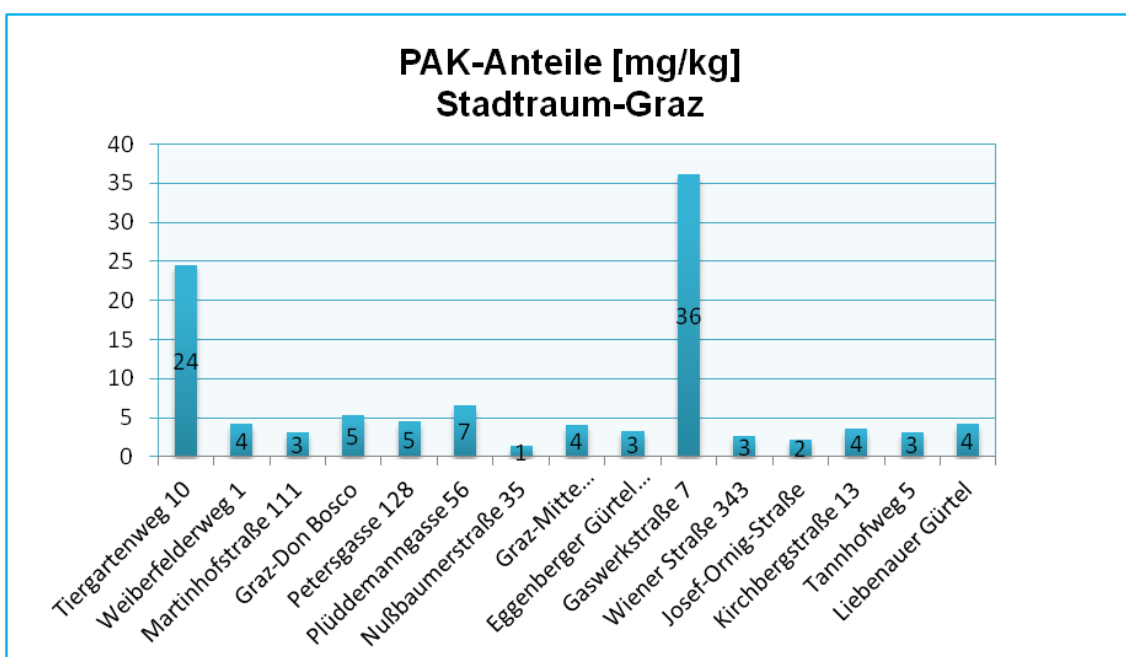


Abbildung 45: PAK-Gesamtanteile an den ausgewählten Probenahmestationen

4.1.3 PAK-Einzelanteile am jeweiligen Zielort

Die Tabellen 14, 15 sowie 16 zeigen die Probenahmeorte (Nr.1-15 siehe Kapitel 2.3.3) mit ihren jeweiligen PAK-Gehalten im mg/kg-Bereich. Dafür wird stets der Mittelwert der drei Analysenwerte herangezogen. Einige der laut EPA relevanten PAK können an einzelnen Standorten von vornherein nicht detektiert werden, andere liegen wiederum unter der Nachweisgrenze (siehe Kapitel 4.1.1) und sind darum rot markiert. Zwar ist es im Bereich der Spurenanalytik im Allgemeinen schwierig, analysierte Gehalte mit einer 100-prozentigen Treffsicherheit nachweisen zu können, allerdings soll mit der Methode des internen Standards eine größere Genauigkeit sichergestellt werden. Ausreißer werden beseitigt und die Richtigkeit wird durch andere Standards bestätigt. In einem Vergleich mit den Nachweisgrenzen aus der Projektarbeit „PAK-Screening“ (vgl. Weiß und Schwar 2015) sind teils starke Unterschiede in den Nachweisgrenzen der einzelnen Analyten zu erkennen. Im Beispiel von Naphthalin ist die Nachweisgrenze in der vorliegenden Arbeit beinahe doppelt so hoch. Ein weiteres Beispiel liefert Phenanthren. In diesem Fall liegt die Nachweisgrenze sechsfach höher als in der Arbeit aus dem Jahr 2015. Ebenso hoch sind die Nachweisgrenzen von Anthracen, Pyren, Benzo[a]-anthracen, Benzo[b+k]-fluoranthen, Benzo[a]pyren, Benzo[g,h,i]-perylene sowie Indeno[1,2,3-cd]-pyren. Aufgrund von Zeitmangel ist es nicht mehr möglich, weitere Standards mit höheren Konzentrationen herzustellen. Aus den Ergebnissen lässt sich jedoch schließen, dass eine Kalibration mit mehr als drei Standards besser geeignet wäre. Dadurch wären sowohl für die Kalibration, als auch für die Bestimmung der Nachweisgrenzen mehr Werte vorhanden und die Ergebnisse würden vermutlich besser korrelieren. Tabelle 13 zeigt die im Vorjahr erhaltenen Nachweisgrenzen zum Vergleich.

Tabelle 13: Nachweisgrenzen siehe Projektarbeit „PAK-Screening“ (vgl. Weiß und Schwar 2015)

Analyt/Bezeichnung	Nachweisgrenze [mg/kg]	Analyt/Bezeichnung	Nachweisgrenze [mg/kg]
Naphthalin	0,284	Pyren	0,138
Acenaphthylen	0,796	Chrysen	0,233
Acenaphthen	0,838	Benzo(a)anthracen	0,199
Fluoren	0,244	Benzo(b)fluoranthren	0,370
Phenanthren	0,163	Benzo(k)fluoranthren	0,196
Anthracen	0,117	Benzo(a)pyren	0,209
Fluoranthren	0,167	Benzo(g,h,i)perylen	0,164
Pyren	0,138	Dibenzo(a,h)anthracen	0,290
		Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,248

Tabelle 14: Einzelanalytgehalte-Probenahmestation 1-5, rote Werte < NG

Einzelanteile [mg/kg]	Nr.1	Nr.2	Nr.3	Nr.4	Nr.5
Naphthalin	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Acenaphthylen	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1
Acenaphthen	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Fluoren	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Phenanthren	9,0	0,5	0,1	0,8	0,5
Anthracen+D10	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0
Fluoranthren	5,9	0,4	0,0	0,3	0,2
Pyren	5,1	0,3	0,1	0,7	0,4
Chrysen	0,4	0,0	0,0	0,2	0,1
Benzo[a]-anthracen	0,5	0,3	0,4	0,4	0,4
Benzo[b+k]-fluoranthren	1,0	0,8	0,8	1,0	0,9
Benzo[a]-pyren	0,4	0,3	0,2	0,3	0,3
Benzo[g,h,i]-perylen	0,9	0,7	0,6	0,7	0,7
Dibenzo[a,h]-anthracen	0,6	0,5	0,5	0,7	0,6
Indeno[1,2,3-cd]-pyren	0,5	0,3	0,3	0,5	0,4

Tabelle 15: Einzelanalytgehalte-Probenahmestation 6-10, rote Werte < NG

Einzelanteile [mg/kg]	Nr.6	Nr.7	Nr.8	Nr.9	Nr.10
Naphthalin	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Acenaphthylen	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0
Acenaphthen	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Fluoren	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Phenanthren	1,0	0,2	0,3	0,3	13,2
Anthracen+D10	0,1	0,0	0,0	0,0	0,5
Fluoranthren	0,4	0,2	0,1	0,2	12,0
Pyren	0,7	0,1	0,3	0,4	10,0
Chrysen	0,2	0,0	0,1	0,1	0,2
Benzo[a]-anthracen	0,6	0,3	0,3	0,3	0,3
Benzo[b+k]-fluoranthren	1,1	0,0	0,9	0,9	0,0
Benzo[a]-pyren	0,3	0,2	0,3	0,3	0,0
Benzo[g,h,i]-perylene	0,7	0,0	0,7	0,6	0,0
Dibenzo[a,h]-anthracen	0,8	0,0	0,6	0,6	0,0
Indeno[1,2,3-cd]-pyren	0,4	0,3	0,4	0,4	0,0

Tabelle 16: Einzelanalytgehalte-Probenahmestation 11-15, rote Werte < NG

Einzelanteile [mg/kg]	Nr.11	Nr.12	Nr.13	Nr.14	Nr.15
Naphthalin	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Acenaphthylen	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1
Acenaphthen	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Fluoren	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Phenanthren	0,2	0,0	0,2	0,1	0,3
Anthracen+D10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
Fluoranthren	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1
Pyren	0,2	0,1	0,2	0,0	0,2
Chrysen	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1
Benzo[a]-anthracen	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Benzo[b+k]-fluoranthren	0,9	0,8	0,8	0,8	0,9
Benzo[a]-pyren	0,3	0,0	0,3	0,2	0,3
Benzo[g,h,i]-perylene	0,6	0,0	0,6	0,6	0,7
Dibenzo[a,h]-anthracen	0,6	0,5	0,6	0,5	0,6
Indeno[1,2,3-cd]-pyren	0,4	0,3	0,4	0,3	0,4

Abbildung 46 gibt einen Überblick über den Anteil der einzelnen detektierten PAK an den jeweiligen Zielorten. Des Weiteren ist die Gesamtzahl aller Probeorte bezogen auf einen der 16 PAK zu erkennen. Daraus wird ersichtlich, welche PAK-Anteile im Beprobungsgebiet Graz am häufigsten vorkommen. Abbildung 47 zeigt die PAK-Summe an den jeweiligen Standorten.

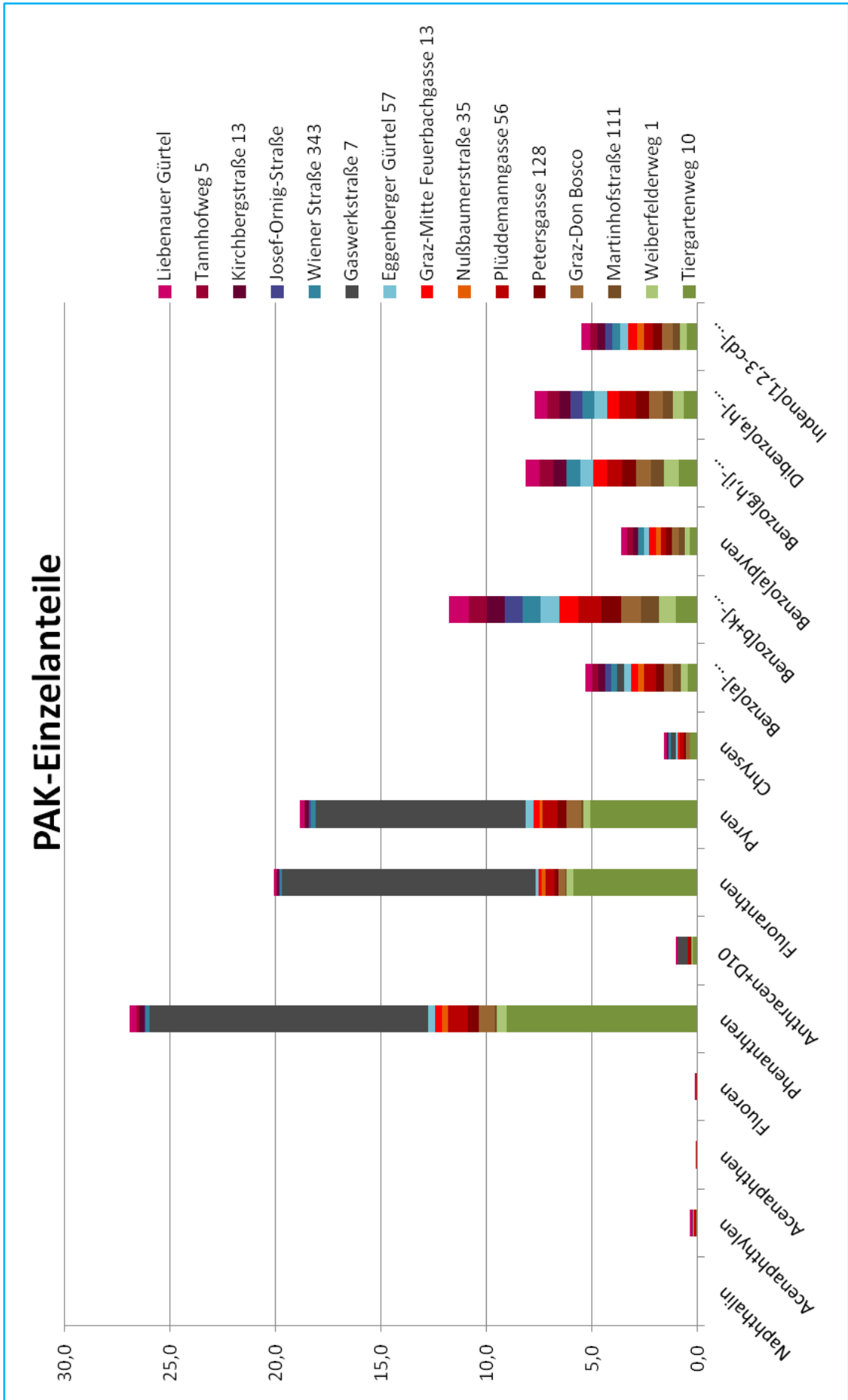


Abbildung 46: PAK-Einzelanteile im Stadtraum Graz

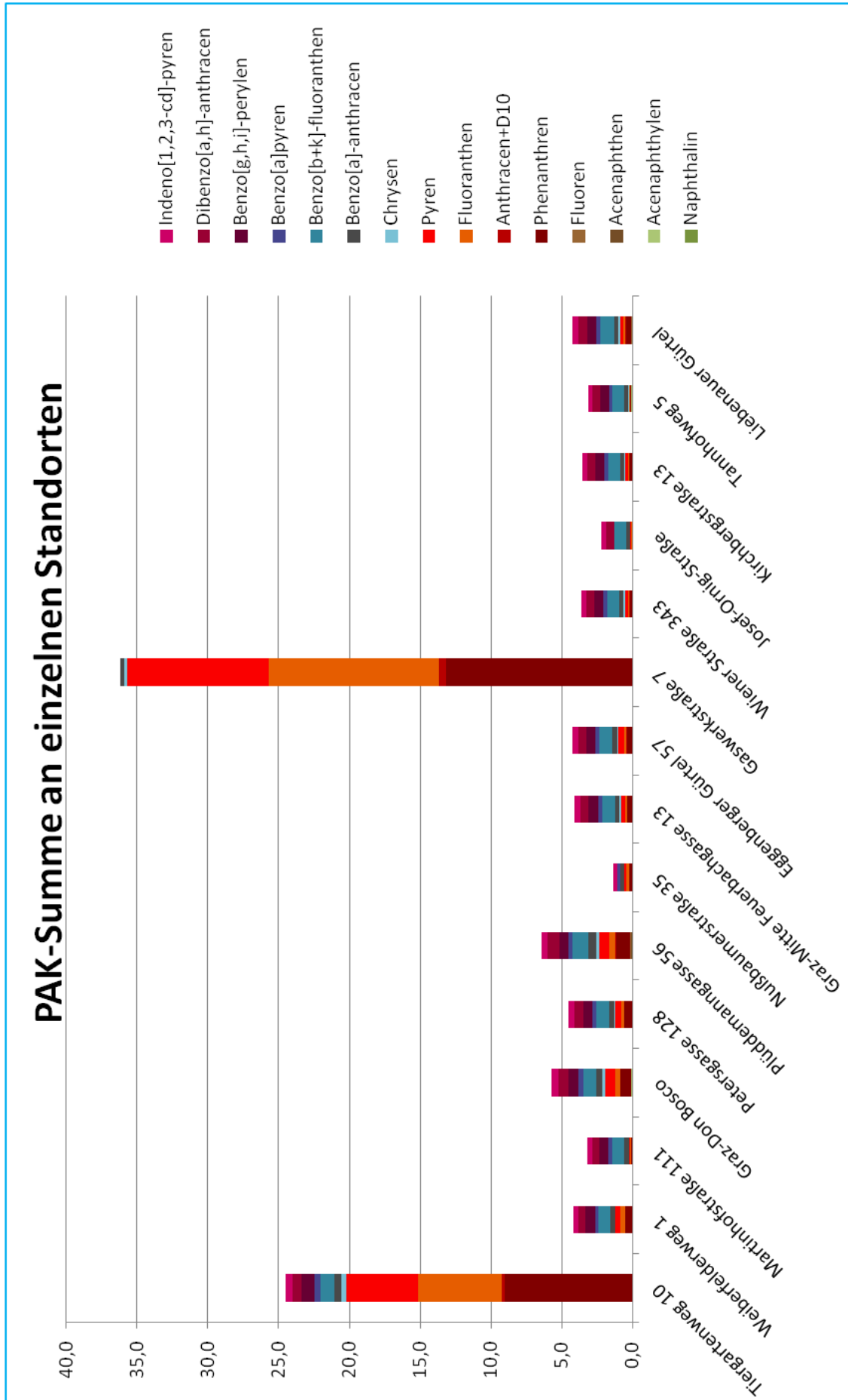


Abbildung 47: PAK-Summe an einzelnen Standorten

4.1.4 Gravimetrische Datenauswertung

Zur Bestimmung des Trockenverlusts wird die Anfangsmasse (Porzellanleermasse+Einwaage) mit der Endmasse nach dem Trockenvorgang subtrahiert. Der Glühverlust wird bestimmt, indem der Trockenverlust von der Einwaage abgezogen wird und dieser Betrag mit der Endmasse nach dem Glühvorgang, exklusive Porzellanleermasse, subtrahiert wird. Abbildung 48 zeigt die gravimetrische Darstellung des Trocken- sowie Glühverlusts. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass der prozentuelle Wassergehalt der Staubproben an sämtlichen Probenahmestationen sehr gering ist. In Hinblick auf den prozentuellen Anteil an organischem Material gibt es teils große Unterschiede. Im Durchschnitt beträgt der Trockenverlust um die 0% und der Glühverlust um die 7%. Bei der Probe Tiergartenweg 10 ist ein stark erhöhter Wert von 21% festzustellen. Je nachdem wie groß der prozentuelle Anteil an organischer Substanz in der Probe ist, variiert auch der Feuchtigkeitsanteil aufgrund des in Pflanzen gespeicherten Wassers. Auffallend hoch ist dennoch der gravimetrische Wert der Probe Tiergartenweg 10, da an dieser Probenahmestation hauptsächlich Straßensplitt und ein nicht so großer Anteil an Pflanzenresten aufzufinden ist. Don Bosco weist den nächst höheren Gehalt an organischer Substanz auf. Auch dieses Ergebnis ist fraglich, da in dieser Probe hauptsächlich Staub und kaum organisches Material vorhanden ist.

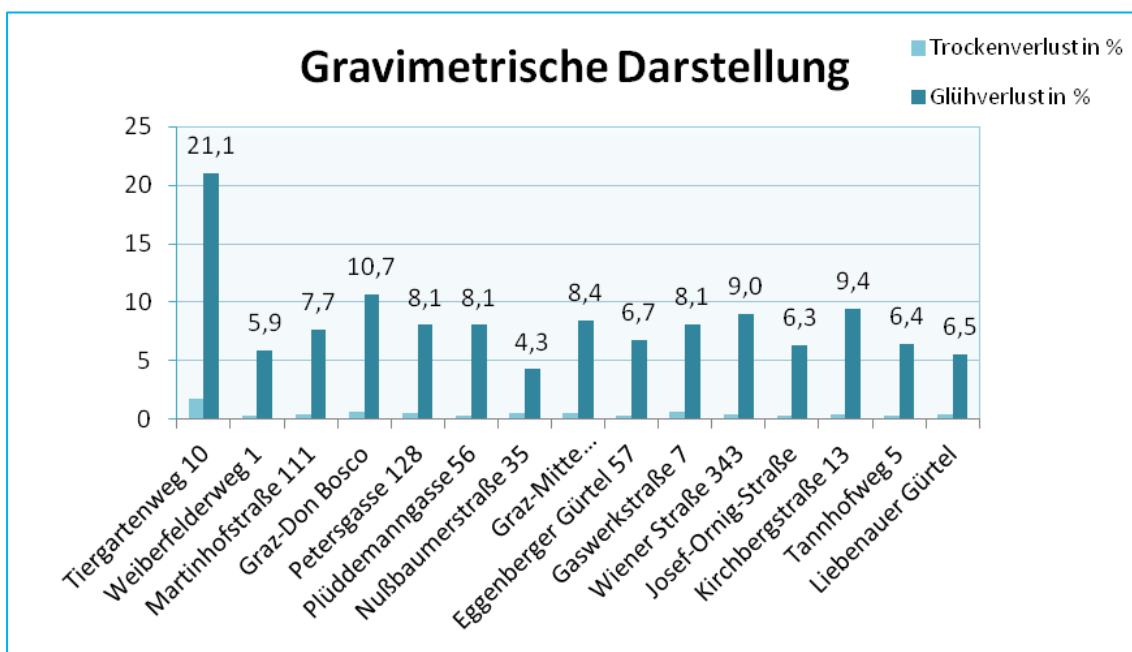


Abbildung 48: Gravimetrische Darstellung des Trocken- und Glühverlusts

4.2 Ausblick

Das Amt der Voralberger Landesregierung hat sich mit dem Thema „Entsorgung von Straßensplitt“ näher befasst. Laut Urteil der Bezirksverwaltungsbehörden sei Straßensplitt bei der Reinigung von Straßen nicht ordnungsgemäß entsorgt worden. Neben polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, sind auch noch weitere Bestandteile wie Kupfer, Cadmium und Zink aufzufinden. Aus diesem Grund ist es von hoher Priorität Straßensplitt auf dafür vorgesehene Massenabfall-, Reststoff- oder Baurestmassendeponien abzulagern. Des Weiteren ist eine Übergabe an einen Sammler/Behandler gesetzlich erlaubt (vgl. Voralberger Landesregierung 2005).

Im Allgemeinen ist die richtige Entsorgung von Straßensplitt maßgebend, um solch starken PAK-Belastungen am Beispiel der Probenahmestation Tiergartenweg 10 vorzubeugen. In diesem Fall ist deutlich zu erkennen, wie viel höher die Gesamt-PAK-Belastung im Vergleich zu wesentlich stärker befahrenen Straßen ausfällt.

Die geringere Gesamt-PAK-Belastung an stärker befahrenen Straßen kann auch auf die öfters stattfindende Straßenreinigung zurückzuführen sein. Im Hinblick dessen kann vorgeschlagen werden, schwächer befahrene Straßen öfters durch Straßenkehrmaschinen zu reinigen.

Des Weiteren sollte in Wohnsiedlungen und vor allem in Straßen mit Anrainer- und Busverkehr vermehrt darauf geachtet werden, Motoren bei stehendem Fahrzeug nicht laufen zu lassen, da durch die unnötige Betriebszeit vermehrt Treibhausgase und Luftschadstoffe emittiert werden. Bei längeren Haltezeiten an Ampeln kann ebenfalls empfohlen werden, den Motor abzustellen.

5 Literatur und Quellenangaben

5.1 Literaturverzeichnis

Amt der Vorarlberger Landesregierung (2005): Kurzinformation zur Abfallwirtschaft Nr 48. - Entsorgung von Straßensplitt. URL:

<https://www.vorarlberg.at/pdf/kurzinfo48strassensplitt.pdf> - Download vom 5.06.2016.

Altmann Analytik GmbH (kein Jahr): Liner. URL:

<http://www.analytics-shop.com/de/re20800-211-25-de.html> - Download vom 25.05.2016.

Baars; Schaller: Fehlersuche in der Gaschromatographie. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH 1994.

Badertscher (2015): Analytische Chemie. Teil chromatographische und elektrophoretische Trenntechniken. URL:

[http://www.analytik.ethz.ch/vorlesungen/biopharm/Trennmethoden/Analytische Chemie_Skript_4_GC.pdf](http://www.analytik.ethz.ch/vorlesungen/biopharm/Trennmethoden/Analytische_Chemie_Skript_4_GC.pdf) - Download vom 12.04.2016.

Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (2012): Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in Lebensmitteln – Untersuchungsergebnisse 2008. URL:

https://www.lgl.bayern.de/lebensmittel/chemie/kontaminanten/pak/ue_2008_pak.htm - Download vom 17.04.2016.

Bremer Umweltinstitut (2011): Stellungnahme zur Bewertung von PAK-Belastungen in Innenräumen. URL:

<https://innenraumschadstoffe.files.wordpress.com/2016/02/2011-10-15-bremer-umweltinstitut-zu-messerg-von-busch2.pdf> - Download vom 28.04.2016.

Chemgapedia (kein Jahr): Video zu Massenspektrometer-Die Ionenquelle-Elektronenstoß-Ionisation – Elektronenquelle für die Elektronenstoß-Ionisation. URL:

http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/masse/ms_ionenquelle_ei.vlu/Page/vsc/de/ch/3/anc/masse/2_massenspektrometer/2_3_ionenquelle/2_3_1_elek_stoss/2_3_1_1_aufbau_ei/anschaul/animation_ei_910ht0301.vscml.html - Download vom 03.05.2016.

Chemieplanet (2012): Allgemeine Form einer Kalibrationsgeraden. URL:

http://chemieplanet.org/wiki/Kalibrierung_Statistik - Download vom 2.06.2016.

Claind (2014): Verschiedene Trägergase in der GC. URL: http://claind.de/wp-content/uploads/2014/10/Idrogeno-come-carrier-gas_DE.pdf - Download vom 14.04.2016.

EMR Chromatography (2012): Säulenbluten. URL: http://emr-chromatography.com/deu/gc_phasen.html

- Download vom 14.04.2016.

Fischer Scientific (kein Jahr): Septum. URL:
<https://www.fishersci.com/shop/products/restek-bto-septa-with-centerguide-16/p-4907742> - Download vom 25.05.2016.

Hielscher (2011): Ultraschall-Extraktion von Koffein und anderen aktiven Wirkstoffen. URL: <https://www.hielscher.com/de/ultrasonic-extraction-of-caffeine-and-other-active-compounds.htm> - Download vom 16.05.2016.

Hochschule Augsburg (kein Jahr): Praktikumsanleitung Chemische Spurenanalytik (SA 2). Bestimmung von VOC mit GC/MS-Kopplung. URL: www.hs-augsburg.de/~reppich/LAB/.../SA2_Praktikum_GC_MS.doc - Download vom 03.05.2016.

Hübl: Chromatographische Techniken in der Labormedizin. URL:
http://www.med4you.at/laborbefunde/techniken/chromatographie/lbef_chromatographie.htm#Verteilungschrom - Download vom 1.06.2016

Infochroma AG: Ferrules für die gasdichte Verbindung in der GC. URL:
http://www.infochroma.ch/de/gc/gc_ferrules.html - Download vom 12.05.2016.

Kromidas (Hrsg.): Handbuch Validierung in der Analytik. 2. Auflage, Weinheim: Wiley-VCH Verlag 2011.

Machery-Nagel (2015): OPTIMA 5 MS, Kapillarsäulen für die GC. URL:
<http://www.mn-net.com/GCStart/OPTIMAPhases/OPTIMA5MSAccent/tabid/5979/language/de-DE/Default.aspx> - Download vom 5.06.2016.

Phenomenex (2016): Wie wähle ich den richtigen Liner. URL:
<https://www.phenomenex.com/Info/Page/gclinersde> - Download vom 25.05.2016

Pfeiffer Vacuum GmbH: Know-how - Massenspektrometer und Restgasanalyse - Quadrupol-Massenspektrometer QMS. URL: <https://www.pfeiffer-vacuum.com/de/know-how/massenspektrometer-und-restgasanalyse/quadrupol-massenspektrometer-qms/> - Download vom 12.05.2016

Rood: The Troubleshooting and Maintenance Guide for Gas Chromatographers. 4. Auflage, Weinheim: Wiley-VCH Verlag 2007.

Salzer et al (kein Jahr): Einfluss der Säulentemperatur. URL:
http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/croma/gc_detail1.vlu/Page/vsc/de/ch/3/anc/croma/gc/ofen/ofengcm64ht0600.vscml.html - Download vom 23.04.2016.

Salzer et al (kein Jahr): Peakformen. URL:
<http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/croma/datenauswertung.vlu/Page/vsc/de/ch/3/anc/croma/datenauswertung/peaks/peak1m79ht0301.vscml.html> - Download vom 12.05.2016.

Schmidt (kein Jahr): Extraktion. URL: <http://www.ranking-abc.de/chemie-und-technik/extrahieren.html> - Download vom 16.05.2016.

Spektrum der Wissenschaft Verlagsgesellschaft mbH (1998): Lexikon der Chemie – Zentrifugieren. URL: <http://www.spektrum.de/lexikon/chemie/zentrifugieren/10088> - Download vom 17.05.2016.

Spektrum der Wissenschaft Verlagsgesellschaft mbH (1998): Lexikon der Physik - Gaschromatographie. URL: <http://www.spektrum.de/lexikon/physik/gaschromatographie/5544> - Download vom 01.06.2016

Steiermärkische Landesregierung (kein Jahr): Luftgütemessstation Graz Don Bosco. URL: <http://www.umwelt.steiermark.at/cms/beitrag/10060719/2061730/> - Download vom 27.05.2016.

TÜV Rheinland AG (2009): Risikofaktor PAK: Konzentration in Produkten alarmierend hoch. TÜV Rheinland testet: In zahlreichen Produkten Überschreitung der Richtwerte um das Hundertfache. URL: <http://www.presseportal.de/pm/31385/1379506> - Download vom 27.04.2016.

Umweltbundesamt (Deutschland) (2012): Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe – Umweltschädlich! Giftig! Vermeidbar?. URL: <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/4372.pdf> - Download vom 01.04.2015.

Uni-Konstanz (2007): Analytische Chemie I. Trennmethode. 4. Gaschromatographie. URL: http://www.uni-konstanz.de/agprzybylski/chemie/files/Anal_Chem_1_4_WS07_08_1.pdf - Download vom 28.04.2016.

Uni-Leipzig (kein Jahr): Der chromatographische Prozess I. URL: http://research.uni-leipzig.de/bioanalytik/sem6/Sem6_2.pdf - Download vom 11.05.2016

Uni-Marburg (kein Jahr): Wechselwirkungen an Oberflächen: Gaschromatographie / Massenspektrometrie (GC/MS). URL: <https://www.uni-marburg.de/fb15/studium/praktika/pcprakt/master/skripte/gcms.pdf> - Download vom 12.04.2016.

Uni-Regensburg Vasold (2013): Einführendes Praktikum in die GC – Skript WS 2013/2014 URL: http://www.uni-regensburg.de/chemie-pharmazie/organische-chemie-chromatographie/medien/gc_versuchsanleitung_praktikum_ws_2013_14_rev_1.pdf - Download vom 16.05.2016.

Universität Innsbruck (2011): Die Dynamik der Luftverschmutzung. URL: <https://www.uibk.ac.at/ipoint/news/2011/die-dynamik-der-luftverschmutzung.html.de> - Download vom 28.04.2016.

Universität Siegen (2007): Chromatographie Trennprinzipien. URL:
<http://www.chemie-biologie.uni-siegen.de/chemiedidaktik/service/fundgrube/chrom4.html> - Download vom 12.04.2016.

VACOM Vakuum Komponenten & Messtechnik GmbH: Quadrupol-Massenspektrometer – Funktionsprinzip. URL:
<https://www.vacom.de/produkte/partialdruckmesstechnik/quadrupol-massenspektrometer> - Download vom 12.05.2016.

Waters (2016): Quadrupol. URL: http://www.waters.com/waters/de_AT/What-Types-of-Instruments-Are-Used%3F/nav.htm?cid=10090937&locale=de_AT - Download vom vom 12.05.2016.

Weiß; Schwar: Projektarbeit „PAK-Screening 2015

Werther (2008): Vorlesung Lebensmittelanalytik – II (SS 2008). URL:
<http://members.chello.at/wolfgang.werther/LMA-II-SS2008-WW-GCMS.pdf> - Download vom 10.05.2016.

Wesener (2011): Elektronenstoßionisation. URL:
<https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-05-00735> - Download vom 3.05.2016.

Wikipedia (2016): 16 PAK laut EPA. URL:
https://de.wikipedia.org/wiki/Polycyclische_aromatische_Kohlenwasserstoffe - Download vom 1.04.2016.

5.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: 16 PAK laut EPA	4
Abbildung 2: Konzentration an 1-Hydroxypyren im Urin von Erwachsenen und Kindern	5
Abbildung 3: Wanderungsgeschwindigkeit von Stoff A und B	7
Abbildung 4: Aufbau eines Gaschromatographen	8
Abbildung 5: Verlauf einer van-Deemter-Gleichung für verschiedene Trägergase.....	9
Abbildung 6: 5% Diphenyl – 95% Dimethylsiloxan	10
Abbildung 7: Säulenbluten der schwarzen Grundlinie	10
Abbildung 8: Einfluss der Säulentemperatur	12
Abbildung 9: Elektronenstoßionisation.....	13
Abbildung 10: Quadrupol	14
Abbildung 11: Peakformen.....	16
Abbildung 12: β der 16 PAK, Analysenzertifikat Nr. CRM47940	20
Abbildung 13: Gooseneck Splitless Liner.....	20
Abbildung 14: Septum.....	24
Abbildung 15: Luftgütemessstation Graz-Don Bosco	24
Abbildung 16: Luftgütemessstation Graz Süd Tiergartenweg	24
Abbildung 17: Kehrbesen und Schaufel	25
Abbildung 18: Probenahme Petersgasse	25
Abbildung 19: Grobmaschiges Sieb	25
Abbildung 20: Feinmaschiges Sieb	26
Abbildung 21: Proben (Nr. 11-14) vor dem Siebvorgang	26
Abbildung 22: Proben (Nr. 4-7) nach dem Siebvorgang	27
Abbildung 23: Extraktion im Ultraschallbad	27
Abbildung 24: Nach der Extraktion, Proben (Nr. 11-12)	28
Abbildung 25: Proben im Exsikkator)	28
Abbildung 26: Allgemeine Form einer Kalibrationsgeraden	30
Abbildung 27: Software B.07.02	33

Abbildung 28: Workstation Software Version B.07.00	34
Abbildung 29: Kal.Kurve Naphthalin	35
Abbildung 30: Kal.Kurve Naphthalin mit ISTD	35
Abbildung 31: Kal.Kurve Acenaphthylen	35
Abbildung 32: Kal.Kurve Acenaphthen	36
Abbildung 33: Kal.Kurve Fluoren	36
Abbildung 34: Kal.Kurve Phenanthren	36
Abbildung 35: Kal.Kurve Anthracen+D10	36
Abbildung 36: Kal.Kurve Fluoranthren	36
Abbildung 37: Kal.Kurve Pyren	36
Abbildung 38: Kal.Kurve Chrysen	36
Abbildung 39: Kal.Kurve Benzo[a]-anthracen	36
Abbildung 40: Kal.Kurve Benzo[b+k]-fluoranthren	37
Abbildung 41: Kal.Kurve Benzo[a]pyren	37
Abbildung 42: Kal.Kurve Benzo[g,h,i]-perylene	37
Abbildung 43: Kal.Kurve Dibenzo[a,h]-anthracen	37
Abbildung 44: Kal.Kurve Indeno[1,2,3-cd]-perylene	37
Abbildung 45: PAK-Gesamtanteile an den ausgewählten Probenahmestatio- nen	37
Abbildung 46: PAK-Einzelanteile im Stadtraum Graz	39
Abbildung 47: PAK-Summe an einzelnen Standorten	43
Abbildung 48: Gravimetrische Darstellung des Trocken- und Glühverlusts ...	44
Abbildung 49: Plüddemangasse 56	45
Abbildung 50: Tiergartenweg 10	54
Abbildung 51: Gaswerkstraße 7.....	54
Abbildung 52: Eggenberger Gürtel 57.....	54
Abbildung 53: Josef-Ornig-Straße	55
Abbildung 54: Tannhofweg 5	55
Abbildung 55: Peakauswertung Tiergartenweg 10	55
Abbildung 56: Peakauswertung Plüddemangasse 56	56
Abbildung 57: Peakauswertung Graz-Don Bosco	56

Abbildung 58: Peakauswertung Gaswerkstraße 7	56
---	----

5.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Verwendete Chemikalien	19
Tabelle 2: β des PAH Calibration Mixes	21
Tabelle 3: β der Gebrauchslösung 1 und das zu pipettierende Volumen des PAH Calibration Mixes	21
Tabelle 4: β und Volumina der G ₁ -Lösung zur Standardherstellung	21
Tabelle 5: Werte zur Berechnung von Volumen an G ₁ ISTD	21
Tabelle 6: Verwendete Geräte und Verbrauchsmaterialien	22
Tabelle 7: Probenahme-Ort inklusive Wetterlage und Verkehrssituation	24
Tabelle 8: Erscheinungsbild-Straßenstaub	27
Tabelle 9: Geräteparameter	31
Tabelle 10: Analytparameter	32
Tabelle 11: Nachweisgrenzen der 16 PAK	38
Tabelle 12: PAK-Gesamtanteile je Zielort	39
Tabelle 13: Nachweisgrenzen siehe Projektarbeit „PAK-Screening“	41
Tabelle 14: Einzelnachweisgrenzen-Probenahmestation 1-5	41
Tabelle 15: Einzelnachweisgrenzen-Probenahmestation 1-10	42
Tabelle 16: Einzelnachweisgrenzen-Probenahmestation 11-15	42

6 Anhang

6.2 Bilder der Probenorte und Vergleich der Peakauswertungen

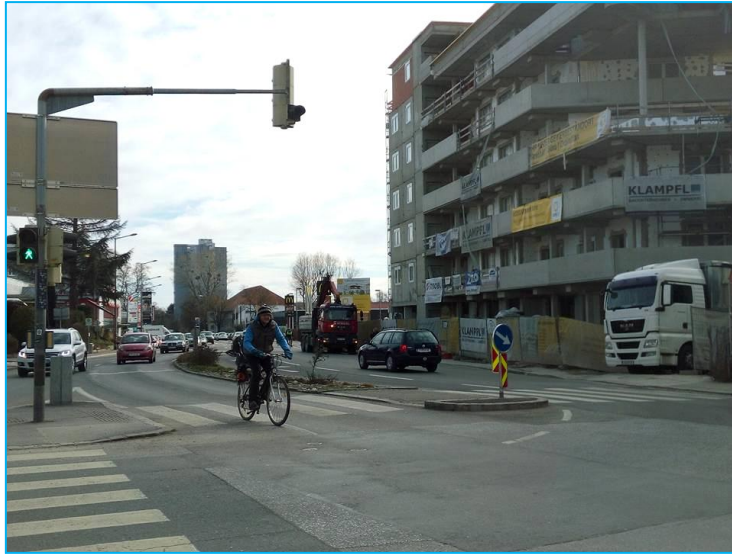


Abbildung 49: Plüddemanngasse 56 (eigenes Bild)



Abbildung 50: Tiergartenweg 10 (eigenes Bild)



Abbildung 51: Gaswerkstraße 7 (eigenes Bild)



Abbildung 52: Eggenberger Gürtel 57 (eigenes Bild)

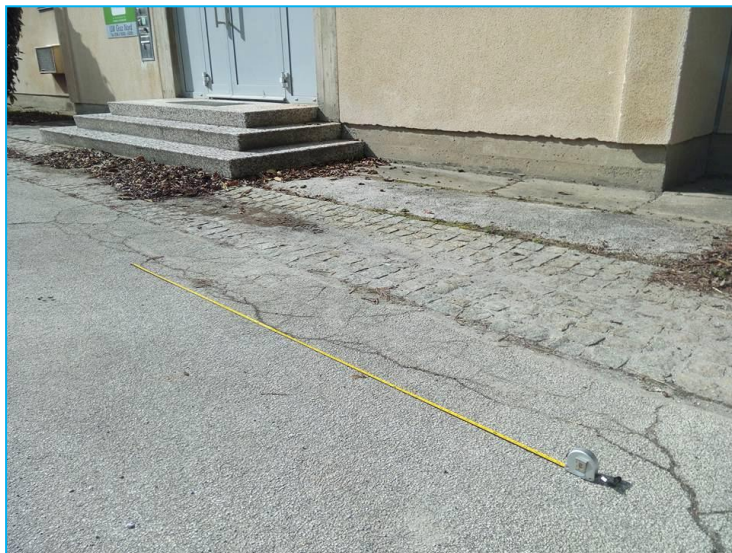


Abbildung 53: Josef-Ornig-Straße (eigenes Bild)



Abbildung 54: Tannhofweg 5 (eigenes Bild)

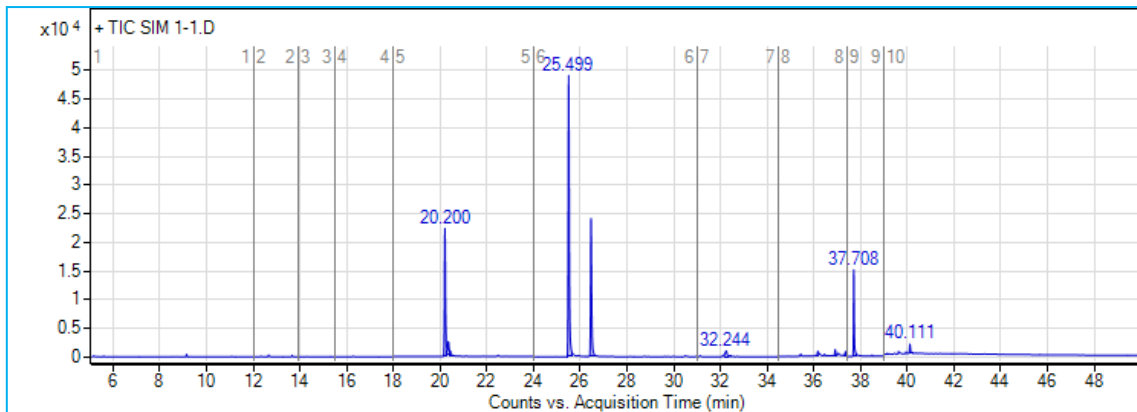


Abbildung 55: Peakauswertung Tiergartenweg 10 (eigenes Bild)

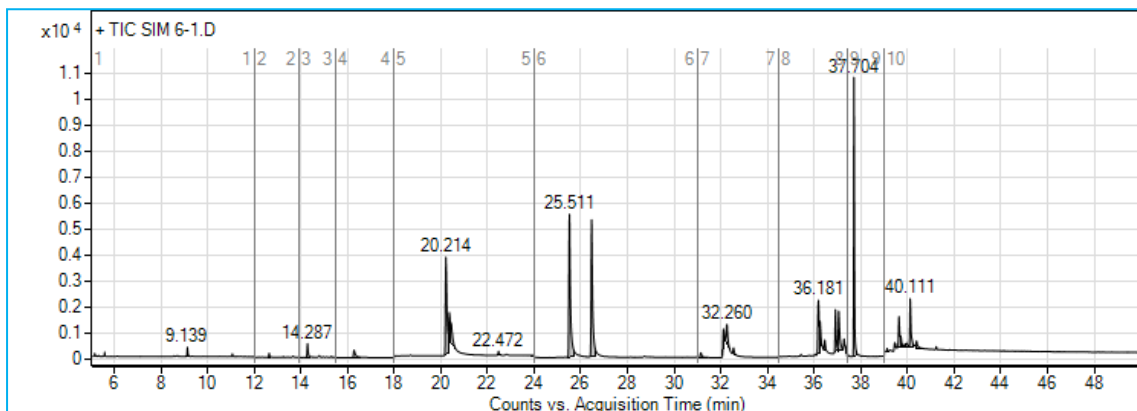


Abbildung 56: Peakauswertung Plüddemanngassee 56 (eigenes Bild)

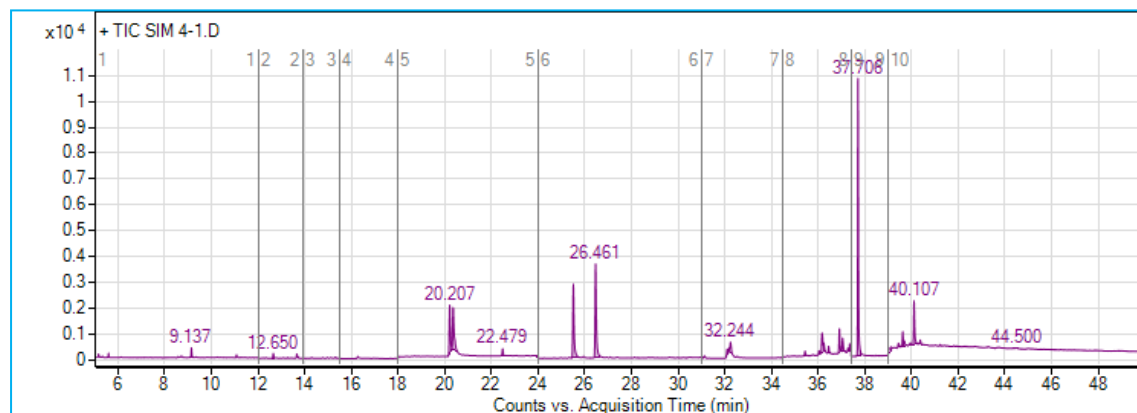


Abbildung 57: Peakauswertung Graz-Don Bosco (eigenes Bild)

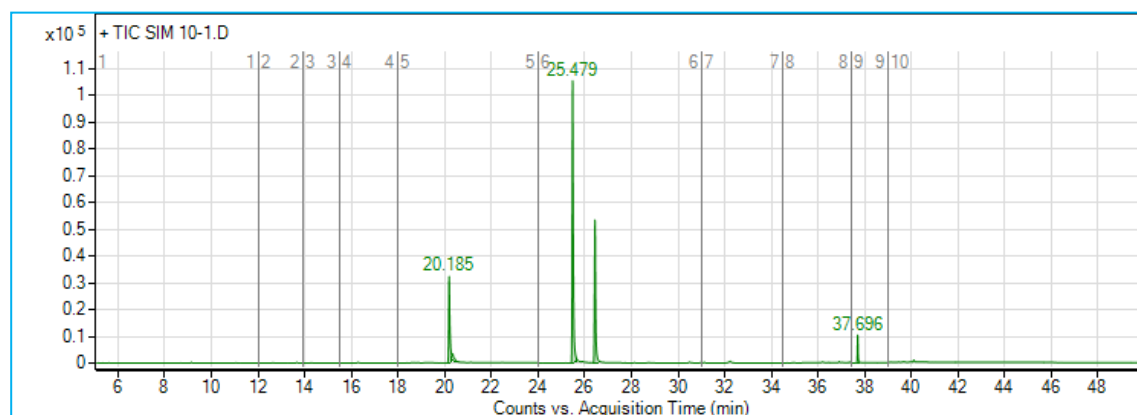


Abbildung 58: Peakauswertung Gaswerkstraße 7 (eigenes Bild)