



# **PAK-Gehalte in Grazer Straßenstaub im Jahresverlauf**

## **Diplomarbeit**

an der Chemie-Ingenieurschule Graz

Im Sommersemester 2017

in Zusammenarbeit mit

dem Umweltamt der Stadt Graz

DI Wolfgang Götzhaber

Referat für Luftreinhaltung und Chemie, Energie und Klima

Erstellt von Evelyn Ritzinger

## **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.....

(Datum)

.....

(Unterschrift)

## **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)

## **Zusammenfassung**

In den vergangenen Jahren beschäftigten sich einige Schülerinnen und Schüler der Chemie-Ingenieurschule Graz bereits mit der Gehaltsbestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Grazer Straßenstaub. Heuer ist es erstmals das Ziel, den PAK-Gehalt von zwei ausgewählten Probenahmestellen im Jahresverlauf zu messen. Die Wahl der Probenahmestellen fällt auf zwei Straßen, die sich sehr in ihrem Verkehrsaufkommen unterscheiden. Dazu sollen ein Jahr lang, je am Anfang des Monats, Staubproben gesammelt und anschließend extrahiert und mittels GC-MS analysiert werden. Die Kalibration erfolgt mittels externem und internem Standard. Der Trockenverlust, sowie der Glühverlust jeder Probe sollen bestimmt werden. Es soll auch die Stabilität der PAK's im Staub überprüft werden. Da es aufgrund der zahlreichen vorhergegangenen Messungen zu einer Abnutzung der GC-MS-Säule kommt, ist keine quantitative Auftrennung der Substanzen gewährleistet. Daher sind die Ergebnisse nicht mit denen vom Vorjahr vergleichbar. Aus der Analyse geht dennoch hervor, dass der PAK-Gehalt stark vom Verkehrsaufkommen, sowie von der Jahreszeit abhängig ist. Der PAK-Gesamtanteil ist in den Wintermonaten deutlich höher als im Sommer. Es werden Lösungsvorschläge gebracht, um die PAK-Gehalte im Straßenstaub zu vermindern.

## **Abstract**

In recent years several students of Chemie-Ingenieurschule Graz have already been determining the amount of polycyclical aromatic hydrocarbons (PAH) being contained in the road dust of Graz. This time the amount of PAH has been measured at two specifically chosen locations throughout the year. The streets which have been chosen greatly differ in terms of traffic volume being generated. At the beginning of every month dust samples have been collected, extracted and analysed with the help of a GC-MS. Calibration was done using the external and internal standard method. The percentage of moisture as well as the content of organic matter of the dust samples have been determined in addition to the stability of PAH. Because of numerous measurements which have been done in the past, the GC-MS column showed signs of tear and wear and therefore no quantitative separation of substances could be achieved. The amount and area of peaks diminished with every measurement, which is why results can't be compared to the outcome of the year before. Results of the

analysis still indicate that the amount of PAH is heavily dependent on the traffic volume. Solution proposals to reduce the amount of PAH in the road dust are being suggested.

# Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung

Statutory Declaration

Zusammenfassung

Abstract

1	Einleitung und Zielsetzung .....	1
2	Projektplan .....	2
2.1	Projektablauf .....	2
3	Theoretischer Teil .....	3
3.1	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe .....	3
3.1.1	Aufbau .....	3
3.1.2	Eigenschaften .....	3
3.1.3	Verbindungen .....	4
3.1.4	Entstehung .....	5
3.1.5	Vorkommen .....	5
3.1.6	Grenzwerte .....	5
3.2	Feststoffextraktion mittels Ultraschall .....	6
3.3	Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometer .....	6
3.3.1	Aufbau .....	7
3.3.2	Mobile Phase .....	8
3.3.3	Stationäre Phase .....	8
3.3.4	Massenspektrometer .....	8
3.3.5	Externe und interne Kalibration .....	10
3.3.5.1	Quantifizierung mit externem Standard .....	10
11		
3.3.5.2	Quantifizierung mit internem Standard .....	11
3.3.6	SCAN-Modus .....	12
3.3.7	SIM-Modus .....	12
3.3.8	Fehlerbehebung .....	13
4	Praktische Durchführung .....	13
4.1	Verwendete Geräte und Verbrauchsmaterialien .....	13
4.2	Verwendete Chemikalien .....	16
4.3	Herstellung der Lösungen .....	16
4.3.1	Herstellung der Kalibrierlösungen .....	17
4.3.1.1	Stammlösung 1,3,5-Triphenylbenzen (ISTD-Stamm) .....	17
4.3.1.2	Gebrauchslösung 1 ISTD (ISTD-G1) .....	17
4.3.1.3	Gebrauchslösung 1 (G1) .....	17
4.3.1.4	Gebrauchslösung 2 (G2) .....	17
4.3.1.5	Standards .....	17

4.3.2	Herstellung der Extraktionslösung .....	18
4.4	Probenahme .....	18
4.5	Probenvorbereitung .....	21
4.5.1	Sieben .....	21
4.5.2	Extraktion .....	25
4.6	Gravimetrische Bestimmung .....	25
4.6.1	Trockenverlust .....	25
4.6.2	Glühverlust .....	26
4.7	Messung .....	26
4.7.1	Kalibration .....	27
4.7.2	Probenmessung .....	27
4.7.3	Auswertung .....	27
5	Auswertung und Ergebnisse .....	27
5.1	Auswertung der PAK-Analyse .....	27
5.1.1	Kalibration .....	27
5.1.2	PAK – Einzelanteile im Jahresverlauf .....	30
5.2	PAK – Gesamtanteile im Jahresverlauf .....	35
5.3	Auswertung der gravimetrischen Daten .....	36
5.4	PAK - Stabilitätsprüfung .....	39
5.5	Dauer der Arbeitsschritte .....	40
6	Diskussion der Ergebnisse .....	41
6.1	PAK – Einzelanteile im Jahresverlauf .....	41
6.2	PAK – Gesamtanteile im Jahresverlauf .....	42
6.3	Gravimetrische Bestimmung .....	42
6.4	PAK – Stabilitätsprüfung .....	43
6.5	Optimierungsvorschläge und Ausblick .....	43
7	Literaturverzeichnis .....	44
8	Abbildungsverzeichnis .....	47
9	Tabellenverzeichnis .....	48
10	Anhang .....	50

# 1 Einleitung und Zielsetzung

„Die Geschichte der Umwelt und ihrer Chemie ist im Wesentlichen eine Geschichte der Umweltverschmutzung“ (Bliefert 2002, S. 7). Das Problem mit Luftverunreinigungen besteht schon seit der Zeit der Römer und ist gerade in der heutigen Zeit aufgrund der steigenden Industrialisierung und Mobilität aktueller denn je. Unter anderem aufgrund der geografischen Lage, hat auch die Stadt Graz mit dem Feinstaubproblem zu kämpfen. Besonders besorgniserregend sind dabei die im Staub enthaltenen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe. Diese sind zum großen Teil krebserregend oder erbgutverändernd und können über die Haut, durch Verschlucken oder über die Atemwege in den Körper gelangen. Bereits in den vergangenen Jahren beschäftigten sich Schülerinnen und Schüler der Chemie-Ingenieurschule Graz im Zuge ihrer Diplomarbeit mit diesem Thema. Dabei wurden Staubproben an 15 Probenahmestellen gesammelt und analysiert und somit deren PAK-Gehalte bestimmt.

Ziel dieser Diplomarbeit ist es erstmals, den PAK Gehalt des Straßenstaubes von zwei ausgewählten Probenahmestellen im Jahresverlauf zu bestimmen. Dadurch erhofft man sich Aufschluss darüber, wieweit die Jahreszeit mit den PAK Konzentrationen im Staub zusammenhängt. Da sich die Lage der beiden Probenahmestellen sehr in ihrem Verkehrsaufkommen unterscheidet, erhofft man sich auch Aufschluss darüber, inwiefern sich der Straßenverkehr tatsächlich auf den PAK Gehalt im Staub auswirkt. Aufgrund der unterschiedlichen Witterungsverhältnisse in den Tagen vor den jeweiligen Probenahmen, bestehen die Staubproben zu einem unterschiedlich hohen Anteil an Wasser. Dieser Anteil soll mittels Trockenverlustbestimmung ermittelt werden. Auch die Anteile an organischem Material unterscheiden sich und sollen daher mittels Glühverlustbestimmung berechnet werden. Es soll auch die Stabilität der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im Staub bestimmt werden.

Am Ende sollen die Ergebnisse grafisch dargestellt und denen vom Vorjahr gegenübergestellt werden, um aufzuzeigen, ob und wieweit sich die PAK Massenanteile im Staub verändert haben um weiter an Lösungsvorschlägen arbeiten zu können. Es sollen auch Vorschläge zur Verbesserung der Analysemethode gebracht werden.

## 2 Projektplan

Tabelle 1: Vorgesehener Ablauf der Diplomarbeit (eigene Tabelle).

	KW 9	KW 10	KW 11	KW 12	KW 13	KW 14	KW 15	KW 16	KW 17	KW 18	KW 19	KW 20	KW 21	KW 22	KW 23
Literaturrecherche															
Erlernen der Methode															
Probennahme															
Probenvorbereitung															
Messungen															
Verbessern der Methode															
Schreiben der Diplomarbeit															
Binden der Diplomarbeit															

### 2.1 Projektablauf

Tabelle 2: Tatsächlicher Ablauf der Diplomarbeit (eigene Tabelle).

	KW 9	KW 10	KW 11	KW 12	KW 13	KW 14	KW 15	KW 16	KW 17	KW 18	KW 19	KW 20	KW 21	KW 22	KW 23
Literaturrecherche															
Erlernen der Methode															
Probennahme															
Probenvorbereitung															
Messungen															
Verbessern der Methode															
Schreiben der Diplomarbeit															
Binden der Diplomarbeit															

Der tatsächliche Ablauf der Diplomarbeit (siehe Tabelle 2) weicht etwas vom vorgesehenen Projektplan (siehe Tabelle 1) ab, was daran liegt, dass es einige Wochen in Anspruch nimmt, die GC-MS Methode so zu optimieren, dass vergleichbare Messergebnisse entstehen. Daher erfolgen auch die Probenvorbereitungen und die Messungen nicht im vorgesehenen Zeitrahmen.

## 3 Theoretischer Teil

### 3.1 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

#### 3.1.1 Aufbau

Zur Stoffgruppe der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, kurz PAK oder PAH (engl.: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) gehören alle Verbindungen, die aus zwei bis sieben aromatischen Ringen aufgebaut sind, die über gemeinsame Kanten miteinander verbunden sind (siehe Abbildung 1). Man spricht hierbei auch von kondensierten Ringsystemen (vgl. Brandt 2016).

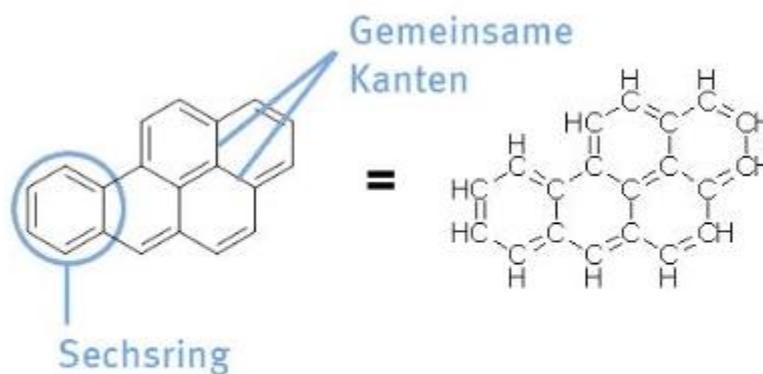


Abbildung 1: Aufbau der PAK am Beispiel Benzo[a]pyren (Brand 2016).

#### 3.1.2 Eigenschaften

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe sind überwiegend neutrale, unpolare Feststoffe, die farblose, leicht gelbliche oder grüne Kristalle bilden. Sie zeichnen sich durch geringe Wasserlöslichkeit und niedrigen Dampfdruck aus. In fetten oder Ölen sind sie aber im Allgemeinen gut löslich. Die Eigenschaften der einzelnen PAK hängen von der Anzahl der Kohlenwasserstoffringe ab. Mit zunehmender Anzahl an Ringen bzw. mit zunehmender Molekülgröße sinken die Wasserlöslichkeit sowie die Flüchtigkeit, die Fettlöslichkeit steigt jedoch. Beinahe alle PAK die aus mehr als 4 Benzolringen bestehen sind nachweislich krebserregend, da sie bei der Metabolisierung im Körper zu Epoxiden oxidiert werden und diese mit der DNA reagieren können. Aufgrund der unterschiedlichen toxikologischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften ist eine Einteilung in niedermolekulare PAK (2-3 Ringe) und höhermolekulare PAK (4-6 Ringe) sinnvoll (Brand 2016).

### 3.1.3 Verbindungen

Die meisten PAK treten immer als variable Gemische auf. Daher werden bei der chemischen Analyse häufig sogenannte Stellvertreter der Stoffgruppen bestimmt. Im Jahr 1977 nahm die US Umweltbehörde EPA 16 PAK in die Liste der sogenannten „Priority Pollutants“ (prioritäre Schadstoffe) des US-Clean Water Acts auf. Diese 16 PAK wurden deshalb ausgewählt, weil sie sehr giftig und leicht chemisch nachzuweisen sind, häufig in Gewässern gefunden wurden und ein breites Spektrum der möglichen Strukturen umfassen. Soll der PAK Gehalt von einem Produkt bestimmt werden, wird die Summe dieser 16 Verbindungen gemessen. Benzo[a]pyren dient hierbei als Leitsubstanz und wird stellvertretend für alle anderen PAK betrachtet. Man geht davon aus, dass PAK stets in Mischungen vorkommen. Wenn also Benzo[a]pyren in einem Produkt oder einer Substanz enthalten ist, gilt das im Allgemeinen auch für alle anderen bedenklichen PAK mit ähnlichen Eigenschaften (vgl. Brand 2016). In folgender Abbildung sind die Strukturen der 16 EPA PAK dargestellt.

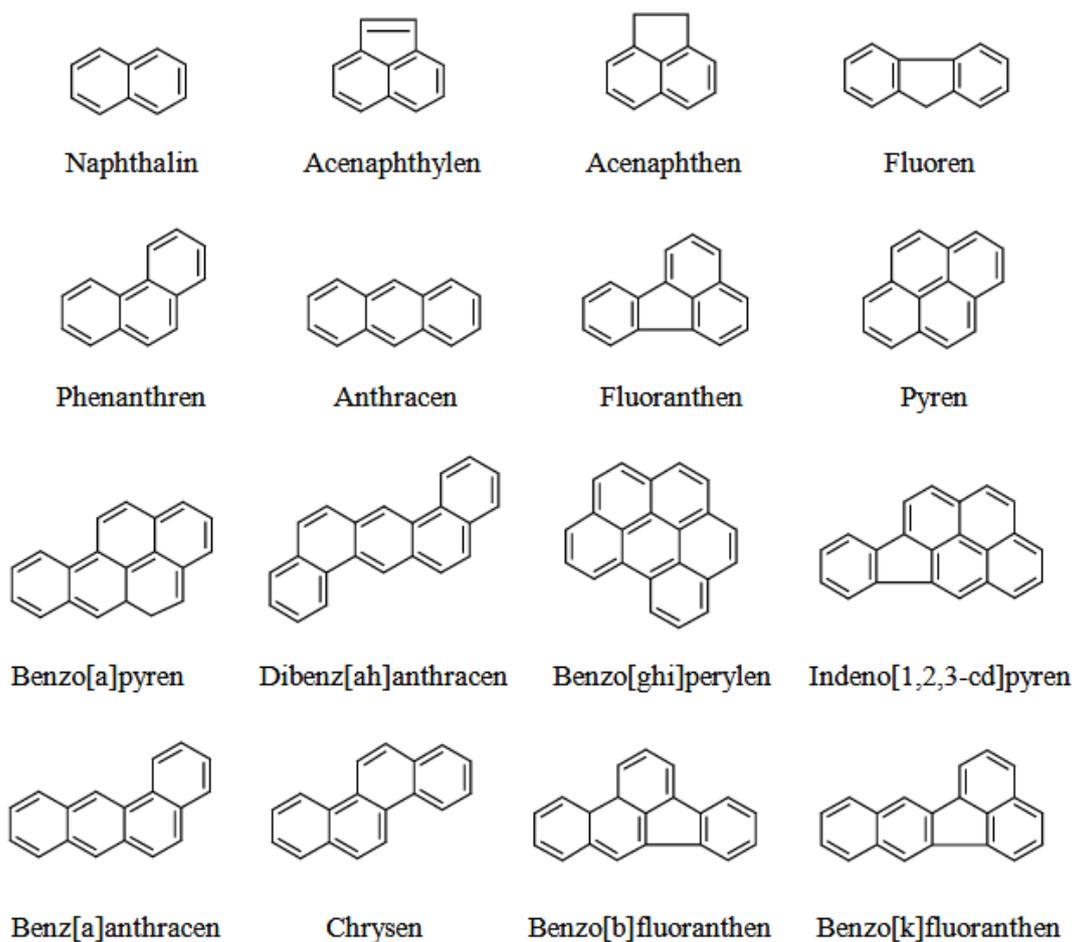


Abbildung 2: Chemischer Aufbau der 16 EPA PAK (Schauer 2004).

### **3.1.4 Entstehung**

PAK entstehen bei der unvollständigen Verbrennung praktisch aller organischen Stoffe: Abgase von Pkw und die darin enthaltenen festen Aerosolbestandteile – vermehrt bei Dieselmotoren –, Abgas aus Hausbrand oder Großfeuerungsanlagen, sowie Tabakrauch enthalten PAK, weshalb sie auch weltweit nachzuweisen sind. Sie entstehen allerdings auch beim Grillen und Räuchern. Heute stammt der überwiegende Anteil der PAK aus anthropogenen Prozessen (Kleinfeuerungsanlagen, industrielle Prozesse, Feuerstellen oder Tabakrauch), sie können aber auch natürlichen Ursprungs sein (Waldbrände). In der Natur ist außerdem die Produktion von biologisch aktiven PAK durch Mikroorganismen, Pilzen, Pflanzen und Tieren zu beobachten (vgl. Chemie.de o.J.). PAK sind außerdem ein natürlicher Bestandteil der fossilen Rohstoffe Kohle und Erdöl. Nach Verarbeitung dieser Rohstoffe können PAK aufgrund ihrer Langlebigkeit auch in Baustoffe für Straßenbau sowie in Weichmacher von Gummi oder Kunststoffen gelangen. Letztere enthalten den größten Anteil an PAK, die den Verbraucher erreichen (vgl. Brandt 2016).

### **3.1.5 Vorkommen**

Aufgrund ihrer hydrophoben Eigenschaften werden sie in Böden, in den Sedimenten von Gewässern sowie in Pflanzen und – über die Nahrungskette – auch in Tieren angereichert. In den meisten Gewässern kommen PAK ungelöst, an Sedimenten und Schwebstoffen adsorbiert, und auch gelöst vor. In Böden und Gewässer gelangen sie vor allem durch das Anhaften an Stäuben aus Rauch oder Flugasche. In der Umwelt sind PAK weit verbreitet und kommen vor allem in Erdöl und Kohle und in daraus gewonnenen Produkten wie zum Beispiel Mineralölen, Bitumen, Teer oder Ruß vor, aber auch in Bakterien, Algen und höheren Pflanzen (vgl. Bliefert 2002, S. 236).

### **3.1.6 Grenzwerte**

Ende 2013 legte die EU-Kommission erstmals Grenzwerte für PAKs in Spielzeugen und Sportartikeln fest. Ab Dezember 2015 dürfen kunststoff- und gummihaltige Alltagsprodukte auf dem EU-Markt nur noch minimale Spuren von PAKs enthalten. Das gilt auch für Importprodukte, die außerhalb der EU hergestellt, aber in der EU vertrieben werden. Für Werkzeuge, Bekleidung, Sport- und Haushaltsgeräte und dergleichen, beträgt der ab Ende 2015 einzuhaltende Grenzwert 1 mg/kg und für Spielzeug 0,5 mg/kg (vgl. eco-INSTITUT 2015). Auch für die Umweltmedien Luft, Boden und Wasser sollen europäische Richtli-

nien den Eintrag von PAK minimieren. Im POP Protokoll (persistent organic pollutants) sind die PAK-Grenzwerte für ferntransportierte, grenzüberschreitende Luftverschmutzung geregelt (vgl. Brandt 2016).

### **3.2 Feststoffextraktion mittels Ultraschall**

Die Extraktion ist ein physikalisches Stofftrennverfahren, bei dem mithilfe eines Extraktionsmittels eine Komponente aus einem flüssigen oder festen Stoffgemisch herausgelöst wird. Der in dem Lösungsmittel besser lösliche Stoff wird aus dem Gemisch herausgezogen. Dieses Verfahren wird immer dann angewendet, wenn Destillation oder Rektifikation aus technischen oder kostengünstigeren Gründen nicht in Frage kommt (vgl. Chemie.de o.J.). Die Ultraschall-assistierte Extraktion beruht auf dem Phänomen der Kavitation. Werden Flüssigkeiten bei hohen Intensitäten beschallt, erzeugen die Schallwellen, welche sich im flüssigen Medium ausbreiten, abwechselnd Hochdruck- und Niederdruckzyklen, deren Zyklenrate von der Frequenz bestimmt wird. Während des Niederdruckzyklusses erzeugen die Ultraschallwellen kleine Vakuumbblasen in der Flüssigkeit. Während mehreren Niederdruckphasen werden diese Kavitationsblasen größer. Erreichen die Blasen eine Größe, mit der sie keine zusätzliche Energie absorbieren können, implodieren sie während eines Hochdruckzyklusses. Dabei werden lokal sehr hohe Temperaturen (ca. 5000 K) und Drücke (ca. 2000 atm) erreicht. Durch diese extremen Kräfte kommt es zur Zerstörung von Zellmembranen und zur Extraktion von intrazellulärem Material. Die Ultraschallextraktion ist im Vergleich zu konventionellen Extraktionstechniken eine einfache, effiziente und kostengünstige Methode. Weitere grundlegende Vorteile gegenüber anderen Verfahren sind die Steigerung der Extraktionsausbeute durch eine schnellere und vollständigere Extraktion, sowie die umfassende Kontrolle der wichtigsten Parameter: Zeit, Temperatur, Druck, Amplitude und Konzentration. Infolgedessen kann der Extraktionsprozess optimiert und somit sichergestellt werden, dass die Struktur der Extrakte nicht beschädigt wird (vgl. Hielscher o.J.).

### **3.3 Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometer**

Die Gaschromatographie (GC) ist eine chromatographische Methode, die als mobile Phase ein Gas und als stationäre Phase einen Feststoff oder eine Flüssigkeit benutzt. Voraussetzung für die Probe ist, dass sie flüssig oder gasförmig vorliegt und unzersetzt verdampfbar ist (vgl. Kaltenböck 2008, S. 90). Zur Strukturaufklärung unbekannter Substanzen wird eine Kopplung von GC mit einem

Massenspektrometer (MS) eingesetzt. Es werden aus der Probe gasförmige Ionen erzeugt, die durch ein Magnetfeld nach ihrem Massen/Ladungsverhältnis aufgetrennt und detektiert werden (vgl. Kaltenböck 2008, S. 100).

### 3.3.1 Aufbau

In folgender Abbildung ist der Aufbau eines Gaschromatographen dargestellt.

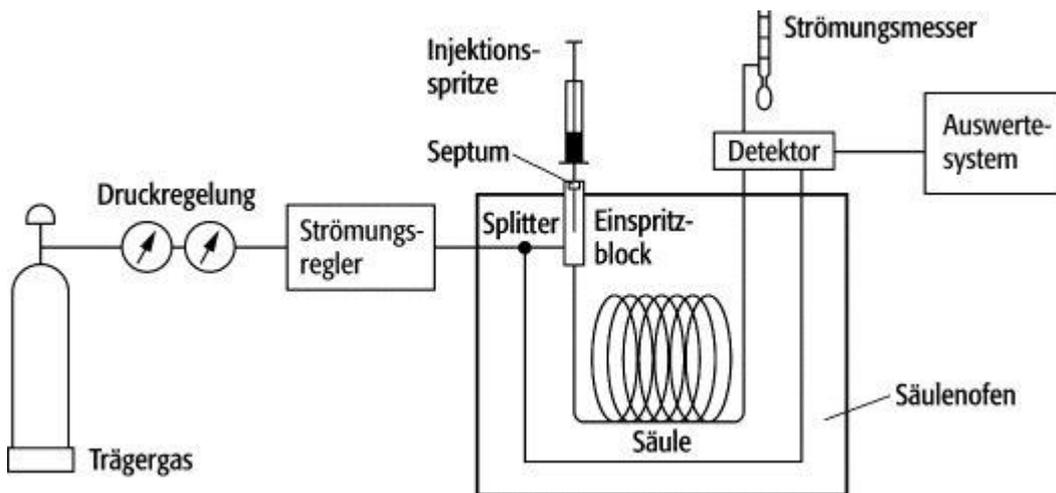


Abbildung 3: Schematischer Aufbau eines Gaschromatographen (Spektrum.de o.J.).

Die Hauptbestandteile eines GC sind der Injektor, die Säule, der Detektor und der Integrator. Der Injektor besteht aus einem Septum, durch das die flüssige Probe manuell mittels Mikroliterspritze, oder automatisch mittels Autosampler eingebracht wird. Es gibt verschiedene Techniken, wie die Probe eingespritzt werden kann. Mit einem Split/Splitless Injektor kann man den Gasstrom, der auf die Säule kommt, teilen. Dadurch erreicht nur ein aliquoter Teil der Probe die Säule, der Rest entweicht durch das Splitventil. Durch die sogenannte „On Column“ Einspritztechnik wird die Lösung direkt auf den Säulenanfang aufgetragen. Dies erfolgt vor allem bei leicht zersetzbaren Substanzen oder der Spurenanalytik. Eine weitere Technik ist die Headspace-Injektion, wo nach Erhitzen der Probe nur deren Gasphase injiziert wird. Der Injektor verfügt außerdem über einen Heizblock (200-350°C), der die injizierte Probe möglichst schnell verdampfen soll. Im Anschluss daran erfolgt in der stationären Phase die chromatographische Trennung. Die stationäre Phase besteht entweder aus einer gepackten Säule aus Edelstahl oder Glas oder aus einer Kapillarsäule aus dünnem Quarz. Die stationäre Phase befindet sich im Säulenofen, der die Trennung mit einem Temperaturprogramm begleitet. Nach der Säule erreicht die Probe den Detektor, wo die Messung der getrennten Substanzen erfolgt. Die Gaschromatographie hat den Vorteil, dass neben den anderen gängigen Verfahren der Detektion auch die Möglichkeit zur direkten Kopplung mit anderen

Analysetechniken wie dem Massenspektrometer besteht. Die Auswertung der Detektorsignale erfolgt mittels Integrator anhand der Retentionszeit qualitativ, und anhand der Peakflächen quantitativ (vgl. Kaltenböck 2008, S. 90).

### **3.3.2 Mobile Phase**

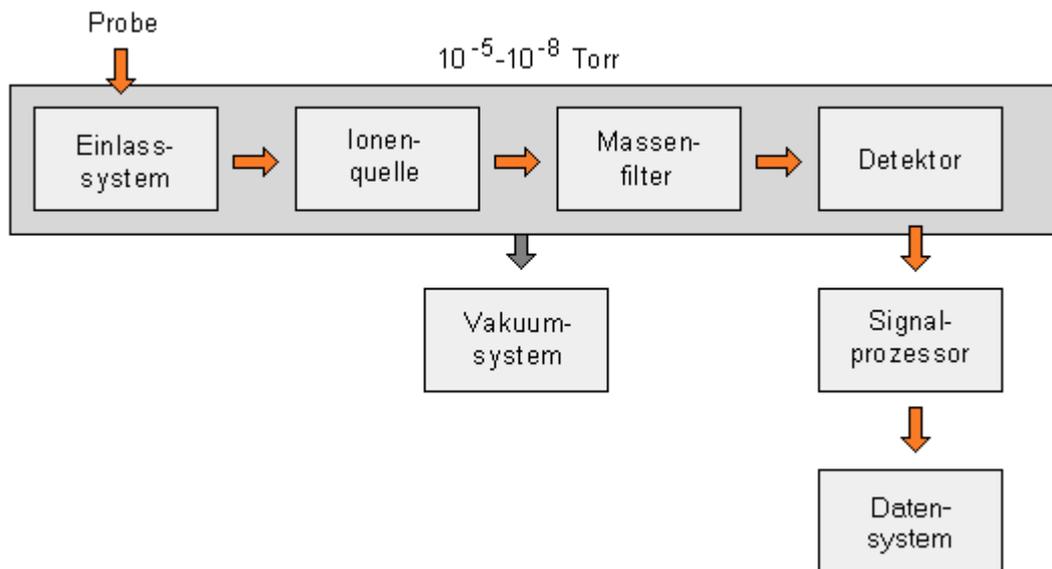
Als mobile Phase werden vor allem inerte Gase verwendet, welche in Druckflaschen (200 bar) geliefert werden. Da für die Trennung der Gasfluss entscheidend ist, wird der Druck durch ein Manometer auf den Arbeitsdruck reduziert. Am Gaschromatographen selbst erfolgt eine weitere Reduzierung zum Einstellen des Gasflusses. Die genaue Regelung des Gasflusses ist für die Retentionszeit und damit für die qualitative Analyse entscheidend. Als Gase werden Wasserstoff, Helium, Argon, Stickstoff oder synthetische Luft verwendet. Zum Schutz der Säule müssen die Gase höchste Reinheit haben, trocken, sauerstofffrei ( $< 0,01$  ppm) und kohlenwasserstofffrei sein (vgl. Kaltenböck 2008, S. 94).

### **3.3.3 Stationäre Phase**

Die Säule bildet die stationäre Phase, deren Aufgabe es ist, die Probenbestandteile durch Wechselwirkung mit der mobilen Phase zu trennen. Die Trennung beruht auf Adsorption und Verteilung. Es gibt zwei gängige Säulenarten. Die gepackte Säule, die aus Glas oder selten aus Stahl besteht, ist mit einem feinkörnigen Adsorptions- oder Trägermaterial gefüllt. Es werden dickflüssige stationäre Phasen (meist silicone) auf die inerte Oberfläche des Trägermaterials aufgebracht. Der Innendurchmesser dieser Säulen beträgt 2-3 mm, die Länge 0,5-10 m und die Kapazität liegt bei 10  $\mu$ l Probelösung. Die zweite Säulenart ist die Kapillarsäule. Hier befindet sich die stationäre Phase in einer Quarzglaskapillare. Bei Dünnschichtkapillaren ist die Innenwand mit einem 2-3  $\mu$ m dünnen Flüssigkeitsfilm belegt. Dünnschichtkapillaren hingegen, enthalten feines Trägermaterial mit stationärer Phase. Der Innendurchmesser beträgt 0,1-1 mm, die Länge 30-300 m und die Belastbarkeit liegt bei 0,1-0,001  $\mu$ l Probelösung. Die Belastbarkeit einer Säule, also wie viel Probe aufgebracht werden kann, ohne dass es zur Überladung kommt, ergibt sich unter anderem aus der Art der stationären Phase, dem Innendurchmesser der Säule, deren Länge, der Filmdicke und der Geschwindigkeit des Trägergases (vgl. Kaltenböck 2008, S. 96).

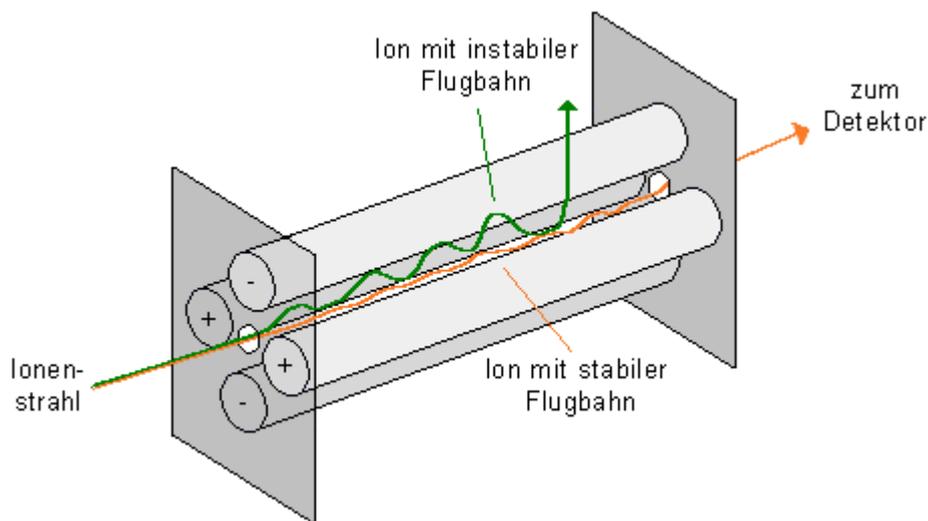
### **3.3.4 Massenspektrometer**

Die folgende Abbildung zeigt die Hauptkomponenten eines Massenspektrometers.



**Abbildung 4: Schematischer Aufbau eines Massenspektrometers (Rosenberg 2010).**

Durch das Einlasssystem wird die sehr kleine Probenmenge (ein Mikromol oder weniger) in das Gerät eingebracht, wo die Bestandteile dann in gasförmige Ionen umgewandelt werden. Das Einlasssystem enthält oft eine Vorrichtung zur Verflüchtigung fester oder flüssiger Proben. In der Ionenquelle werden die Probenbestandteile durch Beschuss mit Elektronen, Ionen, Molekülen oder Photonen in Ionen umgewandelt. Die Ionisierung kann auch durch thermische oder elektrische Energie erfolgen. Es wird ein Strom positiver und negativer Ionen erzeugt, der zum Massenanalysator hin (in der Abbildung als Massenfilter bezeichnet) beschleunigt wird. Im Massenanalysator werden die Ionen aufgrund ihres Masse/Ladungsverhältnisses getrennt. Je nach Analysator-Typ kann man Massenspektrometer verschiedenen Kategorien zuordnen (vgl. Leary 1996, S. 455). Im Idealfall sollte der Analysator in der Lage sein, zwischen geringsten Massendifferenzen zu unterscheiden und für eine ausreichende Zahl von Ionen durchlässig sein, um sofort messbare Ionenströme zu gewährleisten. Da diese beiden Eigenschaften nicht völlig miteinander kompatibel sind, sind beim Gerätedesign stets Kompromisse einzugehen (vgl. Leary 1996, S. 459). Aufgrund der vergleichsweise günstigen Anschaffungs- und Unterhaltskosten und der kompakten und robusten Bauweise, verwendet man zur GC-MS Kopplung vorzugsweise Quadrupol Massenfilter (vgl. Leary 1996, S. 463). In der folgenden Abbildung ist ein solcher Massenfilter schematisch dargestellt.



**Abbildung 5: Schematischer Aufbau eines Quadrupol-Massenfilters (Rosenberg 2010).**

Der Quadrupol Massenfilter besteht aus vier parallel im Quadrat angeordneten Metallstäben, von denen kreuzweise jeweils zwei davon miteinander leitend verbunden sind. Durch die Wechselwirkung der geladenen Ionen mit elektrischen Feldern erfolgt die Ionentrennung. Wird an zwei gegenüberliegenden Stäben eine Wechselspannung angelegt, bauen sich abwechselnd Felder mit positiver und negativer Polarität zur Mitte der vier Elektroden auf. Positive Ionen werden beim Durchfliegen der Stäbe während der positiven Phase zur Mitte des Quadrupols, und während der negativen Phase zu den Stäben hin beschleunigt. Wie weit sie von ihrer Bahn abgelenkt werden, hängt von der angelegten Spannung, der Frequenz der Wechselspannung und der Masse der Ionen ab. Die an den positiv geladenen Stäben angelegten Spannungen sortieren leichte, die an den negativ geladenen Stäben angelegten Spannungen sortieren schwere Ionen aus. Somit erfolgt eine Trennung aufgrund des Masse/Ladungsverhältnisses (vgl. Budzikiewicz 2012, S. 33-34).

### 3.3.5 Externe und interne Kalibration

#### 3.3.5.1 Quantifizierung mit externem Standard

Bei der Methode des externen Standards werden Standardlösungen vom Analyten mit steigender, bekannter Massenkonzentration hergestellt. Die Standardlösungen sollten den zu erwartenden Konzentrationsbereich der Proben umfassen. Die Kalibrierlösungen und die Probelösungen werden bei konstanten Analysebedingungen chromatographiert und berechnet. Die Messergebnisse der Standards werden zur Erstellung einer Kalibriergerade herangezogen. In den meisten Fällen wird eine lineare Kalibrierfunktion über den gemessenen Konzentrationsbereich durch die Methode der Minimierung der quadratischen Ab-

weichung erstellt. Durch die Geradengleichung wird die Kalibrierfunktion ausgedrückt (vgl. Salzer 2016).

$$y = b_0 + b_1 c \quad \text{mit} \quad b = \frac{\Delta y}{\Delta x}$$

**Abbildung 6: Geradengleichung (Salzer 2016).**

$b_0$  ... Absolutglied der Kalibrierfunktion

$b_1$  ... Steigung (Empfindlichkeit)

$y$  ... Signal

$c$  ... Konzentration des Analyten

Die Kalibrierfunktion, die nach der gesuchten Konzentration umgestellt wird, nennt man Analysefunktion (siehe Abbildung 7).

$$c = \frac{y - b_0}{b_1}$$

**Abbildung 7: Analysefunktion (Salzer 2016).**

### 3.3.5.2 Quantifizierung mit internem Standard

Werden Verluste von Probenbestandteilen oder andere systematische Fehler während der Probenvorbereitung oder der Analyse erwartet, wird die Anwendung eines internen Standards notwendig. Als interner Standard wird eine probenfremde Komponente, die dem Analyten chemisch ähnlich ist, aber nicht mit ihm identisch ist, verwendet. Dieser wird in bekannter, gleichbleibender Konzentration zu jedem Standard und jeder Probe hinzugefügt und dient somit als relevante Bezugsgröße. Die Kalibrierfunktion erhält man aus den Messsignalen der Standardlösungen mit bekannter Konzentration. Diese wird durch folgende Geradengleichung ausgedrückt (vgl. Salzer 2016).

$$\frac{y_A}{y_i} = b_0 + b_1 \frac{c_A}{c_i}$$

**Abbildung 8: Geradengleichung (Salzer 2016).**

$A$  ... Analyt

$i$  ... interner Standard

Zur Kalibrierung wird das Signalverhältnis Analyt/interner Standard verwendet. Eine daraus resultierende, lineare Kalibrierfunktion wird in folgender Abbildung gezeigt.

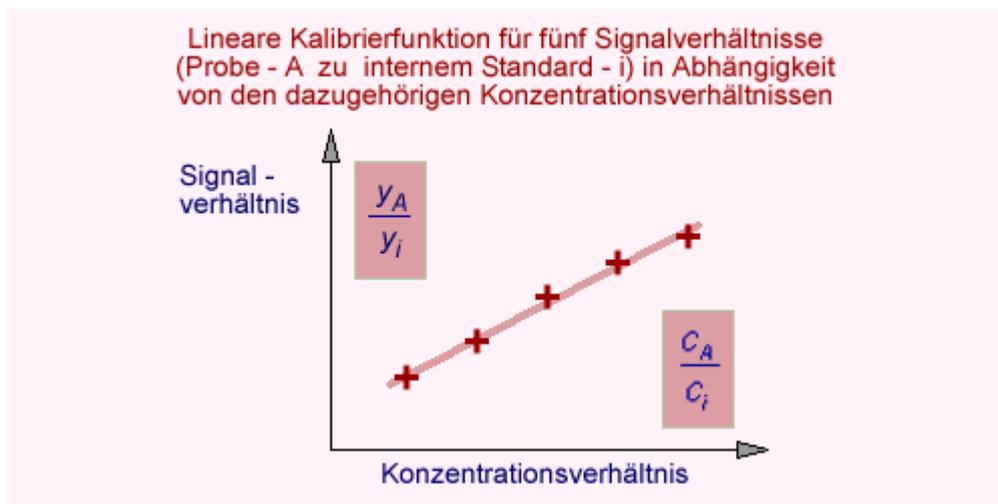


Abbildung 9: Lineare Kalibrierfunktion in Abhängigkeit der Konzentrationsverhältnisse (Salzer 2016).

Nachdem die Kalibrierfunktion nach der gesuchten Konzentration umgestellt wird, wird sie als Analysefunktion bezeichnet (siehe Abbildung).

$$c_A = \frac{c_i \left( \frac{y_A}{y_i} - b_0 \right)}{b_1}$$

Abbildung 10: Analysefunktion (vgl. Salzer 2016).

Die Konzentration der Probe wird mithilfe dieser Funktion berechnet.

### 3.3.6 SCAN-Modus

Als SCAN-Modus wird die Aufnahme von Vollspektren bezeichnet. Diese ermöglicht eine qualitative Analyse eines Massenspektrums. Die Identifizierung wird durch eine Spektrensuche in Datenbanken durchgeführt. Da beim Scan eines Quadrupol-Massenspektrometers eine Masse nach der anderen vermessen wird, kommt es zu einer geringen Messzeit und daher zu einer geringen Empfindlichkeit. Durch die Summe aller Ionen des Massenspektrums, der Totalionenstrom (TIC = „total ion current“), wird das GC-Chromatogramm eines GC-MS Laufs gebildet (vgl. Werther 2008).

### 3.3.7 SIM-Modus

Beim SIM-Modus („selected ion monitoring“) werden nur wenige, ausgewählte Massenzahlen ( $m/z$ ) registriert. Durch die längere Messzeit pro Ion ergibt sich eine höhere Empfindlichkeit. Daher können niedrigere Nachweisgrenzen als im Scan-Modus erreicht werden, wodurch sich eine quantitative Analyse ergibt (vgl. Werther 2008).

### **3.3.8 Fehlerbehebung**

Das Chromatogramm ist der Ausgangspunkt für das Erkennen von Fehlern. Von einer Fehlfunktion kann dann ausgegangen werden, wenn Peakform, Basislinie oder Retentionszeit nicht den Erwartungen entsprechen. Als Fehlerquelle kommen mehrere Faktoren in Frage. Zuerst sollten die Trägergas- und Splitflüsse sowie die Detektorgase auf Verunreinigungen und Dichtheit überprüft werden. Das Septum, der Liner und die Spritze müssen auch regelmäßig gewechselt werden, da im Laufe der Zeit Verunreinigungen und Abnutzungen die Funktion beeinflussen. Vermutet man den Fehler an der Säule, kann diese durch Entfernen des Anfangsstückes oder durch Ausheizen mit der Maximaltemperatur wieder funktionsfähig gemacht werden. Der Fehler kann auch an falsch eingestellter Temperatur liegen. Die Temperatursensoren im Ofenraum sowie die Maximaltemperaturen von beiden Säulen im Ofenraum sind zu beachten. Die Probe selbst kann auch die Ursache für eine Fehlfunktion darstellen, sofern diese zu verdünnt oder zu konzentriert, unzersetzbar, verunreinigt oder nicht mit dem Lösungsmittel abgestimmt ist. Verunreinigungen am Detektor sind auch zu überprüfen und durch Reinigung oder Ausheizen zu entfernen (vgl. Kaltenböck 2008, S. 106).

## **4 Praktische Durchführung**

### **4.1 Verwendete Geräte und Verbrauchsmaterialien**

In folgender Tabelle werden alle für die Durchführung benötigten Geräte und Materialien angeführt.

**Tabelle 3: Benötigte Geräte und Verbrauchsmaterialien in alphabetischer Reihenfolge (eigene Tabelle).**

<b>Gerät</b>	<b>Firma/Marke</b>	<b>Bezeichnung/ Artikelnummer</b>	<b>Genauigkeit</b>
Analysenwaage	Mettler	AE 160	+/- 0,0001 g
Analysenwaage	Mettler	AE 166	+/- 0,0001 g
Bechergläser	-	50 ml, 100 ml	-
Bördelkappen (11 mm) aus Aluminium mit NK/Butyl/TEF-Septum	VWR	548-0406	-
Bördelkappen (20 mm) aus Aluminium mit Butyl/PTFE-Septum	Markus Bruckner Analysentechnik	20030059	-
Bördelzange	-	11 mm, 20 mm	-
Digitalthermometer	-	-	-
Exsikkator	-	-	-
Exsikkatorschliffett	Merck	4318	-
Föhn	-	-	-
GC	Agilent Technologies	6890N - Network GC System	-
Autosampler	Agilent Technologies	7683B Series - Injector	-
MS	Agilent Technologies	5973 inert - Mass Selective Detector	-
GC Säule	Macherey-Nagel	0,25 mm Innendurchmesser, 0,25 µm Filmdicke, 30 m Länge; DB-5 MS Accent; REF 122-5061	-

Glasflaschen	-	250 ml, 500 ml	-
Headspace Vials	Perkin Elmer	22 ml	-
Kehrbesen und Schaufel	-	-	-
Kreide	-	-	-
Kühlschrank	Aqua Lytic	explosionsgeschützt	-
Parafilm	Sigma-Aldrich	-	-
Pasteurpipette (Kunststoff)	Brand	-	-
Peleusball	Roth	-	-
Pipettenspitzen (Kunststoff)	Kartell Labware	00961-04	-
Pulvertrichter	-	-	-
Rollrandvials	Supelco	27058; 2 ml	-
Schere	-	-	-
Sieb	-	1 mm; 1,5 mm Ma- schendurchmesser	-
Spatel (Kunststoff)	-	-	-
Thermostat	Haake M	-	-
Tiegelzange	-	-	-
Transferpette	Eppendorf	100 - 1000 µl variabel	-
Transferpette	Pipetman/Gilson	10 - 100 µl variabel	-
Trockenschrank	Memmert	-	-
Ultraschallbad	Elma	Transsonic 460	-
Vollpipette	Brand	15 ml	+/- 0,04 ml
Zentrifuge	Hettich	EBA 8 S	-
Zentrifugenröhrchen	-	Boy - Typ 110	-

## 4.2 Verwendete Chemikalien

In folgender Tabelle werden alle für die Durchführung benötigten Chemikalien angeführt.

Tabelle 4: Benötigte Chemikalien in alphabetischer Reihenfolge (eigene Tabelle).

Substanz	Hersteller	Artikelnummer	Chargennummer	Reinheit
1,3,5-Triphenylbenzen	Sigma-Aldrich	44-2238	LB94403V	99,9%
Cyclohexan	J.T.Baker	8026	0122810002	99%
Ethanol vergällt	Laborqualität	-	-	96%
Silicagel (blau)	Laborqualität	-	-	-
PAH-Calibration Mix	Supelco	CRM47543	XA20905V	-
Helium	Air Liquide	Alphagaz™ 1	102019662	99,999%

## 4.3 Herstellung der Lösungen

Da die Kalibration im Vorjahr keine zufriedenstellenden Werte lieferte (vgl. Schnuderl 2016), werden für die Gebrauchslösungen 1 und 2, sowie für die Standards heuer andere Konzentrationen gewählt. Die Stammlösung ISTD-Stamm wird anfangs mit 1,3,5-Triphenylbenzen als auch mit Anthracen-D10 als internem Standard hergestellt. Da sich bei der Messung jedoch zeigt, dass sich die Peaks von Anthracen-D10 und Anthracen überlagern, wird entschieden, die Lösungen erneut ohne Anthracen-D10 als internem Standard herzustellen. Die Extraktionslösung wird ebenfalls mit anderer Konzentration als im Vorjahr hergestellt. Alle Volumina welche pipettiert werden, werden auf der Analysenwaage gewogen und die Massen notiert, um bei der Auswertung die exakten Konzentrationen der Lösungen berechnen zu können. Zur Aufbewahrung werden alle Lösungen im Kühlschrank gelagert und zusätzlich mit Parafilm verschlos-

sen. Es ist darauf zu achten, die Lösungen vor der Verwendung immer auf Raumtemperatur zu bringen, da ansonsten das Volumen verfälscht wird.

#### **4.3.1 Herstellung der Kalibrierlösungen**

##### **4.3.1.1 Stammlösung 1,3,5-Triphenylbenzen (ISTD-Stamm)**

Auf der Analysenwaage Mettler AE 166 werden 10 mg des internen Standards 1,3,5-Triphenylbenzen in einen 10 ml Maßkolben mittels Spatel eingewogen und anschließend mit Cyclohexan aufgefüllt. Damit sich der Feststoff vollständig löst, wird der Maßkolben für 15 Minuten in das Ultraschallbad gestellt. Die Lösung ist klar und farblos. Die vorgesehene Konzentration für diese Lösung beträgt  $10^6$  ng/ml.

##### **4.3.1.2 Gebrauchslösung 1 ISTD (ISTD-G1)**

Auf selbiger Waage werden mittels Transferpette (100 - 1000  $\mu$ l) 0,1 ml der ISTD-Stammlösung in einen 10 ml Maßkolben eingewogen und anschließend mit Cyclohexan aufgefüllt. Es ergibt sich ebenfalls eine klare, farblose Lösung. Für diese Lösung beträgt die vorgesehene Konzentration  $10^4$  ng/ml.

##### **4.3.1.3 Gebrauchslösung 1 (G1)**

Der PAH-Calibration Mix mit einer Anfangskonzentration von  $2 \cdot 10^6$  ng/ml wird auf Raumtemperatur gebracht. Mittels Transferpette (100 - 1000  $\mu$ l) werden davon auf selbiger Analysenwaage 0,1 ml in einen 20 ml Maßkolben pipettiert und mit Cyclohexan aufgefüllt. Es entsteht eine klare, gelbliche Lösung. Die Konzentration dieser Lösung soll  $10^4$  ng/ml betragen. Dieser PAH-Calibration Mix enthält alle, laut EPA relevanten PAK, gelöst in Benzen und Dichlormethan (50:50). Das Zertifikat dieses PAK Mixes, mit den jeweiligen Konzentrationen und Reinheiten der einzelnen PAKs, findet sich im Anhang auf Seite 50-51.

##### **4.3.1.4 Gebrauchslösung 2 (G2)**

Um die gewünschte Konzentration der Gebrauchslösung von 100 ng/ml zu erreichen, wird die Lösung G1 verdünnt. Hierfür werden auf der Analysenwaage Mettler 160 mittels Transferpette (100 - 1000  $\mu$ l) 0,25 ml der Lösung G1 in einen 25 ml Maßkolben überführt und mit Cyclohexan aufgefüllt. Die Lösung G2 ist klar und von hellgelber Farbe.

##### **4.3.1.5 Standards**

Für die Kalibration werden 8 Standards hergestellt und die einzelnen Volumina auf der Analysenwaage Mettler AE 166 eingewogen. In einem 10 ml Maßkolben

werden je 10 µl ISTD-G1 Lösung und das entsprechende Volumen an G1 oder G2 Lösung zugegeben und mit Cyclohexan aufgefüllt. Die benötigten Volumina, sowie die angestrebte Massenkonzentration ( $\beta$ ) der jeweiligen Standards und des internen Standards sind in folgender Tabelle eingetragen.

**Tabelle 5: Volumina von G1, G2 und ISTD-G1 sowie die Massenkonzentration der Standards und des internen Standards (eigene Tabelle).**

Standard	$\beta$ (Std.) [ng/ml]	V (G1) [µl]	V (G2) [µl]	$\beta$ (ISTD) [ng/ml]	V (ISTD-G1) [µl]
1	0,2	-	20	10	10
2	0,5	-	50	10	10
3	1	-	100	10	10
4	2,5	-	250	10	10
5	5	-	500	10	10
6	10	-	1000	10	10
7	25	25	-	10	10
8	50	50	-	10	10

Die Volumina bis 100 µl werden mit einer 10 - 100 µl Transferpipette überführt und die Volumina bis 1000 µl mit einer 100 - 1000 µl Transferpipette.

#### 4.3.2 Herstellung der Extraktionslösung

Auf der Analysenwaage Mettler AE 160 werden mittels Transferpipette (100 - 1000 µl) 0,5 ml der Lösung ISTD-G1 in ein 100 ml Becherglas pipettiert und anschließend mittels Cyclohexan quantitativ in einen 500 ml Maßkolben überführt und aufgefüllt. Es kann nicht direkt in den Maßkolben eingewogen werden, da dessen Masse für eine Einwaage auf der Analysenwaage zu groß ist. Die hergestellte Extraktionslösung reicht nicht für alle Proben aus, daher muss sie laufend neu hergestellt werden. Dabei soll immer eine Konzentration von 10 ng/ml erreicht werden.

#### 4.4 Probenahme

Die Proben werden an 2 ausgewählten Probenahmestellen – Weiberfelderweg 1 und Martinhofstraße 111 – gesammelt. Während erstere Adresse an einer stärker befahrenen Straße inmitten einer Straßenkreuzung liegt, befindet sich

die zweite Zieladresse an einer wenig befahrenen Straße abseits vom Stadtverkehr zwischen einem Waldstück und einem Feld. Dies soll Aufschluss darüber geben, inwiefern die Verkehrslage auf die Menge an PAK im Straßenstaub schließen lässt. Da der Jahresverlauf des PAK-Gehaltes bestimmt werden soll, werden die Proben vom 30.6.2016 bis zum 8.2.2017 von Hrn. Harald Zeiler vom Umweltamt der Stadt Graz gesammelt, mit Ausnahme der Monate Juli, November und Jänner, wo es aufgrund der Wetterlage nicht möglich war, trockenen Straßenstaub zu sammeln. Es konnten daher auch nicht immer am Ersten des Monats die Proben eingebracht werden, da ein trockener Boden und somit ein trockener Straßenstaub die Voraussetzung für die Probenahme ist. Vom 2.3.2017 bis zum 3.5.2017 werden die Proben eigens gesammelt. Hierfür werden ein Kehrbesen und eine Schaufel mit Spülmittel, Wasser und Ethanol gereinigt. Als Probengefäße dienen farblose Glasflaschen (0,5 Liter und 0,25 Liter) mit Kunststoffschraubverschluss. Diese werden mit Ethanol gereinigt, anschließend mit H<sub>2</sub>O gespült und dann für eine Stunde bei 130°C in den Trockenschrank gestellt. Am Probenahmeort wird mithilfe eines Maßbandes und einer Kreide eine 1 m<sup>2</sup> große Fläche eingezeichnet, von wo die Probe genommen wird. Mittels Kehrbesen und Schaufel wird der Staub über einen selbstgebastelten Papiertrichter in die Schraubgewindflasche überführt. Danach werden sowohl Kehrbesen als auch Schaufel mit Zellstoff gereinigt, um Verschleppungen zu vermeiden. In der folgenden Abbildung wird die Probenahme am Weiberfelderweg 1 gezeigt. Weitere Bilder zur Probenahme finden sich im Anhang (S. 52).



**Abbildung 11: Probenahme am 2.3.2017 - Weiberfelderweg 1 (eigenes Bild).**

An jedem Probenahmetag wird die Wetterlage notiert. Zum Teil erfolgt dies bereits bei der Probenahme, die fehlenden Wetterdaten werden im Internet nachgelesen (vgl. [wetteronline.de](http://wetteronline.de) o.J.). In der folgenden Tabelle ist die Wetterlage an allen Probenahmetagen eingetragen.

**Tabelle 6: Wetterlage sowie Temperatur an allen Probenahmetagen (eigene Tabelle).**

Datum	Probenahmeort	Wetterlage und Temperatur [°C]	Letzter Niederschlag vor ... Tagen
30.6.2016	Martinhofstraße 111	bewölkt, 25	3
30.6.2016	Weiberfelderweg 1	bewölkt, 25	3
4.8.2016	Martinhofstraße 111	sonnig, 26	4
4.8.2016	Weiberfelderweg 1	sonnig, 25	4
8.9.2016	Martinhofstraße 111	bewölkt, 20	4
8.9.2016	Weiberfelderweg 1	bewölkt, 20	4
5.10.2016	Martinhofstraße 111	bewölkt, 7	30
5.10.2016	Weiberfelderweg 1	bewölkt, 7	30
1.12.2016	Martinhofstraße 111	bewölkt, 2	11
1.12.2016	Weiberfelderweg 1	bewölkt, 2	11
8.2.2017	Martinhofstraße 111	bewölkt, 2	9
8.2.2017	Weiberfelderweg 1	bewölkt, 3	9
2.3.2017	Martinhofstraße 111	sonnig, 13	keine Daten
2.3.2017	Weiberfelderweg 1	sonnig, 13	keine Daten
6.4.2017	Martinhofstraße 111	bewölkt, sehr windig, 15	keine Daten
6.4.2017	Weiberfelderweg 1	bewölkt, sehr windig, 15	keine Daten
3.5.2017	Martinhofstraße 111	bewölkt, 15	5
3.5.2017	Weiberfelderweg 1	bewölkt, 15	5

## 4.5 Probenvorbereitung

### 4.5.1 Sieben

Um die Proben von grobem Schüttgut und grobem organischen Material zu trennen, werden sie mit zwei Sieben mit unterschiedlicher Maschengröße (1,5 mm und 1 mm) gesiebt. Zuerst wird mit dem grobmaschigen Sieb das gröbere Schüttgut entfernt, anschließend wird mit dem feinmaschigeren Sieb solange gesiebt, bis nur mehr feiner Sand übrig bleibt. Als Unterlage dient ein Stück Papier welches nach jedem Sieb-Durchgang gewechselt wird. Der Feinanteil wird dann mittels Pulvertrichter wieder zurück in die Flasche überführt. Der Grobanteil wird in den Restmüll entsorgt. Die beiden Siebe und der Pulvertrichter werden nach jedem Sieben mit Ethanol gereinigt und trocken geföhnt. Danach werden die Flaschen lichtgeschützt im Laborschrank aufbewahrt. In den folgenden Abbildungen wird der Siebevorgang mit den unterschiedlichen Sieben gezeigt.



Abbildung 12: Siebung mit grobmaschigem Sieb (Maschengröße 1,5 mm) (eigenes Bild).



**Abbildung 13: Siebung mit feinmaschigem Sieb (Maschengröße 1 mm) (eigenes Bild).**

Die Zusammensetzung der einzelnen Proben unterscheidet sich je nach Probenahmeort. Während die Proben vom Weiberfelderweg 1 zum Großteil aus Rollsplit bestehen, enthalten die der Martinhofstraße mehr organisches Material. Die genaue Zusammensetzung sowie der Gesamtanteil und der Feingutanteil der Probe werden in der folgenden Tabelle angeführt.

**Tabelle 7: Zusammensetzung der Proben sowie Gesamtmenge und Menge an Feinanteil in ml (eigene Tabelle)**

Datum	Probenahmeort	Zusammensetzung	Gesamtmenge [ml]	Feingutanteil [ml]
30.6.2016	Martinhofstraße 111	viel Rollsplit, kaum org. Material	20	10
30.6.2016	Weiberfelderweg 1	etwas Rollsplit, viel org. Material	35	10
4.8.2016	Martinhofstraße 111	viel Rollsplit, kaum org. Material	20	5
4.8.2016	Weiberfelderweg 1	etwas Rollsplit, viel org. Material	10	5
8.9.2016	Martinhofstraße 111	etwas Rollsplit, etwas org. Material	30	10
8.9.2016	Weiberfelderweg 1	etwas Rollsplit, viel org. Material	15	5

5.10.2016	Martinhofstraße 111	viel Rollsplit, etwas org. Material	50	15
5.10.2016	Weiberfelderweg 1	kaum Rollsplit, etwas org. Material	40	25
1.12.2016	Martinhofstraße 111	etwas Rollsplit, viel org. Material	100	25
1.12.2016	Weiberfelderweg 1	etwas Rollsplit, etwas org. Material	30	20
8.2.2017	Martinhofstraße 111	etwas Rollsplit, etwas org. Material	25	10
8.2.2017	Weiberfelderweg 1	viel Rollsplit, etwas org. Material	75	25
2.3.2017	Martinhofstraße 111	etwas Rollsplit, viel org. Material	60	15
2.3.2017	Weiberfelderweg 1	viel Rollsplit, etwas org. Material	500	20
6.4.2017	Martinhofstraße 111	etwas Rollsplit, etwas org. Material	20	5
6.4.2017	Weiberfelderweg 1	viel Rollsplit, kaum org. Material	30	10
3.5.2017	Martinhofstraße 111	etwas Rollsplit, viel org. Material	30	15
3.5.2017	Weiberfelderweg 1	viel Rollsplit, etwas org. Material	20	10

Die Unterschiede in der Menge an Feingutanteil und Gesamtanteil liegen an den Witterungsverhältnissen im Zeitraum der Probenahme. Hat es an den Tagen zuvor geregnet, ist der Feingutanteil geringer, da der Großteil an Staub weggespült wurde. Es ist auch ersichtlich, dass in den Wintermonaten der Gesamtanteil an Probe höher ist, da hier vermehrt Rollsplit auf den Straßen zu finden ist. Das organische Material besteht zum Großteil aus Nadeln, Pflanzenresten oder Haaren. In den folgenden zwei Abbildungen werden die Proben vom 2.3.2017 vor und nach dem Sieben gezeigt.



Abbildung 13: Proben vom 2.3.2017 vor dem Sieben (eigenes Bild).

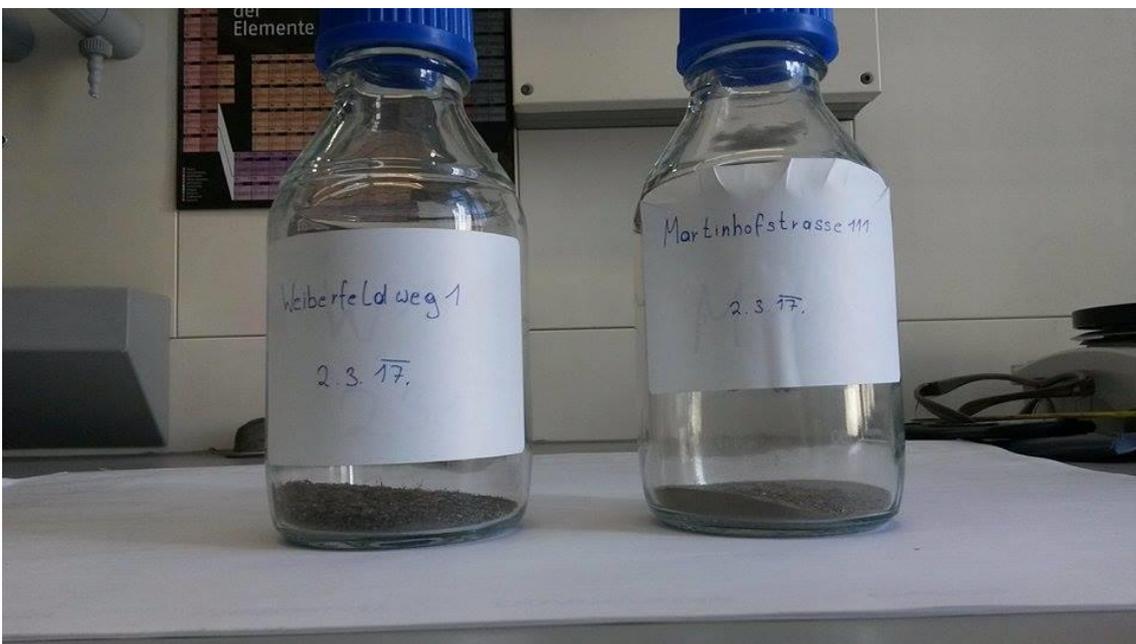


Abbildung 12: Proben vom 2.3.2017 nach dem Sieben (eigenes Bild).

#### **4.5.2 Extraktion**

Der nächste Schritt der Probenvorbereitung ist die Extraktion. Hierfür wird ein Ultraschallbad mit H<sub>2</sub>O gefüllt und mittels Heizleitung und Thermostat auf 60°C eingestellt. Von jeder Probe werden mittels Kunststoffspatel je 0,5 g in drei 22 ml Headspace-Vials (Dreifachbestimmung) überführt und auf der Analysenwaage eingewogen und die Masse notiert. Mittels 15 ml Vollpipette werden je 15 ml Extraktionslösung (G2ISTD) zugegeben und die Masse ebenfalls notiert. Es ist zu beachten, dass die Extraktionslösung, sofern sie aus dem Kühlschrank genommen wird, zuerst auf Raumtemperatur gebracht werden muss, da sich sonst beim Öffnen Kondenswasser bildet, welches das Volumen verändert. Nach Zugabe der Extraktionslösung werden die Vials sofort mit Bördelkappen verschlossen, kurz geschüttelt und anschließend in die vorgefertigte Styropor Halterung ins Ultraschallbad gestellt. Die Temperatur soll während der Extraktion immer 60°C +/- 2°C betragen. Danach werden die Vials entweder für einige Stunden lichtgeschützt aufbewahrt, sodass sich der Festanteil absetzt, oder mittels Kunststoff Tropfpipette in Zentrifugenröhrchen überführt, mit Parafilm verschlossen und bei 500 rpm (engl. revolutions per minute; „Umdrehungen pro Minute“ (UpM)) zirka 5 Minuten zentrifugiert. Die Probelösung besitzt nach der Extraktion, je nach Art des Straßenstaubes, eine unterschiedlich starke Braunfärbung. Die Vials dürfen direkt nach der Extraktion jedoch keinesfalls im Kühlschrank aufbewahrt werden, da sonst Teile der Probe gefrieren könnten. Im Anschluss werden 2 ml der überstehenden Extraktionslösung mittels Kunststoff Tropfpipette in 2 ml-Rollrandvials überführt und mit Bördelkappen verschlossen. Die fertige Probelösung wird, sofern sie nicht sofort mittels GC-MS gemessen wird, im Kühlschrank aufbewahrt.

#### **4.6 Gravimetrische Bestimmung**

##### **4.6.1 Trockenverlust**

Aufgrund der unterschiedlichen Witterungsverhältnisse an den Probenahmetagen enthält der Straßenstaub einen unterschiedlichen prozentuellen Anteil an Wasser. Da bei der Auswertung der Ergebnisse dieser Wasseranteil miteinberechnet wird, muss er erst gravimetrisch bestimmt werden. Für jede Probe erfolgt eine Zweifachbestimmung. Hierfür werden zuerst die benötigten Porzellanschalen und Tiegel für eine Stunde im Trockenschrank bei 105°C getrocknet. Danach werden sie für 30 min in den Exsikkator gestellt. Es ist darauf zu ach-

ten, dass die Tiegel ab jetzt nur noch mit einer Metall-Tiegelzange berührt werden dürfen, damit die Masse nicht verändert wird. Auch muss darauf geachtet werden, dass der Exsikkator nicht sofort geschlossen wird, da sich aufgrund der großen Hitze, die durch die Tiegel im Exsikkator entsteht, die Luft stark ausdehnt. Nun werden die Tiegel auf der Analysenwaage gewogen und die Massen notiert. Im Anschluss daran werden die Tiegel erneut eine Stunde im Trockenschrank getrocknet, danach in den Exsikkator gestellt und wieder gewogen. Wenn sie nun Massenkonstanz erreicht haben ( $\pm 0,0001$  g), werden je 1 g der Probe direkt in die abgekühlten Porzellantiegel eingewogen. Nun werden die Tiegel samt Probe für eine Stunde in den Trockenschrank und im Anschluss in den Exsikkator gestellt und erneut gewogen. Dieser Vorgang wird noch zwei Mal für je eine halbe Stunde wiederholt, bis die Masse konstant bleibt ( $\pm 0,0001$  g).

#### **4.6.2 Glühverlust**

Da die Proben auch einen unterschiedlichen prozentuellen Anteil an organischem Material besitzen, wird dieser mittels Glühverlust Bestimmung ermittelt. Die Proben werden direkt nach der Trockenverlust Bestimmung weiterverwendet und nun für 3 Stunden bei  $600^{\circ}\text{C}$  im Muffelofen gegläht. Im Anschluss daran werden sie wieder für eine halbe Stunde in den Exsikkator gestellt, wobei unbedingt darauf geachtet werden muss, dass die Tiegel zuvor für ebenfalls eine halbe Stunde auf einer Porzellanfliese abgekühlt werden. Die Tiegel werden wieder gewogen und nun für eine Stunde erneut gegläht. Dieser Vorgang wiederholt sich solange, bis Massenkonstanz erreicht ist.

#### **4.7 Messung**

Zu Beginn jeder Messreihe wird das Gerät mittels Auto-tune überprüft um sicherzustellen, dass sich kein hoher Anteil an Luft im Gerät befindet. Das Ergebnis des ersten tunes zeigt, dass noch zu viel Luft im Gerät ist, weshalb die Schrauben am Detektor und Injektor vorsichtig nachgezogen werden, und das Septum ausgetauscht wird. Um die Retentionszeiten der zu analysierenden Stoffe bestimmen zu können, wird zuerst die Gebrauchslösung G1 manuell eingespritzt und detektiert und anschließend erfolgt derselbe Vorgang mit der Gebrauchslösung ISTD-G1. Zuerst wird versucht diese Messungen im Scan-Modus durchzuführen, doch da dies keine zufriedenstellenden Ergebnisse liefert, werden alle Messungen im SIM-Modus durchgeführt. Die Chromatogramme dieser Lösungen werden analysiert und so werden die Retentionszeiten der

Peaks den einzelnen Substanzen manuell zugeordnet. Zum Vergleich werden diese mit den Retentionszeiten der vorjährigen Diplomarbeit verglichen. Die Geräteeinstellungen vom Vorjahr werden nach einigen Vorversuchen entsprechend angepasst. Da bei der Zuordnung der Retentionszeiten einige Substanzen nicht identifizierbar sind, werden diese als Reinsubstanzen eingespritzt und vermessen.

#### **4.7.1 Kalibration**

Zur Kalibration werden die 8 Standards mit aufsteigender Konzentration nacheinander vermessen. Am Ende jeder Messreihe wird ein „blank“ vermessen um die restlichen Rückstände der zuvor gemessenen Lösung aus der Säule zu entfernen. Als blank dient Cyclohexan. Die Messungen der Kalibration verlaufen im SIM-Modus und ohne split. Die Messmethode wird nach einer Vorgabe von Agilent Technologies erstellt. (vgl. Szelewski). Mit den Ergebnissen dieser Messungen wird für jede Substanz eigens eine Kalibriergerade gezeichnet.

#### **4.7.2 Probenmessung**

Die Proben werden vor der Messung aus dem Kühlschrank genommen und auf Raumtemperatur gebracht. Dann werden sie in den Autosampler eingeordnet und eine passende Sequence geschrieben. Die Messungen erfolgen im SIM-Modus. Am Ende jedes Messdurchganges wird erneut ein blank vermessen, um Verunreinigungen der Säule zu verhindern. Die Geräteparameter, mit denen die Messungen durchgeführt werden, sind im Anhang (S. 53-57) ersichtlich.

#### **4.7.3 Auswertung**

Die Auswertung der Chromatogramme erfolgt mittels Mass Hunter Workstation Software. Die Peaks werden manuell integriert und so die Retentionszeiten den jeweiligen Substanzen zugeordnet.

## **5 Auswertung und Ergebnisse**

### **5.1 Auswertung der PAK-Analyse**

#### **5.1.1 Kalibration**

Mit den Messwerten der 8 Standardlösungen wird für jeden der 16 EPA PAK's eine Kalibrierfunktion erstellt. Das Verhältnis der Peakflächen der Analyten zu den Peakflächen des internen Standards wird gegen das Verhältnis der Massenkonzentration der Analyten zu der Massenkonzentration des internen Stan-

dards aufgetragen. Bei der Aufstellung dieser Funktionen werden Ausreißer erkannt und diese nicht miteinbezogen. Daher enthalten die Kalibriergeraden eine unterschiedliche Anzahl an Messwerten. In den folgenden Abbildungen sind die Geraden von Chrysen, Benzo[g,h,i]-perylen und Benzo[a]-pyren dargestellt.

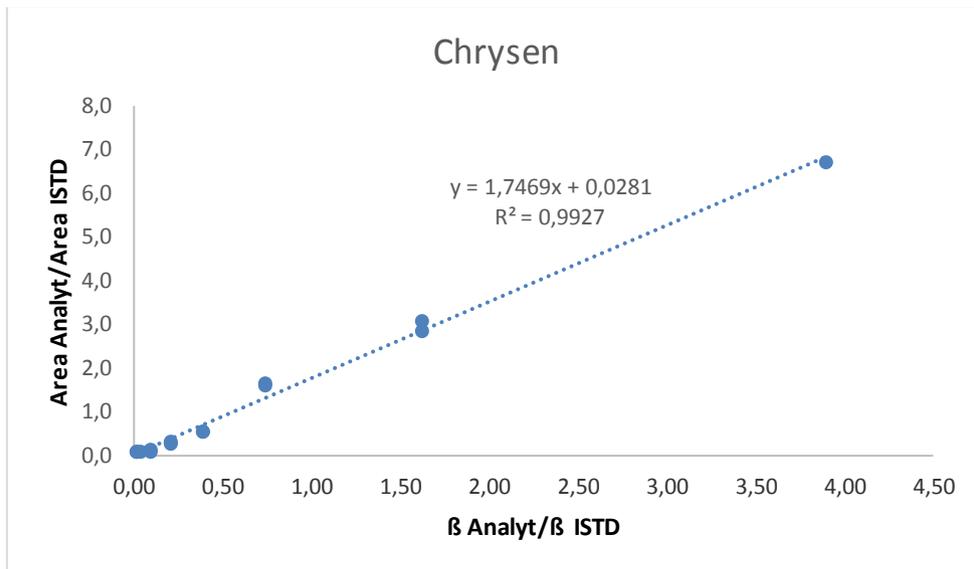


Abbildung 14: Kalibriergerade für Chrysen (eigene Abbildung).

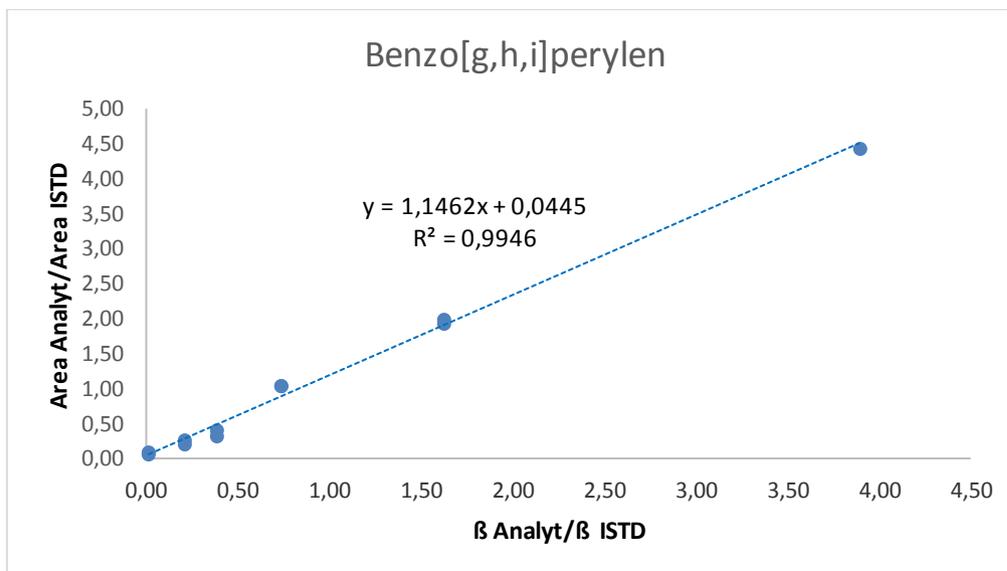


Abbildung 15: Kalibriergerade für Benzo[g,h,i]-perylen (eigene Abbildung).

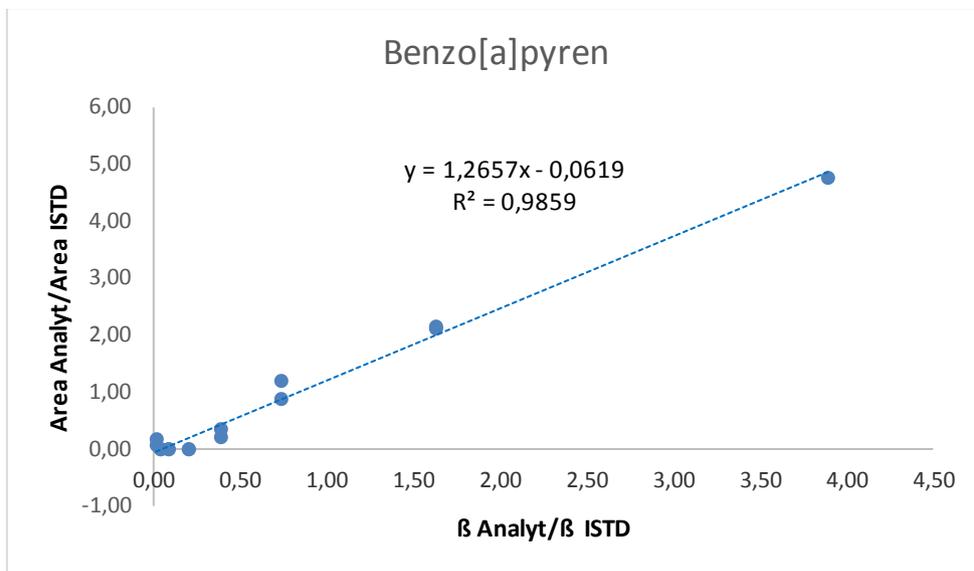


Abbildung 16: Kalibriergerade für Benzo[a]-pyren (eigene Abbildung).

Für jeden Analyten wird die Nachweisgrenze berechnet. Das ist jene Grenze, die der Messwert überschreiten muss, um in die Auswertung miteinbezogen werden zu können. In folgender Tabelle sind die Nachweisgrenzen aller 16 PAK's eingetragen.

Tabelle 8: Nachweisgrenzen der Analyten in ng/ml (eigene Tabelle).

Analyt	Nachweisgrenze [ng/ml]
Naphthalin	3,55
Acenaphthylen	3,24
Acenaphthen	3,49
Fluoren	8,38
Phenanthren	6,16
Anthracen	5,93
Fluoranthen	2,65
Pyren	2,18
Benzo[a]-anthracen	2,35
Chrysen	2,04
Benzo[b]-fluoranthen	2,10
Benzo[k]-fluoranthen	1,80
Benzo[a]-pyren	4,19

Benzo[g,h,i]-perylen	2,32
Dibenzo[a,h]-anthracen	2,36
Indeno[1,2,3-cd]-pyren	2,52

### 5.1.2 PAK – Einzelanteile im Jahresverlauf

Für jeden Probenahmetag werden die Massenanteile der jeweils nachgewiesenen PAK je Probe bestimmt. Der Trockenverlust der einzelnen Proben wird bei der Berechnung berücksichtigt. Aus den Werten der Dreifachbestimmung wird je der Mittelwert gebildet. Ist bei der Dreifachbestimmung ein Messwert aufgrund der Nachweisgrenze oder der erschienen Peaks am Chromatogramm nur einmal vorhanden, wird er bei der Auswertung nicht berücksichtigt, da es sich um einen Ausreißer handelt. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen und Diagrammen dargestellt. Die Adressen Martinhofstraße 111 und Weiberfelderweg 1 sind in den Tabellen mit M. und W. abgekürzt.

### Ergebnisse der Proben vom 30.6.2016

Tabelle 9: Massenanteile an PAK der Proben vom 30.6.2016 (eigene Tabelle).

PAK	Massenanteil – M. [mg/kg]	Massenanteil – W. [mg/kg]
Naphthalin	0,19	0,19

Aufgrund der identischen Ergebnisse, welche in Tabelle 9 dargestellt sind, ist hier eine grafische Darstellung hinfällig.

### Ergebnisse der Proben vom 8.9.2016

Tabelle 10: Massenanteile an PAK der Proben vom 8.9.2016 (eigene Tabelle)

PAK	Massenanteil – M. [mg/kg]	Massenanteil – W. [mg/kg]
Naphthalin	0,20	0,30
Pyren	0,09	-

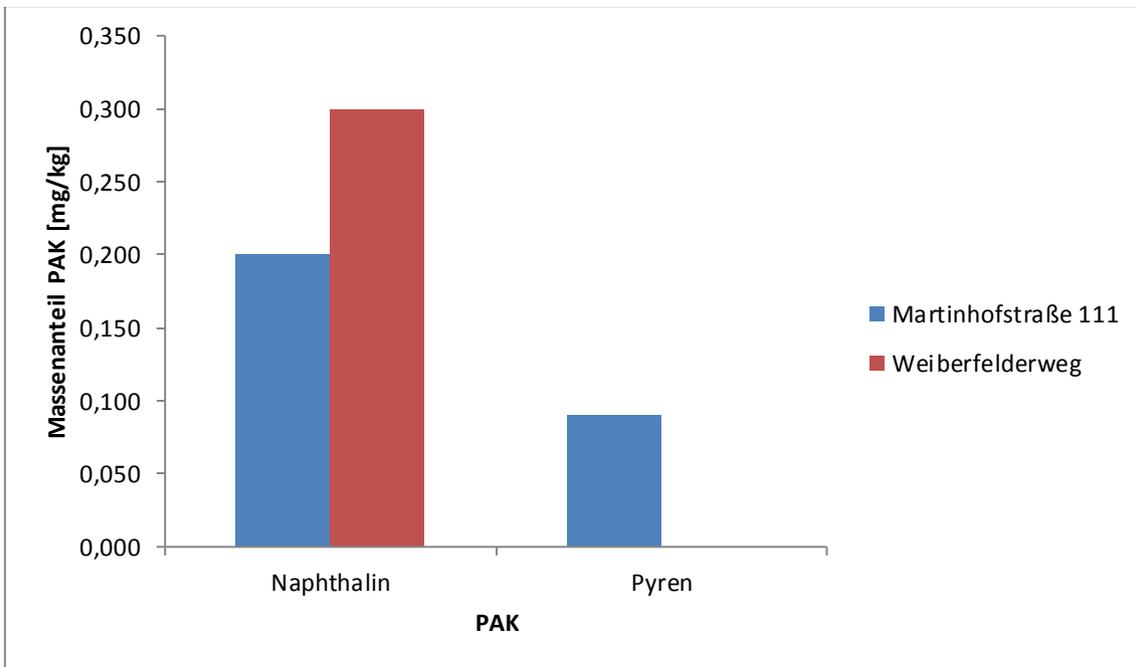


Abbildung 17: Massenanteile an PAK der Proben vom 8.9.2016 (eigene Abbildung).

### Ergebnisse der Proben vom 5.10.2016

Tabelle 11: Massenanteile an PAK der Proben vom 5.10.2016 (eigene Tabelle).

PAK	Massenanteil – M. [mg/kg]	Massenanteil – W. [mg/kg]
Naphthalin	0,24	0,34

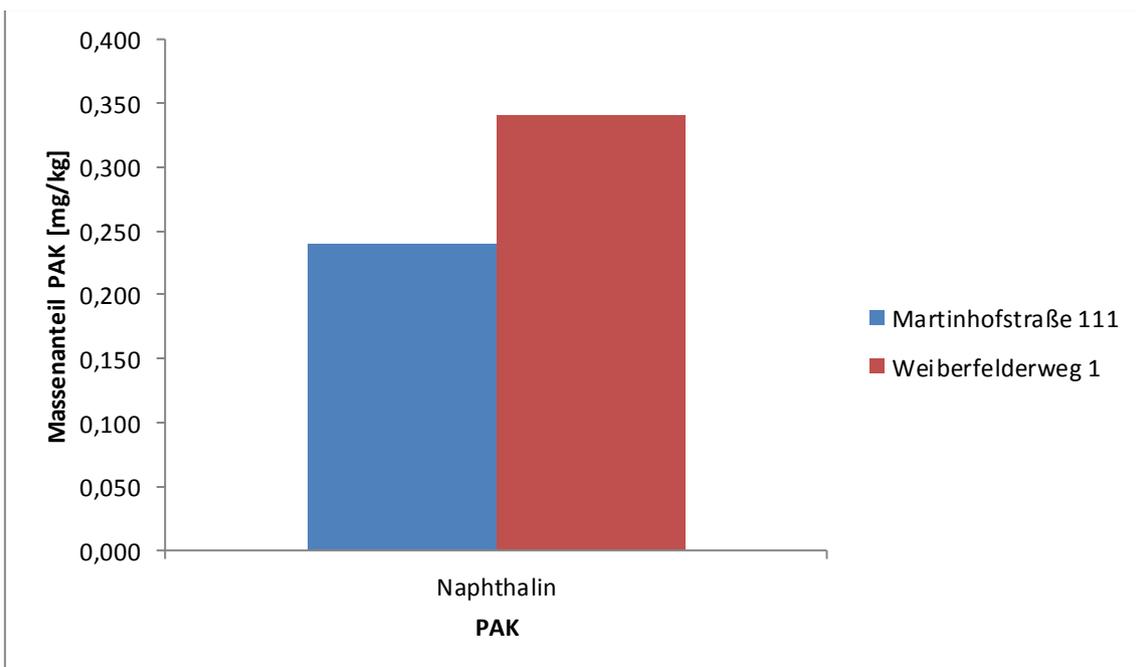


Abbildung 18: Massenanteile an PAK der Proben vom 5.10.2016 (eigene Abbildung).

### Ergebnisse der Proben vom 1.12.2016

Tabelle 12: Massenanteile an PAK der Proben vom 1.12.2016 (eigene Tabelle).

PAK	Massenanteil – M. [mg/kg]	Massenanteil – W. [mg/kg]
Naphthalin	0,20	-
Fluoranthen	-	0,12
Pyren	-	0,21

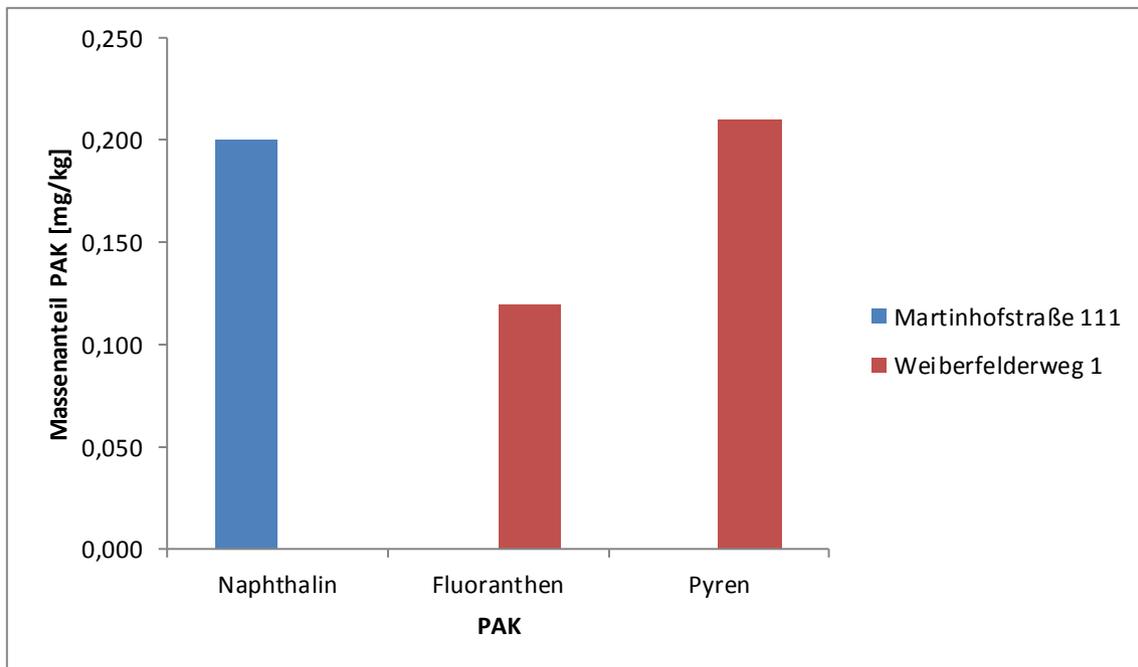


Abbildung 19: Massenanteile an PAK der Proben vom 1.12.2016 (eigene Abbildung).

### Ergebnisse der Proben vom 8.2.2017

Tabelle 13: Massenanteile an PAK der Proben vom 8.2.2017 (eigene Tabelle).

PAK	Massenanteil – M. [mg/kg]	Massenanteil – W. [mg/kg]
Naphthalin	0,20	0,20
Phenanthren	-	0,16
Fluoranthen	-	0,20
Pyren	0,07	0,26
Indeno[1,2,3-cd]-pyren	-	0,10

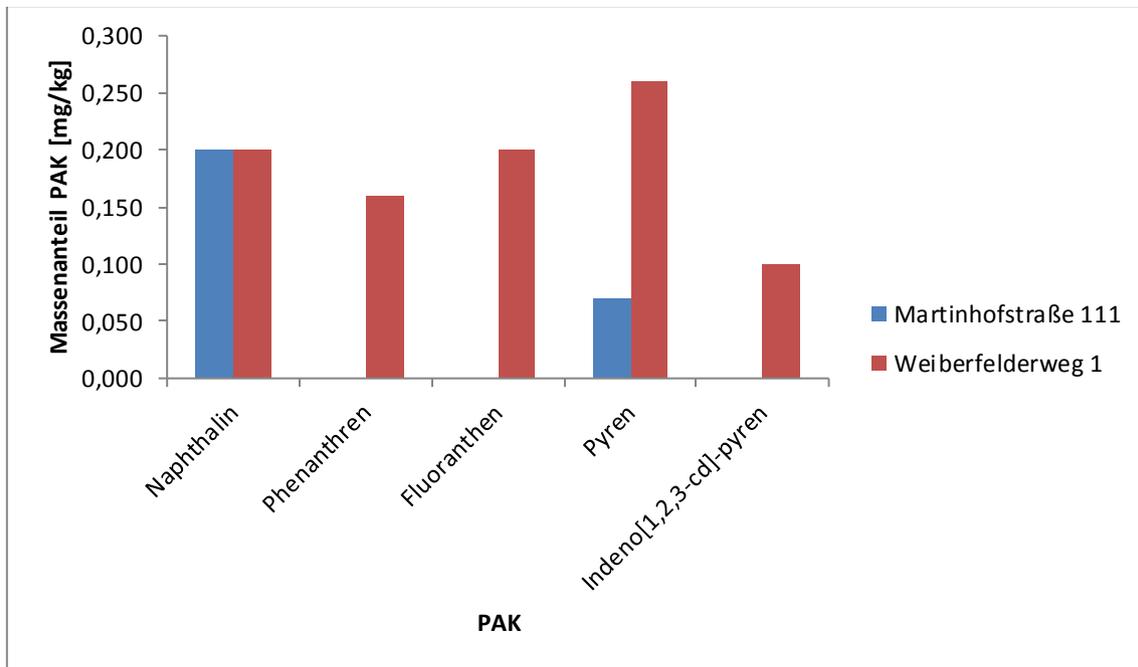


Abbildung 20: Massenanteile an PAK der Proben vom 8.2.2017 (eigene Abbildung).

### Ergebnisse der Proben vom 2.3.2017

Tabelle 14: Massenanteile an PAK der Proben vom 2.3.2017 (eigene Tabelle).

PAK	Massenanteil – M. [mg/kg]	Massenanteil – W. [mg/kg]
Fluoranthen	-	0,25
Pyren	-	0,28
Chrysen	-	0,09
Benzo[b]-fluoranthen	-	0,08
Indeno[1,2,3-cd]-pyren	-	0,17

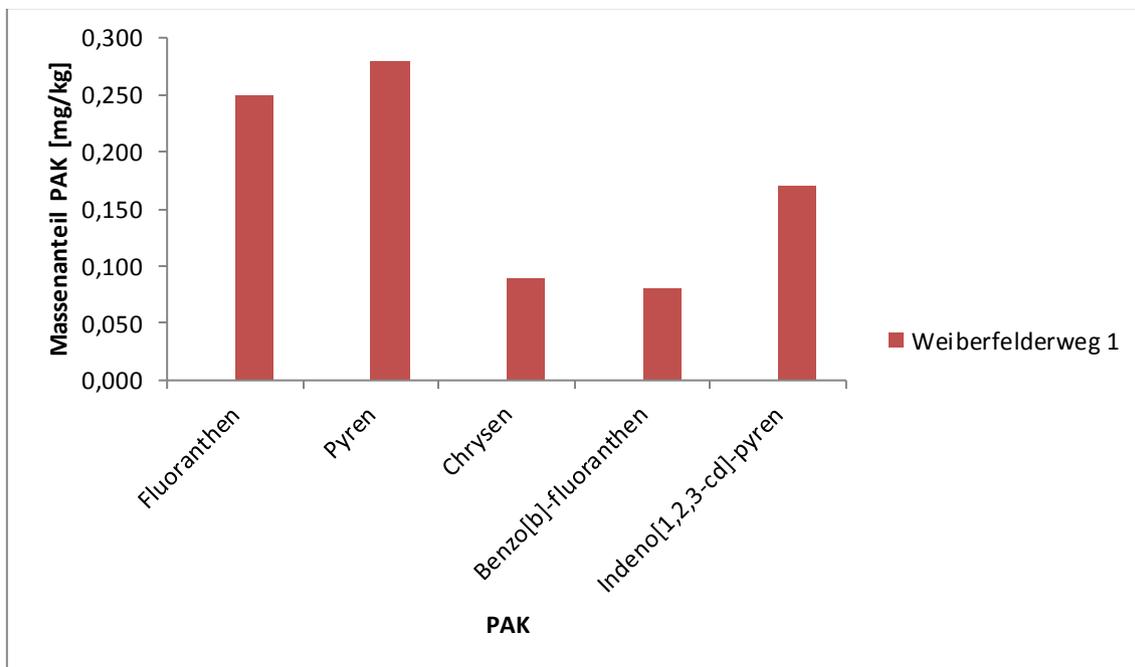


Abbildung 21: Massenanteile an PAK der Proben vom 2.3.2017 (eigene Abbildung).

### Ergebnisse der Proben vom 6.4.2017

Tabelle 15: Massenanteil an PAK der Proben vom 6.4.2017 (eigene Tabelle).

PAK	Massenanteil – M. [mg/kg]	Massenanteil – W. [mg/kg]
Naphthalin	0,19	0,18
Pyren	-	0,07

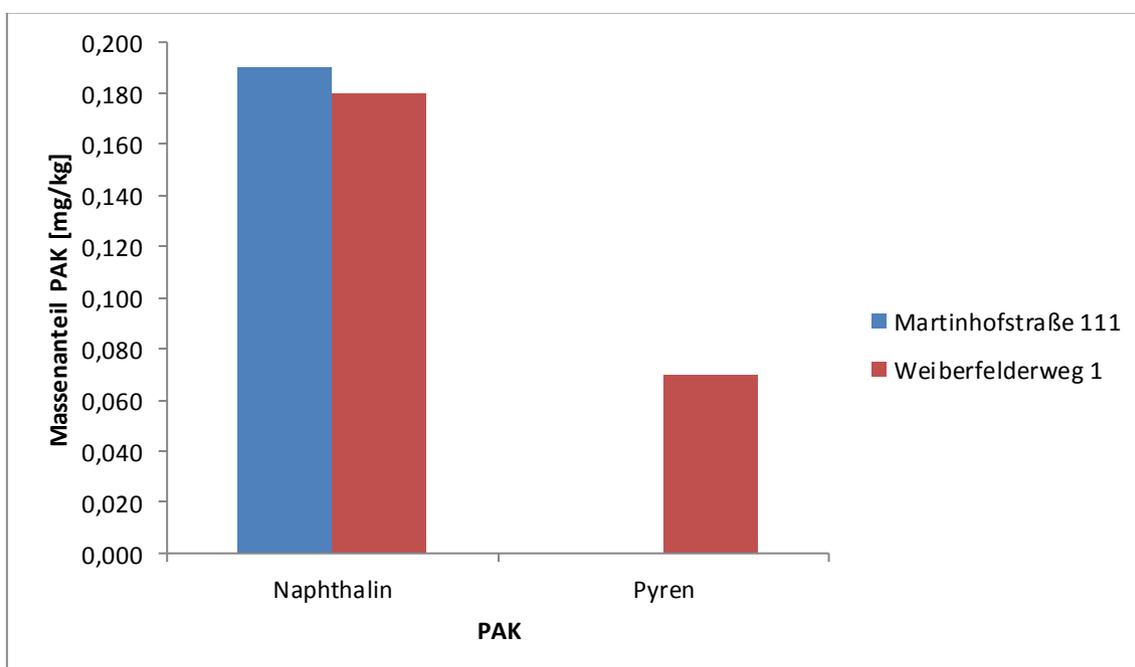


Abbildung 22: Massenanteile an PAK der Proben vom 6.4.2017 (eigene Abbildung).

### Ergebnisse der Proben vom 3.5.2017

Tabelle 16: Massenanteile an PAK der Proben vom 3.5.2017 (eigene Tabelle).

PAK	Massenanteil – M. [mg/kg]	Massenanteil – W. [mg/kg]
Naphthalin	-	0,20
Fluoranthen	-	0,13
Pyren	-	0,11

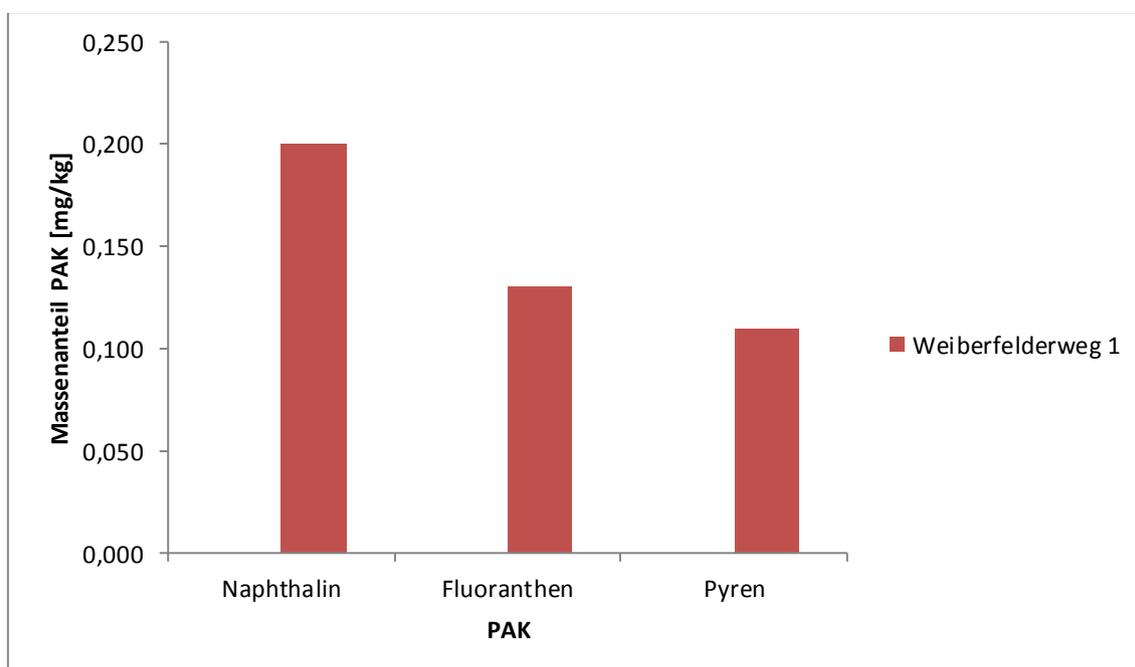


Abbildung 23: Massenanteile an PAK der Proben vom 3.5.2017 (eigene Abbildung).

## 5.2 PAK – Gesamtanteile im Jahresverlauf

In folgender Tabelle werden die PAK Gesamtanteile der jeweiligen Probenahmetage dargestellt. Dazu werden alle quantifizierten PAK's der jeweiligen Proben addiert. Die Adressen Martinhofstraße 111 und Weierfelderweg 1 sind erneut mit M. und W. abgekürzt.

Tabelle 17: Gesamtanteil an PAK im Jahresverlauf (eigene Tabelle).

Datum	Gesamtanteil an PAK [mg/kg] – M.	Gesamtanteil an PAK [mg/kg] – W.
30.6.2016	0,19	0,19
4.8.2016	-	-
8.9.2016	0,29	0,30
5.10.2016	0,24	0,34

1.12.2016	0,20	0,33
8.2.2017	0,27	0,92
2.3.2017	-	0,87
6.4.2017	0,19	0,25
3.5.2017	-	0,44

Bei den Proben vom 4.8.2016 können keine PAK's analysiert werden, da alle Messwerte unter der Nachweisgrenze liegen. Die Gesamtanteile sind im nachstehenden Diagramm grafisch dargestellt.

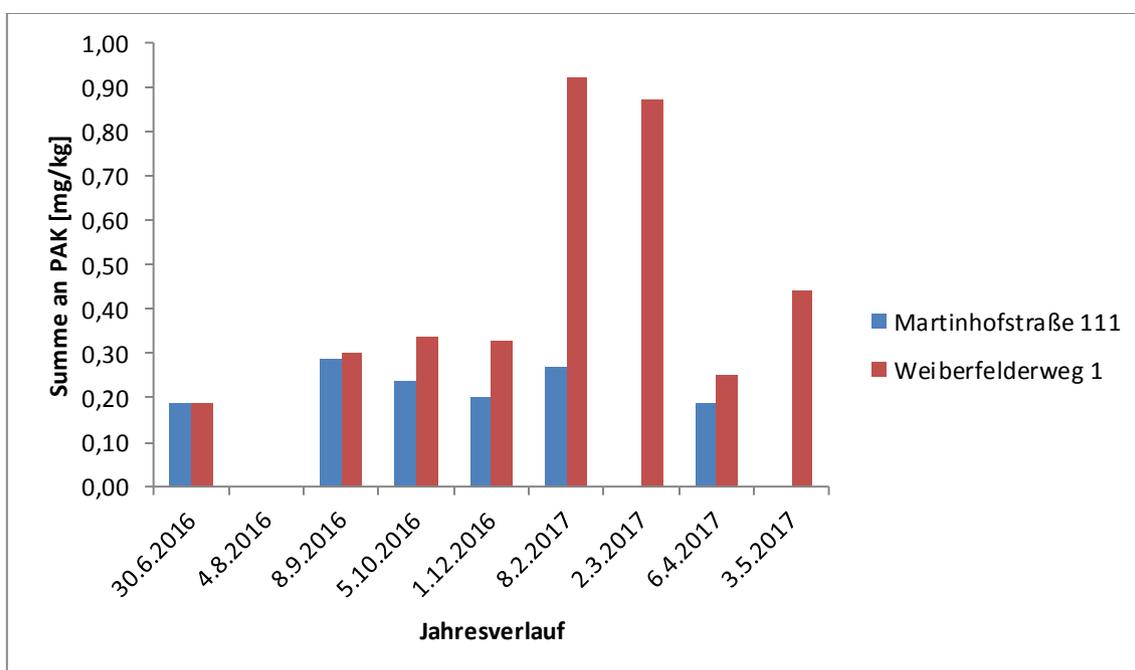


Abbildung 24: PAK Gesamtanteile im Jahresverlauf (eigene Abbildung).

### 5.3 Auswertung der gravimetrischen Daten

Die Ergebnisse der gravimetrischen Bestimmung des Trockenverlustes (=Wassergehalt) sind in folgender Tabelle eingetragen.

Tabelle 18: Ergebnisse des gravimetrisch bestimmten Wassergehaltes je Probe in Prozent (eigene Tabelle).

Datum	Probenahmestelle	Wassergehalt [%]
30.6.2016	Martinhofstraße 111	0,28
30.6.2016	Weiberfelderweg 1	0,43
4.8.2016	Martinhofstraße 111	0,08

4.8.2016	Weiberfelderweg 1	0,13
8.9.2016	Martinhofstraße 111	0,27
8.9.2016	Weiberfelderweg 1	0,62
5.10.2016	Martinhofstraße 111	0,17
5.10.2016	Weiberfelderweg 1	0,24
1.12.2016	Martinhofstraße 111	0,23
1.12.2016	Weiberfelderweg 1	0,51
8.2.2017	Martinhofstraße 111	0,47
8.2.2017	Weiberfelderweg 1	0,43
2.3.2017	Martinhofstraße 111	0,29
2.3.2017	Weiberfelderweg 1	0,42
6.4.2017	Martinhofstraße 111	0,38
6.4.2017	Weiberfelderweg 1	0,18
3.5.2017	Martinhofstraße 111	0,82
3.5.2017	Weiberfelderweg 1	0,21

Aus den Werten der Doppelbestimmung wird je Probe der Mittelwert gebildet. Die Werte sind in nachfolgendem Diagramm grafisch dargestellt.

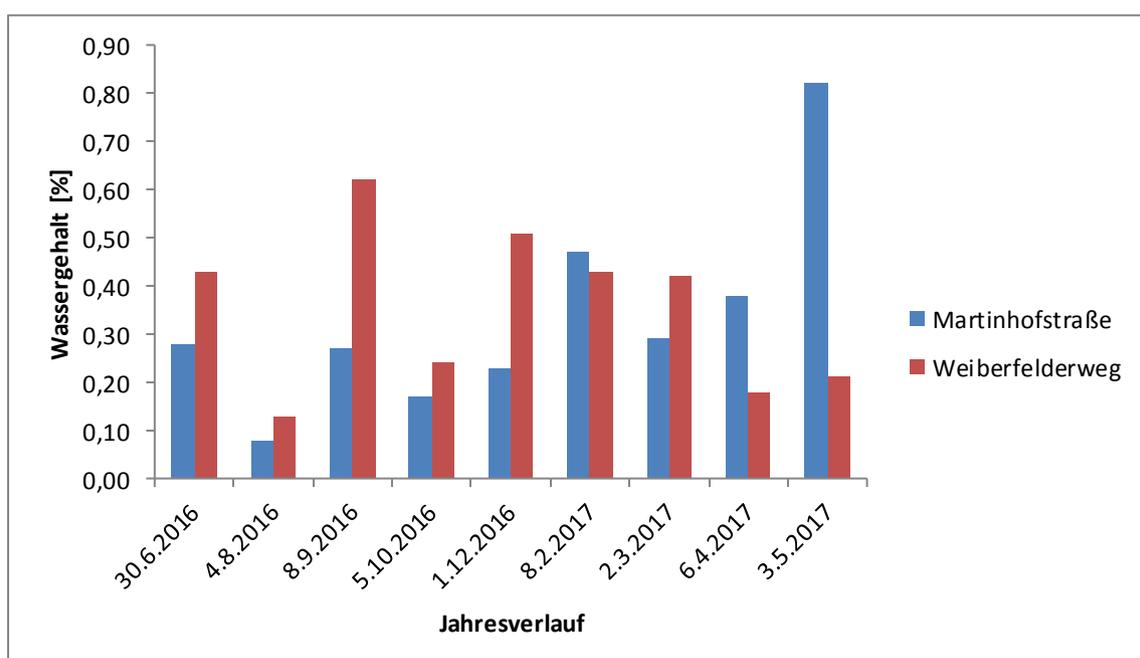


Abbildung 25: grafische Darstellung des Wassergehaltes (eigene Abbildung).

In folgender Tabelle sind die Ergebnisse der Glühverlustbestimmung (=Anteil organisches Material eingetragen).

**Tabelle 19: Ergebnisse des gravimetrisch bestimmten Glühverlustes je Probe in Prozent (eigene Tabelle).**

<b>Datum</b>	<b>Probenahmestelle</b>	<b>organisches Material [%]</b>
30.6.2016	Martinhofstraße 111	7,08
30.6.2016	Weiberfelderweg 1	10,99
4.8.2016	Martinhofstraße 111	5,68
4.8.2016	Weiberfelderweg 1	7,77
8.9.2016	Martinhofstraße 111	9,76
8.9.2016	Weiberfelderweg 1	10,85
5.10.2016	Martinhofstraße 111	4,92
5.10.2016	Weiberfelderweg 1	5,70
1.12.2016	Martinhofstraße 111	6,77
1.12.2016	Weiberfelderweg 1	7,45
8.2.2017	Martinhofstraße 111	11,03
8.2.2017	Weiberfelderweg 1	7,15
2.3.2017	Martinhofstraße 111	8,72
2.3.2017	Weiberfelderweg 1	10,55
6.4.2017	Martinhofstraße 111	9,11
6.4.2017	Weiberfelderweg 1	7,17
3.5.2017	Martinhofstraße 111	9,92
3.5.2017	Weiberfelderweg 1	4,96

Aus den Werten der Doppelbestimmung wird abermals je Probe der Mittelwert bestimmt. Im nachfolgenden Diagramm sind die Werte grafisch dargestellt.

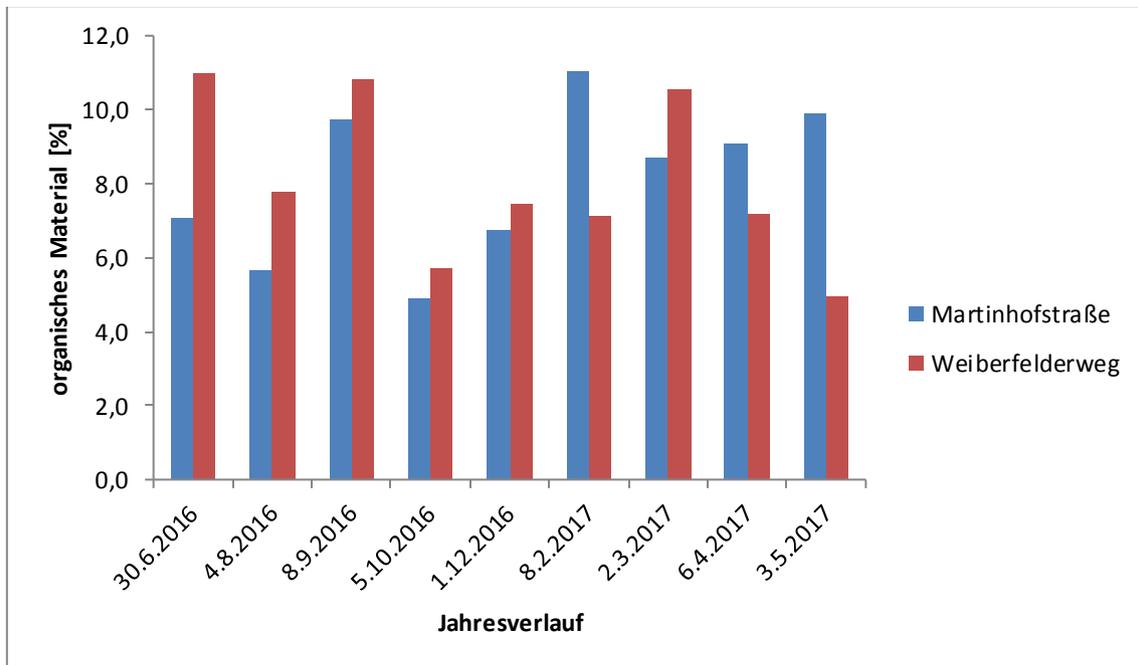


Abbildung 26: grafische Darstellung des organischen Materials (eigene Abbildung).

#### 5.4 PAK - Stabilitätsprüfung

Um die Stabilität der PAK's in den Staubproben zu ermitteln, wurde jene Probe die als erstes vermessen wurde, am Ende der Analyse erneut eingewogen, extrahiert und gemessen. Dabei handelt es sich um die Probe vom 8.2.2017. Die Ergebnisse dieser Überprüfung sind in nachstehender Tabelle angeführt.

Tabelle 20: Massenanteile der PAK - Stabilitätsprüfung der Proben vom 8.2.2017 (eigene Tabelle)

PAK	Massenanteil – M. [mg/kg]	Massenanteil – W. [mg/kg]
Naphthalin	0,12	0,13
Fluoranthen	-	0,16
Pyren	-	0,18
Indeno[1,2,3-cd]-pyren	-	0,10

In nachfolgender Grafik sind die Massenanteile der Proben vom 8.2.2017 der ersten und der zweiten Messung (Stabilitätsprüfung) gegenübergestellt.

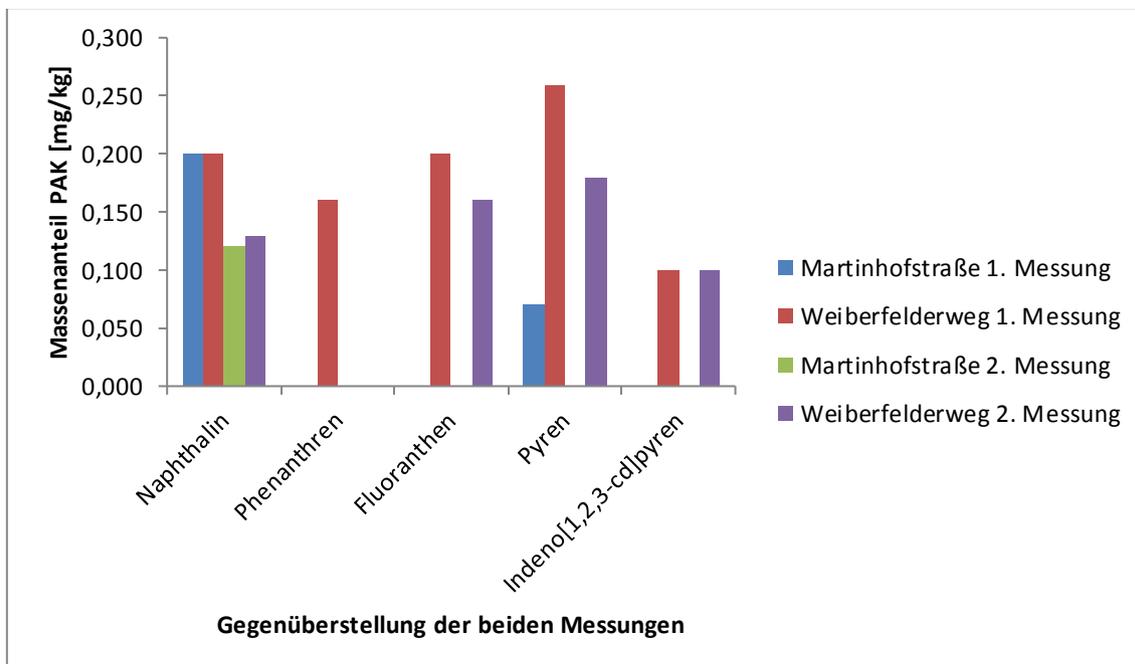


Abbildung 27: Gegenüberstellung der PAK - Massenanteile der Proben vom 8.2.2017 – Stabilitätsprüfung (eigene Abbildung).

## 5.5 Dauer der Arbeitsschritte

In folgender Tabelle ist die Dauer der einzelnen Arbeitsschritte dokumentiert.

Tabelle 21: Dauer der einzelnen Arbeitsschritte (eigene Tabelle).

Arbeitsschritt	Dauer gesamt [h]
Herstellung der Lösungen	5,8
Probenahme	7
Sieben und Einwaage der Probe	13,8
Extraktion, zentrifugieren und in Vial überführen	11,7
Bestimmung Trockenverlust	5
Bestimmung Glühverlust	6
Reinigung der verwendeten Geräte	15
Anpassen der GC-MS-Methode	60
Messung der Standards	8
Probenmessung	36
Auswertung	120
Schreiben der Diplomarbeit	135

Die Zeitangaben in Tabelle 21 ergeben sich aus der Dokumentation der Arbeitsschritte im Laborjournal.

## **6 Diskussion der Ergebnisse**

### **6.1 PAK – Einzelanteile im Jahresverlauf**

In den Tabellen 9 bis 16 sind die Massenanteile der einzelnen PAK's je Probe eingetragen. Es ist zu erkennen, dass in den meisten Fällen kaum PAK's analysiert werden konnten. Dies liegt einerseits daran, dass der Großteil der Messergebnisse unter den Nachweisgrenzen liegt, und die Anzahl sowie die Flächen der Peaks mit jeder Messung abnehmen. Die geringe Anzahl an quantifizierten PAK's in den Proben ist mit großer Wahrscheinlichkeit darauf zurückzuführen, dass sich aufgrund der zahlreichen vorhergegangenen Messungen die Säule abgenutzt hat und daher keine quantitative Auftrennung der Substanzen möglich war. Naphthalin, die Substanz mit der kürzesten Retentionszeit ist bei beinahe allen Probemessung eindeutig identifizierbar. Je höher die Retentionszeit, also je länger die Probe in der Säule ist, umso geringer wird die Anzahl und Fläche der aufscheinenden Peaks. Dies kann auch an der durch Abnutzung eingeschränkten Trennleistung der Säule liegen. Ein weiterer Grund für die geringe Anzahl an Peaks, kann auch eine Verstopfung oder Verunreinigung der Injektionsnadel sein. Obwohl die Proben nach der Extraktion zentrifugiert wurden, waren teilweise noch geringe Mengen an Feststoff in den Probe-Vials erkennbar. Obwohl sich dieser nach kürzester Zeit am Boden absetzt, und somit nicht mit der Injektionsnadel in Berührung kommt, ist es dennoch möglich, dass sich kleinste Feststoff Teilchen in der Nadelöffnung abgesetzt haben. Warum jedoch der interne Standard, 1,3,5-Triphenylbenzen, in allen Chromatogrammen aufscheint, lässt sich nicht erklären, da dieser eine der höchsten Retentionszeiten besitzt. Als bemerkt wurde, dass mit jeder Messung die Anzahl und Fläche der Peaks abnimmt, wurde zur Überprüfung der Messung erneut der Standard 7 vermessen. Auch hier war eindeutig erkennbar, dass die Peaks ein Vielfaches an Fläche verloren haben. Aus zeittechnischen Gründen war es nicht mehr möglich, die genaue Ursache dafür ausfindig zu machen und die Proben erneut zu messen. Um an vergleichbare Ergebnisse zu gelangen, hätte die Säule ausgewechselt, oder ein Teil des Anfangsstückes entfernt werden müssen. Es wären auch die Injektionsnadel und das Septum zu erneuern gewesen, da auch hier mit Verunreinigungen zu rechnen ist. Aufgrund dieser Um-

stände ist eine Gegenüberstellung mit den Ergebnissen der Vorjahre nicht aussagekräftig.

Da einige Werte aufgrund der teilweise sehr hohen Nachweisgrenzen nicht zur Auswertung herangezogen werden konnten, wurde versucht, die Auswertung ohne Einbeziehung des internen Standards durchzuführen. Die Berechnung der Massenkonzentrationen der PAK's, sowie die Kalibration und die Berechnung der Nachweisgrenzen wurden so durchgeführt. Da so jedoch keine Verbesserung erzielt wurde, und die Anzahl an quantifizierbaren PAK's unverändert blieb, wurde die ursprüngliche Art der Auswertung, also mit Einbeziehung des internen Standards, fortgesetzt.

## **6.2 PAK – Gesamtanteile im Jahresverlauf**

In Abbildung 26 sind die PAK – Gesamtanteile im Jahresverlauf dargestellt. Diese Abbildung lässt erkennen, dass die Staubproben die am Weiberfelderweg eingesammelt wurden, einen zum Teil deutlich höheren Anteil an PAK's beinhalten, als jene die von der Martinhofstraße stammen. Dieses Ergebnis war zu erwarten, und ist auf das unterschiedlich starke Verkehrsaufkommen zurückzuführen. Da sich die Probenahmestelle am Weiberfelderweg inmitten einer Kreuzung befindet, ist dort die Anhäufung von PAK's im Straßenstaub erhöht. Dies ist auf das ständige Anhalten und Beschleunigen der Autos beim Durchfahren der ampelgeregelten Kreuzung zurückzuführen. Muss ein Fahrzeug nach dem Halten an einer Ampel erneut in Bewegung gesetzt werden, entstehen dabei wesentlich mehr Abgase, als beim Fahren mit ständig gleichbleibender Geschwindigkeit. In der Abbildung ist ebenfalls ersichtlich, dass die Gesamtanteile an PAK in den Proben vom 8.2.2017 und vom 2.3.2017 deutlich höher sind. Dies liegt vermutlich daran, dass in den Wintermonaten der PAK-Gehalt durch zusätzliche Emissionen aus Heizungen höher ist als im Sommer. Es kann auch daran liegen, dass diese beiden Proben als erstes vermessen wurden. Daher war die Auftrennungsleistung der Säule noch intakt und somit konnte ein höherer Anteil an PAK's erfasst werden. Ein Vergleich mit den Werten des Vorjahres ist daher wenig aussagekräftig.

## **6.3 Gravimetrische Bestimmung**

Die gravimetrische Bestimmung des Trockenverlustes zeigt den prozentuellen Feuchtigkeitsanteil der einzelnen Proben. Die Werte, welche in Abbildung 16 grafisch dargestellt sind, sind auf die Witterungsverhältnisse in den Tagen vor den Probenahmen zurückzuführen. Der hohe Wert vom 3.5.2017 der Martinhof-

straße beispielsweise, ist auf starke Niederschläge von bis zu 45 mm pro Tag in den Tagen vor der Probenahme zurückzuführen. Die Temperatur Höchstwerte lagen auch bei nur 14 °C. Der vergleichsweise niedrige Wert vom Weiberfelderweg am selben Tag kommt vermutlich dadurch zu Stande, dass dort aufgrund der höheren Sonneneinstrahlung der Staub schneller trocknen konnte da um diese Jahreszeit die Martinhofstraße großteils im Schatten liegt. Der niedrige Feuchtgehalt der Proben vom 4.8.2016 ergibt sich aus Temperaturhöchstwerten von bis zu 30,5 °C im Zeitraum der Probenahme (vgl. wetteronline.de o.J.).

Durch die gravimetrische Bestimmung des Glühverlustes wird der Anteil an organischem Material in der Probe bestimmt. Wie in Abbildung 28 zu erkennen ist, lässt sich durch den Ort der Probenahme nicht zwingend auf den organischen Anteil des Straßenstaubes schließen. Dieser ist ebenfalls von den Witterungsbedingungen, wie zum Beispiel Regen und Wind, abhängig. Das organische Material, welches hauptsächlich aus trockenen Pflanzenresten, Baumnadeln und Haaren besteht, wird bei Regen oder starkem Wind weggespült beziehungsweise verweht. Die Werte bei einer solchen Doppelbestimmung sind auch nicht zwingend aussagekräftig, da der Anteil an organischem Material je Probeneinwaage auch davon abhängt, wie viel organisches Material vom Spatel erfasst wird. Um vergleichbare Werte zu erzielen, sollte bei den nächsten Messungen mehr Masse an Probe eingewogen werden und anstatt einer Doppelbestimmung eine Dreifachbestimmung durchgeführt werden.

#### **6.4 PAK – Stabilitätsprüfung**

Mit der wiederholten Messung der Probe vom 8.2.2017 soll die Stabilität der PAK's in der Probe überprüft werden. Es ist aus der Abbildung 29 ersichtlich, dass die Massenanteile der PAK's geringer sind als bei der ersten Messung. Da dies jedoch vermutlich an der nachlassenden Auftrennungsleistung der Säule liegt, ist dieses Ergebnis nicht aussagekräftig und somit nicht vergleichbar.

#### **6.5 Optimierungsvorschläge und Ausblick**

Obwohl aufgrund der eingeschränkten Auftrennung der Säule die PAK's im Staub nicht vollständig erfasst werden konnten, ist dennoch klar ersichtlich, dass der Straßenstaub vom Weiberfelderweg einer höheren PAK Belastung ausgesetzt ist. Um diese Belastung in Zukunft einzuschränken, ist ein Appell an alle Autofahrer gerichtet, im Bereich von Kreuzungen darauf zu achten, die

Drehzahl des Motors beim Losfahren an der Ampel möglichst gering zu halten. Eine weitere Möglichkeit der PAK Eindämmung ist es, im Bereich von Kreuzungen die Straßen häufiger mithilfe von Straßenkehrdiensten vom Staub zu befreien. Um der PAK Belastung in Zukunft noch effektiver entgegenzuwirken, empfiehlt sich die Förderung von elektrisch betriebenen Verkehrsmittel und der Ausbau des städtischen Verkehrsnetzes hinsichtlich Emissions-freier öffentlicher Verkehrsmittel. Durch einen besseren Zugang zu sogenannten Strom-Tankstellen im Bereich der Innenstadt wäre diese Form der Mobilität für mehr Menschen attraktiver. Einen wegweisenden Ansatz stellt hierfür bereits das in den letzten Jahren steigende Angebot an lokalen E-Taxis dar.

Die Analyse selbst betreffend, gibt es auch Optimierungsvorschläge. Einer davon ist es, während der Probenmessungen regelmäßig Standardreferenzmaterial zu analysieren, um so auf jene Fehler, wie in Abschnitt 6.1 beschrieben, aufmerksam zu werden. Bei einigen Probemessungen war auch erkennbar, dass die Flächen der Peaks der gleichen Probe bei der Dreifachbestimmung zum Teil stark voneinander abwichen. Um dies zu vermeiden, sollte bei zukünftigen Analysen mehr Probe eingewogen werden, um sicherzustellen, dass eine gleichmäßigere Verteilung an PAK's besteht. Es ist auch wesentlich, die Proben vor der Einwaage gut durchzumischen, um den Staub in den Probengefäßen zu homogenisieren.

## 7 Literaturverzeichnis

Bliefert, Claus: Umweltchemie. 3., aktualisierte Auflage, Weinheim: WILEY-VCH 2002.

Brandt, Marc; Einhenkel-Arle, Doreen (2016): Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe. Umweltschädlich! Giftig! Unvermeidbar? URL: [https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/376/publikationen/polyzyklische\\_aromatische\\_kohlenwasserstoffe.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/376/publikationen/polyzyklische_aromatische_kohlenwasserstoffe.pdf) - Download vom 16.4.2017.

Budzikiewicz, Herbert; Schäfer, Mathias: Massenspektrometrie. Eine Einführung. 6., völlig überarbeitete und aktualisierte Auflage, Weinheim: WILEY-VCH 2012.

Chemie.de (o.J.): Extraktion (Verfahrenstechnik). URL: [http://www.chemie.de/lexikon/Extraktion\\_%28Verfahrenstechnik%29.html](http://www.chemie.de/lexikon/Extraktion_%28Verfahrenstechnik%29.html) - Download vom 16.4.2017.

Chemie.de (o.J.): Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe. URL: [http://www.chemie.de/lexikon/Polyzyklische\\_aromatische\\_Kohlenwasserstoffe.h](http://www.chemie.de/lexikon/Polyzyklische_aromatische_Kohlenwasserstoffe.h)

tml - Download vom 3.5.2017.

eco-INSTITUT (2015): REACH: ab 27.12.2015 EU-Verordnung für PAK-Grenzwerte in Spielzeugen und Sportartikeln in Kraft. URL: <http://www.eco-institut.de/startseite/detail/reach-ab-27122015-eu-verordnung-fuer-pak-grenzwerte-in-spielzeugen-und-sportartikeln-in-kraft/> - Download vom 15.5.2017.

Hielscher (o.J.): 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 16.4.2017.

Kaltenböck, K.: Chromatographie für Einsteiger. Weinheim: WILEY-VCH 2008.

Leary, J.J.; Skoog, D.A.: Grundlagen-Geräte-Anwendungen. Berlin Heidelberg: Springer 2016.

o.V. (o.J.): Auswertung durch Standardaddition mit externem Standard (Aufstockmethode). URL: [http://www.christiani.de/pdf/74068\\_probe.pdf](http://www.christiani.de/pdf/74068_probe.pdf) - Download vom 18.4.2017.

Rosenberg, E. (o.J.): Teach/Me Instrumentelle Analytik. Letzte Aktualisierung: 14.12.2010. URL: [http://www.vias.org/tmanalytik\\_germ/hl\\_ms\\_princschema.html](http://www.vias.org/tmanalytik_germ/hl_ms_princschema.html) - Download vom 13.4.2017.

Rosenberg, E. (o.J.): Teach/Me Instrumentelle Analytik. Letzte Aktualisierung: 14.12.2010. URL: [http://www.vias.org/tmanalytik\\_germ/hl\\_ms\\_quadrupol.html](http://www.vias.org/tmanalytik_germ/hl_ms_quadrupol.html) - Download vom 15.4.2017.

Salzer, Reiner [u.a.] (2017): Kalibrierung. URL: <http://www.chemgapedia.de/vsengine/Mu/vsc/de/ch/3/anc/croma/kalibrierung.vlu/Page/vsc/de/ch/3/anc/croma/datenauswertung/quantitativ/innererstandard/innerstandardm80ht0801.vscml.html> - Download vom 18.4.2017.

Schauer, Christian; Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie Lehrstuhl für Hydrogeologie, Hydrochemie und Umweltanalytik der Technischen Universität München (2004): Analyse und Reaktivität von Polyzyklischen Aromatischen Verbindungen in Aerosolen. URL: <http://mediatum.ub.tum.de/doc/601373/file.pdf> - Download vom 21.4.2017.

Spektrum.de (o.J.): Gaschromatographie. URL: <http://www.spektrum.de/lexikon/physik/gaschromatographie/5544> - Download vom 13.4.2017.

Schnuderl, V: Quantitative Analyse von PAK-Gehalten in Straßenstaub, Graz: CIS 2016.

Szelewski, M: Full-Scan Low-Level Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Analysis Using the Agilent Technologies 6890/5973 inert Gas Chromatograph/Mass Selective Detector, Wilmington: Agilent Technologies o.J..

Werther, W. (2008): Vorlesung Lebensmittelanalytik – II (SS 2008) URL: <http://members.chello.at/wolfgang.werther/LMA-II-SS2008-WW-GCMS.pdf> - Download vom 7.5.2017.

Wetteronline.de (o.J.): Wetter im Rückblick. URL: [http://www.wetteronline.de/wetterdaten/graz?pcid=pc\\_rueckblick\\_data&gid=11240&pid=p\\_rueckblick\\_diagram&sid=StationHistory&iid=11240&metparaid=TXLD&period=4&month=07&year=2016](http://www.wetteronline.de/wetterdaten/graz?pcid=pc_rueckblick_data&gid=11240&pid=p_rueckblick_diagram&sid=StationHistory&iid=11240&metparaid=TXLD&period=4&month=07&year=2016) - Download vom 28.5.2017.

## 8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Aufbau der PAK am Beispiel Benzo[a]pyren (vgl. Brand 2016). ....	3
Abbildung 2: chemischer Aufbau der 16 EPA PAK (vgl. Schauer 2004). ....	4
Abbildung 3: schematischer Aufbau eines Gaschromatographen (vgl. Spektrum.de o.J.). ....	7
Abbildung 4: schematischer Aufbau eines Massenspektrometers (vgl. Rosenberg 2010). ....	9
Abbildung 5: schematischer Aufbau eines Quadrupol-Massenfilters (vgl. Rosenberg 2010). ....	10
Abbildung 6: Geradengleichung (vgl. Salzer 2016). ....	11
Abbildung 7: Analysefunktion (vgl. Salzer 2016). ....	11
Abbildung 8: Geradengleichung (vgl. Salzer 2016). ....	11
Abbildung 9: lineare Kalibrierfunktion in Abhängigkeit der Konzentrationsverhältnisse (vgl. Salzer 2016). ....	12
Abbildung 10: Analysefunktion (vgl. Salzer 2016). ....	12
Abbildung 11: Probenahme am 2.3.2017 - Weiberfelderweg 1 (eigenes Bild). .	19
Abbildung 12: Siebung mit feinmaschigem Sieb (Maschengröße 1 mm) (eigenes Bild). ....	22
Abbildung 13: Siebung mit grobmaschigem Sieb (Maschengröße 1,5 mm) (eigenes Bild). ....	21
Abbildung 14: Proben vom 2.3.2017 vor dem Sieben (eigenes Bild). ....	24
Abbildung 15: Proben vom 2.3.2017 nach dem Sieben (eigenes Bild). ....	24
Abbildung 16: Kalibriergerade für Chrysen (eigene Abbildung) ....	28
Abbildung 17: Kalibriergerade für Benzo[g,h,i]-perylene (eigene Abbildung) ....	28
Abbildung 18: Kalibriergerade für Benzo[a]-pyren (eigene Abbildung) ....	29
Abbildung 19: Massenanteile an PAK der Proben vom 8.9.2016 (eigene Abbildung). ....	31
Abbildung 20: Massenanteile an PAK der Proben vom 5.10.2016 (eigene Abbildung). ....	31
Abbildung 21: Massenanteile an PAK der Proben vom 1.12.2016 (eigene Abbildung). ....	32
Abbildung 22: Massenanteile an PAK der Proben vom 8.2.2017 (eigene Abbildung). ....	33
Abbildung 23: Massenanteile an PAK der Proben vom 2.3.2017 (eigene Abbildung). ....	34

Abbildung 24: Massenanteile an PAK der Proben vom 6.4.2017 .....	34
Abbildung 25: Massenanteile an PAK der Proben vom 3.5.2017 (eigene Abbildung) .....	35
Abbildung 26: PAK Gesamtanteile im Jahresverlauf (eigene Abbildung). .....	36
Abbildung 27: grafische Darstellung des Feuchtgehaltes (eigene Abbildung). ..	37
Abbildung 28: grafische Darstellung des Glühverlustes (eigene Abbildung). ....	39
Abbildung 29: Gegenüberstellung der PAK - Massenanteile der Proben vom 8.2.2017 – Stabilitätsprüfung (eigene Abbildung). .....	40
Abbildung 30: Zertifikat des PAH-Calibration Mix (eigenes Bild). .....	50
Abbildung 31: Zertifikat des PAH-Calibration Mix (eigenes Bild). .....	51
Abbildung 32: Probenahme am 2.3.2017 – Martinhofstraße 111 (eigenes Bild). .....	52
Abbildung 33: Probenahme am 2.3.2017 – Weiberfelderweg 1 (eigenes Bild). 52	
Abbildung 34: Geräteeinstellungen - GC-MS (eigenes Bild).....	53
Abbildung 35: Geräteeinstellungen GC-MS (eigenes Bild). .....	54
Abbildung 36: Geräteeinstellungen GC-MS (eigenes Bild). .....	55
Abbildung 37: Geräteeinstellungen GC-MS (eigenes Bild). .....	56
Abbildung 38: Geräteeinstellung GC-MS (eigenes Bild).....	57

## 9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: vorgesehener Ablauf der Diplomarbeit (eigene Tabelle).....	2
Tabelle 2: tatsächlicher Ablauf der Diplomarbeit (eigene Tabelle).....	2
Tabelle 3: benötigte Geräte und Verbrauchsmaterialien in alphabetischer Reihenfolge (eigene Tabelle) .....	14
Tabelle 4: benötigte Chemikalien in alphabetischer Reihenfolge (eigene Tabelle) .....	16
Tabelle 5: Volumina von G1, G2 und ISTD-G1 sowie die Massenkonzentration der Standards und des internen Standards (eigene Tabelle) .....	18
Tabelle 6: Wetterlage sowie Temperatur an allen Probenahmetagen (eigene Tabelle) .....	20
Tabelle 7: Zusammensetzung der Proben sowie Gesamtmenge und Menge an Feinanteil in ml (eigene Tabelle).....	22
Tabelle 8: Nachweisgrenzen der Analyten in ng/ml (eigene Tabelle) .....	29
Tabelle 9: Massenanteile an PAK der Proben vom 30.6.2016 (eigene Tabelle) .....	30

Tabelle 10: Massenanteile an PAK der Proben vom 8.9.2016 (eigene Tabelle)	30
Tabelle 11: Massenanteile an PAK der Proben vom 5.10.2016 (eigene Tabelle)	31
Tabelle 12: Massenanteile an PAK der Proben vom 1.12.2016 (eigene Tabelle)	32
Tabelle 13: Massenanteile an PAK der Proben vom 8.2.2017 (eigene Tabelle)	32
Tabelle 14: Massenanteile an PAK der Proben vom 2.3.2017 (eigene Tabelle)	33
Tabelle 15: Massenanteil an PAK der Proben vom 6.4.2017 (eigene Tabelle)	34
Tabelle 16: Massenanteile an PAK der Proben vom 3.5.2017 (eigene Tabelle)	35
Tabelle 17: Gesamtanteil an PAK im Jahresverlauf (eigene Tabelle)	35
Tabelle 18: Ergebnisse des gravimetrisch bestimmten Feuchtgehaltes je Probe in Prozent (eigene Tabelle)	36
Tabelle 19: Ergebnisse des gravimetrisch bestimmten Glühverlustes je Probe in Prozent (eigene Tabelle)	38
Tabelle 20: Massenanteile der PAK - Stabilitätsprüfung der Proben vom 8.2.2017 (eigene Tabelle)	39
Tabelle 21: Dauer der einzelnen Arbeitsschritte (eigene Tabelle)	40

# 10 Anhang



**TraceCERT**<sup>®</sup>  
Traceable Certified Reference Materials



**SUPELCO**  
Solutions within.<sup>™</sup>  
595 North Harrison Road · Bellefonte, PA  
16823-0048 USA · Phone(814)359-3441

## Certificate of Analysis

Description: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Mix, 1x1mL, 2000µg/mL in benzene:dichloromethane (50:50)

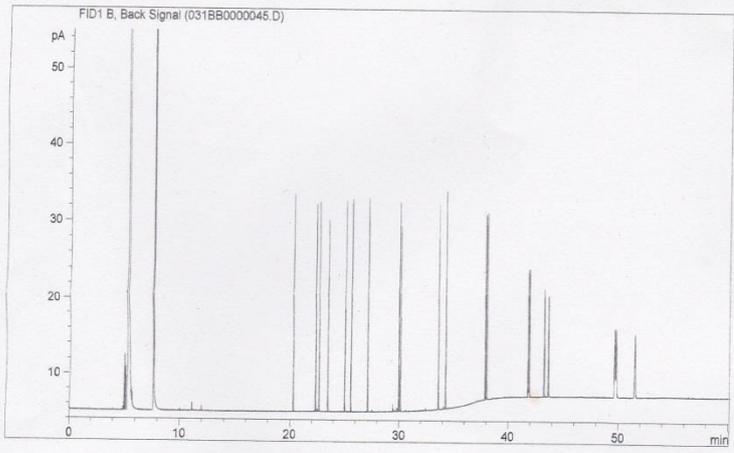
Part Number: CRM47543

Lot Number: XA20905V

Expiration Date: August 2019

Storage: Refrigerate

Analytical Method Parameters:  
 Column: Equity-5 60 m x 0.25 mm x .25 µm  
 35°C for 4 min to 300 °C at 8 °C/min hold 23 min.  
 Detector: FID, 320 °C  
 Injection Volume: 1 µL



FID1 B, Back Signal (031BB0000045.D)

Elution	Analyte	Lot Number	CAS Number	Chromatographic Purity %	Certified Gravimetric Conc. µg/ml	Expanded Uncertainty µg/ml	Analytical Conc. µg/ml
1.	Naphthalene	LB83148	91-20-3	99.9	1998.4	±98	2054.0
2.	2-Methylnaphthalene	LB97828	91-57-6	98.2	1964.4	±68	1923.3
3.	1-Methylnaphthalene	LC13481	90-12-0	98.6	1972.4	±75	2061.5
	Internal Standard	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
5.	Acenaphthylene	LB84923	208-96-8	99.9	1998.2	±87	2156.1
6.	Acenaphthene	LC09064	83-32-9	99.2	1984.6	±77	2047.3
7.	Fluorene	LC09063	86-73-7	98.8	1976.6	±91	2024.1
8.	Phenanthrene	LB92396	85-01-8	99.1	1982.8	±130	2041.5
9.	Anthracene	LB96710	120-12-7	99.9	1998.4	±330	2062.1
10.	Fluoranthene	LC08645	206-44-0	98.2	1964.6	±150	2018.6
11.	Pyrene	LB70761	129-00-0	91.6	2000.0	±170	2131.4
12.	Benzo(a)anthracene	LC19270	56-55-3	99.9	1998.0	±180	2008.7
13.	Chrysene	LB96893	218-01-9	99.6	1992.4	±170	2038.1
14.	Benzo(b)fluoranthene	LC19281	205-99-2	99.9	1998.6	±72	2003.7
15.	Benzo(k)fluoranthene	LC22103	207-08-9	99.9	1998.4	±75	2048.8



Cert# AT-1607



Cert# AR-1606

Produced in double accredited laboratory fulfilling  
**ISO/IEC 17025** and  
**ISO Guide 34**

Page 1 of 3



Abbildung 28: Zertifikat des PAH-Calibration Mix (eigenes Bild).

Elution	Analyte	Lot Number	CAS Number	Chromatographic Purity %	Certified Gravimetric Conc. µg/ml	Expanded Uncertainty µg/ml	Analytical Conc. µg/ml
16.	Benzo(a)pyrene	LC18317	50-32-8	98.8	1976.6	±64	1915.0
	Internal Standard	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
18.	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	LC14687	193-39-5	99.8	1996.4	±110	2037.2
19.	Dibenz(a,h)anthracene	LC13558	53-70-3	99.9	1998.0	±98	2077.1
20.	Benzo(g,h,i)perylene	LB92103	191-24-2	99.3	1986.4	±110	2054.2



Produced in double accredited laboratory fulfilling  
ISO/IEC 17025 and  
ISO Guide 34

Page 2 of 3

**SIGMA-ALDRICH®**

Abbildung 29: Zertifikat des PAH-Calibration Mix (eigenes Bild).



**Abbildung 31: Probenahme am 2.3.2017 – Weiberfelderweg 1 (eigenes Bild).**



**Abbildung 30: Probenahme am 2.3.2017 – Martinhofstraße 111 (eigenes Bild).**

INSTRUMENT CONTROL PARAMETERS: 6890

D:\Kärner-Ritzinger\60mMethods\SIM-Splitless-ohne-d10-pulsedSL.M  
Tue May 23 11:19:41 2017

Control Information

Sample Inlet : GC  
Injection Source : GC ALS  
Injection Location: Front  
Mass Spectrometer : Enabled

No Sample Prep method has been assigned to this method.

6890 GC METHOD

OVEN

Equilibration time: 0.20 min  
Maximum temp: 320 C  
Initial temp: 50 C (On)  
Initial time: 1.00 min

Ramps:

#	Rate	Final temp	Final time
1	10.00	130	0.00
2	5.00	250	0.00
3	5.00	320	10.00
4	0 (Off)		

Post temp: 0 C  
Post time: 0.00 min  
Run time: 57.00 min

CRYO (CO2)

Cryo: Off  
Cryo fault: Off  
Cryo timeout: 120.00 min (Off)  
Quick cryo cool: Off  
Ambient temp: 25 C

FRONT INLET (SPLIT/SPLITLESS)

Mode: Pulsed Splitless  
Initial temp: 320 C (On)  
Pressure: 23.9 psi (On)  
Pulse pressure: 35.0 psi  
Pulse time: 1.00 min  
Purge flow: 45.0 mL/min  
Purge time: 1.00 min  
Total flow: 49.2 mL/min  
Gas saver: On  
Saver flow: 15.0 mL/min  
Saver time: 3.00 min  
Gas type: Helium

BACK INLET (UNKNOWN)

COLUMN 1

Capillary Column  
Manufacturer: Agilent  
Model Number: 122-5061  
Description: DB-5  
Max temperature: 325 C  
Nominal length: 60.0 m  
Nominal diameter: 250.00 um  
Nominal film thickness: 0.10 um

Abbildung 32: Geräteeinstellungen - GC-MS (eigenes Bild).

Mode: constant flow  
Initial flow: 1.5 mL/min  
Nominal init pressure: 23.9 psi  
Average velocity: 32 cm/sec  
Inlet: Front Inlet  
Outlet: MSD  
Outlet pressure: vacuum

COLUMN 2  
(not installed)

FRONT DETECTOR (NO DET)

BACK DETECTOR (NO DET)

SIGNAL 1  
Save Data: Off

SIGNAL 2  
Save Data: Off

THERMAL AUX 2  
Use: MSD Transfer Line Heater  
Initial temp: 320 C (On)

POST RUN  
Post Time: 0.00 min

INJECTOR 1  
Sample pre-washes: 3  
Sample pumps: 3  
Sample Volume (uL): 1.000  
Syringe size (uL): 10.0  
Pre washes from bottle A: 3  
Pre washes from bottle B: 0  
Post washes from bottle A: 3  
Post washes from bottle B: 0  
Viscosity delay (seconds): 3  
Pre injection dwell (min): 0.00  
Post injection dwell (min): 0.00  
Sample skim depth (mm): 0.0 (Off)  
Plunger Speed: Fast  
Solvent saver: Off  
Solvent Wash Mode: A, B

ALS ERRORS:  
On missing vial: pause

TIME TABLE  
Time(min) Parameter & Setpoint

Column 1 Inventory Number :  
Column 2 Inventory Number :

TUNE PARAMETERS for SN: US43120961

Trace Ion Detection is OFF.

EMISSION : 34.637  
ENERGY : 70.347  
REPELLER : 17.296  
IONFOCUS : 77.820

Abbildung 33: Geräteeinstellungen GC-MS (eigenes Bild).

## Single Quadrupole Acquisition Method - MS Parameters Report

**Method file** D:\Kärner-Ritzinger\60mMethods\SIM-Splidess-ohne-d10-pulsedSLM  
**Tune file** ATUNE.U  
**Ion source** EI  
**Source temperature (°C)** 300  
**Quad temperature (°C)** 180  
**Fixed Electron energy (eV)** 70.3  
**Acquisition Type** SIM  
**Stop time (min)** 650.00  
**Solvent delay (min)** 5.00  
**Trace Ion Detection** False  
**Gain Factor** 1  
**EM Saver** False  
**EM Saver Limit** N/A

### Scan Time Segments

Time	Start Mass	End Mass	Threshold	Scan Speed
------	------------	----------	-----------	------------

### Timed Events

Time	Type of Event	Parameter
------	---------------	-----------

### Real-Time Plots

Type of Plot	Label	Low Mass	High Mass
Total Ion	N/A	N/A	N/A
Spectrum	N/A	N/A	N/A

### SIM Time Segment 1

<b>Group Name</b>	Naphthalin		
<b>Start Time</b>	5.00		
<b>Resolution</b>	Low		
<b>Detector EMV Override</b>			
<b>Ion mass-to-charge</b>	<b>Dwell time (ms)</b>	<b>Plot This Ion?</b>	<b>Label</b>
128	100	YES	

### SIM Time Segment 2

<b>Group Name</b>	Acenaphthylen		
<b>Start Time</b>	12.50		
<b>Resolution</b>	Low		
<b>Detector EMV Override</b>			
<b>Ion mass-to-charge</b>	<b>Dwell time (ms)</b>	<b>Plot This Ion?</b>	<b>Label</b>
152	100	YES	

Abbildung 34: Geräteeinstellungen GC-MS (eigenes Bild).

## Single Quadrupole Acquisition Method - MS Parameters Report

### SIM Time Segment 3

Group Name	Acenaphthen		
Start Time	15.20		
Resolution	Low		
Detector EMV Override			
Ion mass-to-charge	Dwell time (ms)	Plot This Ion?	Label
153	100	YES	

### SIM Time Segment 4

Group Name	Fluoren		
Start Time	16.50		
Resolution	Low		
Detector EMV Override			
Ion mass-to-charge	Dwell time (ms)	Plot This Ion?	Label
166	100	YES	

### SIM Time Segment 5

Group Name	Phen-Anth		
Start Time	19.30		
Resolution	Low		
Detector EMV Override			
Ion mass-to-charge	Dwell time (ms)	Plot This Ion?	Label
178	100	YES	

### SIM Time Segment 6

Group Name	Fluoranthen-Pyren		
Start Time	24.00		
Resolution	Low		
Detector EMV Override			
Ion mass-to-charge	Dwell time (ms)	Plot This Ion?	Label
202	100	YES	

### SIM Time Segment 7

Group Name	Benzo(a)anth-Chrysen		
Start Time	30.00		
Resolution	Low		
Detector EMV Override			
Ion mass-to-charge	Dwell time (ms)	Plot This Ion?	Label
228	100	YES	

Abbildung 35: Geräteeinstellungen GC-MS (eigenes Bild).

## Single Quadrupole Acquisition Method - MS Parameters Report

### SIM Time Segment 8

Group Name	Benzo(b)-(k)flu - Benzo(a)pyren		
Start Time	35.20		
Resolution	Low		
Detector EMV Override			
Ion mass-to-charge	Dwell time (ms)	Plot This Ion?	Label
252	100	YES	

### SIM Time Segment 9

Group Name	1,3,5-Triphenylbenzen		
Start Time	39.30		
Resolution	Low		
Detector EMV Override			
Ion mass-to-charge	Dwell time (ms)	Plot This Ion?	Label
307	100	YES	

### SIM Time Segment 10

Group Name	Benzo(ghi)-Dibenzo(a,h)-Ind		
Start Time	41.20		
Resolution	Low		
Detector EMV Override			
Ion mass-to-charge	Dwell time (ms)	Plot This Ion?	Label
276	100	YES	
278	100	YES	

Abbildung 36: Geräteeinstellung GC-MS (eigenes Bild).

