

PAK-Screening

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in
abgelagerten Stäuben im urbanen Bereich



Projekt im Sommersemester 2015
an der Chemie-Ingenieurschule Graz

In Zusammenarbeit mit dem Umweltamt der Stadt Graz,
Referat für Luftreinhaltung und Chemie, Ing. Hannes Binder

Erstellt von Lena Weiß und Matthias Schwar

Eidesstattliche Erklärung

Wir erklären an Eides statt, dass wir 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 haben.

Graz, am 29.5.2015.....

Weiß Lena.....

Graz, am 28.05.2015.....

Schwarz Kathrin.....

Statutory Declaration

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

Graz, 29.5.2015.....

Weiß Lena.....

Graz, 28.05.2015.....

Schwarz Kathrin.....

Danksagung

Unser Dank gilt dem Grazer Umweltamt, besonders Ing. Hannes Binder für die Ermöglichung dieser Projektarbeit.

Weiters bedanken wir uns herzlich bei Florian Raffler, BSc und DIⁱⁿ Dr.ⁱⁿ Hildegard Lechner für die Bereitstellung der Analysengeräte sowie für die fachliche und motivierende Unterstützung.

Dank gilt auch Mag.^a Dr.ⁱⁿ Ingeborg Fill und Mag.^a Dr.ⁱⁿ Alice Traar für die Unterstützung und die Bereitstellung der Geräte für die gravimetrischen Untersuchungen.

Weiters bedanken wir uns nochmals beim gesamten Team der Chemie-Ingenieurschule Graz sowie unseren LaborpartnerInnen und SchulkollegInnen für die schöne gemeinsame Zeit in den 2 Ausbildungsjahren.

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit besteht in der Entwicklung einer geeigneten Methode zur Analyse von PAK in abgelagerten Stäuben mittels Gaschromatographie mit massenselektivem Detektor (GC-MS). Die Anwendung der erstellten Analysenmethode erfolgt mit nativ genommenen Proben. Diese werden nach Korngrößen getrennt und der Feinanteil im Ultraschallbad extrahiert. Zusätzlich werden der Wassergehalt und der organische Anteil in den Staubproben thermogravimetrisch bestimmt. Zur Kalibrierung empfiehlt sich die Verwendung von zertifiziertem Referenzmaterial, analysiert werden primär die 16 PAK nach EPA. Die Messung erfolgt im SIM-Modus, die Auswertung wird relativ, bezogen auf interne und externe Standards, durchgeführt.

Mit der vorliegenden Methode können diese 16 PAK mit einer Nachweisgrenze von rund 0,2 mg/kg nachgewiesen werden. Sie eignet sich besonders für niedermolekulare PAK, bei höhersiedenden Ringsystemen nimmt die Empfindlichkeit der Bestimmung jedoch ab, somit treten Schwierigkeiten bezüglich der Nachweisbarkeit auf. Zusätzlich zu der in dieser Arbeit erstellten Screening-Methode sind für zukünftige Bestimmungen Optimierungen in den Bereichen Probenahme, Probenvorbereitung und Messung erforderlich.

Abstract

This project aims to develop a functional analytic method for PAH-analysis in deposited dusts via gas chromatography with mass selective detector (GC-MS). The devised method applies to natural samples separated according to sieve fractions, with the fines being further prepared via ultrasonic extraction. Additionally, moisture content and organic fractions are determined using thermogravimetric methods. For calibration the usage of certified reference materials (CRM) is recommended, primarily analysed are the 16 PAH according to EPA. The measurement is conducted in SIM Mode, data evaluation takes place using internal as well as external standards.

The devised method is especially suitable for low-molecular PAH (detection limit 0,2 mg/kg), while substances with lower volatility show a decrease in terms of analytical sensitivity, causing difficulties in detectability. In addition to the screening method developed during this project, further optimization of sampling, sample preparation and measurement will be necessary for future analysis.

1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Theoretischer Teil	2
2.1. Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe.....	2
2.1.1. Definition und allgemeine Informationen.....	2
2.1.2. PAK in der Umwelt.....	3
2.1.3. Auswirkungen und Gefahren für Lebewesen.....	4
2.1.4. Richtwerte.....	5
2.1.4.1. Hollandliste (Niederländische Liste).....	5
2.1.4.2. Vergleich mit einer Studie.....	6
2.2. Gaschromatographie mit massenselektivem Detektor.....	6
2.2.1. Prinzip der Trennung.....	6
2.2.2. Aufbau und Funktion.....	7
2.2.2.1. Injektor.....	8
2.2.2.2. Säule und Ofen.....	9
2.2.2.3. Massenspektrometer als Detektor.....	10
2.2.3. Peakformen.....	12
2.2.4. Messverfahren.....	13
2.2.4.1. Scan-Modus.....	13
2.2.4.2. SIM-Modus.....	13
2.2.5. Kalibrierung.....	13
2.2.6. Methode des internen Standards.....	14
2.2.7. Auswertungsmethoden.....	16
2.2.7.1. Qualitative Auswertung.....	16
2.2.7.2. Quantitative Auswertung.....	16
2.3. Spezifische Arbeitsmethoden.....	16
2.3.1. Pipettiertechnik.....	16

2.3.2. Feststoffextraktion im Ultraschallbad.....	17
3. Praktische Durchführung.....	19
3.1. Richtlinie – Prüfanweisung.....	19
3.2. Geräte und Verbrauchsmaterial.....	19
3.2.1. Geräte und Werkzeuge.....	19
3.2.2. Verbrauchsmaterial.....	20
3.3. Chemikalien.....	20
3.4. Vorbereitung – Gaschromatograph.....	21
3.4.1. Präparation des Liners.....	21
3.4.2. Vorbereitung der Trennsäule.....	22
3.5. Probenahme.....	22
3.5.1. Übersicht der Beprobungsstellen.....	22
3.5.2. Durchführung.....	24
3.6. Probenvorbereitung.....	24
3.6.1. Trennung nach Korngrößen.....	24
3.6.2. Matrixabtrennung – Isolierung der Analyten.....	26
3.6.2.1. Vorbereitung.....	26
3.6.2.2. Extraktion im Ultraschallbad.....	26
3.7. Festlegung der Methodenparameter.....	27
3.7.1. Allgemeine Geräteparameter.....	27
3.7.2. Vorbereitung für den SIM-Modus.....	28
3.7.2.1. Bestimmung der Retentionszeiten.....	28
3.7.2.2. Festlegung der spezifischen Fragmente.....	28
3.8. Kalibrierung.....	29
3.8.1. Herstellung der Lösungen.....	29

3.8.2. Messung.....	31
3.8.3. Bestimmung der analytischen Kenndaten.....	31
3.9. Analyse der Proben.....	31
3.10. Überprüfung der Messmethode.....	32
3.10.1. Herstellung und Messung der Kunstproben.....	32
3.10.2. Bestimmung der Wiederfindungsrate.....	32
3.11. Gravimetrische Untersuchungen der Staubproben.....	32
3.11.1. Ermittlung des Feuchtegehalts.....	32
3.11.2. Bestimmung des Glühverlusts.....	33
4. Auswertung.....	34
4.1. Auflistung und Darstellung der Messwerte.....	34
4.1.1. Ergebnisse der PAK-Analyse.....	34
4.1.1.1. Kalibrierung.....	34
4.1.1.2. Quantifizierung.....	37
4.1.2. Daten der gravimetrischen Untersuchungen.....	44
4.2. Interpretation und Diskussion der Ergebnisse.....	45
4.2.1. PAK-Anteil in den Staubproben.....	45
4.2.2. Trocken- und Glühverlust.....	46
5. Literatur- und Quellenangaben.....	48
6. Anhang.....	51
6.1. Bilder der Probenahme.....	51
6.2. Prüfprotokolle Volumenmessgeräte.....	53

1. Einleitung und Zielsetzung

Eine der wichtigsten Aufgaben des *Referats für Luftreinhaltung und Chemie* am Grazer Umweltamt ist die Analyse und Überwachung von Luftschadstoffen im Raum Graz. Dazu zählen primär die Bereiche Feinstaub, NO_x (Stickoxide), SO₂ (Schwefeldioxid) und CO (Kohlenmonoxid). Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) stellen eine weitere Schadstoffgruppe dar. Aufgrund ihrer gesundheitlichen Risiken, Persistenz und Ubiquität steigt die Relevanz ihrer Erfassung an. Deren Bestimmung ist aktuell aber auf wenige Luftmessstellen limitiert (Don Bosco und Graz Süd). Durch Staubaufwirbelungen von abgelagerten Stäuben kann es zusätzlich kurzfristig zu lokal höheren PAK-Konzentrationen in der Luft kommen, da sich diese über einen längeren Zeitraum abgelagert haben. Um eventuelle Zusammenhänge zwischen Konzentrationen in der Luft und in abgelagerten Stäuben zu erkennen, ist zusätzlich eine neue Analysenmethode erforderlich.

Das Ziel dieser Arbeit liegt in der Erstellung einer geeigneten Messmethode mittels Gaschromatographie mit massenselektivem Detektor. Die Schwierigkeit dieser Methode liegt darin, dass PAK durch deren relativ hohe Siedepunkte dazu neigen, sich im chromatographischen System abzulagern. Weitere Herausforderungen stellen der weite Siedebereich zwischen den einzelnen Verbindungen sowie Messungen im Spurenbereich dar. Ein zusätzliches Ziel ist die Entwicklung einer Methode zur Probenvorbereitung für Staubproben.

2. Theoretischer Teil

2.1. Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

2.1.1. Definition und allgemeine Informationen

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind kondensierte aromatische Verbindungen aus Kohlenstoff und Wasserstoff. Die wichtigste Grundeinheit stellt Benzen dar, teilweise finden sich auch Ringe mit 5 Kohlenstoffatomen in der Struktur. ^[1]

Bezüglich der physikalisch-chemischen Eigenschaften sind PAK lipophil und dadurch schwer wasserlöslich. Sie weisen hohe chemische Stabilität auf, sind jedoch photosensitiv. PAK sind meist farblos und entsprechend ihrem hohen Molekulargewicht und Siedepunkt bei Umgebungsbedingungen fest. Die Siedepunkte weisen abhängig von der Ringanzahl eine große Variationsbreite auf. ^[1]



Abbildung 1: Vorkommen von Benzo(a)pyren in der Umwelt ^[2]

Da PAK ubiquitär und in mehreren hundert Verbindungen auftreten, werden zur Analyse einige wenige Leitsubstanzen herangezogen. Nach der amerikanischen Umweltbehörde EPA sind folgende 16 PAK ausgewählt: Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren, Pyren, Chrysen, Benzo(a)anthracen, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(k)fluoranthren, Benzo(a)pyren, Benzo(g,h,i)perylen, Dibenzo(a,h)anthracen und Indeno(1,2,3-cd)pyren (siehe Abbildung 2). Die WHO definiert als wichtigste Leitsubstanz Benzo(a)pyren, dessen Konzentration Rückschlüsse auf die Gesamtkonzentration an PAK ermöglicht. Abbildung 1 zeigt einige Beispiele für das Vorkommen von Benzo(a)pyren in der Umwelt. ^[1]

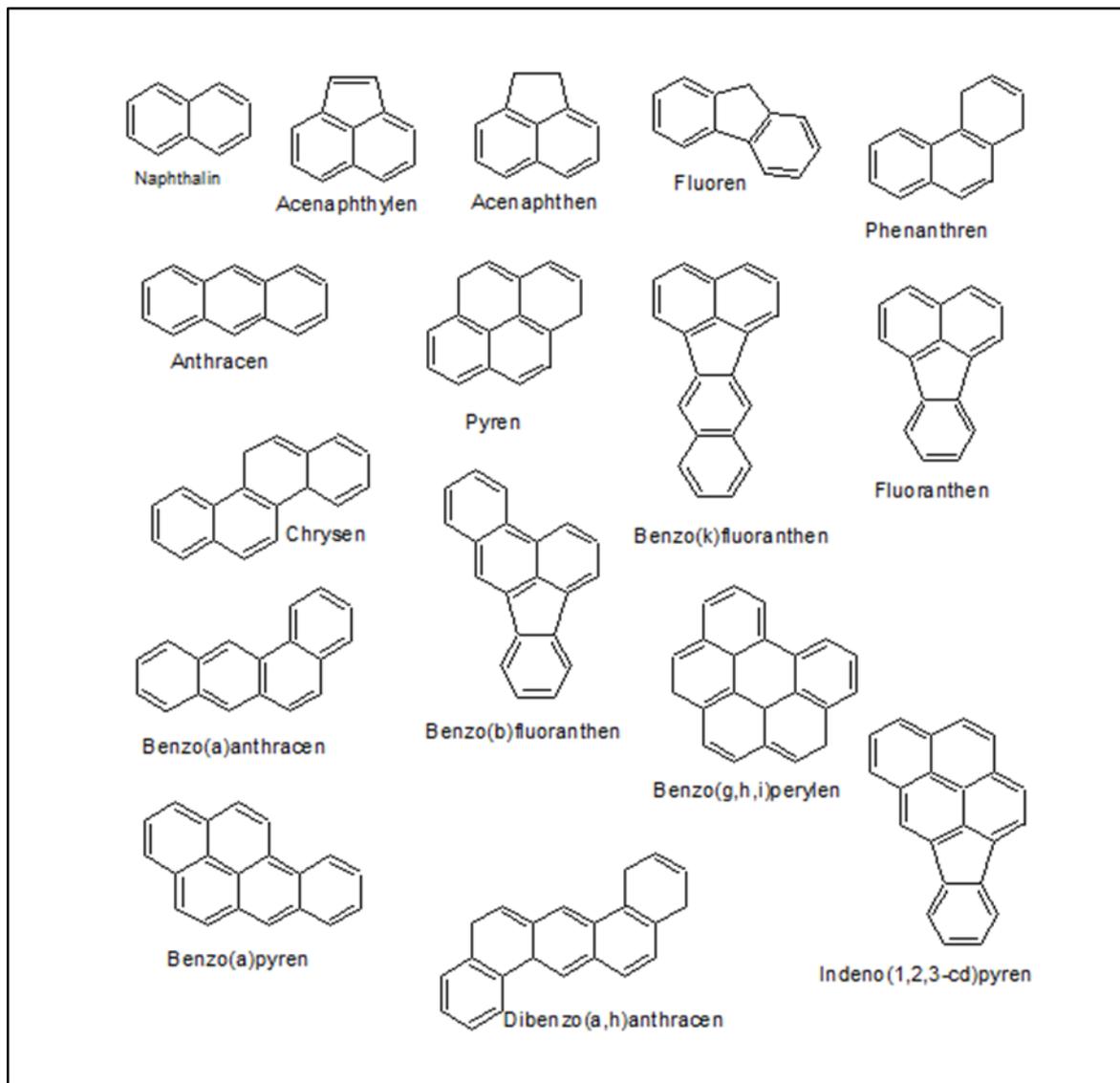


Abbildung 2: Strukturen der 16 EPA-PAK ^[3]

2.1.2. PAK in der Umwelt

PAK entstehen bei unvollständiger Verbrennung oder Pyrolyse von organischem Material, großteils aus anthropogenen Quellen. Darunter fällt die Verbrennung von Holz, Treibstoffen, Tabak und Abfällen. Sie treten auch bei der Zubereitung von Lebensmitteln durch Grillen, Braten oder Räuchern auf. Natürliche Quellen schließen vulkanische Aktivität und Waldbrände ein. ^[4]

Bei Verbrennungstemperaturen unter 1000°C bilden sich vermehrt PAK mit 3 bis 4 annelierten Ringen. Unter höheren Temperaturen, wie sie in Verbrennungsmotoren vorkommen, bilden sich vor allem Ringsysteme mit 5 bis 7 Kernen. ^[4] Der genaue Reaktionsmechanismus zur Entstehung von PAK ist noch nicht vollständig geklärt, vermutet wird eine Bildung durch freie Radikale (siehe Abbildung 3). Aus kleinen, instabilen Molekülen entstehen durch Kondensation, Ringschließung, Dehydrierung

und weitere Mechanismen stabile, aromatische Verbindungen. ^[1] Liegen bereits aromatische Systeme vor, können diese ebenfalls als Ausgangsstoffe für höherkondensierte PAK dienen. ^[5]

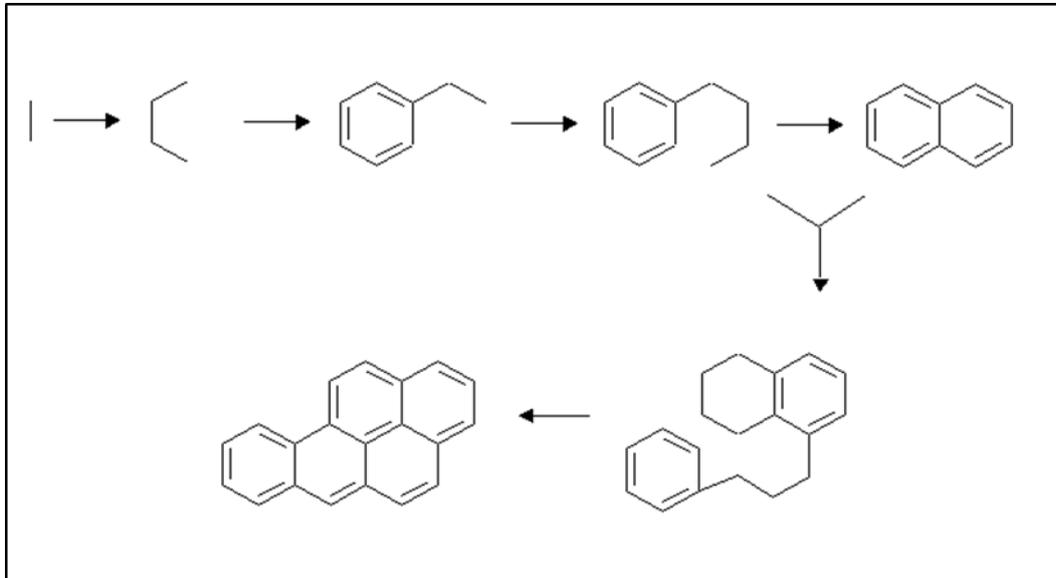


Abbildung 3: Hypothetische Bildung von Benzo(a)pyren ^[1]

Die Verbreitung erfolgt durch Adsorption an Rußpartikel und Flugstaub. Niedrigsiedende PAK kommen aufgrund ihrer höheren Volatilität auch gasförmig vor. ^[4]

Aufgrund ihrer Stabilität werden PAK nur langsam durch Photolyse und chemische Oxidation abgebaut. Niedermolekulare Ringsysteme, beispielsweise Phenanthren, können auch von Mikroorganismen verstoffwechselt werden. ^[1]

2.1.3. Auswirkungen und Gefahren für Lebewesen

PAK werden als krebserzeugend (cancerogen) und erbgutverändernd (mutagen) eingestuft. Des Weiteren können Beeinträchtigungen in der Funktion des Immunsystems und Hautirritationen auftreten. Generell nimmt das toxische Potenzial mit zunehmender Ringanzahl zu. ^[6] Die Aufnahme von PAK in den Körper erfolgt entweder durch Verschlucken (Ingestion), über die Atemwege (Inhalation) oder durch Hautresorption. ^[7]

Am Beispiel von Benzo(a)pyren (siehe Abbildung 4) soll die cancerogene Wirkung von PAK dargestellt werden. Durch Metabolisierung wird das inerte Procarcinogen Benzo(a)pyren in Benzo(a)pyrendiolepoxid (BPDE) umgewandelt. Infolge dessen können kovalente Bindungen durch Adduktbildung mit Desoxyribonucleinsäure (DNA) ausgebildet werden. ^[8]

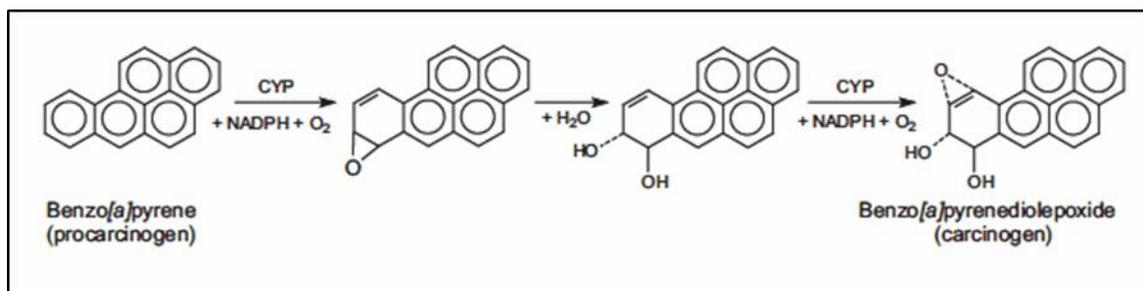


Abbildung 4: Metabolisierung von Benzo(a)pyren ^[8]

2.1.4. Richtwerte

2.1.4.1. Hollandliste (Niederländische Liste)

Die Niederländische Liste legt Interventions- und Referenzwerte für Umweltschadstoffe in Boden und Grundwasser fest. Sie ist in den Niederlanden gesetzlich gültig, die Grenzwerte werden aber auch in anderen Ländern als Referenzwerte verwendet. Der Interventionswert aus dem Jahr 2006 für einen Summenparameter aus 10 PAK (Anthracen, Benzo(a)anthracen, Benzo(k)fluoranthen, Benzo(a)pyren, Chrysen, Phenanthren, Fluoranthen, Indeno(1,2,3-cd)pyren, Naphthalin und Benzo(g,h,i)perylen) liegt für Böden und Sedimente bei 40 mg/kg Trockenmasse, der Referenzwert beträgt 1 mg/kg. ^[9] Eine ältere Version (1990) enthält auch Angaben zu einzelnen PAK, die Richtwerte werden jedoch anders definiert. BQ bezeichnet hier ein Maß für die Bodenqualität (siehe Tabelle 1). ^[10]

Tabelle 1: Auflistung der Richtwerte laut Hollandliste ^[10]

Komponente	Boden [mg/kg Trockenmasse]		
	Referenzwert (A-Wert)	Prüfwert für nähere Untersuchung (B-Wert)	Prüfwert für die Sanierung (C-Wert)
Naphthalin	BQ	5	50
Anthracen	BQ	10	100
Phenanthren	BQ	10	100
Fluoranthen	BQ	10	100
Chrysen	BQ	5	50
Benzo(a)pyren	BQ	1	10
Benzo(a)anthracen	BQ	5	50
Benzo(k)fluoranthen	BQ	5	50
Indeno(1,2,3-cd)pyren	BQ	5	50
Benzo(g,h,i)perylen	BQ	10	100
PAK (gesamt)	1	20	200

2.1.4.2. Vergleich mit einer Studie

Im Journal *Chemosphere* findet sich ein Artikel über die Bestimmung von PAK in urbanem Straßenstaub. Die Proben wurden im Stadtzentrum von Newcastle upon Tyne in England gesammelt, die Messmethode mittels Gaschromatographie mit massenselektivem Detektor ist mit der eigenen Analysenmethode vergleichbar. Bestimmt wurden die 16 EPA PAK, gefunden wurden abhängig von der untersuchten Partikelgröße Analytmengen von 0,6 bis 46,0 mg/kg Staub. ^[11]

2.2. Gaschromatographie mit massenselektivem Detektor

2.2.1. Prinzip der Trennung

Chromatographie ist ein physikalisch-chemisches Trennverfahren von Stoffgemischen. Bei der Gaschromatographie wird die Probe im Injektor verdampft und das aufzutrennende Analytgemisch anschließend mit der gasförmigen mobilen Phase über die stationäre Phase (ein Feststoff oder ein Flüssigkeitsfilm) geleitet. ^[12]

Die Trennung der Analyten erfolgt in der Gaschromatographie hauptsächlich anhand des Siedepunkts, daher muss die Probe unzersetzt verdampfbar sein. Stoffe mit niedrigeren Siedepunkten eluieren früher als höhersiedende Komponenten. Die Polarität der stationären Phase ist hingegen nur bei der Auftrennung von Substanzen mit sehr ähnlichen Siedepunkten von Relevanz. ^[13] Dabei findet durch Wechselwirkungen der Analytmoleküle zwischen den Phasen durch Verteilung oder Adsorption (siehe Abbildung 5) ein kontinuierlicher Stoffaustausch statt. Es kommt zu einer Auftrennung, da die einzelnen Probenbestandteile verschiedene Affinitäten gegenüber den beiden Phasen aufweisen. ^[12]

Als mobile Phase werden hochreine Gase verwendet, beispielsweise Helium, Wasserstoff oder Stickstoff. Die Fließgeschwindigkeit des Trägergases und somit die Verweilzeit der Analyten in der Trennsäule beeinflusst maßgeblich die Trennleistung. Bei kleinen Flüssen steigt die Effizienz des Stoffaustauschs, da sich das Verteilungsgleichgewicht oft einstellen kann, dies führt zu einer besseren Auftrennung. Allerdings kommt es durch Diffusion auch wieder zu einem rückläufigen Konzentrationsausgleich, sichtbar durch breitere Peaks im Chromatogramm. Zur ausreichenden Trennung der Analyten und zum Erhalt möglichst schmaler Peaks muss ein Kompromiss gefunden werden. Eine Änderung der Trägergasart hat dagegen kaum Einfluss auf das Elutionsverhalten. ^[14]

Die stationäre Phase befindet sich in der Trennsäule. Sie muss eine den Analyten ähnliche Polarität aufweisen und mit ihnen wechselwirken. Weitere Anforderungen sind chemische Inertheit, Thermostabilität und geringe Flüchtigkeit. Meist werden als stationäre Phase substituierte Polysiloxane verwendet (beispielsweise Dimethylpoly-

siloxan, Diphenylpolysiloxan oder Cyanopropylpolysiloxan), aber auch Polyethylenglycol. ^[14]

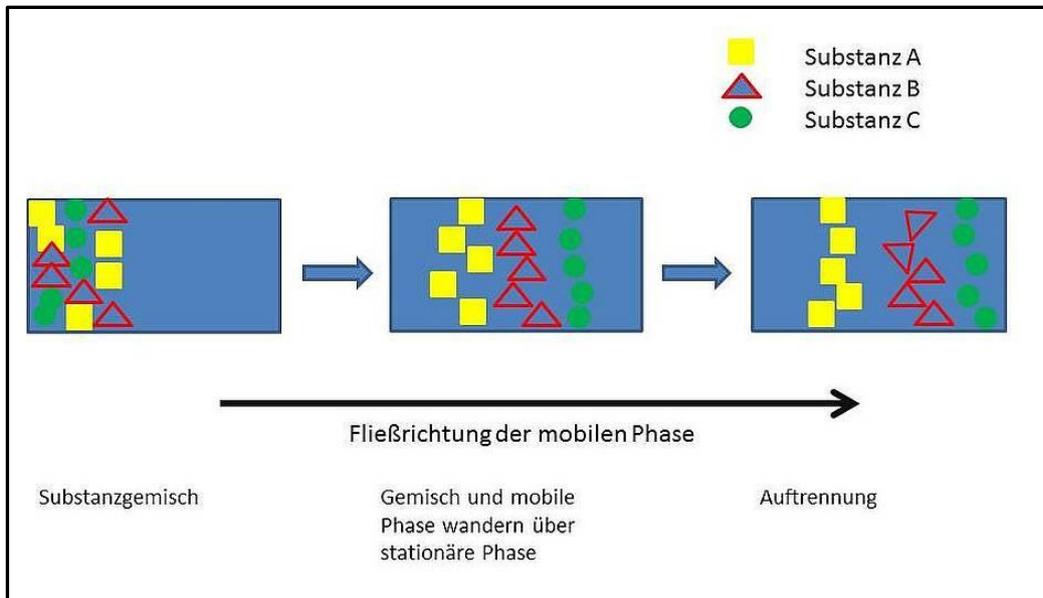


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Trennungsvorgangs ^[15]

2.2.2. Aufbau und Funktion

Jedes gaschromatographische System ist aus einigen wesentlichen Grundelementen aufgebaut (siehe Abbildung 6) die wichtigsten werden im Folgenden kurz beschrieben.

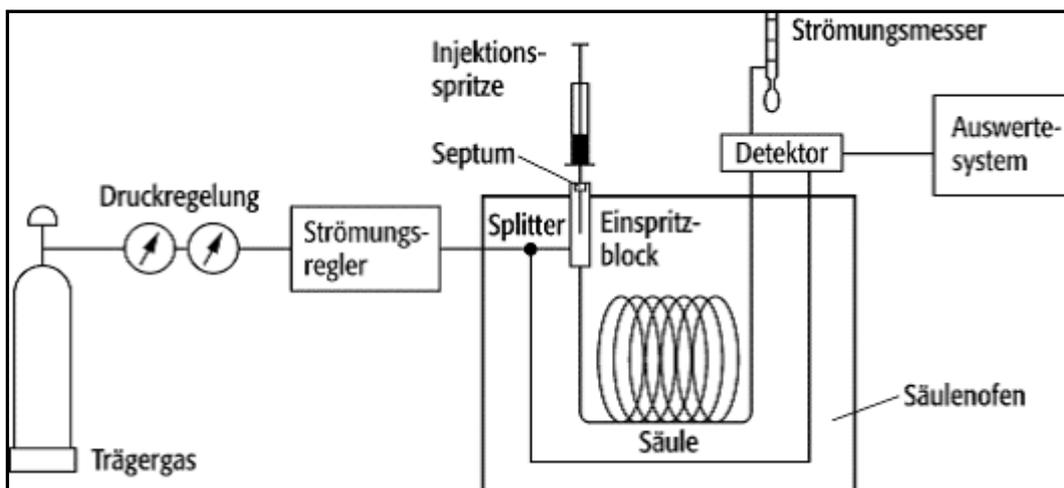


Abbildung 6: Schematischer Aufbau eines Gaschromatographen ^[16]

Zu den allgemeinen Anforderungen an das System zählen konstanter Gasfluss, reproduzierbare Einbringung der Proben, schnelle und genaue Temperaturanpassung im Säulenofen sowie leistungsstarke Detektoren. ^[17]

2.2.2.1. Injektor

Der Injektor dient dazu, die Probe schlagartig und vollständig zu verdampfen, damit diese durch das Trägergas auf die Trennsäule aufgebracht werden kann. Zu diesem Zweck wird die Probelösung durch ein Septum in den beheizten, tränergasdurchströmten Liner injiziert. Der Aufbau eines Injektors ist in Abbildung 7 dargestellt. ^[17]

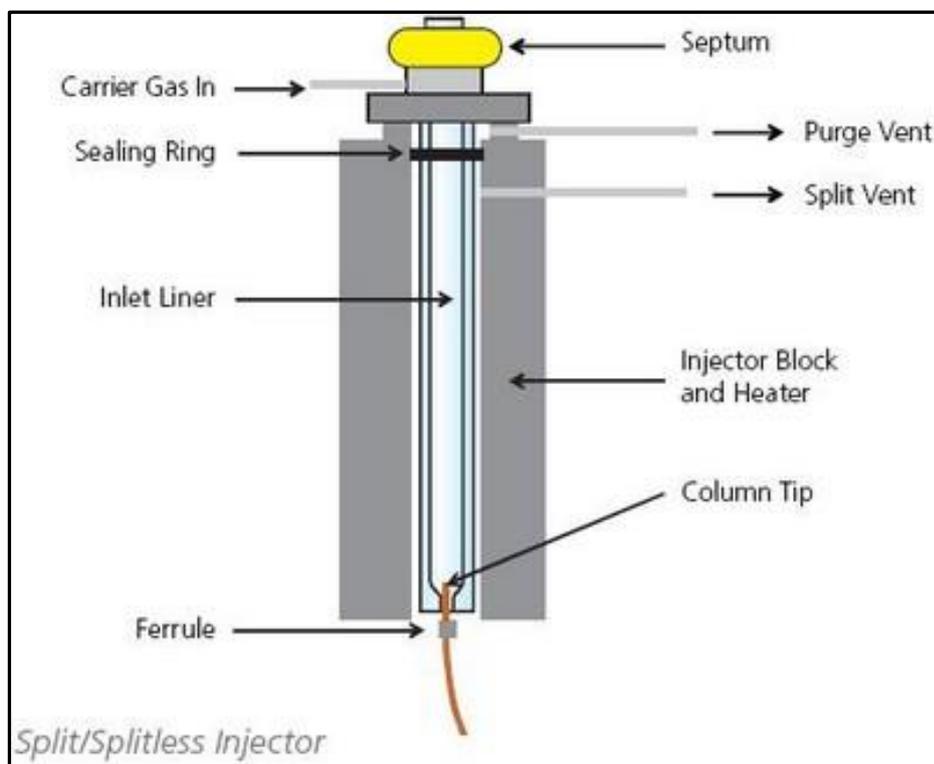


Abbildung 7: Struktur des Injektionssystems ^[18]

Da die Trennsäule nur über eine geringe Probenkapazität verfügt, wird in der Praxis häufig mit Splitaufgabe gearbeitet um eine Überladung der Säule zu vermeiden. Dabei wird der Gasstrom geteilt und nur ein Teil der Probe gelangt auf die Säule, der Rest wird aus dem System abgeleitet. Dadurch können Probenmengen aufgebracht werden, die andernfalls nicht reproduzierbar dosiert werden können. Wird ohne Verwendung des Splits gearbeitet, gelangt die gesamte Probe auf die Säule. Die Methode der splitlosen Aufgabe wird bei sehr geringen Analytkonzentrationen oder weitem Siedebereich der Analyten angewandt. Verdampfen die Analyten einer Probe in einem weiten Siedebereich, führen die Verdampfungsunterschiede ansonsten zu Prob-

lemen. Schwerer flüchtige Analyten verdampfen später als der Großteil an Lösungsmittel und die leichtflüchtigen Analyten, dadurch ergibt sich für schwerflüchtige Substanzen ein vergleichsweise höheres Splitverhältnis. ^[17]

Häufig werden mit desaktivierter Glaswolle gepackte Liner verwendet, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu verbessern. Glaswolle vergrößert die Oberfläche und Wärmekapazität des Liners, dadurch verdampft die Probe gleichmäßiger und wird noch vor dem Split homogenisiert. Zusätzlich werden Wärmeverluste bei der Injektion verringert. Die Injektionsnadel muss dabei in die Glaswolle einstechen, wodurch auch Analytreste von der Nadelspitze entfernt werden (Vermeidung von Analytakkumulation am Septum). Gleichzeitig verhindert der Einsatz von Glaswolle das Eindringen von Septumpartikeln und nicht verdampfbaren Substanzen in die Säule. Da keine Garantie besteht, dass der Glaswollepfropfen nicht durch wiederholte Injektionen oder abrupte Druckveränderung (z.B. Septumtausch) delokalisiert wird, werden häufig Liner mit Engstellen verwendet, um die Glaswolle in Position zu halten. ^[18] Besteht die Möglichkeit, dass Analyten oder Matrix mit der Glaswolle reagieren, kann stattdessen ein alternativer Liner mit durch eine Glaswendel vergrößerter Oberfläche verwendet werden (Cycloplitter®). ^[19]

2.2.2.2. Säule und Ofen

In der Säule sollen die Analyten ohne Überladungserscheinungen (Fronting, Tailing) aufgetrennt werden. Die Belastbarkeit der Säule hängt von der Art der stationären Phase und den Abmessungen der Säule (Innendurchmesser, Länge) ab. Bei Kapillarsäulen unterscheidet man einige Unterarten, welche über verschiedene Trenneigenschaften verfügen (siehe Abbildung 8). PLOT-Säulen (porous layer open tubular column) sind Schichtkapillarsäulen, dabei ist an der Kapillarwand eine feste stationäre Phase angebracht. Sie werden eingesetzt, wenn eine Trennung der Analyten mit einem Flüssigkeitsfilm nicht möglich ist (beispielsweise für kurzkettige Kohlenwasserstoffe). Unter einer SCOT-Säule (support-coated open tubular column) wird eine trägerbeschichtete Kapillarsäule verstanden, auf dem Trägermaterial ist eine flüssige stationäre Phase aufgebracht. Dagegen ist bei WCOT-Säulen (wall-coated open tubular column) der Flüssigkeitsfilm direkt an die Säulenwand aufgebracht. Letztere eignet sich besonders für Spurenanalytik, da sie eine große Trennleistung aufweist. Bei SCOT-Säulen ist die Menge an stationärer Phase größer als bei wandbeschichteten Kapillaren. Der Innendurchmesser der Säule soll an die Probenmengen angepasst sein. Unterscheiden sich die Konzentrationen der Analyten in der Probe stark, werden Säulen mit größerem Innendurchmesser gewählt, da diese eine höhere Kapazität aufweisen. Für höhersiedende Stoffe werden geringe Filmdicken an stationärer Phase verwendet. Allgemein ist die Auftrennung der Analyten proportional zur Säulenlänge, allerdings verlängert sich entsprechend auch die Analysenzeit. ^[14]

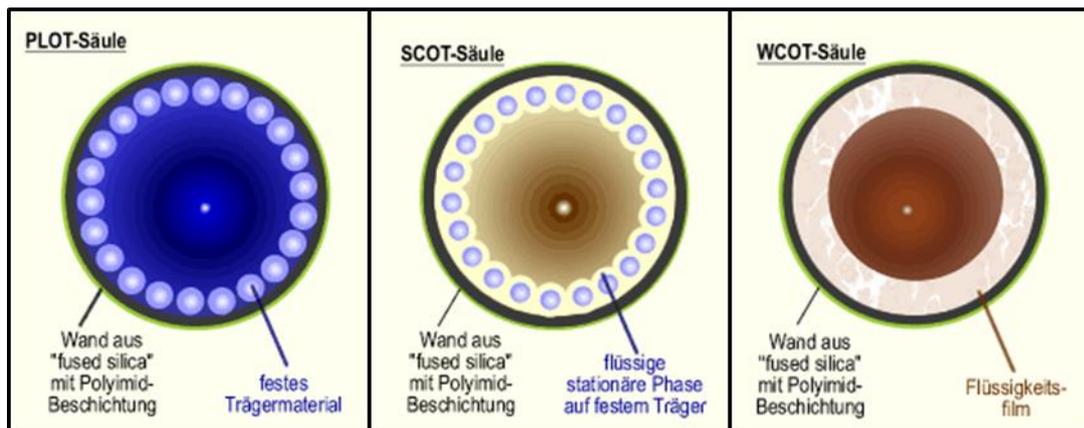


Abbildung 8: Verschiedene Typen von Kapillarsäulen ^[14]

Der Säulenofen dient zur Temperatureinstellung, da diese den größten Einfluss auf die Auftrennung der Analyten hat. Die Temperatur muss nicht über dem Siedepunkt der Analyten liegen, da deren Dampfdruck bereits vorher stark ansteigt. Wird die Temperatur während des Messvorgangs konstant gehalten, spricht man von isothermer Chromatographie. Vorteilhaft ist dabei, dass keine Wartezeiten durch Abkühlphasen zwischen den Messungen entstehen, dadurch erhöht sich auch die Konstanz des chromatographischen Systems. Allerdings steigt die Analysenzeit und aufgrund längerer Verweilzeiten kommt es bei den höhersiedenden Analyten zu einer Peakverbreiterung. Um verkürzte Analysenzeiten und damit geringere Verweilzeiten sowie eine bessere Auftrennung der Analyten zu erreichen, ist die Erstellung eines Temperaturprogramms sinnvoll. Für den Erhalt bestmöglicher Ergebnisse ist eine Optimierung des Temperaturverlaufs nötig. Damit Retentionszeiten und Peakflächen für verschiedene Messungen vergleichbar sind, muss bei jeder Messung dieselbe Methode verwendet werden. ^[14]

2.2.2.3. Massenspektrometer als Detektor

Die Massenspektrometrie ist eine Methode, Moleküle verschiedener Masse durch Trennung in einem elektrischen Feld zu analysieren. Abbildung 9 zeigt den vereinfachten Aufbau eines massenselektiven Detektors. In der Ionenquelle wird die Probe ionisiert. Das Massenspektrum eines Moleküls hängt stark von der Art der Ionisation ab. Bei der sogenannten weichen Ionisation (beispielsweise chemische Ionisation) werden Substanzen nicht oder nur geringfügig fragmentiert, dabei entstehen hauptsächlich Molekül- oder Quasi-Molekülionen. Bei der harten Ionisation (beispielsweise Elektronenstoßionisation) hingegen ist die zugeführte Energie hoch genug, dass zusätzlich zur Ionisierung auch Fragmentierungsreaktionen ausgelöst werden. Diese Fragmentierungen sind strukturabhängig und können daher zur Strukturaufklärung genutzt werden. ^[20]

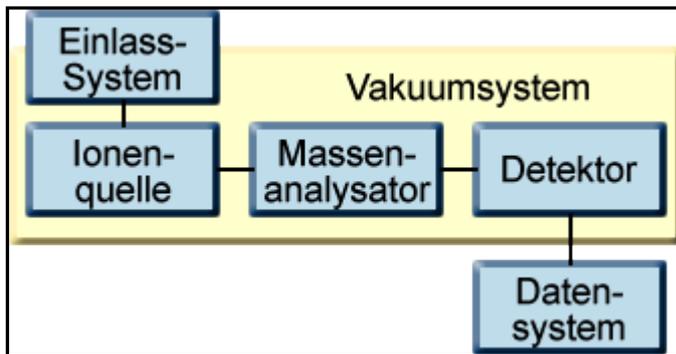


Abbildung 9: Schematischer Aufbau eines massenselektiven Detektors ^[20]

Im Massenanalysator werden die zuvor erzeugten Ionen nach dem Verhältnis Masse zu Ladung (m/z) getrennt. Dies beruht je nach Art des Analysators auf unterschiedlichen physikalischen Prinzipien. Am häufigsten verwendet werden die Filterung von Ionen unterschiedlicher Masse in elektrischen Wechselfeldern (z.B. Quadrupol), die Ablenkung von Ionenstrahlen in elektrischen oder magnetischen Feldern (Sektorfeldgeräte) und die Flugzeit von Ionen im feldfreien Raum (Flugzeit-Analysatoren). ^[20]

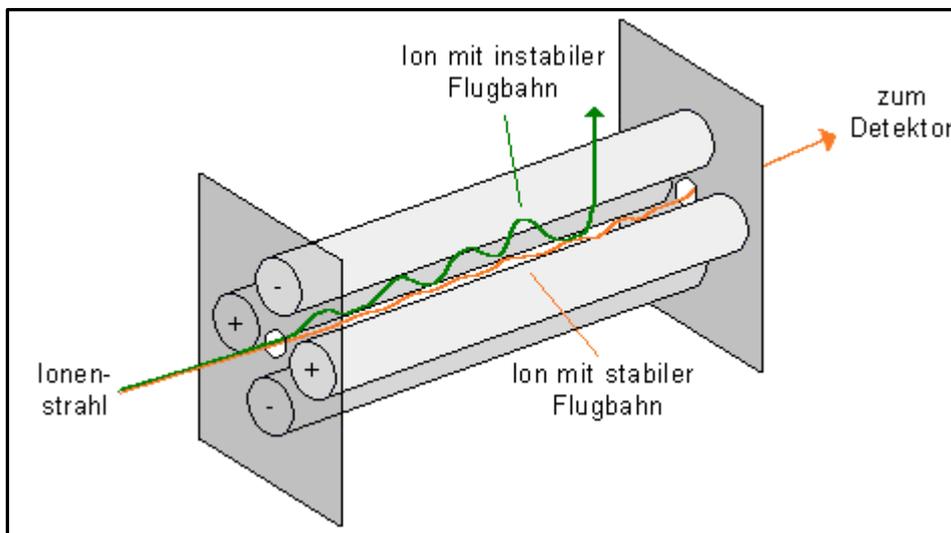


Abbildung 10: Aufbau eines Quadrupol-Massenanalysators ^[21]

Ein Quadrupol-Massenanalysator (Abbildung 10) besteht im Wesentlichen aus vier Metallstäben. An diese wird jeweils gegenüberliegend positive bzw. negative Gleichspannung angelegt und mit Wechselspannung überlagert. Dadurch besteht nur für ein bestimmtes m/z -Verhältnis eine stabile Flugbahn, alle anderen werden durch Kollision mit den Metallstäben entladen und gelangen somit nicht mehr in den eigentli-

chen Detektor. Wird die Spannung variiert, ergibt sich für ein anderes Ion eine stabile Flugbahn, so kann der gesamte Massenbereich gescannt werden. [21]

Die nach m/z -Verhältnis getrennten Ionen werden von einem Detektor registriert, dabei wird die Intensität des Ionenstroms ermittelt und in ein elektrisches Signal umgewandelt. Einige mögliche Detektoren sind Sekundärelektronenvervielfacher, Szintillationsdetektoren, Faraday-Detektoren oder Array-Detektoren. Die Auswahl ist abhängig von den Anforderungen an die Messung. [20]

2.2.3. Peakformen

Aufgrund von Interferenzen während des Messvorgangs können verschiedene Peakformen entstehen, die von der symmetrischen, optimalen Form abweichen. Abbildung 11 zeigt mögliche Typen und gibt Ursachen ihrer Entstehung an. [22]

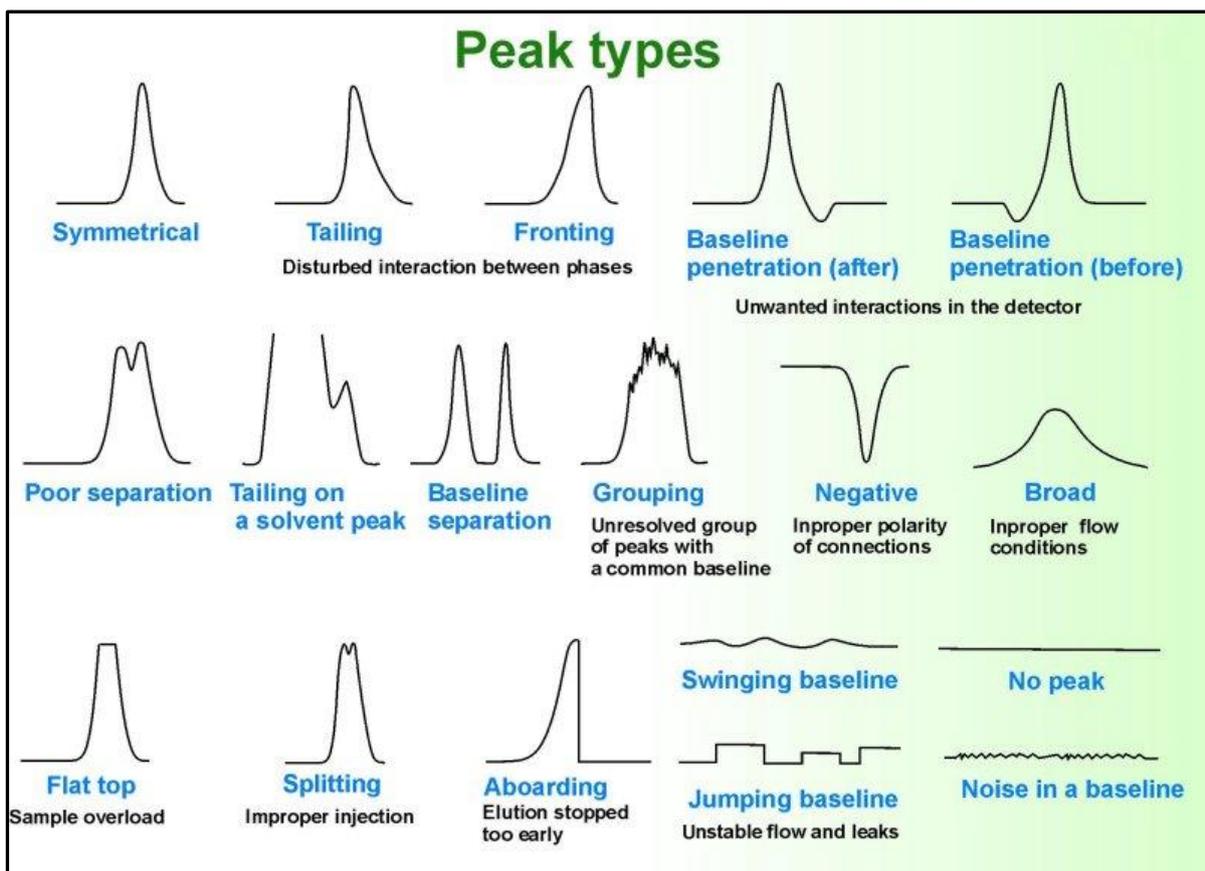


Abbildung 11: Peakformen [22]

2.2.4. Messverfahren

2.2.4.1. Scan-Modus

Im Scan-Modus wird ein voreingestellter, weiter Bereich von m/z analysiert. Jedes einzelne Verhältnis wird mehrfach pro Sekunde gemessen, Fragmente und Molekülonen innerhalb des eingestellten Bereichs werden detektiert. Der Scan-Modus wird verwendet, wenn unbekannte Proben untersucht werden und die Analytkonzentration hoch genug ist. ^[23]

2.2.4.2. SIM-Modus

Im SIM-Modus (**S**ingle **I**on **M**onitoring) muss bereits ein Massenspektrum des Analyten bekannt sein, da spezielle, für den jeweiligen Analyten repräsentative Massenzahlen gemessen werden. Da nur bestimmte Ionen detektiert werden, steigt die Anzahl an Messungen pro Sekunde. Dadurch erhöht sich die Empfindlichkeit um den Faktor 10 bis 100 und bereits geringe Analytmengen können detektiert werden (Spurenanalytik). ^[23]

2.2.5. Kalibrierung

Um den Analytgehalt in der Probe zu bestimmen, wird eine Kalibrierung benötigt. Meist wird dabei die Methode des externen Standards verwendet. Dabei werden mehrere Standardlösungen verschiedener, genau bekannter Konzentrationen des Analyten gemessen. Aus der Relation von Konzentration zu gemessenem Signal wird die Kalibrierfunktion (KF) erstellt, indem eine Regressionsgerade durch die Kalibrierpunkte gezogen wird. Idealerweise ergibt sich ein linearer Zusammenhang, die Steigung ist direkt proportional der Empfindlichkeit. Somit ergeben sich folgende Gleichungen:

$$y = k * c + d \qquad c = \frac{y - d}{k}$$

Dabei steht y für den Signalwert, c ist die Analytkonzentration, d beschreibt den Ordinatenabschnitt und k die Steigung. Wird aus der Kalibrierfunktion die Umkehrfunktion gebildet, entsteht die Analysenfunktion. Damit kann der Analytgehalt in der Probe berechnet werden, sofern die anderen Parameter bekannt sind.

Außerhalb der Kalibrierpunkte ist die Linearität nicht gewährleistet, daher muss die Kalibrierung auf die erwartete Analytkonzentration der Proben abgestimmt werden. Außerdem gilt der Zusammenhang nur für Proben, welche mit derselben Methode gemessen werden. ^[24]

Zudem ist es wichtig, Grenzen betreffend der kleinsten bestimmbar Substanzmenge festzulegen. Da Blindwert (Untergrundrauschen) und Analytsignal schwanken und dadurch eine Verteilung aufweisen, ist eine Unterscheidung umso schwieriger, je ähnlicher der Signalwert dem Blindwert ist. Der unterste kritische Wert ist durch die Nachweisgrenze (NG) definiert (siehe Abbildung 12). Die Wahrscheinlichkeit, dass dabei der Blindwert fälschlicherweise als Analytsignal gewertet wird, beträgt 5% (Fehler 1. Art), der Signalwert wird aber auch in 50% der Fälle als Blindwert definiert (Fehler 2. Art), wenn dieser genau auf der Nachweisgrenze liegt. Bei der Definition spielt die Streuung der Messwerte und die Steigung der Kalibrierfunktion (Empfindlichkeit) eine entscheidende Rolle. Näherungsweise kann die NG auch durch den doppelten oder dreifachen Wert des Untergrundrauschens angegeben werden. Um den Fehler 2. Art zu verringern, wird die Erfassungsgrenze (EG) definiert, dabei ist die Wahrscheinlichkeit dessen Auftretens gleich groß wie ein Fehler 1. Art. Die EG wird meist doppelt so hoch angesetzt wie die NG. Beide genannten Grenzen beziehen sich auf die absolute Analysenpräzision, für die relative Analysenpräzision, welche umso geringer wird, je kleiner das Analytsignal ist, wird die Bestimmungsgrenze (BG) eingeführt. Wird von einer minimal erlaubten Präzision von 33% ausgegangen, ergibt sich die BG durch den dreifachen Vertrauensbereich (Analysenpräzision).^[25]

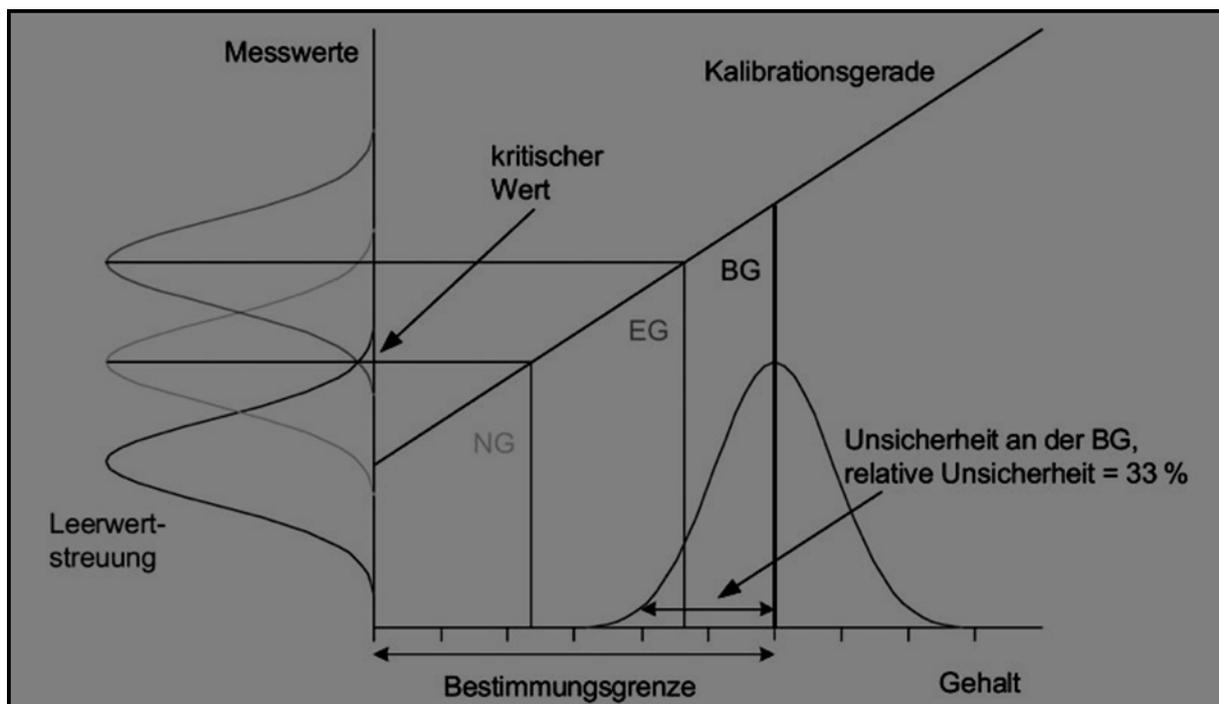


Abbildung 12: Darstellung statistischer Grenzen^[26]

2.2.6. Methode des internen Standards

Ein interner Standard (ISTD) wird häufig bei chromatographischen Methoden eingesetzt, wenn Analytverluste bei der Probenvorbereitung, beispielsweise durch Lö-

sungsmittelverlust oder Adsorption an Matrixbestandteile zu erwarten sind. Auch bei der Messung können Schwankungen auftreten, hervorgerufen durch verschiedene Volumina bei der Probenaufgabe oder unerwünschte Nebenreaktionen im Messgerät. Der interne Standard kann auch verwendet werden, um die Konstanz der Geräteperformance zu überprüfen. ^[24]

Damit bei einer gemessenen Konzentrationsänderung des internen Standards auch auf eine Konzentrationsänderung des Analyten geschlossen werden kann, muss dieser einige Anforderungen erfüllen. Grundsätzlich müssen dessen physikalisch-chemischen Eigenschaften repräsentativ für den Analyten sein. Dazu gehören ähnliche Verteilungsverhältnisse der Moleküle, das Ansprechverhalten auf die analytische Methode und gleiche Stabilität wie die Analytmoleküle. Entscheidend ist auch, dass der interne Standard simultan im selben Analysendurchgang bestimmbar ist und nicht nativ in der Probe vorkommt. Substanzen, welche diese Eigenschaften innehaben, sind oft homologe Verwandte des Analyten, auch substituierte und deuterierte Moleküle werden verwendet. Der interne Standard wird vor dem Messvorgang den Standards beziehungsweise vor der Probenvorbereitung auch den Proben in bekannter Konzentration zugesetzt. Bei der Auswertung wird die Signalintensität des Analyten relativ zur Intensität des internen Standards gestellt. Es ergeben sich folgende Gleichungen:

$$\frac{y_{AY}}{y_{ISTD}} = k * \frac{c_{AY}}{c_{ISTD}} + d \qquad c_{AY} = \frac{\left(\frac{y_{AY}}{y_{ISTD}} - d\right) * c_{ISTD}}{k}$$

Der Term links beschreibt die Kalibrierfunktion, dabei steht der Wert y für das Signal, der Indices AY bezieht sich auf den Analyten, $ISTD$ auf den internen Standard. k beschreibt die Steigung der Kalibrierfunktion, d den Ordinatenabschnitt. Die Konzentration der analysierten Substanzen wird durch c wiedergegeben. Stellt man die Funktion nach c_{AY} um, erhält man die Analysenfunktion, dargestellt durch die rechtsseitige Gleichung. Damit ist es möglich, die unbekannte Analytkonzentration in der Probe zu errechnen. ^[24]

Abbildung 13 zeigt die schematische Darstellung von Analytkonzentration in Kalibrierstandards im Vergleich zum ISTD. Dieser wird üblicherweise in äquivalenten Mengen zugesetzt.

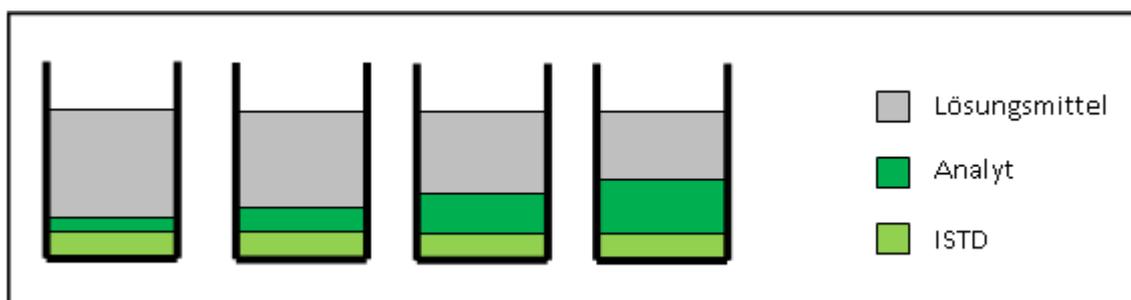


Abbildung 13: Schematische Zusammensetzung von Lösungen zur Erstellung einer Kalibration mit ISTD

2.2.7. Auswertungsmethoden

2.2.7.1. Qualitative Auswertung

Die Identifizierung eines Peaks erfolgt anhand des Massenspektrums und der Retentionszeit (Zeit zwischen Injektion der Probe und Aufscheinen des Analyten am Detektor). Für die Zuordnung eines Peaks zu einem bestimmten Analyten in einer Probe wird das erhaltene Massenspektrum mit Spektrendatenbanken verglichen. Zusätzlich wird mit Vergleichssubstanzen (Referenzstoffen) gearbeitet. Diese müssen bei denselben chromatographischen Bedingungen identisches Retentionsverhalten zeigen. Ein Peak gilt als identifiziert, wenn Retentionsverhalten und Massenspektrum zu einem bestimmten, zuvor festgelegten Wert übereinstimmen. ^[27]

2.2.7.2. Quantitative Auswertung

Die quantitative Auswertung eines Chromatogramms kann entweder über Peakfläche oder Peakhöhe erfolgen, da beide Parameter von der Analytkonzentration abhängen. Sowohl für die Auswertung nach Peakhöhe als auch nach Peakfläche ist eine eigene Kalibrierung für jeden Analyten erforderlich. Meist wird diese mit der Methode des internen Standards durchgeführt (siehe Kapitel 2.2.6.).

Damit die Auswertung eines Peaks nach der Höhe erfolgen kann, muss dieser symmetrisch sein. Daher wird die Auswertung meist über die Peakfläche durchgeführt, da diese auch bei asymmetrischen Peaks genaue Ergebnisse liefert. Die einzige Voraussetzung besteht in konstanter Fließgeschwindigkeit der mobilen Phase. ^[27]

2.3. Spezifische Arbeitsmethoden

2.3.1. Pipettiertechnik

Bei der Verwendung von Kolbenhubpipetten sind einige Faktoren bezüglich der Pipettiergenauigkeit zu beachten. Die Spitze darf nicht zu tief in die aufzunehmende Flüssigkeit getaucht werden, da sonst zusätzliche Flüssigkeit aufgenommen wird. Das abgegebene Volumen ist zu klein, wenn sich Luftblasen in der Spitze befinden oder diese nicht vorgespült wird. Die Temperatur der Pipettierflüssigkeit muss an jene der Pipette angepasst sein. Allgemein soll auf eine gleichmäßige Arbeitsweise und gerades Halten der Pipette geachtet werden. ^[28] Bei viskosen, flüchtigen oder stark benetzenden Flüssigkeiten empfiehlt sich die Methode des reversen Pipettierens, wenn keine Direktverdrängersysteme verfügbar sind. Dabei wird beim Aufnehmen der Flüssigkeit der Kolben bis zum zweiten Anschlag gedrückt, beim Dispensieren jedoch nur bis zum ersten. Im Vergleich zur konventionellen Pipettiertechnik verbleibt Flüssigkeit in der Spitze (siehe Abbildung 14). ^[29]

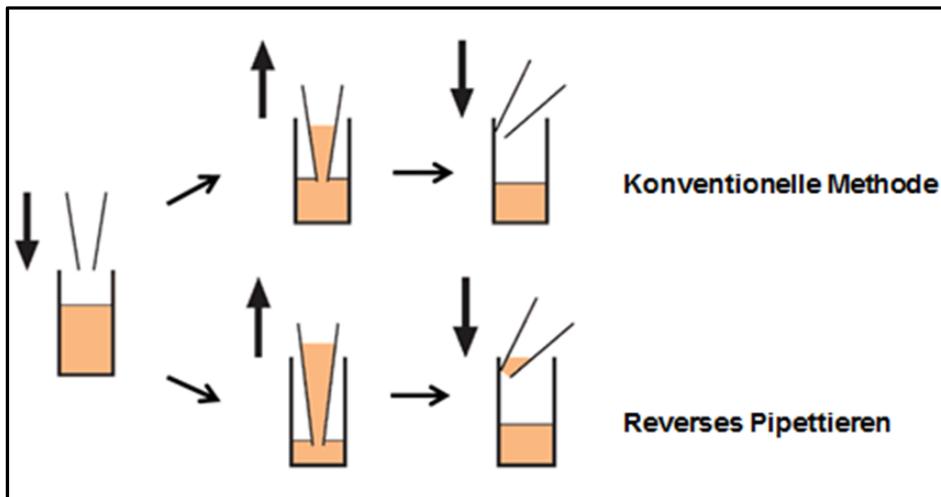


Abbildung 14: Schematische Darstellung von Pipettiertechniken ^[29]

2.3.2. Feststoffextraktion im Ultraschallbad

Bei der Feststoffextraktion sollen bestimmte Komponenten aus einem Feststoffgemisch (Extraktionsgut) durch Zugabe eines Lösungsmittels (Extraktionsmittel) herausgelöst werden (Abbildung 15). Der zu extrahierende Stoff (Extrakt) muss sich dabei bevorzugt im Extraktionsmittel lösen. Das Extraktionsmittel muss chemisch inert und selektiv sein, sowie eine möglichst große Aufnahmefähigkeit von Extrakt haben. Die Extraktionsleistung kann durch Erhöhung der Temperatur und Vergrößerung der Austauschfläche (durch Zerkleinern des Extraktionsguts und ausreichende Durchmischung zwischen fester und flüssiger Phase) gesteigert werden.

Es kommt dabei nie zu einem vollständigen Stoffaustausch, es stellt sich nach dem Nernst'schen Verteilungssatz ein Gleichgewicht ein:

$$\frac{c_1}{c_2} = k$$

c_1 beschreibt den Anteil von Extrakt im Extraktionsmittel, c_2 steht für die Menge von Extrakt im Extraktionsgut. k stellt den Verteilungskoeffizienten dar (jeweils spezifisch für das betrachtete System), je größer der Wert, desto besser löst sich Extrakt im Extraktionsmittel. Im Allgemeinen werden mehrere Extraktionsschritte durchgeführt, da sich das Gleichgewicht dabei jeweils neu einstellt und bessere Ausbeuten an Extrakt erzielt werden. ^[30]

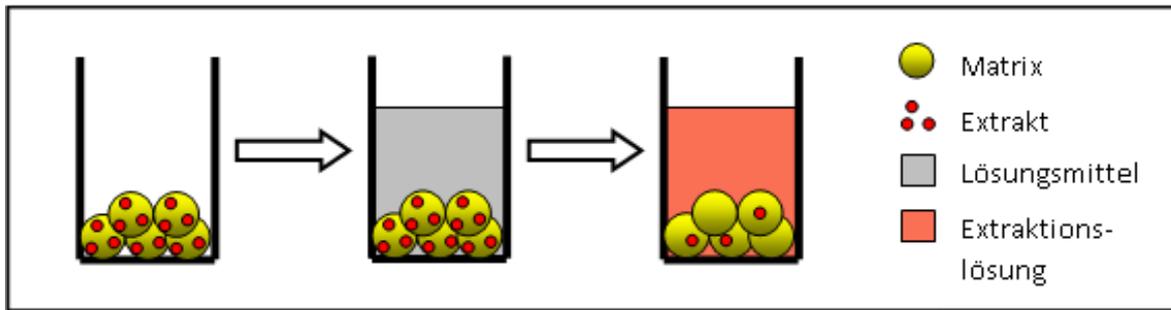


Abbildung 15: Schematische Darstellung einer Feststoffextraktion

Eine spezielle Methode stellt die Ultraschallextraktion dar. Durch den übertragenen Ultraschall entstehen im flüssigen Medium Schallwellen. Diese weisen frequenzabhängige, alternierende Hochdruck- und Niederdruckzyklen auf (siehe Abbildung 16). Während der Niederdruckphasen bilden sich Vakuumbblasen. Haben diese eine gewisse Größe erreicht, implodieren sie während einer Hochdruckphase (Kavitation). Dabei entstehen lokal sehr hohe Temperaturen und Drücke, zudem treten in der Flüssigkeit Mikrojets mit hohen Geschwindigkeiten auf. [31]

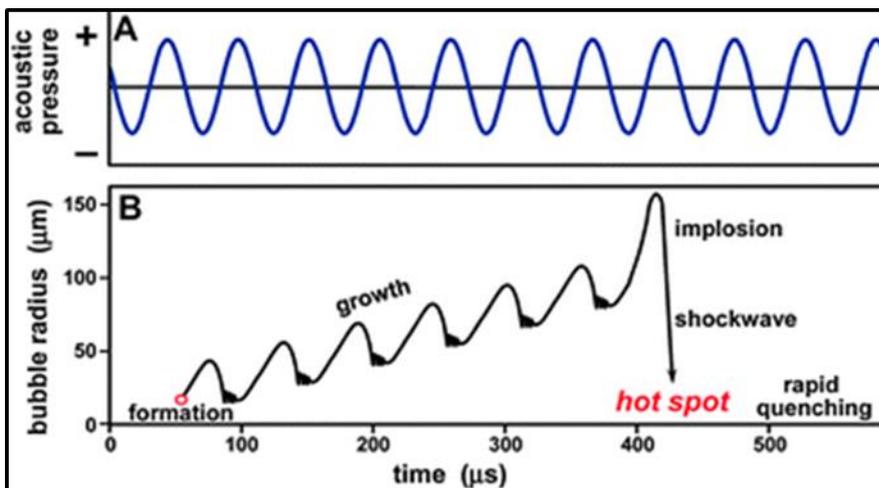


Abbildung 16: Ultraschallkavitation [32]

Bei heterogenen Gemischen aus Feststoff und Flüssigkeit (Dispersion) treten diese Kavitationsblasen bevorzugt an Oberflächenunebenheiten auf, auch im Feststoff eingeschlossene Gasblasen stellen Kavitationskeime dar. Durch die Implosionen werden die Feststoffe erodiert und Extrakt gelöst. Die frei werdende kinetische Energie steigert zudem die Durchmischung der Suspension. [33]

Vorteile dieser Extraktionsmethode zeigen sich in größerer Ausbeute an Extrakt und in verkürzter Extraktionszeit. Die Methode ist einfach anzuwenden und kostengünstig im Vergleich zu anderen Extraktionsmethoden. [31]

3. Praktische Durchführung

3.1. Richtlinie – Prüfanweisung

Als Leitfaden für die analytische Bestimmungsmethode wird die *Prüfanweisung ZEK 01.2-08, Harmonisierte Methode zur Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Kunststoffproben* herangezogen. ^[34]

3.2. Geräte und Verbrauchsmaterial

3.2.1. Geräte und Werkzeuge

- Analysenwaage *Mettler AE 166*
- Bechergläser (verschiedene Volumina)
- Bördelzange
- Digitalthermometer *ebro TDC110*
- Epruvetten/Reagenzgläser
- Exsikkatoren
- Föhn
- Gaschromatograph
 - *Gas Chromatograph Hewlett Packard 5890 Series II*
 - *Mass Selective Detector Hewlett Packard 5972 Series*
 - *Fused-Silica Kapillarsäule, Optima® 5 MS Accent*
- Glasflaschen (1 L) mit Kunststoffschraubverschluss
- Glastrichter
- Headspace-Vials (22mL), *Perkin Elmer*
- Injektionsspritzen
 - *Hewlett Packard 19000A Syringe 10 µL*
 - *Hewlett Packard 9301-0246 Syringe 10 µL*
- *Intelligent Flowmeter ADM1000 J&W Scientific*
- Kehrbesen und -schaufel
- Kühlschrank *Electrolux*
- Magnetrührheizplatte *ThermolyneCimarec® 2*
- Maßkolben (verschiedene Volumina)
- Muffelofen *Heraeus MR 170 E*
- Pasteurpipetten
- Peleusball
- Pinzetten (Metall)
- Pipetten
 - *Eppendorf Reference 50-200 µL*
 - *Gilson pipetman EJ53568 10-100 µL*
 - Vollpipette 2 mL *Blaubrand*

- Vollpipette 5 mL *Fortuna*
- Vollpipette 15 mL *Brand*
- Porzellanschälchen
- Porzellantiegel
- Schere
- Spatel (Metall)
- Spitzzange
- Spritzenreinigungsgerät
- Stecknadel
- Teesieb
- Thermostat *Haake F3*
- Tiegelzangen
- Trockenschrank *memmert*
- Trockenschrank *Heraeus*
- Tubes (50 mL) mit Schraubkappen
- Ultraschallbad *Transsonic 460 Elma*
- Vakuumpumpe *Vacuubrand CVC 2000 PC 2001 vario*
- Vials (verschiedene Volumina) mit Schraubkappen
- Wägeschiffchen
- Zentrifuge *Hermle Z 230 A*

3.2.2. Verbrauchsmaterial

- Alufolie
- Aluminiumschälchen
- Blumendraht
- Bördelkappen 20 mm, Aluminium, walzblank mit Loch; Formscheibe Butyl/PTFE
- Exsikkatorschliffett
- Kunststofftropfer
- Parafilm®
- Pipettenspitzen
- Silanisierte Glaswolle, *Perkin Elmer*

3.3. Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 2 ersichtlich:

Tabelle 2: Verwendete Chemikalien

Bezeichnung	Firma	Artikelnummer	Chargennummer
Cyclohexan ≥99.0%	J.T.Baker	9258	0717900019
EPA 610 PAH Mix	Supleco® Analytica	CRM48743	LB98041
Anthracen-D10 99.9%	Supleco® Analytica	44-2456	LB94055V
1,3,5-Triphenylbenzen 99.9%	Supleco® Analytica	44-2238	LB94403V
Schwefelsäure 98%	Laborqualität		
Wasserstoffperoxid 30%	Merck	1.07209.1000	K41660009044
Waschethanol 96%	Laborqualität		
Hexamethyldisiloxan ≥98%	Alfa Aesar®	A11848	60900034
Aceton	Laborqualität		
Kieselgel	Laborqualität		
Helium (Trägergas) ≥99,999	Air Liquide	Alphagaz™ 1He	D3P50

3.4. Vorbereitung und Reinigung des Gaschromatographen

3.4.1. Präparation des Liners

Der bereits im Gaschromatographen (GC) vorhandene Liner, mit einer Engstelle am Säuleneingang (gooseneck), wird ausgebaut und von groben Verschmutzungen gereinigt. Die weitere Reinigung erfolgt mit Caro'scher Säure, frisch hergestellt aus H₂O₂ (30%) und H₂SO₄ (98%) im Verhältnis 1:1. Dazu werden in einer 15 mL Epruvette etwa 6 mL H₂O₂ vorgelegt und mit der äquivalenten Menge an H₂SO₄ versetzt. Die Einsatzbereitschaft der Säure wird mit einem Stück Zellstoff bestätigt, das sich innerhalb einer Sekunde auflösen muss. Der Liner wird 3 min in das Säurebad getaucht, anschließend wird die Säure abgossen. Nach dreifacher Spülung mit H₂O (je 15 mL) wird noch dreifach mit Aceton gespült (je 15 mL). Die Trocknung erfolgt im Trockenschrank bei 180°C, 15 Minuten. Nach dem Abkühlen wird 2 Minuten mit Hexamethyldisiloxan desaktiviert (Methylierung der OH-Gruppen an der Glasoberfläche) und getrocknet (180°C, 15 Minuten). Der leicht abgekühlte Liner wird mit desaktivierter Glaswolle gefüllt und eingebaut. Die Glaswolle soll einen Pfropf von ca. 2 cm Länge bilden, der sich auf Höhe der Nadelspitze bei der Probeninjektion befindet (siehe Abbildung 17). Alternativ wird ein bereits mit Glaswolle versehener Liner gekauft. Nach der Verschraubung wird ein neues Septum eingesetzt.

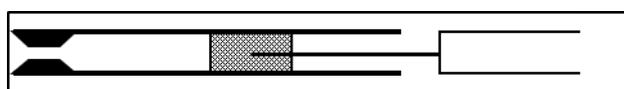


Abbildung 17: Injektionshöhe

Es muss darauf geachtet werden, den Liner nach der Reinigung nicht mit bloßen Händen zu berühren. Die verwendeten Lösungen werden entsprechend den Sicherheitsvorschriften entsorgt.

Wird im Verlauf der Messungen vermehrt zu wenig interner Standard detektiert, kann ein Austausch der Glaswolle erforderlich sein, um die Empfindlichkeit wieder zu erhöhen.

3.4.2. Vorbereitung der Trennsäule

Gearbeitet wird mit einer Fused-Silica Kapillarsäule, OPTIMA® 5 MS Accent - 0,25 µm, 30 m * 0,25 mm ID, alternativ kann eine gleichwertige Säule anderer Hersteller verwendet werden. Wird eine gebrauchte Säule verwendet, erfolgt eine Kürzung (20 cm) des Säulenendes (Schnittstelle Gaschromatograph und massenselektiver Detektor). Anschließend wird die Säule mit einem neuen Ferrul versehen wieder eingebaut.

3.5. Probenahme

3.5.1. Übersicht der Beprobungsstellen

Zur Probenahme werden zwecks möglichst hoher Repräsentativität über das Grazer Stadtgebiet verteilt sowohl Punkte an Hauptverkehrsstrecken (Don Bosco, Triester Straße) als auch in Wohngebieten ausgewählt. Diese sind in Abbildung 18 markiert. Die Orte der Probenahme sowie ortsspezifische Umweltbedingungen sind in Tabelle 3 ersichtlich.

Tabelle 3: Daten der Probenahme am 26.02.2015

Probenahmestelle	Koordinaten [Dezimalgrad]	Uhrzeit	Witterung	Sonstiges
Triester Straße 361	47.028801 N 15.434383 E	8:20	trocken, windig, 6,2°C	starkes Verkehrsaufkommen, Beprobungsstelle am Straßenrand
Center West (Rückseite)	47.034361 N 15.419386 E	9:00	trocken, windig, 6,8°C	mäßiges Verkehrsaufkommen, Probenahmestelle neben Bordstein
LUIS-Messstelle Graz Süd	47.041692 N 15.433078 E	9:55	trocken, windig, sonnig, 11,8°C	geringes Verkehrsaufkommen (Wohngebiet)

Probenahmestelle	Koordinaten [Dezimalgrad]	Datum, Uhrzeit	Witterung	Sonstiges
LUIS-Messstelle Don Bosco	47.055617 N 15.416539 E	10:55	trocken, windig, sonnig, 10,1°C	sehr hohes Verkehrsaufkommen, Probenahmestelle am Straßenrand
Flughafen Graz-Feldkirchen	46.995009 N 15.444813 E	11:30	trocken, windig, sonnig, 14,4°C	Beprobungsstelle am Parkplatzbereich vor Eingang C
Hauptbahnhof	47.072899 N 15.418347 E	12:05	trocken, windig, sonnig, 13,5°C	neben Bushaltestelle Linie 52
St. Peter	47.058415 N 15.481877 E	12:55	trocken, windig, sonnig, 11,5°C	Wohngebiet, Probenahmestelle bei wenig frequentiertem Parkplatz
Jakominiplatz	47.067218 N 15.443289 E	14:25	trocken, windig, sonnig, 11,4°C	gegenüber Apotheke, neben Haltestelle Linie 430, sehr wenig Staub
Hilmteich	47.083595 N 15.459987 E	15:00	trocken, sehr windig, bewölkt, 11,8°C	Probenahmestelle bei Kreuzung, starkes Verkehrsaufkommen
Andritz (Hauptplatz)	47.103054 N 15.421875 E	15:50	trocken, windig, bewölkt, 12,2°C	neben Brunnen, mäßiges Verkehrsaufkommen

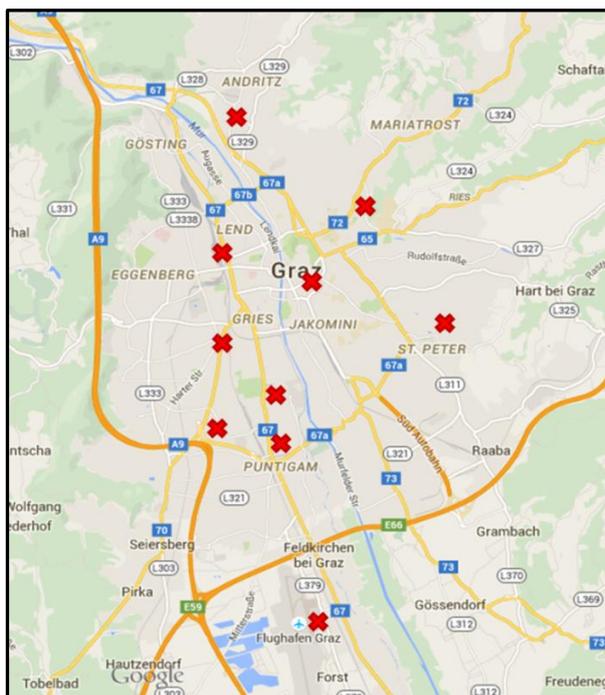


Abbildung 18: Karte von Graz mit Probenahmestellen [35]

3.5.2. Durchführung

Die zur Sammlung der Staubproben benötigten Schraubgewindeflaschen werden mit Ethanol gespült und im Trockenschrank bei 160°C für 5 Minuten getrocknet. Kehrschaufel und Kehrbesen (siehe Abbildung 19) werden mit Wasser, Spülmittel und anschließend mit Ethanol gereinigt.

An den Zielorten werden Plätze mit ausreichend Staubablagerung ausgewählt, meist Asphaltmulden oder neben Bordsteinen. Mit einem Maßband wird 1 m² ausgemessen und die Ecken als Begrenzung mit Kreide markiert. Anschließend wird mit dem Kehrbesen das Probenmaterial gesammelt und in Glasflaschen überführt. Schriftlich dokumentiert werden Ort, Temperatur, Witterung, Datum, Uhrzeit (siehe Tabelle 3) und die genaue Beprobungsstelle photographisch festgehalten. Einige dieser Fotos sind im Anhang ersichtlich (Abbildungen 46-50). Besen und Kehrschaufel werden nach jeder Beprobung abgeklopft und Staubreste bestmöglich mit Zellstoff entfernt.



Abbildung 19: Kehrapparat



Abbildung 20: Siebapparatur

3.6. Probenvorbereitung

3.6.1. Trennung nach Korngrößen – Sieben

Um eine möglichst homogene Probenmatrix für die Extraktion zu erhalten, werden grobe Bestandteile (Streusplit, grobe Pflanzenreste) mithilfe eines Teesiebs und eines Glastrichters abgetrennt. Hier wurde ein Sieb mit einer Maschenweite 1 mm und einem Siebdurchmesser von 8 cm verwendet. Das Auffanggefäß für Feingut stellt ein Becherglas passend zum Siebdurchmesser dar. Zur Verminderung von Staubverlust wird das Sieb oben mit Alufolie abgedeckt. Um Verschleppung zwischen den Proben zu vermeiden wird jeweils neue Folie verwendet. Die Glasgeräte sowie das Sieb werden mit Spülmittel, Wasser und Ethanol gereinigt, anschließend getrocknet. Staubverluste durch Adhäsion an den Gefäßwänden können jedoch nicht vermieden werden. Der Siebvorgang wird durch manuelle Schüttelbewegung oder durch Verwendung entsprechender Geräte bewerkstelligt. Abbildung 20 zeigt die Siebappara-

tur nach einem Siebvorgang. Alternativ kann, wenn vorhanden, auch eine professionelle Siebapparatur verwendet werden.

Der Feinanteil wird in die entsprechenden Probengefäße rückgeführt (siehe Abbildung 21), die Aufbewahrung erfolgt im Kühlschrank bei 5°C. Der Grobanteil wird verworfen. Tabelle 4 zeigt die Zusammensetzungen und phänotypischen Merkmale der einzelnen Proben, bei den Mengenangaben handelt es sich um Schätzungen.



Abbildung 21: Gesiebte Proben



Abbildung 22: Extraktionsaufbau

Tabelle 4: Probenzusammensetzung

Bezeichnung Probe	Aussehen	Gesamtmenge [mL]	Menge Feingut [mL]
Triester Straße	vor allem Feingut, Pflanzenreste	200	120
Center West	feinkörnig, Pflanzenreste	50	20
Graz Süd	vor allem Grobgut, Pflanzenreste	400	20
Don Bosco	viel Grobgut, mäßig Feingut	190	25
Flughafen	sehr feiner Staub, weniger gröbere Bestandteile, ölig	220	100
Hauptbahnhof	weniger Staub, vermehrt Straßensplit	100	20
St. Peter	viel Feingut, mäßig Grobgut, Pflanzenreste	200	50
Jakominiplatz	etwa gleiche Mengen an Staub und Straßensplit	20	10
Hilmteich	wenig Staub, viel Streusplit	450	100

Bezeichnung Probe	Aussehen	Gesamtmenge [mL]	Menge Feingut [mL]
Andritz	viel Grobgut, Pflanzenreste, wenig Feinsubstanz	100	10

3.6.2. Matrixabtrennung – Isolierung der Analyten

3.6.2.1. Vorbereitung

Eine Heizleitung, ausgehend von einem Thermostat, wird zur Temperatureinstellung des Ultraschallbads installiert. Alternativ kann auch eine interne Temperaturregelung eingerichtet werden. Anschließend wird das Ultraschallbad mit deionisiertem Wasser gefüllt. Behelfsmäßig kann aus einem Styroporteller ein Probenhalter konstruiert werden, um die Probenvials während der Extraktion aufrecht zu halten (siehe Abbildung 2). Es wird jedoch die Verwendung eines professionellen Probenhalters empfohlen.

Die Herstellung der Extraktionslösung ist im Kapitel 3.8.1. *Herstellung der Lösungen* ersichtlich.

3.6.2.2. Extraktion im Ultraschallbad

Zur Durchführung der Extraktion wird eine Standardmethode definiert. Proben und Extraktionslösung werden auf Raumtemperatur erwärmt, da die Aufbewahrung im Kühlschrank erfolgt. Dadurch werden sowohl die Kondensation von Wasser im Probengefäß als auch die Volumensverfälschung der Extraktionslösung vermieden. Pro Probe werden je 0,5 g mit einem Metallspatel in 3 saubere Headspace-Vials (22 mL) eingewogen und unter Verwendung einer 15 mL Vollpipette mit Extraktionslösung (ISTD-GLII) versetzt. Mithilfe einer Bördelzange und Bördelkappen werden die Vials fest verschlossen und durch kurzes Schütteln homogenisiert.

Zur Extraktion werden die Proben mithilfe des Probenhalters im vorgeheizten Ultraschallbad fixiert (siehe Abbildung 22). Die Temperatur des Wassers liegt bei etwa 60°C. Die Extraktionszeit beträgt 1 h, im Verlauf der Extraktion soll die Temperatur möglichst konstant gehalten werden. Die Lagerung der Proben nach der Extraktion erfolgt im Kühlschrank bei 5°C.

3.7. Festlegung der Methodenparameter

3.7.1. Allgemeine Geräteparameter

Ausgehend von den vorgeschlagenen Geräteparametern einer früheren Projektarbeit wurden diese für die eigene Anwendung optimiert, um eine ausreichende Auftrennung der 16 Analyten und der 2 internen Standards zu erreichen.

Folgende Parameter und Einstellungen werden zur Bestimmung verwendet und als Standardmethode definiert (siehe Tabelle 5). Das Ofenprogramm ist zusätzlich graphisch dargestellt (siehe Abbildung 23).

Tabelle 5: Standardmethode

Methodenparameter	
Messmodus	SIM (Single Ion Monitoring)
Injektortemperatur	320°C
Detektortemperatur	320°C
Solvent Delay	5 min
Flow	1 mL/min
Split	geschlossen, nach 15 s auf 15 mL/min
Injektionsvolumen	1 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	/

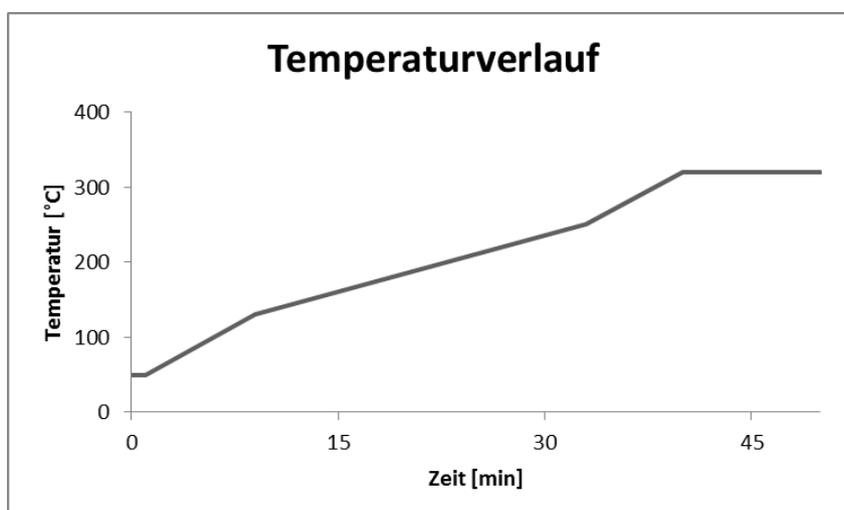


Abbildung 23: Graphische Darstellung des Temperaturprogramms

3.7.2. Vorbereitung für den SIM-Modus

3.7.2.1. Bestimmung der Retentionszeiten

Im Scan-Modus werden die Massenspektren der Analyten und der internen Standards (ISTD) aufgenommen. Vorgeschlagen wird die Verwendung von zertifizierten Referenzmaterialien, beispielsweise der EPA 610 PAH Mix. Unter Verwendung von Spektrendatenbanken, beispielsweise Nist08 und Wiley275, werden die einzelnen Peaks den Analyten zugeordnet und die Retentionszeiten bestimmt. In einzelnen Fällen sind laut Datenbank mehrere Moleküle gleich wahrscheinlich, diese werden anhand von im Analytgemisch enthaltener Konzentration, Struktur und Siedepunkt zugeordnet (siehe Tabelle 6).

3.7.2.2. Festlegung der spezifischen Fragmente

Aus dem Massenspektrum der einzelnen Analyten werden die 3 signifikantesten Massen ausgewählt. Diese sind auch in folgender Tabelle aufgelistet, hervorgehoben sind die tatsächlich verwendeten Massenzahlen. Die internen Standards sind grau hinterlegt. Die Spalte *RT SIM [min]* gibt die Schaltzeiten auf die jeweiligen Massenzahlen im SIM-Modus an.

Tabelle 6: Analytparameter

Substanz	M [g/mol]	Siedepunkt [°C]	Retentionszeit [min]	Hauptmassen m/z	Verhältnis Hauptmassen	β_{Stamm} [$\mu\text{g/mL}$] (Gruppe)	RT SIM [min]
Naphthalin	128 ^[36]	218 ^[36]	9,2	128 , 102, 51	10:1:1	1000 (C)	≥8
Acenaphthylen	152 ^[36]	280 ^[36]	13,8	152 , 76, 63	10:1:<1	2000 (D)	≥13
Acenaphthen	154 ^[36]	278 ^[36]	14,4	153 , 154, 76	10:10:2	1000 (C)	≥14
Fluoren	166 ^[36]	295 ^[36]	16,3	166 , 165, 82	10:10:2	200 (B)	≥15,5
Phenanthren	178 ^[36]	340 ^[36]	20,1	178 , 89,76	10:1:1	100 (A)	≥19
Anthracen	178 ^[36]	340- 342 ^[36]	20,4	178 , 89, 76	10:1:1	100 (A)	≥19
Anthracen-D10	188 ^[36]	340 ^[37]	20,4	188 , 94, 80	10:1:1	1000	≥19
Fluoranthren	202 ^[36]	375- 384 ^[36]	25,4	202 , 101, 88	10:1:<1	200 (B)	≥23,5

Substanz	M [g/mol]	Siede- punkt [°C]	Retentions- zeit [min]	Haupt- massen	Verhältnis Haupt- massen	β_{Stamm} [$\mu\text{g/mL}$] (Grup- pe)	RT SIM [min]
Pyren	202 ^[36]	378 ^[36]	26,4	202 , 101, 88	10:2:<1	100 (A)	$\geq 25,7$
Chrysen	228 ^[36]	448 ^[37]	32,1	228 , 113, 101	10:2:1	100 (A)	≥ 31
Benzo(a)- anthracen	228 ^[36]	438 ^[36]	31,9	228 , 114, 101	10:1:<1	100 (A)	≥ 31
Benzo(b)- fluoranthen	252 ^[36]	/	36,1	252 , 126, 113	10:1:<1	200 (B)	≥ 35
Benzo(k)- fluoranthen	252 ^[36]	480 ^[36]	36,1	252 , 126, 113	10:1:<1	100 (A)	≥ 35
Benzo(a)pyren	252 ^[36]	496 ^[36]	36,9	252 , 126, 113	10:1:<1	200 (B)	$\geq 36,4$
1,3,5- Triphenylbenzen	306 ^[37]	460 ^[37]	37,7	306 , 289, 228	10:8:3	1000	$\geq 37,2$
Benzo(g,h,i)- perylen	276 ^[36]	>500 ^[37]	39,5	276 , 138, 124	10:2,5:<1	100 (A)	≥ 39
Dibenzo(a,h)- anthracen	278 ^[36]	524 ^[36]	39,6	278 , 138, 139	10:1,5:1,5	100 (A)	≥ 39
Indeno- (1,2,3-cd)pyren	276 ^[36]	/	40	276 , 138, 124	10:2,5:1	100 (A)	$\geq 39,7$

3.8. Kalibrierung

3.8.1. Herstellung der Lösungen

Laut Prüfanweisung ^[34] sollen Kalibrierlösungen im Bereich von 2,5 ng/mL bis 250 ng/mL hergestellt werden. Aus dem EPA 16 PAH Mix werden Kalibriergebrauchslösungen, hier KGLI und KGLII, durch Verdünnung mit Cyclohexan hergestellt. Die Stammlösung des internen Standards (ISTD-Stamm) wird durch Einwaage aus den Feststoffen Anthracen-D10 und 1,3,5-Triphenylbenzen hergestellt, andere geeignete Substanzen können ebenfalls verwendet werden. Daraus werden die Gebrauchslösungen ISTD-GLI (für die Kalibrierstandards) und ISTD-GLII (Extraktionslösung) hergestellt. Für die Bestimmung von Naphthalin wird näherungsweise Anthracen-D10 als ISTD verwendet, ideal wäre jedoch Naphthalin-D8. Die Kalibrierstandards werden aus einer KGL und der ISTD-GLI hergestellt. Die vorgeschlagenen Massenkonzentrationen der Analyten und der internen Standards sind bezogen auf die jeweilige Lö-

sung in Tabelle 7 aufgelistet. In dieser Arbeit wurden jedoch die Standards 4 und 9 aus Zeitgründen nicht mehr hergestellt. Die Angabe der signifikanten Stellen ist auf die Einwaage der internen Standards bezogen, in diesem Fall können 3 Stellen angegeben werden. Finden sich bei der Analyse der Proben höhere Konzentrationen außerhalb des kalibrierten Bereichs, wird die Herstellung höherkonzentrierter Standards empfohlen. Der Abschnitt *Analytkonzentrationen [ng/mL]* ist in 4 Kategorien unterteilt, ausgehend von der im PAK-Mix enthaltenen Konzentration (siehe Tabelle 6). Der Sollwert der ISTD-Konzentration liegt bei 25 ng/mL für die Kalibrierstandards und die Extraktionslösung. Die Maßkolben mit den Lösungen werden mit Parafilm® verschlossen und im Kühlschrank bei 5°C aufbewahrt.

Alle Pipettiervorgänge werden mit der Methode des reversen Pipettierens durchgeführt (siehe Kapitel 2.3.1.), wenn keine Direktverdrängersysteme verfügbar sind. Dadurch wird der systematische Fehler, hervorgerufen durch den hohen Dampfdruck von Cyclohexan, bestmöglich kompensiert.

Tabelle 7: Konzentrationsangaben

Bezeichnung	Analytkonzentration [ng/mL]				ISTD-Konzentration [ng/mL]	
	Gruppe A	Gruppe B	Gruppe C	Gruppe D	Anthracen-D10	1,3,5-Triphenylbenzen
EPA PAH Mix	100*10 ³	200*10 ³	100*10 ⁴	200*10 ⁴	/	/
KGL I	125	250	125*10 ¹	250*10 ¹	/	/
KGL II	125*10 ¹	250*10 ¹	125*10 ²	250*10 ²	/	/
ISTD-Stamm	/	/	/	/	102*10 ⁴	105*10 ⁴
ISTD-GL I	/	/	/	/	255*10 ¹	263*10 ¹
ISTD-GL II	/	/	/	/	25,5	26,3
Standard 1	/	/	6,25	12,5	25,5	26,3
Standard 2	/	2,50	12,5	25,0		
Standard 3	2,50	5,00	25,0	50,0		
Standard 4	3,75	7,50	37,5	75,0		
Standard 5	6,25	12,5	62,5	125		
Standard 6	9,38	18,8	93,8	188		
Standard 7	12,5	25,0	125	250		
Standard 8	18,8	37,5	188	/		
Standard 9	37,5	75,0	/	/		
Standard 10	50,0	100	/	/		

3.8.2. Messung

Die bei 5°C gelagerten Lösungen werden kurz vor der Messung aufgetaut, auf Raumtemperatur gebracht und durch Schütteln homogenisiert. Anschließend wird direkt aus dem Maßkolben 1 µL Lösung mit einer GC-Spritze entnommen und in den Gaschromatographen eingebracht. Nach der Entnahme werden die Maßkolben wieder entsprechend Kapitel 3.8.1. für eventuelle weitere Messungen gelagert. Die Entsorgung der Lösungen erfolgt anhand der geforderten Sicherheitsvorschriften.

3.8.3. Bestimmung der analytischen Kenndaten

Die erhaltenen Chromatogramme werden mit der MSD ChemStation Data Analysis Application von Agilent ausgewertet. Wenn vorhanden, kann alternativ auch andere geeignete Software verwendet werden. Hier wurde jeder Peak separat unter Verwendung des RTE-Integrators manuell integriert und die Peakfläche ermittelt. Die Identifizierung der Analyten erfolgt anhand deren Retentionszeiten und für den SIM-Modus verwendeten Massen. Anschließend werden die Daten mit geeigneter Software (beispielsweise Microsoft Excel) ausgewertet. Es erfolgt eine Angabe der Kalibrier- und Analysenfunktion sowie der Nachweisgrenze. Zur visuellen Prüfung kann die Kalibrierfunktion auch graphisch dargestellt werden. Die Standardabweichung der einzelnen Mehrfachbestimmungen wird berechnet.

Für jeden Kalibrierstandard sollte mindestens eine Doppelbestimmung durchgeführt werden. Aus Zeitmangel wurde hier aber nur eine Einfachbestimmung durchgeführt.

3.9. Analyse der Proben

Die im Kühlschrank gelagerten Probenvials werden entnommen und auf Raumtemperatur gebracht, anschließend zur Homogenisierung 1 Minute geschüttelt bzw. geschwenkt. Die Vials werden in Tubes eingefügt, deren Innendurchmesser gegebenenfalls mit Zellstoff an die Probenvialgröße angepasst wird. Anschließend erfolgt die Einbringung in die Zentrifuge. Zentrifugiert wird 5 Minuten bei 500 rpm. Alternativ können die Vials auch direkt in der Zentrifuge platziert werden, sofern dies geräte-technisch möglich ist.

Die Vials werden vorsichtig aus den Tubes entnommen, um erneute Durchmischung zu vermeiden. Eine Spitzzange ist dabei hilfreich. Das Vialseptum wird vorgestochen, um die Injektionsnadel zu schonen. Mit einer Injektionsspritze wird 1 µL Extrakt aufgezogen und in den Gaschromatographen eingebracht.

Die Auswertung erfolgt analog der zur Quantifizierung der Standards verwendeten Methode, je Staubprobe wird eine Dreifachbestimmung durchgeführt. Das Ergebnis wird relativ zur Einsatzmenge an Staub als Massenanteil angegeben.

3.10. Überprüfung der Messmethode

3.10.1. Herstellung und Messung von Kunstproben

Als Probenmatrix wird Quarzsand verwendet. Um organische Verunreinigungen zu entfernen, wird dieser mindestens 3 Stunden bei 600°C ausgeglüht. Äquivalent zu den tatsächlichen Proben werden 0,5 g pro Probe in ein Probenvial eingewogen und mit 15 mL Extraktionslösung versetzt. Anschließend wird ein bekannter Analytgehalt in das Vial eingebracht. Das pipettierte Volumen darf dabei nicht zu hoch sein, da sonst ein zu großer Konzentrationsfehler auftritt. Alternativ kann auch eine Lösung mit internem Standard und Analyten im Maßkolben hergestellt werden, ein entsprechendes Volumen (15 mL) wird anschließend bei der Extraktion verwendet. Für die Blindwertbestimmung dürfen jedoch nur die internen Standards in der Extraktionslösung enthalten sein.

Pro Analytkonzentration wird eine Dreifachbestimmung durchgeführt. Der Blindwert des Sands wird durch mindestens eine Bestimmung überprüft. Dabei dürfen im Chromatogramm nur die in der Extraktionslösung enthaltenen internen Standards sichtbar sein. Sind auch Analyten erkennbar, müssen diese durch eine mehrfache Blindwertbestimmung quantifiziert und deren Gehalt anschließend von dem der Kunstproben abgezogen werden.

Exemplarisch wurde hier aus Zeitmangel nur eine bestimmte Analytkonzentration, repräsentativ für alle Analytgruppen, ausgewählt. Allgemein sollen für die Bestimmung der Wiederfindungsrate jedoch mehrere Konzentrationsbereiche abgedeckt werden.

3.10.2. Bestimmung der Wiederfindungsrate

Die Auswertung erfolgt analog zu den nativen Proben mit geeigneter Software. Die Relation von gefundenem Analytgehalt zum berechneten Wert ergibt die Wiederfindungsrate. Üblicherweise wird diese in Prozent angegeben.

3.11. Gravimetrische Untersuchungen der Staubproben

3.11.1. Ermittlung des Feuchtegehalts

Um den Wasseranteil in den Stäuben abzuschätzen werden exemplarisch 3 Proben ausgewählt. Diese sollen repräsentativ für das gesamte Beprobungsgebiet sein, damit der Mittelwert der Bestimmungen näherungsweise für alle Proben übernommen werden kann. Für genaue Ergebnisse sollte jedoch von jeder einzelnen Probe der Wassergehalt bestimmt werden.

Der Trockenschrank wird auf 110°C vorgeheizt. Die leeren Aluminiumschälchen werden gegebenenfalls gereinigt, gewogen und der Messwert notiert, danach dürfen sie nur noch mit einer Tiegelzange berührt werden. Es wird 1 Stunde im Trockenschrank getrocknet, im Exsikkator abgekühlt und gewogen. Der Vorgang wird wiederholt, bis Massenkonzanz eintritt. Eine Abweichung von 0,5 mg wird toleriert. Anschließend wird je 1 g pro Staubprobe gleichmäßig auf dem Schälchen verteilt eingewogen, es erfolgt mindestens eine Doppelbestimmung.

Die Aluschälchen samt Proben werden für 3 Stunden getrocknet, dann gewogen. Anschließend wird 1 Stunde getrocknet und die Masse bestimmt, bis der Wägewert konstant ist. Durch Differenzbildung mit dem Wägewert der leeren Aluminiumschälchen kann die Trockenmasse der Einwaage bestimmt werden. Das Ergebnis ist nicht ganz korrekt, da auch andere flüchtige Stoffe mitbestimmt werden.

3.11.2. Bestimmung des Glühverlusts

Der Anteil an organischem Material in den Staubproben wird mittels Glühverlustbestimmung ermittelt. Die Auswahl der Proben erfolgt nach denselben Kriterien wie bei der Bestimmung des Feuchtegehalts. Pro Probe muss mindestens eine Doppelbestimmung durchgeführt werden.

Ein Muffelofen wird auf 600°C vorgeheizt. Werden die Tiegel zuvor mit Wasser gereinigt, müssen sie vorgetrocknet werden, da das Porzellan sonst bei den hohen Temperaturen im Muffelofen bersten kann. Die Bestimmung des Leergewichts von Porzellantiegel sowie die Massenbestimmung der Proben erfolgt analog der Arbeitsweise zur Ermittlung des Feuchtegehalts (siehe Kapitel 3.11.1.), eventuell werden die Glühzeiten angepasst. Zu beachten ist der veränderte Abkühlvorgang. Die heißen Tiegel aus dem Ofen werden vor der Wägung 10 Minuten bei Raumtemperatur abgekühlt und anschließend für 20 Minuten in den Exsikkator gestellt.

4. Auswertung

4.1. Auflistung und Darstellung der Messwerte

4.1.1. Ergebnisse der PAK-Analyse

4.1.1.1. Kalibrierung

Tabelle 8 zeigt die Daten der Kalibration. Die *Kalibrierfunktion* ist dimensionslos, da es sich dabei um relative Werte handelt (Analyt/Interner Standard). R^2 bezeichnet das Bestimmtheitsmaß, es gibt an, wie genau die Regressionsgerade durch die Kalibrierpunkte verläuft, der optimale Wert liegt bei 1. Die *Nachweisgrenze* beschreibt die unterste Grenze, die der Konzentrationswert β überschreiten muss, damit dieser zur Quantifizierung herangezogen werden kann. Da es sich um Spurenanalytik handelt, wo aufgrund von Probenahme und Probenvorbereitung bereits größere Fehler zu erwarten sind, ist die Nachweisgrenze hier als unterster kritischer Punkt bei der Bestimmung akzeptabel. Sie besitzt in diesem Fall als Signalverhältnis wie die Kalibrierfunktion keine Einheit.

Tabelle 8: Kalibrationsspezifische Daten

Kalibrierung			
Analyt	Kalibrierfunktion	R^2	Nachweisgrenze
Naphthalin	$A = 1,88 * \beta + 0,352$	0,9962	0,359
Acenaphthylen	$A = 1,82 * \beta + 0,421$	0,9895	1,01
Acenaphthen	$A = 0,963 * \beta + 0,385$	0,9709	1,06
Fluoren	$A = 1,06 * \beta + 0,294$	0,9975	0,309
Phenanthren	$A = 1,38 * \beta + 0,266$	0,9923	0,207
Anthracen	$A = 1,28 * \beta + 0,134$	0,9967	0,147
Fluoranthen	$A = 1,49 * \beta + 0,234$	0,9983	0,212
Pyren	$A = 1,39 * \beta + 0,187$	0,9944	0,175
Chrysen	$A = 0,939 * \beta + 0,275$	0,9917	0,295
Benzo(a)anthracen	$A = 0,987 * \beta + 0,210$	0,9936	0,251
Benzo(b)fluoranthen	$A = 0,762 * \beta + 0,610$	0,9916	0,483
Benzo(k)fluoranthen	$A = 0,727 * \beta + 0,364$	0,9902	0,256
Benzo(a)pyren	$A = 0,254 * \beta + 0,367$	0,9972	0,272
Benzo(g,h,i)perylene	$A = 0,420 * \beta + 1,19$	0,9941	0,214
Dibenzo(a,h)anthracen	$A = 0,662 * \beta + 0,704$	0,9759	0,379
Indeno(1,2,3-cd)pyren	$A = 0,775 * \beta + 0,619$	0,9851	0,323

Abbildungen 24 - 39 zeigen die graphischen Darstellungen der Kalibrierfunktionen. Ausreißer bezüglich der Kalibrierpunkte wurden nach visueller Prüfung entfernt, dadurch stehen pro Kalibrierfunktion mengenmäßig unterschiedlich viele Kalibrierpunkte zur Verfügung. Die Kalibrierfunktionen sind entsprechend dem Elutionsverhalten der Analyten geordnet, beginnend mit der kleinsten Retentionszeit. Erkennbar ist, dass die höhermolekularen PAK eine geringere Steigung in der Kalibrierfunktion und somit eine geringere Empfindlichkeit bei den Bestimmungen sowie einen größeren Ordinatenabschnitt aufweisen.

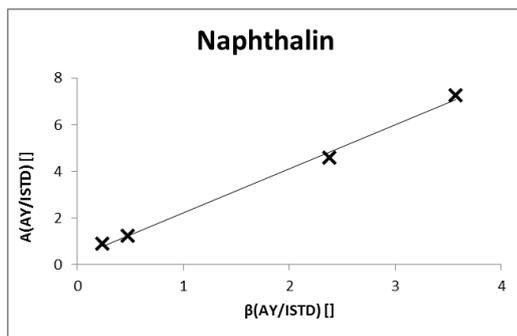


Abbildung 24: KF von Naphthalin

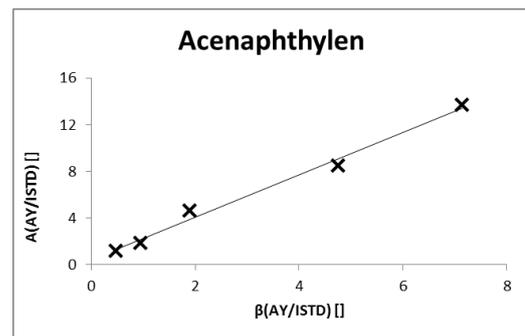


Abbildung 25: KF von Acenaphthylen

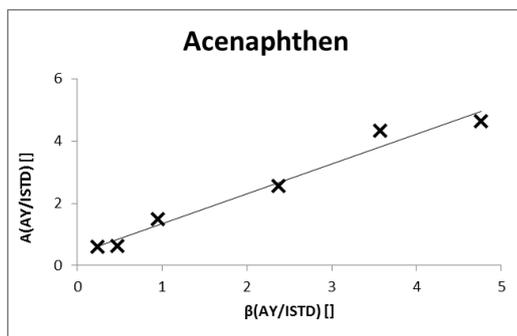


Abbildung 26: KF von Acenaphthen

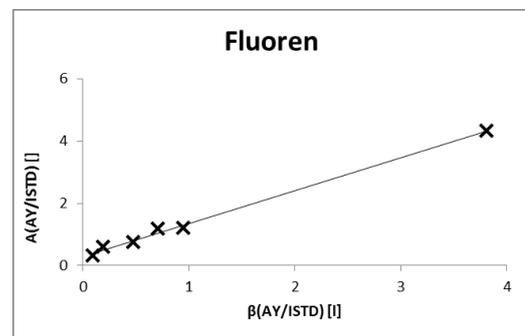


Abbildung 27: KF von Fluoren

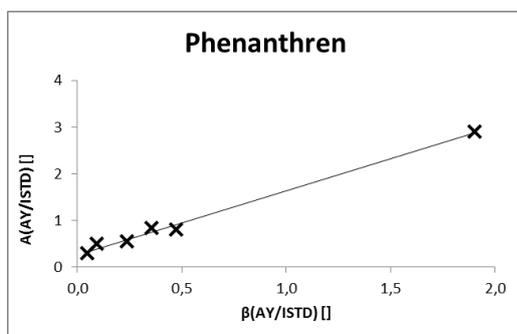


Abbildung 28: KF von Phenanthren

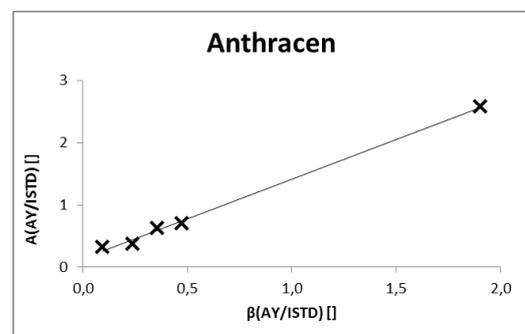


Abbildung 29: KF von Anthracen

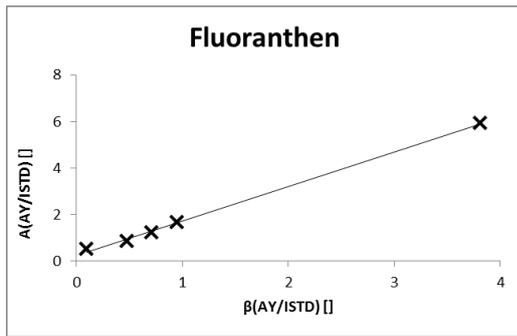


Abbildung 30: KF von Fluoranthen

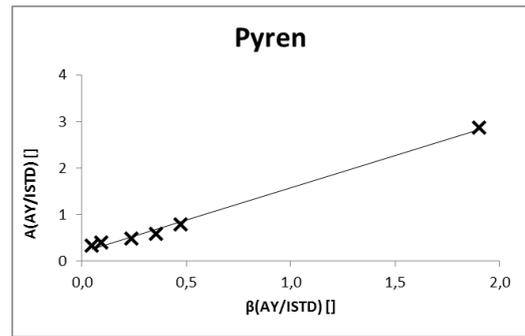


Abbildung 31: KF von Pyren

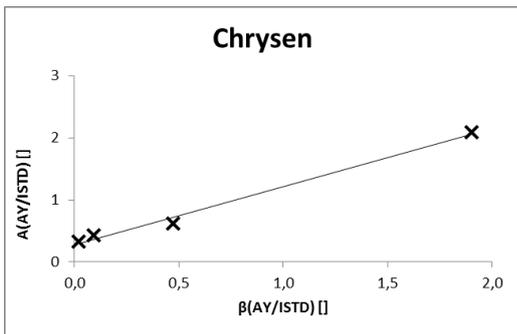


Abbildung 32: KF von Chrysen

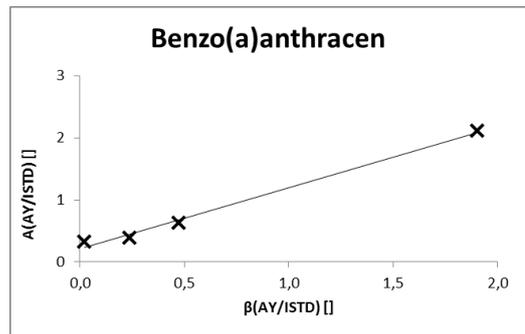


Abbildung 33: KF von Benzo(a)anthracen

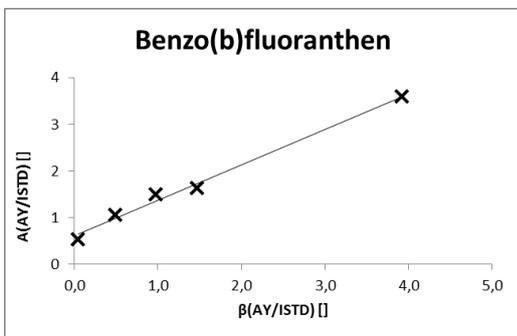


Abbildung 34: KF von Benzo(b)fluoranthen

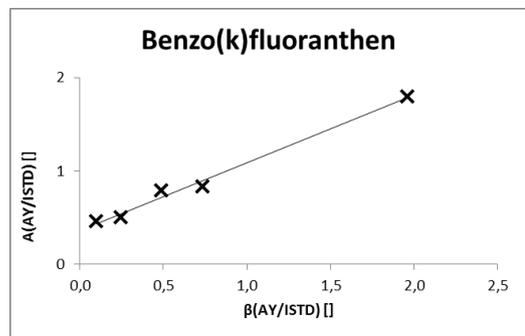


Abbildung 35: KF von Benzo(k)fluoranthen

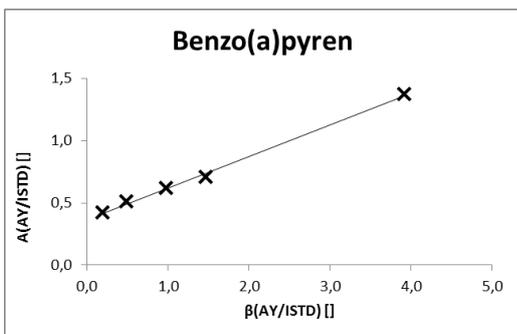


Abbildung 36: KF von Benzo(a)pyren

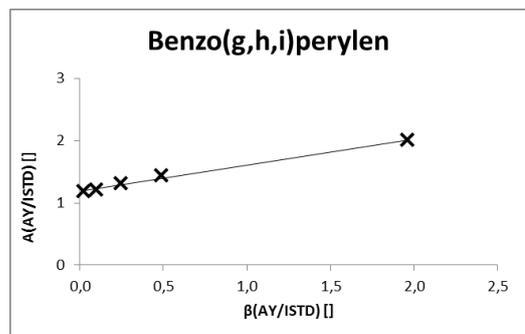


Abbildung 37: KF von Benzo(g,h,i)perylen

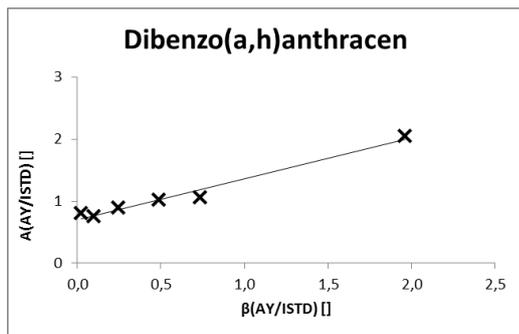


Abbildung 38: KF von Dibenzo(a,h)anthracen

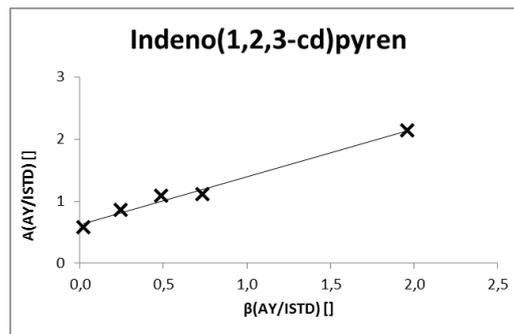


Abbildung 39: KF von Indeno(1,2,3-cd)pyren

4.1.1.2. Quantifizierung

Abbildung 40 stellt die gefundenen PAK-Massenanteile in den Staubproben dar. Auffallend ist der stark erhöhte Anteil in der Probe *LUIS Graz Süd* im Vergleich mit den anderen Proben. Um diese auch untereinander vergleichen zu können, wurde ein Skalenschnitt eingefügt.

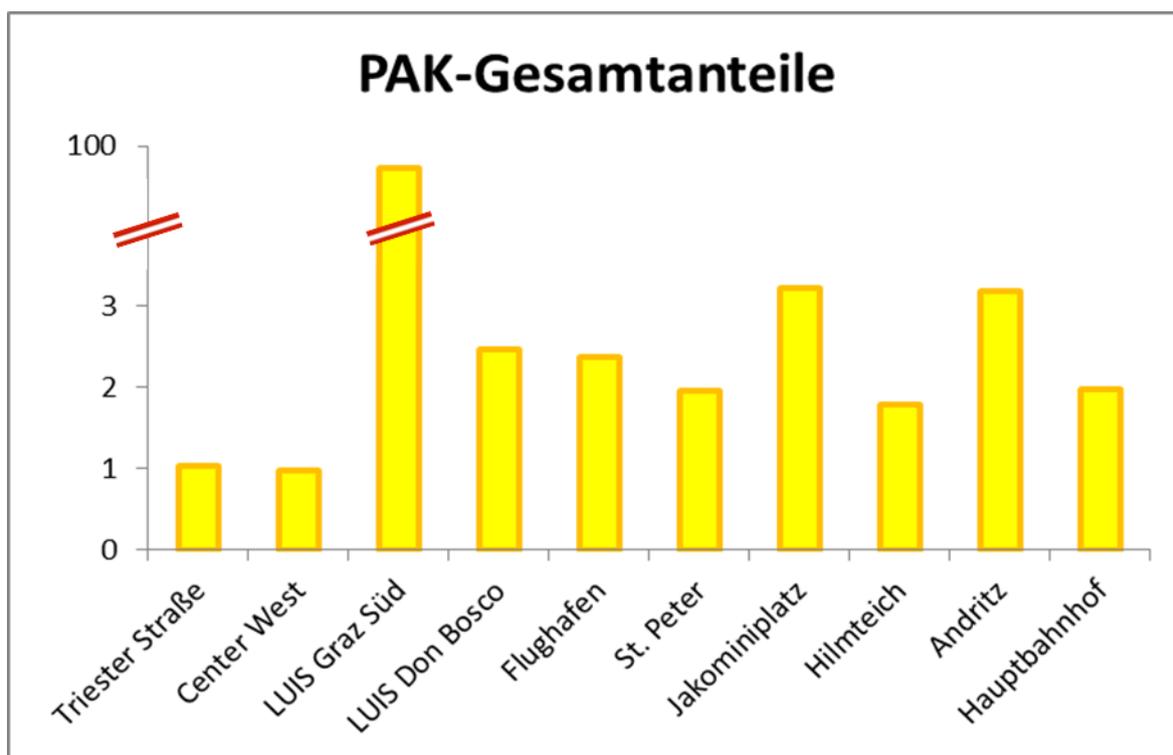


Abbildung 40: PAK-Gesamtanteile

Grundsätzlich wurde pro Probe eine Dreifachbestimmung durchgeführt. Jedoch konnte nicht jedes Signal (Peak) ausgewertet werden, da der Analyt im Chromatogramm nicht integrierbar war oder bei der Berechnung der Konzentration unter der

Nachweisgrenze lag. Somit ergeben sich teilweise nur Einfachbestimmungen, dadurch kann in diesen Fällen keine Standardabweichung angegeben werden. Der dargestellte Gesamtanteil hat daher nur eingeschränkte Gültigkeit, da Werte mit unterschiedlicher Messunsicherheit summiert wurden.

Abbildung 41 zeigt das Chromatogramm eines Standards. Ersichtlich sind die 16 Analyten und die 2 internen Standards. Die einzelnen Peaks sind entsprechend ihrem jeweiligen Analyt zugeordnet, unbeschriftete Peaks stellen Verunreinigungen im System dar. In den Chromatogrammen der Proben scheinen zusätzlich nicht kalibrierte Substanzen auf, teilweise handelt es sich dabei vermutlich um andere PAK. Ein sprunghafter Wechsel der Basislinie markiert das Umschalten auf eine andere Masse im SIM-Modus. Die unterschiedlichen Peakhöhen ergeben sich primär durch die verschiedenen im Standard enthaltenen Konzentrationen, teilweise auch durch die unterschiedliche Empfindlichkeit des Detektors für die Analyten.

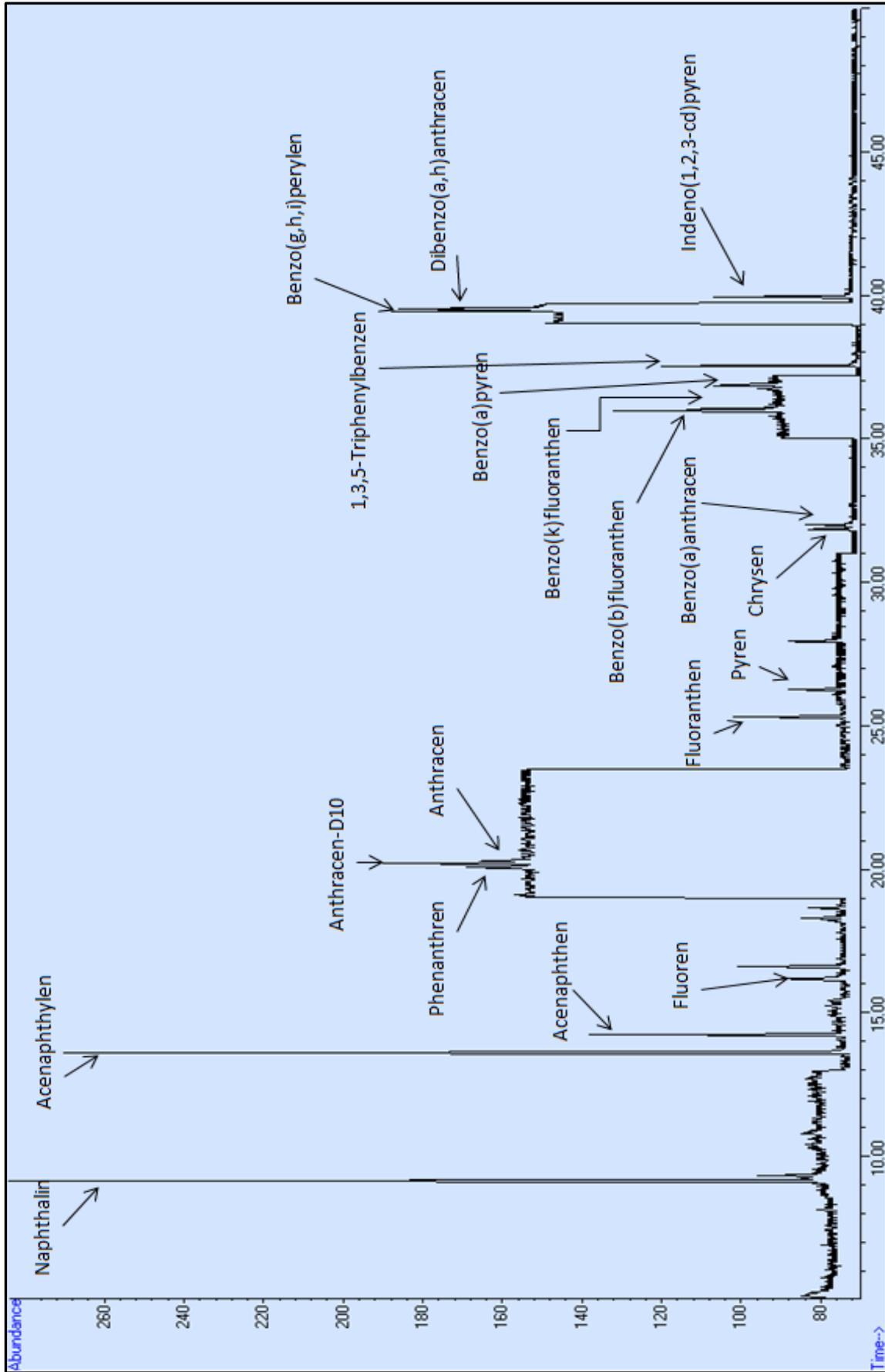


Abbildung 41: Chromatogramm

Tabelle 9: PAK-Einzelanteile

PAK-Einzelanteile												
Analyt/Bezeichnung	Nachweisgrenze [mg/kg]	w [mg/kg] (Standardabweichung [±mg/kg])										
		Triester Straße	Center West	LUIS Graz Süd	LUIS Don Bosco	Flughafen	St. Peter	Jakominiplatz	Hilimteich	Andritz	Hauptbahnhof	
Naphthalin	0,284	unter NG	unter NG	0,320) ^A	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG
Acenaphthylen	0,796	unter NG	unter NG	1,52) ^A	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG
Acenaphthen	0,838	unter NG	unter NG	1,39) ^A	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG
Fluoren	0,244	unter NG	unter NG	1,88 (0,148)	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG	0,704) ^A	0,390) ^A
Phenanthren	0,163	Stdabw. zu hoch	0,318 (0,109)	32,7) ^C (5,28)	1,30) ^C (1,17)	1,04) ^C (0,643)	0,519 (0,105)	0,430 (0,091)	0,600 (0,176)	Stdabw. zu hoch	0,706 (0,233)	0,706 (0,233)
Anthracen	0,117	unter NG	unter NG	0,512 (0,145)	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG
Fluoranthren	0,167	0,338 (0,205)	0,378) ^B (0,166)	32,6) ^C (9,17)	0,519 (0,266)	Stdabw. zu hoch	0,493 (0,157)	0,430 (0,155)	0,541 (0,407)	0,926 (0,745)	0,523 (0,244)	0,523 (0,244)
Pyren	0,138	0,332 (0,100)	0,282) ^B (0,095)	17,4) ^C (5,37)	0,422 (0,150)	0,894 (0,524)	0,337 (0,114)	0,299 (0,100)	0,443 (0,234)	0,596 (0,390)	0,353 (0,133)	0,353 (0,133)
Chrysen	0,233	unter NG	unter NG	0,628) ^A	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG	0,297) ^A	unter NG	unter NG
Benzo(a)anthracen	0,199	0,358) ^A	unter NG	0,498 (0,414)	0,219) ^A	0,446) ^A	0,227) ^B (0,011)	unter NG	0,204) ^A	0,665) ^A	unter NG	unter NG
Benzo(b)fluoranthren	0,370	unter NG	unter NG	1,78) ^A	unter NG	unter NG	0,390) ^A	0,411) ^A	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG
Benzo(k)fluoranthren	0,196	unter NG	unter NG	0,799) ^A	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG
Benzo(a)pyren	0,209	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG	0,965) ^B (0,360)	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG
Benzo(g,h,i)perylen	0,164	unter NG	unter NG	1,63) ^A) ^C	unter NG	unter NG	unter NG	0,381) ^A	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG
Dibenzo(a,h)anthracen	0,290	unter NG	unter NG	0,551) ^A	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,248	unter NG	unter NG	0,801) ^A	unter NG	unter NG	unter NG	0,302) ^A	unter NG	unter NG	unter NG	unter NG
Gesamtanteil	/	1,03	0,978	95,0	2,46	2,38	1,97	3,22	1,79	3,19	1,97	1,97

Tabelle 9 zeigt die einzelnen PAK-Anteile in den Staubproben. Die Angabe von 3 signifikanten Stellen geht auf die Einwaage der internen Standards zurück. Überschreiten die Messwerte diesen Bereich, so sind die übrigen Stellen gerundet angegeben. Die *Nachweisgrenze [mg/kg]* bezieht sich in der Tabelle 9 auf den Analytgehalt im Staub, sie wurde aus der NG der Kalibrierfunktion errechnet. Näherungsweise wird hier eine Staubeinwaage von 500 mg angenommen, die tatsächlichen Einwaagen der Proben weisen aber eine geringe Streuung um diesen Wert auf. Sieht man von den beiden Ausreißern *Acenaphthylene* und *Acenaphthen* ab, so liegt die NG im Mittel bei 0,215 mg/kg, dies entspricht in etwa der in der Prüfanweisung^[34] geforderten Bestimmungsgrenze von 0,2 mg/kg, sie kann somit zur Quantifizierung verwendet werden. Steht in der Tabelle *unter NG*, so war in keiner der 3 Analysen ein Analytgehalt nachweisbar. *Stdabw. zu hoch* sagt hingegen aus, dass die Standardabweichung der Bestimmungen den eigentlichen Messwert übersteigt, somit ist dessen Angabe in diesen Fällen irrelevant. Des Weiteren gibt es 3 Arten von Verweisen.)^A besagt, dass nur ein Messwert über der Nachweisgrenze liegt, somit kann keine Standardabweichung angegeben werden. Die Validität dieser Werte ist dadurch in Frage gestellt, sie können jedoch auch nicht vernachlässigt werden. Näherungsweise sind sie daher bei der Berechnung des PAK-Gesamtanteils miteinbezogen und auch in den Diagrammen ersichtlich. Dort sind sie auch durch das Fehlen der sonst eingezeichneten Standardabweichung auffallend.)^B bezeichnet 2 auswertbare Messwerte, welche über der Nachweisgrenze liegen. In diesem Fall kann bereits näherungsweise eine Standardabweichung angegeben werden, für eine statistische Erfassung sind aber mehr Messwerte erforderlich.)^C weist darauf hin, dass vom angegebenen Mittelwert mindestens ein Messwert oberhalb des kalibrierten Bereichs liegt. Zur Berechnung wurde ein erweiterter linearer Verlauf der Kalibrierung angenommen. Da die Linearität aber nicht gewährleistet ist, sind diese Angaben möglicherweise vermehrt mit Fehlern behaftet und sollten nur vorsichtig als gute Näherung betrachtet werden. Die Abbildungen 42 und 43 zeigen die PAK-Einzelanteile graphisch dargestellt, wobei Abbildung 43 auf die Darstellung der Probe *LUIS Graz Süd* verzichtet, und somit den Vergleich der übrigen Proben ermöglicht.

Die exemplarische Bestimmung der Wiederfindungsrate wie in Kapitel 3.10. beschrieben lieferte keine auswertbaren Ergebnisse, da zum Zeitpunkt der Bestimmung vermehrt Probleme mit dem Messgerät auftraten.

PAK-Einzelanteile

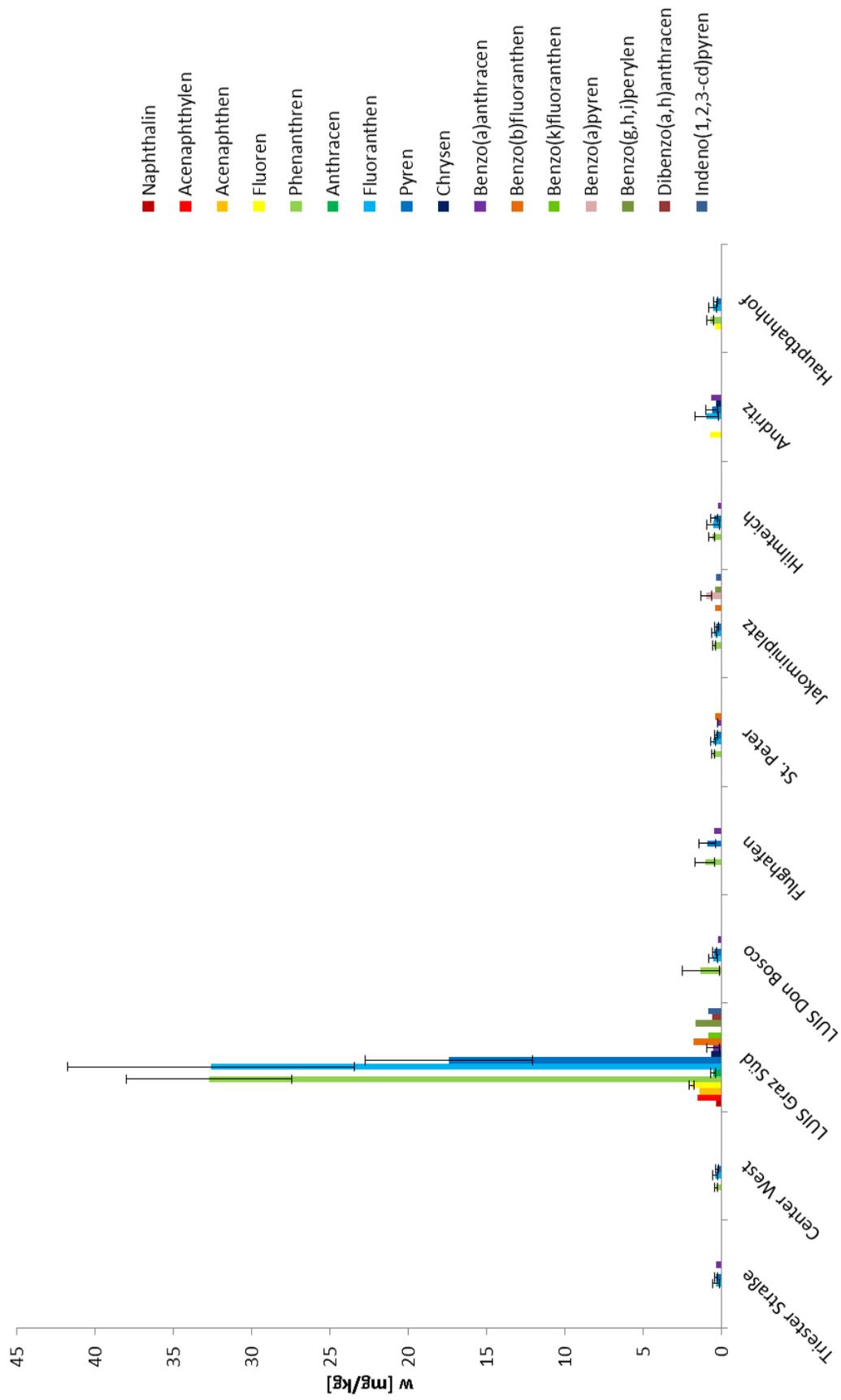


Abbildung 42: Graphische Darstellung der PAK-Einzelanteile

PAK-Einzelanteile

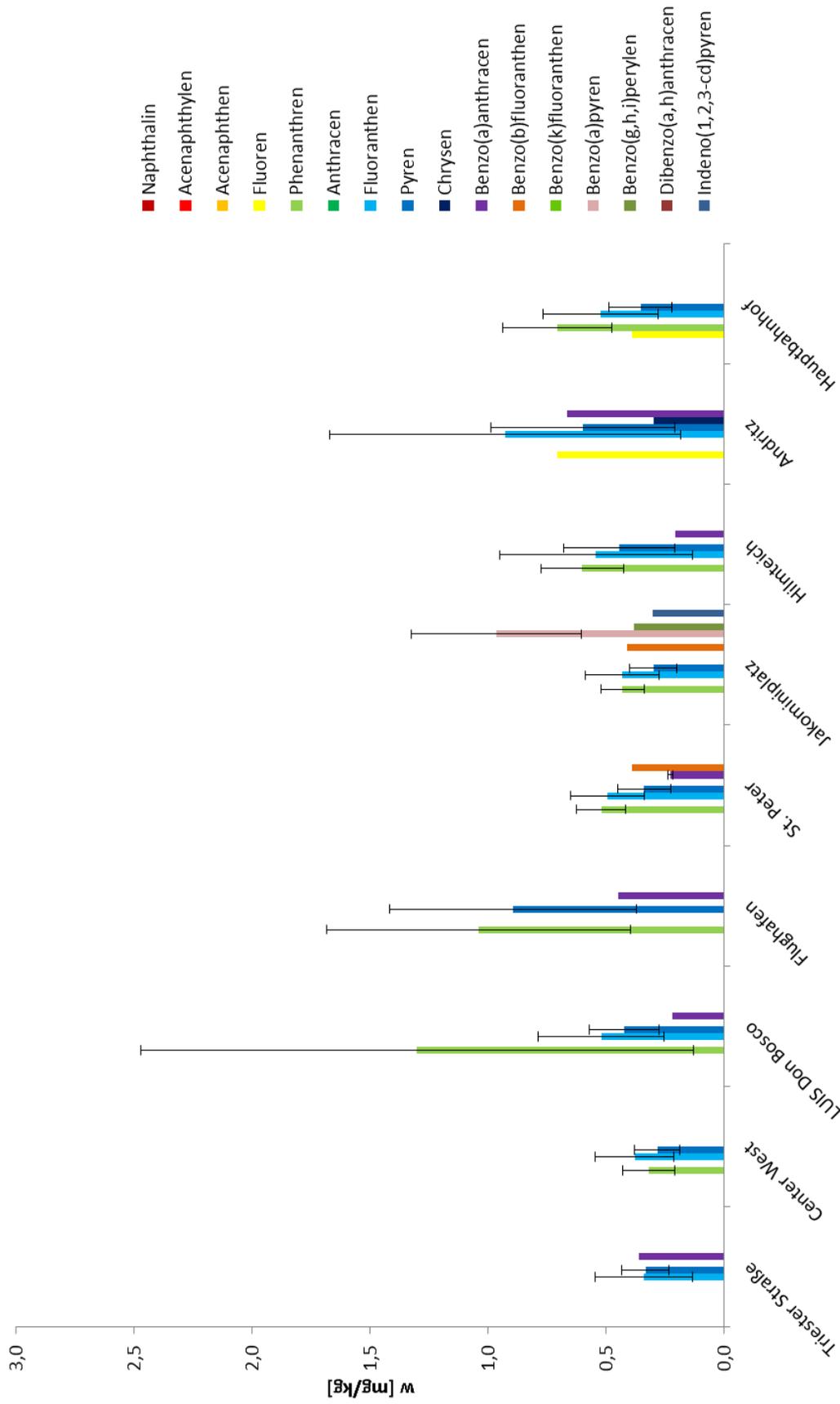


Abbildung 43: PAK-Einzelanteile (ohne LUIS Graz Süd)

4.1.2. Daten der gravimetrischen Untersuchungen

Tabelle 10 zeigt die relativen Massenverluste der Proben nach dem Trocken- und Glühvorgang, diese sind auch in Abbildung 44 und 45 dargestellt. Die Bestimmung des Wassergehalts erfolgte durch eine Doppelbestimmung, der Glühverlust wurde pro Probe dreifach bestimmt. Allgemein beträgt der Trockenverlust etwa 1%, der Glühverlust rund 10%. Bei der Probe *Hilmteich* sind in beiden Bereichen erhöhte Werte feststellbar. Dies beruht auf Pflanzenresten, welche hier vermehrt enthalten waren, da diese eine höhere Wasserkapazität besitzen und als organisches Material beim Glühvorgang entsprechend zum vermehrten Massenverlust beitragen. Die Massenkonstanz bei der Bestimmung des Glühverlusts war noch nicht vollständig gegeben, aus Zeitmangel wurde die Bestimmung bei einem tolerierbaren Wert abgebrochen, eine leichte Abnahme ist im Diagramm (Abbildung 45) noch ersichtlich. Die verschiedenen Anfangsmassen kommen durch leicht verschiedene Einwaagen zustande, der Sollwert beträgt 1 g.

Tabelle 10: Daten der gravimetrischen Untersuchungen

relativer Massenverlust [%]			
	Flughafen	Triester Straße	Hilmteich
Trockenverlust	0,71	0,56	0,80
Glühverlust	8,8	7,3	12

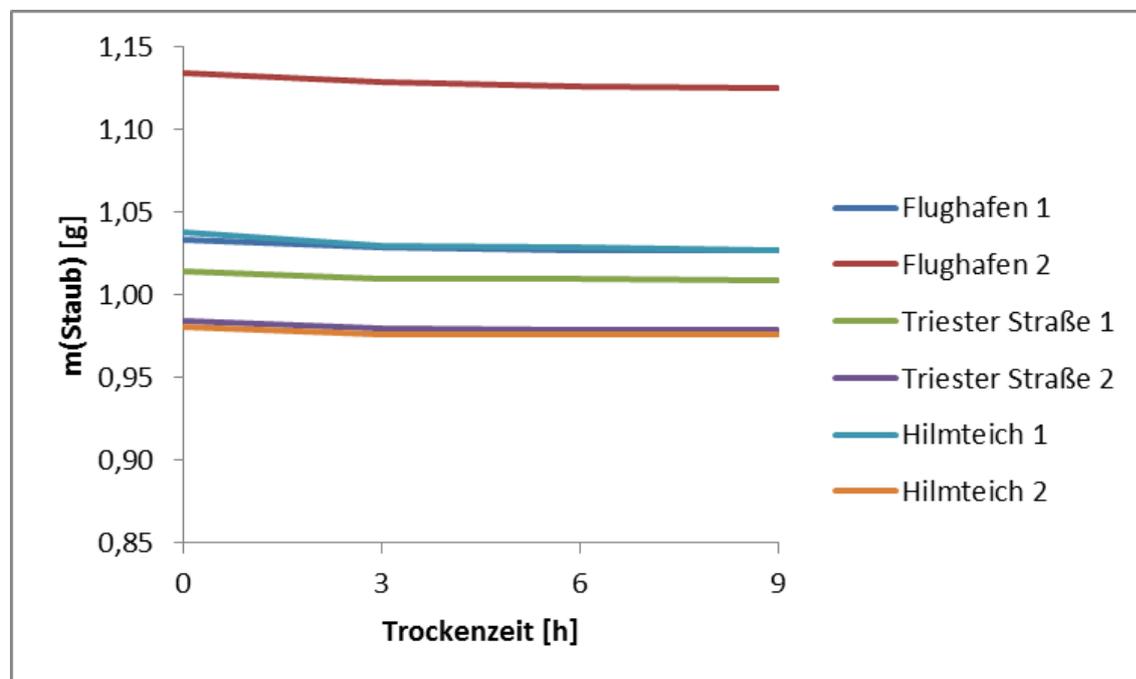


Abbildung 44: Darstellung des Trockenverlusts

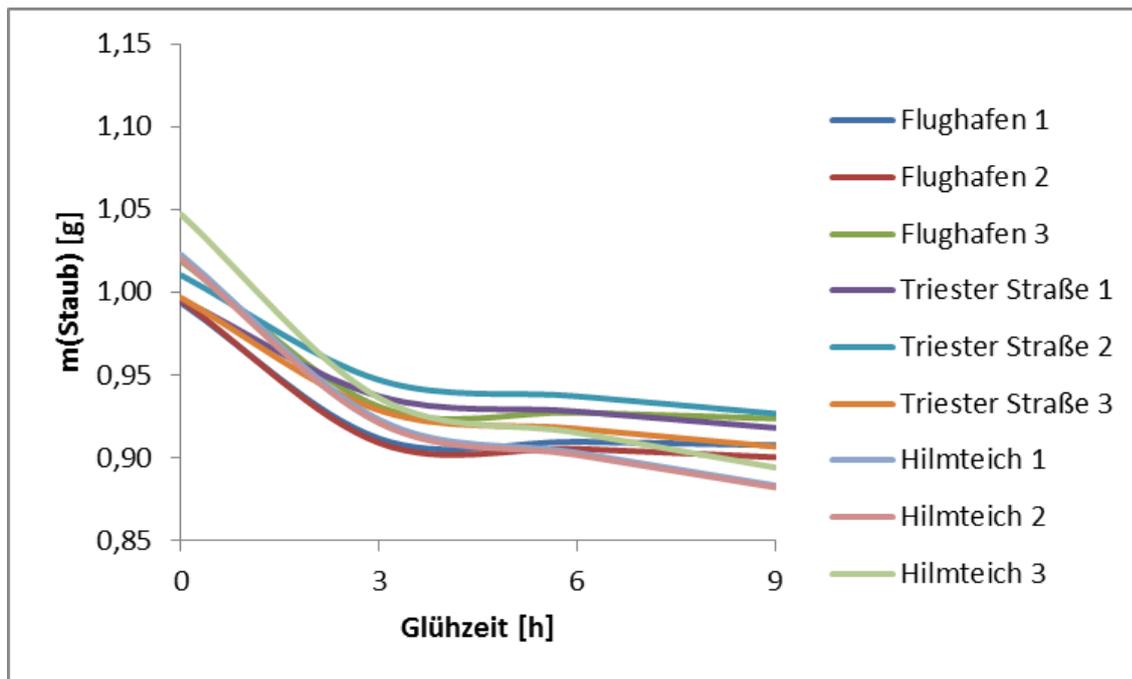


Abbildung 45: Darstellung des Glühverlusts

4.2. Interpretation und Diskussion der Ergebnisse

4.2.1. PAK-Anteil in den Staubproben

Erwartungsgemäß wurden in Wohngebieten und Probenahmestellen abseits von stark frequentierten Straßen vermehrt niedermolekulare PAK gefunden. Das Auftreten von höhermolekularen aromatischen Ringsystemen ist dagegen bei vermehrtem Verkehrsaufkommen wahrscheinlicher, in größeren Konzentrationen wurden sie jedoch nicht gefunden. Dies erklärt sich durch die verringerte Empfindlichkeit bei deren Messung, bedingt durch die längere Verweilzeit in der Säule und der daraus resultierenden Peakverbreiterung der höhersiedenden Analyten. Flüchtigere Komponenten dagegen können leichter in die Gasphase übertreten (erhöhte Volatilität), somit sind Verluste während der Probenvorbereitung möglich. Diese treten hauptsächlich bei Erhöhung der Temperatur während der Ultraschallextraktion auf. Zusätzlich waren in den frühzeitig extrahierten Proben noch teilweise kleine Mengen Naphthalin, Acenaphthylen und Acenaphthen nachweisbar, in zu einem späterem Zeitpunkt extrahierten Proben jedoch nicht mehr, daher kann hier bereits ein Verlust durch Öffnung der Probengefäße während der Einwaage angenommen werden. Für Naphthalin wird zusätzlich eine verringerte Nachweisbarkeit durch die Verwendung von Anthracen-D10 als ISTD vermutet. Dieser weist einen deutlich höheren Siedepunkt auf und ist daher für Naphthalin nicht repräsentativ, kann jedoch als Näherung verwendet werden.

Teilweise sind hohe Standardabweichungen bemerkbar, diese ergeben sich möglicherweise durch inhomogene Proben, des Weiteren sind Probleme während des

Messvorgangs denkbar. Als Parameter für die Geräteperformance kann die Menge an detektiertem ISTD verwendet werden. Verminderte sich die Peakfläche im Verlauf der Messungen trotz gleicher Sollkonzentration, wurde von einer Abnahme der Empfindlichkeit ausgegangen. Durch den somit häufig erforderlichen Austausch der Glaswolle und die damit verbundene Öffnung des Injektionssystems war die Reproduzierbarkeit des Systems nicht gewährleistet.

Bemerkenswert sind die in Graz Süd gefundenen Mengen an PAK, besonders Phenanthren, Fluoranthen und Pyren sind stark vertreten. Um das Auftreten dieser Mengen zu überprüfen, müssen in Zukunft noch weitere Messungen durchgeführt werden. Der aktuell ermittelte Wert überschreitet bereits den vorgeschlagenen Interventionswert der Hollandliste von 40 mg/kg. ^[9] Der Referenzwert für den PAK-Gesamtanteil (1 mg/kg) wird dagegen praktisch schon in allen Fällen überschritten. Der PAK-Anteil in der Probe *Center West* liegt knapp unter diesem Referenzwert, aufgrund der Messunsicherheit ist dieser Unterschied jedoch nicht signifikant. Die Ergebnisse sind allgemein mit jenen der im Kapitel 2.1.4.2. vorgestellten Studie vergleichbar ^[11].

Bei zukünftigen Bestimmungen sollte auf eine größere Probenahmefläche geachtet werden, um die Repräsentativität der Messungen für das beprobte Gebiet zu steigern. Zudem können auch andere Korngrößen untersucht werden, wenn die Möglichkeit einer mechanischen Zerkleinerung besteht. Die Extraktionsmethode kann noch optimiert werden, eventuell durch die Wahl eines anderen Lösungsmittels. Schwierig ist zudem die Temperaturerhaltung im Ultraschallbad, da durch die Ultraschallkavitation zusätzlich eine Erwärmung auftritt. Ein Lösungsansatz ist ein internes Thermostat, bei den bisher durchgeführten Extraktionen wurde nur eine externe Temperaturanpassung durchgeführt. Hinsichtlich des Messgeräts sind noch Optimierungen notwendig, vorteilhaft ist eine automatische Spliteinstellung sowie ein Autosampler. Herausforderungen mit dem Injektionssystem müssen noch bewältigt werden. Insbesondere sollten neue Linertypen getestet werden, ausgehend von einem Liner mit in einer Engstelle eingebrachter Glaswolle in Injektionshöhe. Empfehlenswert ist auch der Test eines alternativen Linertyps mit einer eingebauten Glaswendel (siehe Kapitel 2.2.2.1.). Aufgrund der vergleichsweise geringen Empfindlichkeit bei der Bestimmung der höhersiedenden PAK wird die Erstellung einer separaten Methode empfohlen, um die Verweilzeit der Analyten in der Säule zu verkürzen. Alternativ kann eine Messung mittels HPLC mit Fluoreszenzdetektor durchgeführt werden, da diese speziell für größere Ringsysteme sehr empfindlich ist.

Die erstellte Methode eignet sich hervorragend zur Bestimmung kleinerer und mittelgroßer Ringsysteme. Gefunden wurden im Schnitt Gesamtmengen an PAK im Bereich von 1-3 mg/kg (ppm). Die Nachweisgrenze liegt durchschnittlich bei 0,2 mg/kg, dadurch können bereits sehr geringe Mengen an PAK erfasst werden. In Zukunft kann die Methode nach flächendeckender Beprobung und geringfügigen Optimierungen zur exakten Bestimmung der PAK-Mengen in Straßenstaub verwendet werden.

4.2.2. Trocken- und Glühverlust

Sofern die Probenahme nicht direkt nach Regenfällen oder bei feuchten Umgebungsbedingungen durchgeführt wird, können die im Kapitel 4.1.2. vorgestellten Werte verwendet werden. Da dabei der Wassergehalt nur gering ist, kann dieser bei der Einwaage der Staubproben vernachlässigt werden. Beträgt der Anteil an organischem Material in den Proben bei einer eingesetzten Menge von 0,5 g Staub 10% und sind PAK im Bereich von 1-3 ppm enthalten, so entspricht das 0,001-0,003% des organischen Anteils.

Inwiefern erhöhter Pflanzenanteil eine Auswirkung auf das Auftreten von PAK hat, muss noch geklärt werden. Es wird nur eine minimale Beeinflussung angenommen, da in den durchgeführten Messungen keine Zusammenhänge erkennbar waren.

5. Literatur- und Quellenangaben

- [1] <http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/R153.pdf> (Zugriff 29.04.2015)
- [2] https://books.google.at/books?id=Q3NYoVG1QJgC&pg=PA94&lpg=PA94&dq=metabolisierung+pak&source=bl&ots=rE9R5TNP84&sig=Y6c4nffnAAIGzVNYy_UBPEo8dPs&hl=de&sa=X&ei=VbYOVc69Ls78albagLgE&ved=0CDsQ6AEwBA#v=onepage&q=metabolisierung%20pak&f=false (Zugriff 29.04.2015)
- [3] Die Abbildungen mit Strukturformeln wurden mithilfe von ChemSketch erstellt.
- [4] <http://www.ages.at/themen/rueckstaende-kontaminanten/polyzyklische-aromatische-kohlenwasserstoffe-pak/> (Zugriff 29.04.2015)
- [5] https://www.lubw.badenwuerttemberg.de/servlet/is/16777/stoffverhalten_pak.pdf?command=downloadContent&filename=stoffverhalten_pak.pdf (Zugriff 29.04.2015)
- [6] http://www.schonox.de/media_editor/Was%20sind%20PAK_.pdf (Zugriff 29.04.2015)
- [7] <http://www.bag.admin.ch/themen/chemikalien/00228/05582/index.html?lang=de> (Zugriff 29.04.2015)
- [8] <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biofiles/dna-damage-and-repair.html> (Zugriff 29.04.2015)
- [9] www.gefahrstoffe.de/library/common/umwelt/RuG/_pdf/d3211.pdf (Zugriff 20.05.2015)
- [10] <http://www.umwelt-online.de/recht/boden/nll.htm> (Zugriff 20.05.2015)
- [11] Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dust: Implications for human health, D. Lorenzi et al, University of Northumbria at Newcastle, Chemosphere 83, Seiten 970-977, 2011
- [12] http://www.chemie.tu-darmstadt.de/media/ak_plenio/pdf/Script_Geraeteanalytik_2009.pdf (Zugriff 21.05.2015)
- [13] http://www.analytik.ethz.ch/vorlesungen/biopharm/Trennmethoden/AnalytischeChemieSkript_4_GC.pdf (Zugriff 24.05.2015)
- [14] http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/croma/gc_detail1.vlu.html (Zugriff 24.05.2015)
- [15] <http://www.lmc.chemie.uni-wuerzburg.de/typo3temp/pics/f18eba7309.jpg> (Zugriff 21.05.2015)

- [16] <http://www.techniklexikon.net/d/gaschromatographie/gaschromatographie.htm> (Zugriff 15.05.2015)
- [17] http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/croma/gc_proben_aufgabe.vlu/Page/vsc/de/ch/3/anc/croma/gc/direkt/split/splitinjgcm66ht0600.vscml.html (Zugriff 15.05.2015)
- [18] http://www.metrolab.gr/useful_detail_gr.asp?id=6 (Zugriff 21.05.2015)
- [19] <http://blog.restek.com/?p=628> (Zugriff 21.05.2015)
- [20] http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/masse/masse_kompakt.vlu.html (Zugriff 15.05.2015)
- [21] http://www.vias.org/tmanalytik_germ/hl_ms_quadrupol.html (Zugriff 21.05.2015)
- [22] http://chem.uft.uni-bremen.de/Chromatography/ch_peak_typen_1.jpg (Zugriff 21.05.2015)
- [23] <http://www.caslab.com/News/gcms-full-scan-vs-cgms-sim.html> (Zugriff 21.05.2015)
- [24] <http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/croma/kalibrierung.vlu.html> (Zugriff 16.05.2015)
- [25] http://www.statistics4u.info/fundstat_germ/index.html (Zugriff 16.05.2015)
- [26] <http://www.clb.de/0812Qualitaetssicherung.html#1> (Zugriff 16.05.2015)
- [27] <http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/croma/datenauswertung.vlu.html> (Zugriff 21.05.2015)
- [28] http://www.rechtsmedizin.uni-bonn.de/studium/Praktika_Arbeiten/forensische-genetik/gute-pipettierpraxis.pdf (Zugriff 04.05.2015)
- [29] <http://www.eppendorf.com/catstat/50/de/01.html> (Zugriff 04.05.2015)
- [30] <http://www.ranking-abc.de/chemie-und-technik/extrahieren.html> (Zugriff 22.03.2015)
- [31] <http://www.hielscher.com/de/ultrasonic-extraction-of-caffeine-and-other-active-compounds.htm> (Zugriff 22.03.2015)
- [32] <http://pubs.rsc.org/services/images/RSCpubs.ePlatform.Service.FreeContent.ImageService.svc/ImageService/Articleimage/2013/CS/c2cs35282f/c2cs35282f-f2.gif> (Zugriff 22.03.2015)
- [33] <http://www.sonochemistry.info/introduction.htm> (Zugriff 22.03.2015)

[34] http://www.zls-muenchen.de/de/left/aktuell/pdf/zek_01_2-08_pak_verbindlich_mindermengen.pdf (Zugriff 22.05.2015)

[35] Die Karte des Grazer Stadtgebiets wurde mithilfe von Google Maps erstellt. (Mai 2015)

[36] https://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/16777/stoffverhalten_pak.pdf?command=downloadContent&filename=stoffverhalten_pak.pdf (Zugriff 08.05.2015)

[37] http://www.chemicalbook.com/ProductIndex_EN.aspx (Zugriff 08.05.2015)

[38] http://www.brand.de/fileadmin/user/pdf/SOPs/SOP_Transferpette_DE.pdf (Zugriff 04.03.2015)

6. Anhang

6.1. Bilder der Probenahme



Abbildung 46: Center West

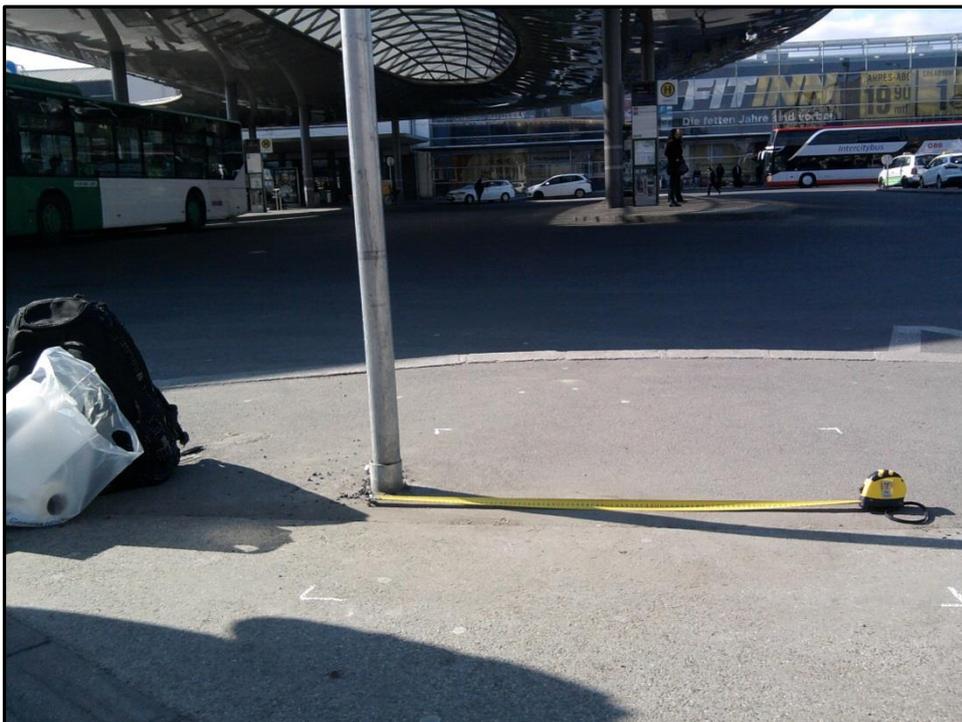


Abbildung 47: Hauptbahnhof



Abbildung 48: Flughafen



Abbildung 49: Hilmteich



Abbildung 50: Don Bosco

6.2. Prüfprotokolle Volumenmessgeräte

Die Prüfung der Volumenmessgeräte erfolgte ausgehend von der vorgeschlagenen Methode aus der *Transferpette® Prüfanweisung (SOP)*, Oktober 2013 ^[38], die Fehlergrenzen wurden für die geprüften Kolbenhubpipetten übernommen. Die jeweiligen Pipetten wurden entsprechend ihren jeweiligen für *in Ordnung* befundenen Arbeitsbereichen verwendet. Im Folgenden sind die Prüfprotokolle einsehbar.

Prüfprotokoll für Volumenmessgeräte (EX)

1. Gerät	Typ	
Eppendorf Reference	variabel	
(max.) Nennvolumen [μl]:	200	
Seriennummer:	/	
Kundeneigene Kennzeichnung:	Grüne Punkte	

2. Beschädigungen	3. Funktionsmangel
keine	keine
Art der Beschädigung (bitte hier eintragen)	Art des Funktionsmangels (bitte hier eintragen)

4. Wassertemperatur:	23,0 °C
Waage:	Mettler AE166
Thermometer:	ebro TDC110
Korrekturfaktor Z:	1,0036 $\mu\text{l}/\text{mg}$

5. Wägewerte der gravimetrischen Prüfung

Nummer	$m_{\text{Nennvolumen}}$ [g]	$m_{50\%}$ [g]	$m_{25\%}$ [g]
x ₁	0,1997	0,0994	0,0498
x ₂	0,1992	0,0999	0,0501
x ₃	0,1996	0,0995	0,0500
x ₄	0,1998	0,1000	0,0501
x ₅	0,1992	0,0997	0,0502
x ₆	0,1993	0,1001	0,0505
x ₇	0,1995	0,0999	0,0505
x ₈	0,1993	0,0999	0,0503
x ₉	0,1998	0,0998	0,0500
x ₁₀	0,1990	0,0995	0,0501

6. Auswertung der gravimetrischen Prüfung

Rechenwert	200 μl	100 μl	50 μl
V/ μl	200,1627	100,1315	50,3418
s/ μl	0,28070	0,23679	0,22292
R [%] ist	0,08%	0,13%	0,68%
VK [%] ist	0,1402%	0,2365%	0,4428%
R [%] soll maximal	0,6%	1,2%	6,0%
VK [%] soll maximal	0,2%	0,4%	2,0%
Ergebnis	in Ordnung	in Ordnung	in Ordnung

Die Prüfung wurde entsprechend DIN EN ISO 8655 durchgeführt.

Datum: 05.03.2015

Prüfer: Lena Weiß, Matthias Schwar

Testversion	Erstellt:	Geprüft:	Freigabe:	Datum:
	Regina Zenz	Schmuck	12.03.2007	08.03.2007

Prüfprotokoll für Volumenmessgeräte (EX)

1. Gerät gilson pipetman	Typ variabel	
(max.) Nennvolumen [μl]:		
Seriennummer:		
Kundeneigene Kennzeichnung:		
		<div style="background-color: #e0ffe0; padding: 2px;">100</div> <hr style="border-top: 1px dashed black;"/> <div style="background-color: #e0ffe0; padding: 2px;">EJ53568</div> <hr style="border-top: 1px dashed black;"/> <div style="background-color: #e0ffe0; padding: 2px;">roter Punkt</div>

2. Beschädigungen keine	3. Funktionsmangel keine
Art der Beschädigung (bitte hier eintragen)	Art des Funktionsmangels (bitte hier eintragen)

4. Wassertemperatur:	23,0 °C
Waage:	Mettler AE166
Thermometer:	ebro TDC110
Korrekturfaktor Z:	1,0036 $\mu\text{l}/\text{mg}$

5. Wägewerte der gravimetrischen Prüfung

Nummer	$m_{\text{Nennvolumen}}$ [g]	$m_{50\%}$ [g]	$m_{10\%}$ [g]
x_1	0,1003	0,0508	0,0104
x_2	0,1005	0,0507	0,0100
x_3	0,1005	0,0507	0,0101
x_4	0,1003	0,0507	0,0103
x_5	0,1009	0,0515	0,0105
x_6	0,1003	0,0506	0,0106
x_7	0,1008	0,0508	0,0104
x_8	0,1005	0,0509	0,0102
x_9	0,1005	0,0507	0,0103
x_{10}	0,1007	0,0510	0,0103

6. Auswertung der gravimetrischen Prüfung

Rechenwert	100 μl	50 μl	10 μl
V/ μl	100,8943	51,0242	10,3474
s/ μl	0,21185	0,26000	0,17985
R [%] ist	0,89%	2,05%	3,47%
VK [%] ist	0,2100%	0,5096%	1,7381%
R [%] soll maximal	0,6%	1,2%	6,0%
VK [%] soll maximal	0,2%	0,4%	2,0%
Ergebnis	nicht in Ordnung	nicht in Ordnung	in Ordnung

Die Prüfung wurde entsprechend DIN EN ISO 8655 durchgeführt.

Datum: 05.03.2015

Prüfer: Lena Weiß, Matthias Schwarz

Testversion	Erstellt:	Geprüft:	Freigabe:	Datum:
	Regina Zenz	Schmuck	12.03.2007	08.03.2007

Prüfprotokoll für Volumenmessgeräte



1. Volumenmessgerät, Klasse A/AS, konformitätsbescheinigt

Serien-Nr.: / _____

Warenzeichen: BLAUBRAND
 BLAUBRAND-ETERNA
 Fortuna

Justierung: "IN" "EX"

Gerätetyp: **Vollpipette**

Nennvolumen : Teilung: 5 mL

Fehlergrenzen: ± 0,015 mL

Werkstoff: AR-Glas
 DURAN

Anwendereigene Kennzeichnung: / _____

2. Beschädigungen: keine
 Art der Beschädigung _____

3. Prüfbedingungen: Prüftemperatur 23,4 °C
 Luftdruckbereich: unterer mittlerer oberer
 Waage: Mettler AE 166
 Thermometer: Digitalthermometer

4. Berechnung: $V_{20} = (W_2 - W_1) \cdot z$

5. Auswertung:

Wägewerte-Nr.	Wägewert W ₂ [g]	Wägewert W ₁ [g]	Faktor "z" [ml/g]	Volumen V ₂₀ [ml]
X1	4,95	4,96	1,00354	-0,01
X2	4,97	4,95	1,00354	0,02
X3	4,97	4,95	1,00354	0,02
X4	4,94	4,95	1,00354	-0,01
X5	4,95	4,94	1,00354	0,01
Die Prüfung wurde entsprechend ISO 4787 durchgeführt.				Mittelwert: 0,01
				Standardabw. 0,015

6. Ergebnis:

Prüfung bestanden (innerhalb der Fehlergrenzen) ▼

Datum: 22.Apr.15 Prüfer: Weiß, Schwar

Version 1.2	Erstellt: Schmuck	Geprüft: Schmuck	Freigabe: Schmuck	Datum: 02.03.2011
-------------	----------------------	---------------------	----------------------	----------------------

Prüfprotokoll für Volumenmessgeräte



1. Volumenmessgerät, Klasse A/AS, konformitätsbescheinigt

Serien-Nr.: _____

Warenzeichen: BLAUBRAND
 BLAUBRAND-ETERNA
 Brand

Justierung: "IN" "EX"

Gerätetyp: **Vollpipette**

Nennvolumen : Teilung: 15 mL

Fehlergrenzen: ± 0,03 mL

Werkstoff: AR-Glas
 DURAN

Anwendereigene Kennzeichnung: _____

2. Beschädigungen: keine
 Art der Beschädigung _____

3. Prüfbedingungen: Prüftemperatur 23,4 °C
 Luftdruckbereich: unterer mittlerer oberer
 Waage: Mettler AE 166
 Thermometer: Digitalthermometer

4. Berechnung: $V_{20} = (W_2 - W_1) * z$

5. Auswertung:

Wägewerte-Nr.	Wägewert W ₂ [g]	Wägewert W ₁ [g]	Faktor "z" [ml/g]	Volumen V ₂₀ [ml]	
X1	14,96	14,99	1,00354	-0,03	
X2	14,96	14,95	1,00354	0,01	
X3	14,96	14,95	1,00354	0,01	
X4	14,97	14,95	1,00354	0,02	
X5	14,95	14,97	1,00354	-0,02	
Die Prüfung wurde entsprechend ISO 4787 durchgeführt.				Mittelwert:	0,00
				Standardabw.	0,02

6. Ergebnis: Prüfung bestanden (innerhalb der Fehlergrenzen) ▼

Datum: 22.Apr.15 Prüfer: Weiß, Schwar

Version 1.2	Erstellt: Schmuck	Geprüft: Schmuck	Freigabe: Schmuck	Datum: 02.03.2011
-------------	----------------------	---------------------	----------------------	----------------------

Prüfprotokoll für Volumenmessgeräte



1. Volumenmessgerät, Klasse A/AS, konformitätsbescheinigt

Serien-Nr.: _____

Warenzeichen: BLAUBRAND
 BLAUBRAND-ETERNA

Justierung: "IN" "EX"

Gerätetyp: **Vollpipette**

Nennvolumen : Teilung 2mL

Fehlergrenzen: 0,008

Werkstoff: AR-Glas
 DURAN

Anwendereigene Kennzeichnung: _____

2. Beschädigungen: keine
 Art der Beschädigung _____

3. Prüfbedingungen: Prüftemperatur 24 °C
Luftdruckbereich: unterer mittlerer oberer
Waage: Mettler AE 166
Thermometer: Digitalthermometer

4. Berechnung: $V_{20} = (W_2 - W_1) * z$

5. Auswertung:

Wägewerte-Nr.	Wägewert W ₂ [g]	Wägewert W ₁ [g]	Faktor "z" [ml/g]	Volumen V ₂₀ [ml]	
X1	2,0248	2,0220	1,00364	0,003	
X2	2,0248	2,0236	1,00364	0,001	
X3	2,0258	2,0245	1,00364	0,001	
X4	2,0212	2,0220	1,00364	-0,001	
X5	2,0237	2,0234	1,00364	0,000	
Die Prüfung wurde entsprechend ISO 4787 durchgeführt.				Mittelwert:	0,0010
				Standardabw.	0,0013

6. Ergebnis:
 ▼

Datum: 07.Mai.15 Prüfer: Weiß, Schwar

Version 1.2	Erstellt: Schmuck	Geprüft: Schmuck	Freigabe: Schmuck	Datum: 02.03.2011
-------------	----------------------	---------------------	----------------------	----------------------