

DIN EN 16167



ICS 13.030.01; 13.080.10

Ersatz für
DIN EN 16167:2012-11

**Boden, behandelter Bioabfall und Schlamm –
Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (PCB) mittels
Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS) und
Gaschromatographie mit Elektroneneinfangdetektion (GC-ECD);
Deutsche Fassung EN 16167:2018+AC:2019**

Soil, treated biowaste and sludge –

Determination of polychlorinated biphenyls (PCB) by gas chromatography with mass selective detection (GC-MS) and gas chromatography with electron-capture detection (GC-ECD);

German version EN 16167:2018+AC:2019

Sols, biodéchets traités et boues –

Dosage des polychlorobiphényles (PCBs) par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie gazeuse couplée avec un détecteur de masse (CG-SM) ou un détecteur par capture d'électrons (CG-ECD);

Version allemande EN 16167:2018+AC:2019

Gesamtumfang 41 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 16167:2018+AC:2019) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 444 „Prüfverfahren für die umweltbezogene Charakterisierung fester Matrices“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN (Niederlande) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitskreis NA 119-01-02-02-05 AK „Organische Analytik“ des Unterausschusses NA 119-01-02-02 UA „Chemische und physikalische Verfahren“ im DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW).

Die Ausgabe EN 16167:2018, die fälschlicherweise auf das Mandat M/330 verwies, wurde national nie umgesetzt. Im vorliegenden Dokument ist die europäische Berichtigung dieses Fehlers bereits enthalten.

Für die in diesem Dokument zitierten internationalen Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 18512	siehe	DIN ISO 18512
ISO 5725-2	siehe	DIN ISO 5725-2

Änderungen

Gegenüber DIN EN 16167:2012-11 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Aktualisierung der normativen Verweisungen;
- b) Überarbeitung des Abschnitt 3 „Begriffe“;
- c) neuer Anhang C „Berechnungsmethode zur Abschätzung des PCB-Gesamtgehalts“;
- d) alle Abschnitte wurden redaktionell überarbeitet.

Frühere Ausgaben

DIN EN 16167: 2012-11

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 18512, *Bodenbeschaffenheit — Anleitung für die Lang- und Kurzzeitlagerung von Bodenproben*

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

Deutsche Fassung

**Boden, behandelter Bioabfall und Schlamm —
Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (PCB) mittels
Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
(GC-MS) und Gaschromatographie mit
Elektroneneinfangdetektion (GC-ECD)**

Soil, treated biowaste and sludge —
Determination of polychlorinated biphenyls (PCB) by gas
chromatography with mass selective detection (GC-MS)
and gas chromatography with electron-capture
detection (GC-ECD)

Sols, biodéchets traités et boues —
Dosage des polychlorobiphényles (PCBs) par
chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie gazeuse
couplée avec un détecteur de masse (CG-SM) ou un
détecteur par capture d'électrons (CG-ECD)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 20. März 2018 angenommen und beinhaltet die Berichtigung, die vom CEN am 30. Januar 2019 herausgegeben wurde.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Management-Zentrum des CEN-CENELEC oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, der ehemaligen jugoslawischen Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, Serbien, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, der Türkei, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

CEN-CENELEC Management-Zentrum: Rue de la Science 23, B-1040 Brüssel

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
Einleitung	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	6
4 Kurzbeschreibung	7
5 Störungen	7
5.1 Störungen bei Probenahme und Extraktion	7
5.2 Störungen bei GC	7
6 Sicherheitshinweise	8
7 Reagenzien	8
7.1 Reagenzien für die Extraktion	8
7.2 Reagenzien für die Reinigung	9
7.3 Gaschromatographische Analyse	12
7.4 Standards	12
7.5 Herstellung der Standardlösungen	14
8 Geräte	15
8.1 Extraktions- und Reinigungsverfahren	15
8.2 Gaschromatograph	16
9 Probenlagerung und Probenkonservierung	16
9.1 Probenlagerung	16
9.2 Probenvorbehandlung	16
10 Durchführung	17
10.1 Blindwertbestimmung	17
10.2 Extraktion	17
10.3 Einengen	20
10.4 Reinigen des Extrakts	20
10.5 Zugabe des Injektionsstandards	24
10.6 Gaschromatographische Analyse (GC)	24
10.7 Massenspektrometrie (MS)	25
10.8 Elektroneneinfangdetektion (ECD)	30
11 Verfahrenskennndaten	32
12 Präzision	32
13 Analysenbericht	32
Anhang A (informativ) Daten für die Wiederhol- und Vergleichpräzision	33
Anhang B (informativ) Beispiele für Retentionszeiten von PCB	35
Anhang C (informativ) Berechnungsverfahren zur Schätzung des Gesamtgehalts an PCB	36
Literaturhinweise	39

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (EN 16167:2018+AC:2019) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 444 „Prüfverfahren für die umweltbezogene Charakterisierung fester Matrices“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Juli 2019, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Juli 2019 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Dieses Dokument ersetzt AC EN 16167:2018 AC.

Dieses Dokument enthält die Berichtigung 1, welche die Löschung der Information zu dem Mandat beinhaltet.

Anfang und Ende der durch die Berichtigung eingefügten oder geänderten Texte sind jeweils durch Änderungsmarken AC AC angegeben.

AC *gestrichener Text* AC

Entsprechend der CEN-CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Serbien, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Türkei, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

Einleitung

Polychlorierte Biphenyle (PCB) finden als Additive in der Industrie verbreitet dort Anwendung, wo chemische Stabilität gefordert wird. Diese Stabilität schafft dann jedoch Umweltprobleme, wenn die PCB letztendlich in die Umwelt freigesetzt werden. Da einige dieser PCB-Verbindungen hochtoxisch sind, wird deren Vorhandensein in der Umwelt (Luft, Wasser, Boden, Sediment und Abfall) regelmäßig überwacht und kontrolliert. Derzeit wird die Bestimmung von PCB in diesen Matrices in den meisten Routinelaboren im Anschluss an die vorangehenden Schritte Probenahme, Probenvorbehandlung, Extraktion und Reinigung mithilfe der Messung von bestimmten PCB unter Anwendung der Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) oder der Gaschromatographie mit Elektroneneinfangdetektor (GC-ECD) durchgeführt.

Diese Europäische Norm wurde im Rahmen des europäischen Projekts „Horizontal“ erarbeitet. Sie ist das Ergebnis der Literaturstudie „3 – 12 PCB“ und hat zum Ziel, die neuesten Entwicklungen bei der Beurteilung von PCB in Schlamm, Boden, behandeltem Bioabfall und benachbarten Bereichen zu bewerten. Indem verschiedene Matrices und mögliche Störverbindungen berücksichtigt werden, beschränkt sich diese Europäische Norm nicht auf ein einzelnes mögliches Arbeitsvorgehen. Es sind mehrere Auswahlmöglichkeiten, besonders im Hinblick auf das Reinigungsverfahren, gegeben. Sowohl MS-Detektion als auch ECD-Detektion sind möglich. Es werden drei verschiedene Extraktionsverfahren und 11 Reinigungsverfahren beschrieben. Der Einsatz von internen Standards und Injektionsstandards wird beschrieben, um die Wahl des Extraktions- und Reinigungsverfahrens intern prüfen zu können. Dieses Verfahren stimmt so weit wie möglich mit dem für PAK beschriebenen Verfahren überein (siehe EN 16181). Es wurde auf Robustheit geprüft.

Diese Europäische Norm ist für verschiedene Arten von Matrices, wie in Tabelle 1 angegeben, anwendbar und validiert (siehe auch Anhang A für die Ergebnisse der Validierung).

Tabelle 1 — Matrices, für die diese Europäische Norm anwendbar und validiert ist

Matrix	Für die Validierung verwendete Materialien
Schlamm	kommunaler Klärschlamm
Bioabfall	Kompost
Boden	sandiger Boden

WARNUNG — Anwender dieser Europäischen Norm sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Diese Europäische Norm beansprucht nicht, sämtliche mit ihrer Anwendung verbundenen Sicherheitsprobleme, soweit diese gegeben sind, zu behandeln. Es liegt in der Verantwortung des Arbeitgebers, die angemessenen Maßnahmen in Bezug auf den Gesundheits- und Arbeitsschutz einzuleiten und die Einhaltung jeglicher nationaler gesetzlicher Vorschriften sicherzustellen.

WICHTIG — Es ist erforderlich, dass Untersuchungen nach dieser Europäischen Norm von entsprechend ausgebildetem Personal durchgeführt werden.

1 Anwendungsbereich

Die vorliegende Europäische Norm legt ein Verfahren für die quantitative Bestimmung von sieben ausgewählten polychlorierten Biphenylen (PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153 und PCB 180) in Schlamm, behandeltem Bioabfall und Boden unter Anwendung der GC-MS und GC-ECD fest (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2 — Zielanalyten dieser Europäischen Norm

Zielanalyt		CAS-RN ^a
PCB 28	2,4,4'-Trichlorbiphenyl	7012-37-5
PCB 52	2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	35693-99-3
PCB 101	2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	37680-73-2
PCB 118	2,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl	31508-00-6
PCB 138	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl	35065-28-2
PCB 153	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	35065-27-1
PCB 180	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	35065-29-3
^a CAS-RN Chemical Abstracts Service Registry Number.		

Die Nachweisgrenze hängt von den zu bestimmenden Substanzen, den verwendeten Geräten, der Qualität der für die Extraktion der Probe verwendeten Chemikalien und der Reinigung des Extrakts ab.

Unter den in dieser Europäischen Norm festgelegten Bedingungen kann eine Anwendungsgrenze von 1 µg/kg (angegeben als Trockenmasse) erreicht werden.

Schlamm und behandelter Bioabfall können sich in ihren Eigenschaften sowie in den erwarteten Kontaminationsniveaus von PCB und der Anwesenheit von störenden Substanzen unterscheiden. Aufgrund dieser Unterschiede ist es unmöglich, ein allgemeines Verfahren darzulegen. Die vorliegende Europäische Norm enthält Entscheidungstabellen, die auf den Probeneigenschaften und den anzuwendenden Extraktions- und Reinigungsverfahren basieren.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

EN 15934, *Schlamm, behandelter Bioabfall, Boden und Abfall — Berechnung des Trockenmassenanteils nach Bestimmung des Trockenrückstands oder des Wassergehalts*

EN 16179, *Schlamm, behandelter Bioabfall und Boden — Anleitung zur Probenvorbehandlung*

EN ISO 5667-15, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 15: Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Schlamm- und Sedimentproben (ISO 5667-15)*

EN ISO 16720, *Bodenbeschaffenheit — Vorbehandlung von Proben durch Gefriertrocknung für die anschließende Analyse (ISO 16720)*

EN ISO 22892, *Bodenbeschaffenheit — Anleitungen für die Identifizierung von Zielverbindungen durch Gaschromatographie und Massenspektrometrie (ISO 22892)*

ISO 8466-1, *Water quality — Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics — Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function*

ISO 18512, *Soil quality — Guidance on long and short term storage of soil samples*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- IEC Electropedia: verfügbar unter <http://www.electropedia.org/>
- ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <http://www.iso.org/obp>

3.1 polychloriertes Biphenyl PCB

Biphenyl, das ein bis zehn Chloratome als Substituenten enthält

[QUELLE: EN 15308:2016, 3.1]

3.2 Kongener

Mitglied derselben Art, Klasse oder Gruppe von Chemikalien — z. B. jedes der zweihundertneun einzelnen PCB

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Kongener-Nummern nach IUPAC dienen der einfachen Identifizierung; sie repräsentieren nicht die Reihenfolge der chromatographischen Elution.

[QUELLE: EN 15308:2016, 3.2]

3.3 kritisches Paar

Kongener-Paar, das bis zu einem festgelegten Grad aufgetrennt werden muss (z. B. $R = 0,5$) um sicherzustellen, dass die chromatographische Trennung die Mindestqualitätskriterien erfüllt

[QUELLE: EN 15308:2016, 3.6]

3.4 interner Standard

$^{13}\text{C}_{12}$ -markiertes oder anderes PCB, das wahrscheinlich nicht in Proben vorliegt und diesen vor der Extraktion hinzugefügt wird, um den PCB-Anteil zu quantifizieren

[QUELLE: EN 15308:2016, 3.4, modifiziert – „Abfallproben“ wurde hier durch „Proben“ ersetzt.]

3.5 Injektionsstandard

$^{13}\text{C}_{12}$ -markiertes oder anderes PCB, das wahrscheinlich nicht in Proben vorliegt und dem Probenextrakt vor der Injektion in den Gaschromatographen hinzugefügt wird, um die Variabilität des Geräteresponses und die Wiederfindungsrate der internen Standards zu überwachen

[QUELLE: EN 15308:2016, 3.5, modifiziert — „Abfallproben“ wurde hier durch „Proben“ ersetzt.]

4 Kurzbeschreibung

Wegen des horizontalen Charakters der vorliegenden Europäischen Norm dürfen auf verschiedene Schritte (Module) verschiedene Verfahren angewendet werden. Welche Module angewendet werden sollten, hängt von der Probe ab. Diesbezüglich wird in dieser Europäischen Norm eine Empfehlung gegeben. Die Leistungskriterien sind beschrieben und es liegt in der Verantwortung der Labore, die diese Europäische Norm anwenden, zu zeigen, dass diese Kriterien erfüllt werden. Die Anwendung von Aufstockstandards (internen Standards) erlaubt eine Gesamtprüfung der Effizienz einer spezifischen Modulkombination für eine bestimmte Probe. Sie liefert jedoch nicht zwangsläufig Informationen über die umfassende Effizienz der Extraktion der matrixgebundenen nativen PCB.

Nach der Vorbehandlung entsprechend den Verfahren, auf die in 9.2 verwiesen wird, wird die Prüfprobe mit einem geeigneten Lösemittel extrahiert.

Der Extrakt wird durch Verdampfung eingeeengt: Bei Bedarf werden die Störverbindungen mit einem für die jeweilige Matrix geeigneten Reinigungsverfahren entfernt. Das Eluat wird durch Verdampfung eingeeengt.

Der Extrakt wird durch Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) oder mit Elektroneneinfangdetektion (GC-ECD) analysiert. Bei Verwendung der GC-MS werden die verschiedenen Verbindungen unter Verwendung einer Kapillarsäule mit einer stationären Phase niedriger Polarität aufgetrennt. Im Fall von GC-ECD werden die Extrakte mit zwei Säulen unterschiedlicher Polarität analysiert (siehe 8.2.1).

PCB werden identifiziert und quantitativ bestimmt, indem relative Retentionszeiten und relative Peakhöhen (oder Peakflächen) mit denen der zugesetzten internen Standards verglichen werden. Die Effizienz des Verfahrens hängt von der Zusammensetzung der untersuchten Matrix ab.

5 Störungen

5.1 Störungen bei Probenahme und Extraktion

Probenbehälter aus Materialien (vorzugsweise Stahl, Aluminium oder Glas) verwenden, die die Probe, während sie mit dieser in Berührung kommen, nicht verändern. Kunststoffmaterialien und weitere organische Materialien bei der Probenahme, Probenlagerung oder Extraktion vermeiden. Die Proben vor direkter Sonneneinstrahlung und längerer Lichteinwirkung schützen.

Während der Probenlagerung können infolge einer Adsorption an den Behälterwänden Verluste an PCB auftreten. Der Verlustumfang hängt von der Lagerungszeit ab.

5.2 Störungen bei GC

Substanzen, die mit dem Ziel-PCB miteluieren, können die PCB-Bestimmung stören. Diese Störungen können unvollständig aufgelöste Signale nach sich ziehen und, in Abhängigkeit von deren Größenordnung, die Genauigkeit und Präzision der Analysenergebnisse beeinflussen. Eine Peaküberlappung lässt keine Auswertung der Ergebnisse zu. Unsymmetrische Peaks und Peaks, die breiter als die entsprechenden Peaks der Referenzsubstanzen sind, deuten auf Störungen hin.

Die chromatographische Trennung der folgenden Paare kann kritisch sein. Das kritische Paar PCB 28 und PCB 31 wird für die Auswahl der Kapillarsäule (siehe 8.2.2) verwendet. Falls unterschiedliche molekulare Massen vorliegen, kann eine quantitative Bestimmung mittels der massenselektiven Detektion vorgenommen werden. Anderenfalls oder falls ECD angewendet wird, wird das spezifische PCB als Summe aller im Peak vorliegenden PCBs angegeben. Üblicherweise sind die Konzentrationen der miteluierenden Kongenere im Vergleich zu denen der Zielkongenere gering. Sollte eine unvollständige Auflösung auftreten, muss die Peakintegration überprüft und, falls erforderlich, korrigiert werden.

- PCB 28 – PCB 31
- PCB 52 – PCB 73
- PCB 101 – PCB 89/PCB 90
- PCB 118 – PCB 106
- PCB 138 – PCB 164/PCB 163

Das Vorhandensein beträchtlicher Mengen an Mineralöl in der Probe kann die quantitative Bestimmung der PCB bei der GC-MS stören. In Gegenwart von Mineralöl darf vorzugsweise GC-ECD angewendet werden, oder das Mineralöl kann mit dem Reinigungsverfahren G (siehe 10.4.8) unter Verwendung von DMF/*n*-Hexan entfernt werden.

Das Vorhandensein von Tetrachlorbenzyltoluol(TCBT)-Gemischen kann die Bestimmung der PCB bei der GC-ECD stören.

6 Sicherheitshinweise

PCB sind hochtoxische Verbindungen und müssen mit äußerster Vorsicht gehandhabt werden. Feststoffe, Lösemittelextrakte und PCB-Standardlösungen dürfen nicht mit dem Körper in Berührung kommen. Es wird dringend empfohlen, die Standardlösungen zentral in entsprechend ausgestatteten Laboren herzustellen oder von Lieferanten zu beziehen, die auf deren Herstellung spezialisiert sind.

Die PCB enthaltenden Lösungen müssen auf eine für Entsorgung von toxischen Abfällen genehmigte Art und Weise entsorgt werden.

Beim Umgang mit Hexan müssen wegen dessen neurotoxischen Eigenschaften Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden.

Nationale Vorschriften müssen im Hinblick auf sämtliche mit diesem Verfahren verbundenen Gefahren befolgt werden.

7 Reagenzien

Alle Reagenzien müssen von anerkannter Analysenreinheit sein. Die Reinheit der verwendeten Reagenzien muss durch eine Blindwertbestimmung nach 10.1 geprüft werden. Der Blindwert muss weniger als 50 % der niedrigsten Angabegrenze betragen.

7.1 Reagenzien für die Extraktion

7.1.1 Propanon (Aceton), (CH₃)₂ CO.

7.1.2 *n*-Heptan, C₇H₁₆.

7.1.3 Petrolether, Siedebereich 40 °C bis 60 °C.

Hexan-ähnliche Lösemittel mit einem Siedebereich zwischen 40 °C bis 89 °C sind zulässig.

7.1.4 Wasserfreies Natriumsulfat, Na₂SO₄.

Das wasserfreie Natriumsulfat muss sorgfältig verschlossen aufbewahrt werden.

7.1.5 Destilliertes Wasser oder Wasser gleichwertiger Qualität, H₂O.

7.1.6 Natriumchlorid, NaCl, wasserfrei.

7.1.7 Keeper-Substanz. Hochsiedende Verbindung, z. B. Octan, Nonan.

7.2 Reagenzien für die Reinigung

7.2.1 Reinigungsverfahren A mit Aluminiumoxid

7.2.1.1 Aluminiumoxid, Al_2O_3 .

Basisch oder neutral, spezifische Oberfläche $200 \text{ m}^2/\text{g}$, Aktivität Super I nach Brockmann.

7.2.1.2 Deaktiviertes Aluminiumoxid

Deaktiviert mit etwa 10 % Wasser.

Zu 90 g Aluminiumoxid (7.2.1.1) etwa 10 g Wasser (7.1.5) hinzufügen. Schütteln, bis alle Klumpen aufgelöst sind. Das Aluminiumoxid vor der Verwendung luftdicht verschlossen etwa 16 h konditionieren lassen; höchstens 2 Wochen verwenden.

ANMERKUNG Die Aktivität hängt vom Wassergehalt ab. Es kann erforderlich sein, den Wassergehalt anzupassen.

7.2.2 Reinigungsverfahren B mit Kieselgel 60 für Säulenchromatographie

7.2.2.1 Kieselgel 60, Partikelgröße $63 \mu\text{m}$ bis $200 \mu\text{m}$.

7.2.2.2 Kieselgel 60, Wassergehalt: Massenanteil $w(\text{H}_2\text{O}) = 10 \%$.

Kieselgel 60 (7.2.2.1), mindestens 3 h auf 450°C erhitzt und abgekühlt und in einem Exsikkator mit Magnesiumperchlorat oder einem anderen geeigneten Trockenmittel gelagert. Vor der Verwendung mindestens 5 h auf 130°C in einem Trockenschrank erhitzen. Anschließend in einem Exsikkator abkühlen lassen, das Kieselgel in einen Kolben überführen und 10 % Wasser (Massenanteil) hinzufügen. Den Kolben 5 min intensiv per Hand schütteln, bis alle Klumpen gelöst sind, und anschließend 2 h auf einer Schüttelvorrichtung schütteln. Das deaktivierte Kieselgel unter Luftausschluss lagern und höchstens 2 Wochen verwenden.

7.2.3 Reinigungsverfahren C mit Gelpermeationschromatographie (GPC)

7.2.3.1 Bio-Beads® S-X3¹⁾.

7.2.3.2 Ethylacetat, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.

1) Bio-Beads® ist ein Beispiel für ein geeignetes handelsübliches Produkt. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieses Dokuments und bedeutet keine Anerkennung dieses genannten Produktes durch CEN. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn sie nachweisbar zu identischen Ergebnissen führen.

7.2.3.3 Cyclohexan, C₆H₁₂.

Vorbereitung für GPC, z. B.: 50 g Bio-Beads® S-X3 (7.2.3.1) in einen 500-ml-Erlenmeyerkolben geben und 300 ml Elutionsgemisch aus Cyclohexan (7.2.3.3) und Ethylacetat (7.2.3.2) 1 : 1 (Volumenanteil) zum Quellen der Bio-Beads hinzufügen; nach kurzem Umrühren, bis keine Klumpen mehr vorhanden sind, den Kolben 24 h verschlossen lagern. Den dünnflüssigen Brei in die GPC-Chromatographiesäule füllen. Nach etwa drei Tagen die Druckstempel der Säule so eindrücken, dass eine Füllhöhe von etwa 35 cm erreicht ist. Um das Gel weiter zu komprimieren, etwa 2 l Elutionsgemisch durch die Säule bei einer Flussrate von 5 ml/min durchpumpen und die Druckstempel so eindrücken, dass eine Füllhöhe von etwa 33 cm erreicht wird.

7.2.4 Reinigungsverfahren D mit Florisil®²⁾

7.2.4.1 Florisil®, 2 h auf 600 °C erhitzt. Partikelgröße 150 µm bis 750 µm.

7.2.4.2 Isooctan, C₈H₁₈.

7.2.4.3 Toluol, C₇H₈.

7.2.4.4 Isooctan/Toluol 95/5 (v/v).

7.2.5 Reinigungsverfahren E mit Siliciumdioxid/H₂SO₄ und Siliciumdioxid/NaOH

7.2.5.1 Siliciumdioxid, SiO₂, mit einer Teilchengröße von 70 µm bis 230 µm, mindestens 1 h auf 180 °C erhitzt und in einer vorgereinigten Glasflasche mit Schraubverschluss, der vor Feuchte schützt, gelagert.

7.2.5.2 Siliciumdioxid, behandelt mit Schwefelsäure.

56 g Siliciumdioxid (7.2.5.1) und 44 g Schwefelsäure (7.2.8.1) miteinander mischen.

7.2.5.3 Natriumhydroxidlösung, c(NaOH) = 1 mol/l.

7.2.5.4 Siliciumdioxid, behandelt mit Natriumhydroxid.

33 g Siliciumdioxid (7.2.5.1) und 17 g Natriumhydroxid (7.2.5.3) miteinander mischen.

7.2.5.5 *n*-Hexan, C₆H₁₄.

7.2.6 Reinigungsverfahren F mit Benzensulfonsäure/Schwefelsäure

7.2.6.1 3-ml-Kieselgelsäule, Masse des Adsorptionsmittels 500 mg und Teilchengröße 40 µm.

7.2.6.2 3-ml-Benzensulfonsäure/Schwefelsäuresäule, Masse des Adsorptionsmittels 500 mg und Teilchengröße 40 µm.

7.2.7 Reinigungsverfahren G mit DMF/Hexan-Verteilung

7.2.7.1 Dimethylformamid (DMF), C₃H₇NO.

2) Florisil® ist der Handelsname für eine künstliche, überwiegend aus wasserfreiem Magnesiumsilicat bestehende Kieselgur. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieser Europäischen Norm und bedeutet keine Anerkennung dieses genannten Produktes durch CEN. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn sie nachweisbar zu identischen Ergebnissen führen.

7.2.8 Reinigungsverfahren H mit konzentrierter Schwefelsäure

7.2.8.1 **Schwefelsäure**, H_2SO_4 , Reinheitsgrad 96 % bis 98 % (Massenanteil).

7.2.9 Reinigungsverfahren I mit TBA-Sulfit-Reagenz

7.2.9.1 Tetrabutylammonium-Reagenz (TBA-Sulfit-Reagenz)

Eine Tetrabutylammoniumhydrogensulfat-Lösung in einem Gemisch, das sich aus gleichen Volumina von Wasser und 2-Propanol zusammensetzt, $c[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NHSO}_4] = 0,1 \text{ mol/l}$, mit Natriumsulfit sättigen.

Für 100 ml Lösung sollten 25 g Natriumsulfit ausreichen.

7.2.9.2 2-Propanol, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$.

7.2.9.3 Natriumsulfit, Na_2SO_3 .

7.2.10 Reinigungsverfahren J mit pyrogenem Kupfer

WARNUNG — Pyrogenes Kupfer kann sich spontan entzünden. Es müssen geeignete Sicherheitsmaßnahmen eingeleitet werden.

7.2.10.1 Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

7.2.10.2 Salzsäure, $c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol/l}$.

7.2.10.3 Zinkgranulat, Zn, Korngröße 0,3 mm bis 1,4 mm.

7.2.10.4 Wässrige Lösung eines anionischen Tensides (z. B. 35 g/100 ml Natriumsalz der *n*-Dodecan-1-Sulfonsäure $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3\text{Na})$.

Weitere handelsübliche Tenside können sich ebenfalls als geeignet erweisen.

7.2.10.5 Deoxygeniertes Wasser

Wasser, aus dem gelöstes O_2 entfernt wurde, z. B. durch Strippen mit einem inerten Gas oder durch entsprechende Membranfiltration.

7.2.10.6 Pyrogenes Kupfer

45 g Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (7.2.10.1) in einem 1 000-ml-Becherglas in 480 ml Wasser, das 20 ml Salzsäure (7.2.10.2) enthält, lösen.

In einem anderen 1 000-ml-Becherglas zu 15 g Zinkgranulat (7.2.10.3) 25 ml Wasser und einen Tropfen anionischer Tensidlösung (7.2.10.4) geben.

Mit einem Magnetrührer bei hoher Geschwindigkeit rühren, um eine Suspension herzustellen. Anschließend während des Rührens bei dieser hohen Geschwindigkeit vorsichtig unter Verwendung eines Glasstabes tropfenweise die Kupfer(II)-sulfatlösung zugeben.

Wasserstoff wird freigesetzt und das elementare pyrogene Kupfer ausgefällt (roter Niederschlag).