

Fraunhofer-Institut für Bauphysik IBP

Forschung, Entwicklung,
Demonstration und Beratung auf
den Gebieten der Bauphysik

Zulassung neuer Baustoffe,
Bauteile und Bauarten

Bauaufsichtlich anerkannte Stelle für
Prüfung, Überwachung und Zertifizierung

Institutsleitung

Prof. Dr. Philip Leistner

IBP-Bericht UHS-072/2024

Analyse von 18 kritischen aromatischen Amininen im Laborvergleichstest zum inversen Säulenversuch gemäß DIN 19631

Durchgeführt im Auftrag des
Deutschen Instituts für Bautechnik (DIBt)
Frau Melanie Dag
Kolonnenstraße 30 B, 10829 Berlin
Forschungsvorhaben P 52-5-20.110-2107.23

Der Bericht umfasst
18 Seiten Text
3 Tabellen
5 Abbildungen

Dr. Andreas Schmohl
M. Sc. Sabine Johann

Valley, 12.12.2024

Abteilungsleiter

Bearbeiter

Dr.-Ing. Christian Scherer

Dr. rer. nat. Andreas Schmohl

Inhalt

1	Zusammenfassung und Fazit	3
2	Ausgangssituation und Ziele	5
2.1	Ausgangssituation	5
2.2	Ziele des Forschungsvorhabens	5
3	Methodik	6
3.1	Untersuchungsumfang Amine und Bestimmungsgrenzen	6
3.2	Instrumentelle Analytik	8
3.3	Eluat-Fractionen aus inversen Säulenversuchen gemäß DIN 19631	8
4	Ergebnisse und Diskussion	9

1 Zusammenfassung und Fazit

Das Forschungsvorhaben verfolgte das Ziel, im Rahmen eines vom DIBt unterstützten Laborvergleichs die Eluate aus inversen Säulenversuchen gemäß DIN 19631 [1] aus zwei Laboren auf 18 kritische, aromatische Amine zu untersuchen, um Daten zum zeitlichen Verlauf der Freisetzung dieser Amine im Rahmen von Zulassungsverfahren für Polyurethan-Injektionsharze bereitzustellen. Im Laborvergleich wurde in den verschiedenen Laboren das gleiche Polyurethan-Injektionsharz (PU-Harz) eingesetzt.

In den mittels Standardadditionsverfahren untersuchten Mischfraktionen aus jeweils drei inversen Säulenversuchen je Labor war lediglich 4,4'-Methyldianilin (4,4'-MDA, im Folgenden kurz MDA; CAS-Nr. 101-77-9) im Konzentrationsbereich über 0,1 µg/L nachweisbar. In Bezug auf die gefundenen MDA-Konzentrationen handelte es sich bei dem eingesetzten Polyurethan-Harz um ein System, das während des Aushärteprozesses in der Perkolationssäule vergleichsweise hohe Konzentrationen an MDA freisetzte (über 5 µg/L, dies entsprach bei einem Fluss von 4 L/h einer Freisetzungsrate von über 20 µg/h).

Neben MDA konnte für 4-Chloranilin (CAS-Nr. 106-47-8) ein Konzentrationsverlauf (unterhalb der Bestimmungsgrenze) ausgewertet werden, 14 weitere Amine waren in den Mischfraktionen nicht nachweisbar. Die Auswertung des Standardadditionsverfahrens war für 4-Methoxy-m-phenyldiamin (CAS-Nr. 615-05-4) aufgrund der Instabilität dieses Amins (wie auch beim vorangegangenen Forschungsvorhaben [2]) und für 4,4'-Oxydianilin (CAS-Nr. 101-80-4) aufgrund eines intensiven Matrixeffektes nicht möglich.

Es gab keine Korrelation zwischen dem MDA-Verlauf und dem TOC-Verlauf (TOC = total organic carbon). Bei allen 6 in diesem Forschungsvorhaben untersuchten inversen Säulenversuchen trat das MDA-Maximum mindestens 4 Fraktionen bzw. mindestens 2 Stunden nach dem TOC-Maximum auf.

Bei den Säulenversuchen in einer Stahlsäule (LC4) traten die TOC-Maxima früher und die MDA-Maxima später als bei den Acrylglas-Säulenversuchen (LC7) auf. Ob dies auf das Säulenmaterial (Stahl vs. Acrylglas) zurückzuführen ist, kann nicht abschließend beantwortet werden, da die Datenbasis zu gering war und die genaue Lage der MDA-Maxima nicht ermittelt werden konnten.

Die MDA-Konzentration stieg bei allen Säulenversuchen bis zur letzten Fraktion am ersten Tag kontinuierlich an. Die erste Fraktion am zweiten Tag enthielt bei 4 Säulenversuchen eine geringere und bei zwei Säulenversuchen (LC4-B & -C) eine geringfügig höhere MDA-Konzentration als die letzte Fraktion des Vortags. Das Maximum des MDA-Verlaufs lag somit bei allen in diesem Forschungsvorhaben untersuchten Säulenversuchen potenziell in der Nacht zwischen dem ersten und dem zweiten Versuchstag, weshalb ein automatisiertes Sammeln der Fraktionen in der Nacht notwendig wäre. Eine Freisetzungsrate von (mindestens) 25 µg/h (LC4 B) in Kombination mit einer Freisetzungsdauer von 20 h (LC4 B) entspräche einer Freisetzung von 0,5 mg MDA.

Fazit:

- Es traten MDA-Konzentrationen deutlich über dem Schwellenwert von $0,1 \mu\text{g/L}$ auf.
- Die 4-Chloranilin-Konzentrationen lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze. Sie waren bei der Stahlsäule etwa um den Faktor 250 und bei der Acrylglas-Säule etwa um den Faktor 2000 geringer als die MDA-Konzentrationen.
- Bei zwei Aminen (4,4'-Oxydianilin & 4-Methoxy-m-phenyldiamin) war keine Auswertung möglich.
- Die anderen 14 aromatischen Amine der DIBt-Liste wurden nicht nachgewiesen.
- Der TOC-Verlauf eignet sich nicht, um das Maximum der MDA-Freisetzung zu erfassen. In der Regel tritt das MDA-Maximum nach dem TOC-Maximum auf, es gab jedoch auch eine Ausnahme.
- Das Maximum der MDA-Freisetzung kann in der Nacht zwischen dem ersten und dem zweiten Versuchstag auftreten, weshalb ein automatisiertes Sammeln der Fraktionen in der Nacht notwendig wäre.

Die MDA- und TOC-Verläufe wurden im Rahmen des oben erwähnten Laborvergleichstests zum inversen Säulenversuch gemäß DIN 19631 für weitere 5 Labore bzw. weitere 13 Säulenversuche verglichen. Diese Ergebnisse können dem Bericht zum Forschungsvorhaben P 52-5-20.111-2108.23 entnommen werden.

2 Ausgangssituation und Ziele

2.1 Ausgangssituation

Polyurethan-Injektionsharze zur Bauwerksabdichtung können kanzerogene, reproduktionstoxische und mutagene Amine emittieren. Für die allgemeine bauaufsichtliche Zulassung (abZ)/ allgemeine Bauartgenehmigung (aBG) [4] von Polyurethan-Injektionsharzen werden inverse Säulenversuche nach DIN 19631 [1] durchgeführt. Dieses Forschungsvorhaben wurde in Kombination mit einem Laborvergleichstest, im Rahmen der Überarbeitung der Norm DIN 19631 [1], durchgeführt.

2.2 Ziele des Forschungsvorhabens

Das durchgeführte Kleinforschungsvorhaben verfolgte das Ziel, im Rahmen eines vom DIBt unterstützten Laborvergleichstests die Säulenversuch-Eluate auf 17 ausreichend stabile DIBt-Amine zu untersuchen, um den zeitlichen Verlauf der Freisetzung dieser aromatischen Amine im Säulenversuch gemäß DIN 19631 [1] im Rahmen von Zulassungsverfahren für Polyurethan-Injektionsharze bereitzustellen. Untersucht wurden die Eluat-Mischfraktionen aus zwei am Laborvergleichstest teilnehmenden Instituten, wobei ein Labor eine Acrylglas-Säule und das andere eine Stahl-Säule verwendete. Es sollte untersucht werden, ob das Material der Säulen einen Einfluss auf die Aminfreisetzung hat. Der zeitliche Konzentrationsverlauf emittierter Amine wurde mittels jeweils mindestens 8 Säuleneluat-Mischfraktionen in Kombination mit einem Standardadditionsverfahren ermittelt, um die Lage der Emissionsmaxima im Vergleich zum TOC-Maximum (total organic carbon) zu erfassen.

3 Methodik

3.1 Untersuchungsumfang Amine und Bestimmungsgrenzen

Die im Rahmen dieses Forschungsvorhabens untersuchten kritischen aromatischen Amine sind in Tabelle 1 aufgeführt. Das in der DIBt-Amin-Liste [2] aufgeführte Amin Nr. 17 (Ethylenimin/Aziridin; CAS-Nr. 151-56-4) wurde nicht für die Standardaddition verwendet, da dieses Molekül sehr hydrolyseanfällig ist und zudem an Amine addieren kann und somit die Analyse der anderen Amine stören würde. Bis auf Ethylenimin wurden alle weiteren 18 Amine aus der DIBt-Amin-Liste zudosiert.

Tabelle 1:

Untersuchungsumfang an aromatischen Aminen mit DIBt-Listennummer (= DIBt) [2], CAS-Nummer (= CAS) und im Bericht verwendete Abkürzung (= Abk.).

DIBt	Amine	CAS	Abk.
1	4-Chloranilin	[106-47-8]	4CA
2	3,3'-Dichlorbenzidin	[91-94-1]	DCB
3	4,4'-Methylen-bis-(2-chloranilin)	[101-14-4]	MBCA
4	4,4'-Oxydianilin	[101-80-4]	ODA
5	p-Kresidin / 6-Methoxy-m-toluidin	[120-71-8]	pKres
6	2,4,5-Trimethylanilin	[137-17-7]	TMA
7	4,4'-Thiodianilin	[139-65-1]	ThDA
8	4-Methoxy-m-phenylendiamin ¹⁾	[615-05-4]	MPDA
9	3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan / 2,2'-Dimethyl-4,4'-MDA	[838-88-0]	DM-MDA
10	2-Naphthylamin	[91-59-8]	2NA
11	4-Aminobiphenyl	[92-67-1]	4AB
12	Benzidin	[92-87-5]	Benz
13	o-Toluidin	[95-53-4]	oTol
14	4-Chlor-o-toluidin / 4-Chlor-2-toluidin	[95-69-2]	4C2T
15	4-Amino-2',3-dimethylazobenzol / o-Aminoazotoluol	[97-56-3]	ADMAB
16	4,4'-MDA / 4,4'-Diaminodiphenylmethan	[101-77-9]	MDA
18	Tolylen-2,4-diamin / 2,4-TDA	[95-80-7]	TDA
19	3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminobiphenyl / 3,3'-Dimethylbenzidin / o-Tolidin	[119-93-7]	DMB

1) Sehr instabiles Amin (Halbwertszeit im Bereich von Minuten bis Stunden), daher i.d.R. nicht auswertbar.

In Tabelle 2 sind die Bestimmungsgrenzen nach DIN 32645 [5], sowie weitere Details zur Analytik der Amine, zusammengefasst. Da die in den Eluaten des ersten Labors (LC7) enthaltene MDA-Konzentration die zudosierte MDA-Konzentration um bis zu Faktor 70 überschritten hat, wurde die MDA-Analyse

zusätzlich an 1:25-verdünnten Proben durchgeführt und beim zweiten Labor (LC4) wurde die beim Standardadditionsverfahren zudosierte Konzentration um Faktor 11 (bzw. 10,978) erhöht.

Tabelle 2:

Korrekturfaktoren (F_{kor}) und Bestimmungsgrenzen (BG) nach DIN 32645 [5] bei Kalibrierung mit fünf Konzentrationen mit äquidistanten Konzentrationsabständen von der geringsten Konzentration ($C_{Ad,min}$) bis zur höchsten Konzentration ($C_{Ad,max}$) [nominal: 0,06 / 0,18 / 0,30 / 0,42 / 0,54 $\mu\text{g/L}$; zu korrigieren mit dem jeweiligen Korrekturfaktor F_{kor}].

DIBt	Amin		F_{kor} ¹⁾	BG ²⁾ [$\mu\text{g/L}$]	$C_{Ad,min}$ ³⁾ [$\mu\text{g/L}$]	$C_{Ad,max}$ ⁴⁾ [$\mu\text{g/L}$]
1	4CA		0,878	0,069	0,053	0,474
2	DCB		0,983	0,080	0,059	0,531
3	MBCA		1,447	0,046	0,087	0,781
4	ODA		1,018	0,217	0,061	0,550
5	pKres		0,972	0,085	0,058	0,525
6	TMA		1,018	0,074	0,061	0,550
7	ThDA		0,980	0,142	0,059	0,529
8	MPDA ⁵⁾		10,678	-- ⁵⁾	0,641	5,766
9	DM-MDA		1,054	0,315	0,063	0,569
10	2NA		0,974	0,149	0,058	0,526
11	4AB		0,861	0,029	0,052	0,465
12	Benz		9,721	0,646	0,583	5,249
13	oTol		1,124	0,046	0,067	0,607
14	4C2T		1,018	0,055	0,061	0,550
15	ADMAB		1,104	0,098	0,066	0,596
16	MDA	LC7 ⁶⁾	0,998	0,057	0,060	0,539
		LC4 ⁶⁾	10,957 ⁶⁾		0,657 ⁶⁾	5,917 ⁶⁾
18	TDA		1,996	0,139	0,120	1,078
19	DMB		10,023	2,619	0,601	5,412

1) F_{kor} = Korrekturfaktor, um die Abweichungen bei der Einwaage und der Zudosierung bei der ersten Verdünnungsstufe zu berücksichtigen.

2) BG = Bestimmungsgrenze nach DIN 32645 [5].

3) $C_{Ad,min}$ = Geringste für die Ermittlung der Bestimmungsgrenze verwendete Konzentration.

4) $C_{Ad,max}$ = Höchste für die Ermittlung der Bestimmungsgrenze verwendete Konzentration.

5) Sehr instabiles Amin (Halbwertszeit im Bereich von Minuten bis Stunden), daher nicht auswertbar.

6) Aufgrund der sehr hohen Konzentrationen in den Säulenversuch-Eluaten des ersten Labors (LC7) wurde bei den Eluaten des zweiten Labors (LC4) der Konzentrationsbereich des Standardadditionsverfahrens für 4,4'-MDA (MDA) angepasst (Erhöhung um Faktor 11 bzw. 10,978).

3.2 Instrumentelle Analytik

Tandemmassenspektrometrie (MS/MS)

Gerät: Xevo® TQ-S, Waters GmbH, Eschborn
Quelle: Zspray™
Ionisierung: ESI⁺

Ultrahochleistungsflüssigchromatographie (UHPLC)

Als stationäre Phase wurde eine Pentafluorphenyl-Phase und als Laufmittel eine Acetonitril-Wasser-Mischung mit jeweils 0,02 Vol.-% Ameisensäure eingesetzt.

Gerät: Acquity UPLC I-Class System,
Waters GmbH, Eschborn
Fluss: 0,4 mL/min
Säule: Acquity UPLC® HSS PFP 1.8 µm; 2.1 x 100 mm;
Waters GmbH, Eschborn
Laufmittel: Acetonitril-Wasser-Mischung,
jeweils mit 0,02 Vol.-% Ameisensäure
LC-Methode: Gradientenmethode
Injektionsvolumen: 25 µL

3.3 Eluat-Fraktionen aus inversen Säulenversuchen gemäß DIN 19631

Das für die inversen Säulenversuche eingesetzte PU-Injektionsharz wurde vom Organisator des Laborvergleichs zu DIN 19631 [1] ausgewählt. Die dabei durchgeführten insgesamt 19 inversen Säulenversuche wurden in 7 Laboren durchgeführt. Bei den Säulenversuchen aus zwei Laboren wurde für die in Tabelle 1 aufgeführten 18 Amine das Standardadditionsverfahren eingesetzt. Die Details zu den Säulenversuchen aus diesen beiden Laboren können der Tabelle 3 entnommen werden. Nach dem Start des Wasserdurchflusses im Säulenversuch mit einer Pumprate von 4 L/h wurden die einzelnen Eluatfraktionen am ersten Tag alle 30 min aufgefangen und sind den Nummern F01 bis F14 zugeordnet. In den beiden Folgetagen wurden Eluatfraktionen im Abstand von 8 h entnommen. Den am zweiten Tag gesammelten Fraktionen sind die Nummern F21 und F22 und den am dritten Tag die Nummern F31 und F32 zugeordnet.

Tabelle 3:

Informationen zu den in diesem Forschungsvorhaben eingesetzten 29 Eluatfraktionen aus den in 2 Laboratorien (LC4 & LC7) durchgeführten insgesamt 6 inversen Säulenversuchen und den dabei eingesetzten Säulenmaterialien.

Labor-code	Säulen-material	Anzahl Säulen	Säulen	Proben-eingang	Analysen-datum	Fraktionen am Tag 1	Fraktionen am Tag 2	Fraktionen am Tag 3
LC7	Acrylglas	3	A, B, C	19.03.2024	19.03.2024	10	1	0
LC4	Stahl	3	A, B, C	09.04.2024	10.04.2024	14	2	2

4 Ergebnisse und Diskussion

In den untersuchten Mischfraktionen aus den durchgeführten inversen Säulenversuchen gemäß DIN 19631 [1] wurde lediglich 4,4'-Methyldianilin (4,4'-MDA, im Folgenden kurz MDA genannt; CAS-Nr. 101-77-9; DIBt-Amin Nr. 16) im Konzentrationsbereich über 0,1 µg/L nachgewiesen. Die Bestimmungsgrenzen beim eingesetzten Standardadditionsverfahren können Tabelle 2 entnommen werden. 4-Chloranilin (CAS-Nr. 106-47-8; DIBt-Amin Nr. 1) wurde im Spurenbereich unter 0,1 µg/L detektiert, andere Amine waren nicht nachweisbar. Bei zwei Aminen war keine Auswertung möglich, denn das DIBt-Amin Nr. 8 (4-Methoxy-m-phenyldiamin) war (wie auch beim vorangegangenen Forschungsvorhaben [2]) für eine Auswertung nicht stabil genug und bei 4,4'-Oxydianilin (DIBt-Amin Nr. 4) waren aufgrund von Matrixeffekten bei den meisten Mischfraktionen keine Peaks erkennbar. Für 4,4'-Oxydianilin ergab das Standardadditionsverfahren in der Mischfraktion F31+F32 (Beprobung an Tag 3) eine Konzentration (0,286 µg/L) über der Bestimmungsgrenze in Reinstwasser (0,217 µg/L). Aufgrund der in dieser Mischfraktion erhöhten Messunsicherheit kann dieses Ergebnis als Artefakt eingeordnet werden. In den Mischfraktionen konnten mit dem Standardadditionsverfahren 14 weitere Amine aus der DIBt-Amin-Liste ausgewertet werden, diese Amine waren in den Proben nicht nachweisbar.

In den Mischfraktionen des Labors LC7, welches eine Säule aus Acrylglas verwendete, war lediglich MDA (bzw. 4,4'-MDA) oberhalb der Bestimmungsgrenze nachweisbar (siehe Bild 1). Neben MDA konnte für 4-Chloranilin ein Konzentrationsverlauf (unterhalb der Bestimmungsgrenze) ausgewertet werden.

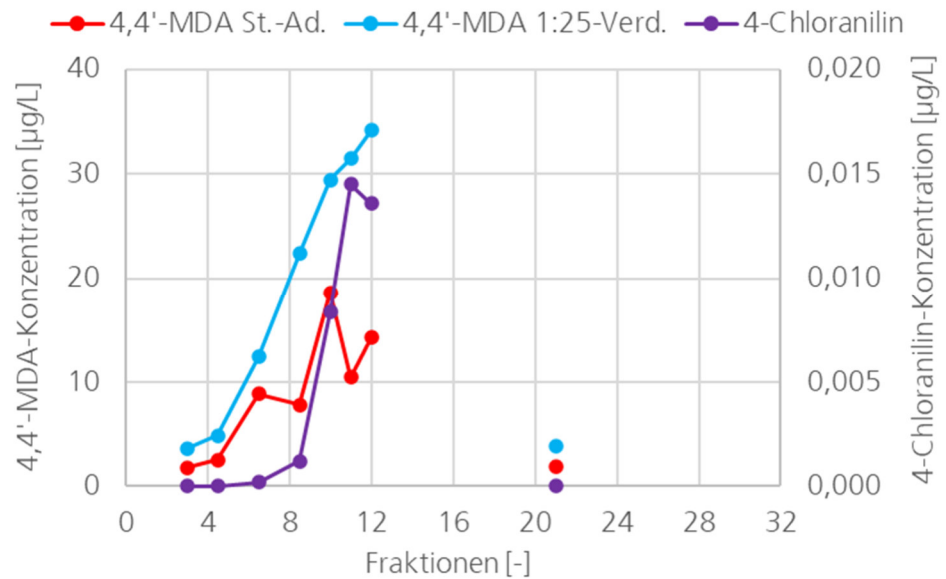


Bild 1:

Ergebnisse des Standardadditionsverfahrens in den Eluat-Mischfraktionen der Säulenversuche des Labors LC7 für 4,4'-MDA (MDA St.-Ad.; Standardaddition von 0,10 bis 0,90 µg/L) und 4-Chloranilin (Bestimmungsgrenze: 0,069 µg/L). Zusätzlich sind für MDA die Ergebnisse der 1:25-verdünnten Eluate angegeben (1:25-Verd.; kalibrierter Bereich: 1,25 bis 23,75 µg/L; Bestimmungsgrenze: 1,4 µg/L).

Aufgrund der in den Mischfraktionen des Labors LC7 enthaltenen hohen MDA-Konzentrationen (bis zu 35 µg/L) im Vergleich zu den zudosierten MDA-Konzentrationen (bis 0,54 µg/L) sind die mittels Standardadditionsverfahren (St.-Ad.; rote Linie in Bild 1 und Bild 2) ermittelten MDA-Konzentrationen ungenau bzw. fehlerhaft. Daher wurden zusätzlich die 1:25-verdünnten Eluate auf MDA (1:25-Verd.; blaue Linien in Bild 1 und Bild 2) untersucht.

Der Anstieg der Freisetzung von 4-Chloranilin erfolgte erst in Fraktion F10 (von 0,001 auf 0,008 µg/L) und damit zeitverzögert zum MDA (Mischfraktion F06+F07; von 4,9 auf 12,4 µg/L), siehe Bild 1. Das Freisetzungsmaximum für 4-Chloranilin lag bei Fraktion F11, das für MDA bei F12 oder später. Der Konzentrationsanstieg erfolgte bei 4-Chloranilin (F08+F09 bis F11) deutlich schneller als bei MDA (F04+F05 bis mindestens bis F12). Die 4-Chloranilin-Konzentrationen waren etwa um Faktor 2000 geringer als die MDA-Konzentrationen.

Der Vergleich des MDA-Konzentrationsverlaufs mit dem TOC-Verlauf für das Labor LC7 (Acrylglas-Säule) ist in Bild 2 gezeigt. Der Vergleich der mittels 1:25-Verdünnung und externer Kalibrierung ermittelten MDA-Konzentrationen (1:25-Verd.; blaue Linie in Bild 2) mit dem TOC-Verlauf (TOC; grüne Linie in Bild 2) ergibt, dass das MDA-Maximum mindestens 5 Fraktionen später auftrat als das TOC-Maximum und in der letzten Fraktion des ersten Tages (hier F12) möglicherweise noch nicht erreicht war.

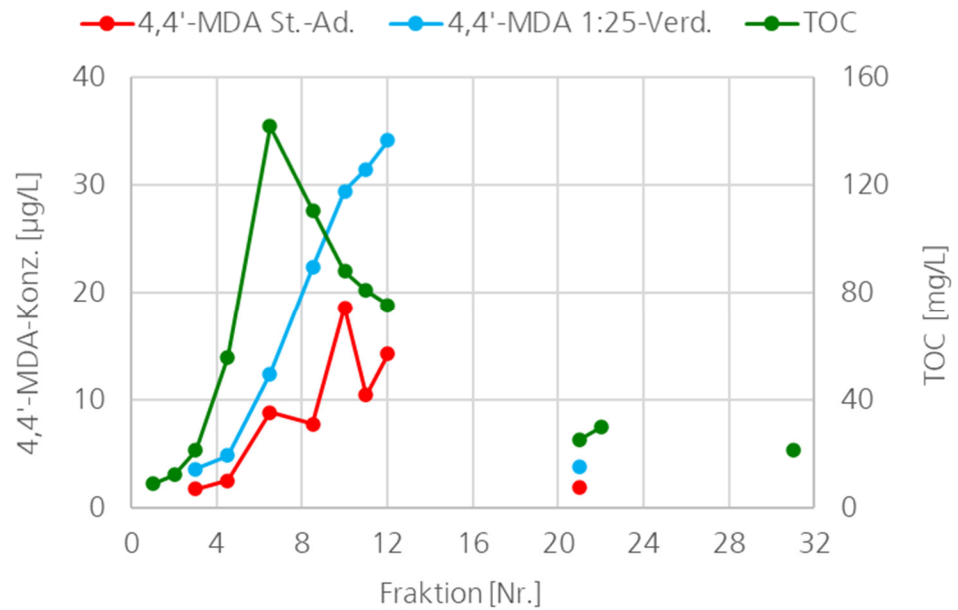


Bild 2:

Vergleich der mittels Standardadditionsverfahren (St.-Ad.; rote Linie; Standardaddition von 0,06 bis 0,54 µg/L) und 1:25-Verdünnung (1:25-Verd.; blaue Linie; kalibrierter Bereich: 0,75 bis 37,5 µg/L; Bestimmungsgrenze: 1,4 µg/L) ermittelten 4,4'-MDA-Konzentrationen mit den TOC-Werten (TOC; grüne Linie) der Säulenversuche des Labors LC7.

In den Mischfraktionen des Labors LC4, welches eine Säule aus Stahl verwendete, war ebenfalls lediglich 4,4'-MDA (MDA) oberhalb der Bestimmungsgrenze nachweisbar (siehe Bild 3). Neben MDA konnte für 4-Chloranilin ein Konzentrationsverlauf (unterhalb der Bestimmungsgrenze) ausgewertet werden.

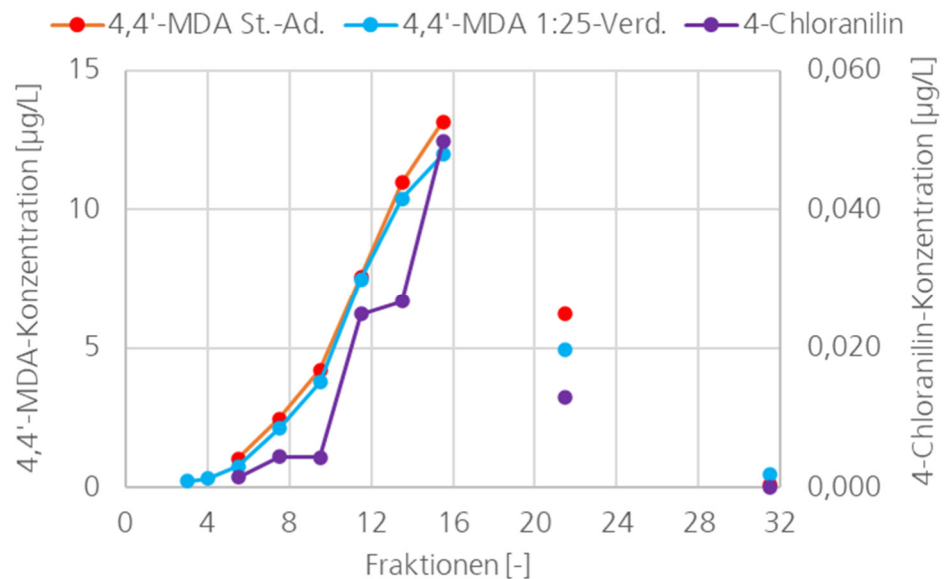


Bild 3:

Ergebnisse des Standardadditionsverfahrens in den Eluat-Mischfraktionen der Säulenversuche des Labors LC4 für MDA (4,4'-MDA St.-Ad.; Standardaddition von 1,10 bis 9,86 µg/L) und 4-Chloranilin (Bestimmungsgrenze: 0,069 µg/L). Zusätzlich sind für MDA die Ergebnisse der 1:25-verdünnten Eluate angegeben (1:25-Verd.; kalibrierter Bereich: 1,25 bis 23,75 µg/L; Bestimmungsgrenze: 1,4 µg/L).

Bei den Untersuchungen der Eluate des Labors LC4 wurde beim Standardadditionsverfahren die MDA-Konzentration ca. um den Faktor 11 erhöht, wodurch das Verfahren für die in den Eluaten enthaltenen MDA-Konzentrationen zuverlässiger war, wie an der Übereinstimmung der mittels Standardadditionsverfahren (rote Linie) und 1:25-Verdünnung (blaue Linie) ermittelten MDA-Verläufe in Bild 3 zu sehen ist. Bei den Mischfraktionen des Labors LC4 korrelierte der 4-Chloranilin-Verlauf (violette Linie in Bild 3) weitgehend mit dem MDA-Verlauf. Die 4-Chloranilin-Konzentrationen waren etwa um Faktor 250 geringer als die MDA-Konzentrationen.

Der Vergleich des MDA-Verlaufs mit dem TOC-Verlauf in den Mischfraktionen ergab für Labor LC4 (Stahlsäule) eine deutliche Verzögerung des Anstieges der MDA-Freisetzung (Bild 4). Der TOC-Anstieg erfolgte im Wesentlichen von F02 bis F04. Das TOC-Maximum wurde bereits in der Mischfraktion F05+F06 erreicht (Bild 4). Der MDA-Anstieg war demgegenüber deutlich langsamer. Der Anstieg begann in der Mischfraktion F05+F06 und erfolgte stetig bis zur letzten am Tag 1 beprobten und analysierten Mischfraktion F15+F16. Das MDA-Maximum trat somit mindestens 10 Fraktionen später als das TOC-Maximum auf.

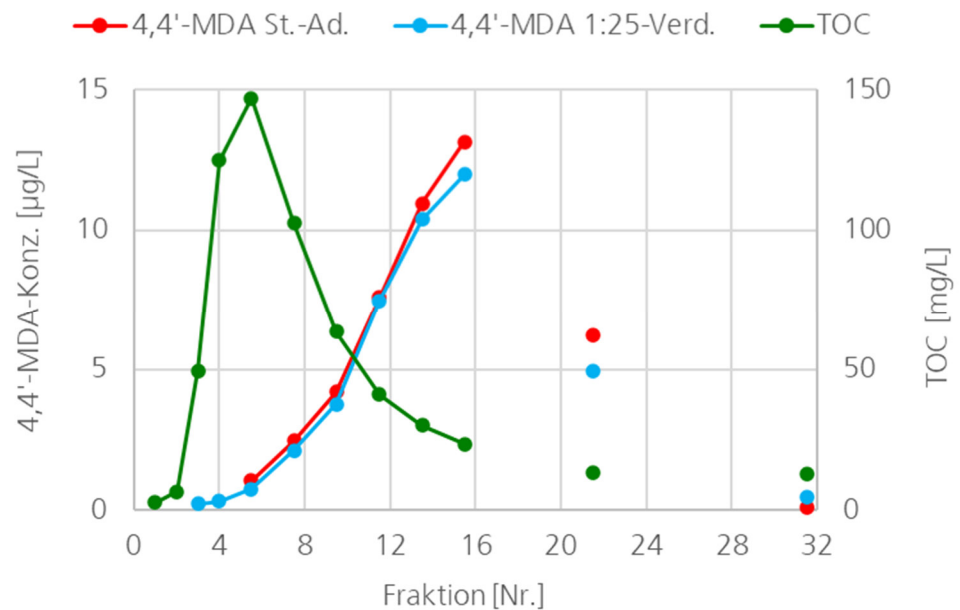


Bild 4:

Vergleich der mittels Standardadditionsverfahren (rote Linie; Standardaddition von 1,10 bis 9,86 µg/L) und 1:25-Verdünnung (blaue Linie; kalibrierter Bereich: 1,25 bis 23,75 µg/L; Bestimmungsgrenze: 1,4 µg/L) ermittelten 4,4'-MDA-Konzentrationen mit den TOC-Werten (TOC; grüne Linie) der Säulenversuche des Labors LC4.

In Bild 5 sind die TOC- und MDA-Verläufe der sechs einzelnen Säulenversuche dargestellt. Während sich beim TOC-Verlauf die Säulenversuche LC4-A und LC4-B ähneln und LC4-C eine Abweichung zeigt (Bild 5 unten), ähneln sich beim MDA-Verlauf die Säulenversuche LC4-B und LC4-C und LC4-A weicht ab (Bild 5 oben). Bei allen drei Säulenversuchen trat das TOC-Maximum deutlich vor dem MDA-Maximum auf. Außerdem war bei allen drei Säulenversuchen die letzte beprobte Fraktion F16 diejenige mit der höchsten MDA-Konzentration. Die Reproduzierbarkeit war bei Labor LC4 bezüglich der Höhe der Maxima für den TOC-Verlauf besser als für den MDA-Verlauf.

Beim Labor LC7 waren die MDA-Verläufe der Säulenversuche LC7-B und LC7-C nahezu deckungsgleich. Der Anstieg beim MDA-Verlauf bei der Säule LC7-A erfolgte etwa 3 Fraktionen früher und bereits in der ersten untersuchten Fraktion (F03) waren 10,7 µg/L MDA enthalten (Bild 5 oben). Die MDA-Konzentrationsmaxima der drei Säulenversuche lagen im Korridor zwischen 31 und 37 µg/L. Diese Abweichung entspricht ungefähr der Messunsicherheit, die abgeschätzt bei etwa 10 % lag ($34 \pm 3,4$ µg/L).

Der TOC-Verlauf der Säule LC7-A wich, wie auch der MDA-Verlauf, vom Verlauf der anderen beiden Säulenversuche (LC7-B und -C) ab (Bild 5 unten). Während bei Säule LC7-A der TOC bereits zu Beginn (von F01 nach F02 von 19 auf 31 mg/L) anstieg und das Maximum in Fraktion F06 (227 mg/L) erreicht war, blieb in Fraktion F04 der Säulenversuche LC7-B und -C der TOC noch unter 10 mg/L und die Maxima lagen in Fraktion F07 (LC7-C: 160 mg/L) bzw. F08 (LC7-B: 114 mg/L).

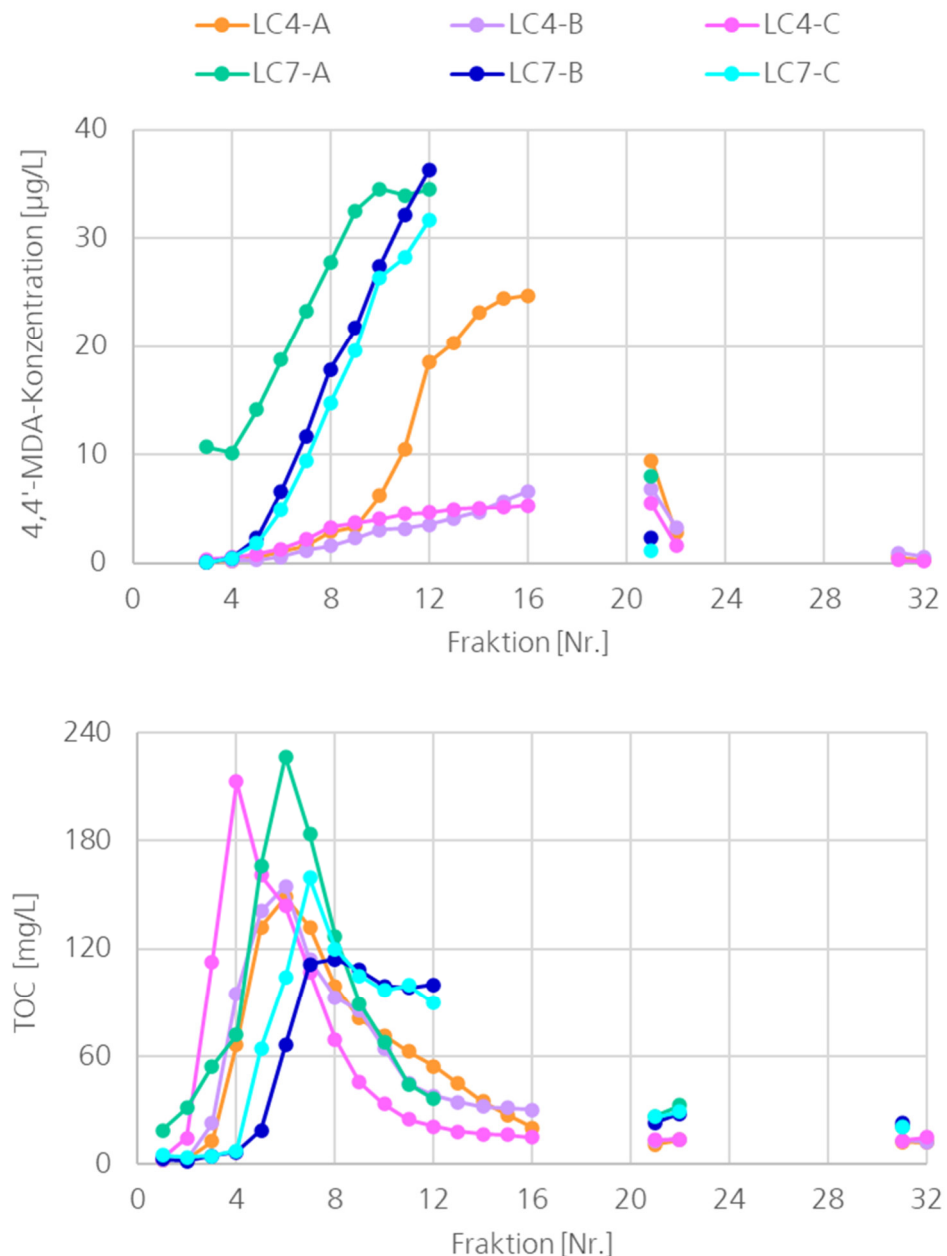


Bild 5:

Vergleich der mittels 1:25-Verdünnung ermittelten 4,4'-MDA-Konzentrationen (Bild oben; kalibrierter Bereich: 1,25 bis 23,75 µg/L; Bestimmungsgrenze: 1,4 µg/L) und TOC-Werten (Bild unten) für die insgesamt sechs Säulenversuche der Labore LC4 (Stahl) und LC7 (Acrylglas).

Auch die MDA-Konzentrationen (Bild 5 oben) stiegen für LC7-B und -C erst nach der Fraktion F04 (die Konzentrationen lagen für beide Säulenversuche in F04 unter der Bestimmungsgrenze von $1,4 \mu\text{g/L}$ bei einer 1:25-Verdünnung), während für LC7-A bereits in F03 eine MDA-Konzentration über $10 \mu\text{g/L}$ gefunden wurde. Abgesehen davon, dass die MDA-Maxima bei allen drei Säulenversuchen später als die TOC-Maxima auftraten, gab es eine gute Korrelation zwischen den TOC- und den MDA-Verläufen. Eine Reproduzierbarkeit war in Labor LC7 für den MDA-Verlauf und die Höhe der MDA-Maxima eher gegeben als für die TOC-Verläufe und TOC-Maxima.

Auffallend ist, dass die Differenz zwischen TOC-Maxima und MDA-Maxima bei den Säulenversuchen des Labors LC4, also in den Stahl-Säulen, mit mindestens 10 Fraktionen bzw. mindestens 5 Stunden wesentlich größer war als bei den Säulenversuchen in den Acrylglas-Säulen des Labors LC7 (> 4 Fraktionen bzw. > 2 h), wobei zu berücksichtigen ist, dass bei keinem der Säulenversuche das MDA-Maximum eindeutig erfasst wurde, da die MDA-Konzentrationen bei allen sechs Säulenversuchen bis zur letzten beprobten und analysierten Fraktion des ersten Tages anstiegen. Laborübergreifend unterschieden sich die TOC-Verläufe der sechs Säulenversuche weniger als die MDA-Verläufe, sowohl in Bezug auf den Zeitverlauf als auch in Bezug auf die gemessenen Konzentrationen.

Literatur

- [1] DIN 19631:2016-07: Elution von Bauprodukten - Perkulationsverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von Injektionsmitteln; Ausgabedatum: 2016-07; Originalsprachen: Deutsch; Seiten: 28
- [2] Andreas Schmohl, Sabine Johann: Freisetzung von aromatischen Aminen aus Bauwerksabdichtungen – Verfahren zur analytischen Quantifizierung als Grundlage für die Bewertung im Rahmen der abZ; Bauforschung T 3394; Fraunhofer IRB Verlag; ISBN 978-3-7388-0733-2
- [3] Andreas Schmohl, Sabine Johann: Analyse von 3 kritischen aromatischen Aminen im Laborvergleichstest zum inversen Säulenversuch gemäß DIN 19631; Nummer des DIBt-Forschungsvorhabens: P 52-5-20.111-2108.23; erscheint parallel zu diesem Bericht
- [4] Allgemeine bauaufsichtliche Zulassung (abZ)/ Allgemeine Bauartgenehmigung (aBG); <https://www.dibt.de/de/wir-bieten/zulassungen-etas-und-mehr/abz-abg> (07.09.2024)
- [5] DIN 32645:2008-1: Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung; Ausgabedatum 2008-11; Originalsprachen: Deutsch; Seiten: 28

Bildverzeichnis

Bild 1:	Ergebnisse des Standardadditionsverfahrens in den Eluat-Mischfraktionen der Säulenversuche des Labors LC7 für 4,4'-MDA (MDA St.-Ad.; Standardaddition von 0,10 bis 0,90 µg/L) und 4-Chloranilin (Bestimmungsgrenze: 0,069 µg/L). Zusätzlich sind für MDA die Ergebnisse der 1:25-verdünnten Eluate angegeben (1:25-Verd.; kalibrierter Bereich: 1,25 bis 23,75 µg/L; Bestimmungsgrenze: 1,4 µg/L).	10
Bild 2:	Vergleich der mittels Standardadditionsverfahren (St.-Ad.; rote Linie; Standardaddition von 0,06 bis 0,54 µg/L) und 1:25-Verdünnung (1:25-Verd.; blaue Linie; kalibrierter Bereich: 0,75 bis 37,5 µg/L; Bestimmungsgrenze: 1,4 µg/L) ermittelten 4,4'-MDA-Konzentrationen mit den TOC-Werten (TOC; grüne Linie) der Säulenversuche des Labors LC7.	11
Bild 3:	Ergebnisse des Standardadditionsverfahrens in den Eluat-Mischfraktionen der Säulenversuche des Labors LC4 für MDA (4,4'-MDA St.-Ad.; Standardaddition von 1,10 bis 9,86 µg/L) und 4-Chloranilin (Bestimmungsgrenze: 0,069 µg/L). Zusätzlich sind für MDA die Ergebnisse der 1:25-verdünnten Eluate angegeben (1:25-Verd.; kalibrierter Bereich: 1,25 bis 23,75 µg/L; Bestimmungsgrenze: 1,4 µg/L).	12
Bild 4:	Vergleich der mittels Standardadditionsverfahren (rote Linie.; Standardaddition von 1,10 bis 9,86 µg/L) und 1:25-Verdünnung (blaue Linie; kalibrierter Bereich: 1,25 bis 23,75 µg/L; Bestimmungsgrenze: 1,4 µg/L) ermittelten 4,4'-MDA-Konzentrationen mit den TOC-Werten (TOC; grüne Linie) der Säulenversuche des Labors LC4.	13
Bild 5:	Vergleich der mittels 1:25-Verdünnung ermittelten 4,4'-MDA-Konzentrationen (Bild oben; kalibrierter Bereich: 1,25 bis 23,75 µg/L; Bestimmungsgrenze: 1,4 µg/L) und TOC-Werten (Bild unten) für die insgesamt sechs Säulenversuche der Labore LC4 (Stahl) und LC7 (Acrylglas).	14

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Untersuchungsumfang an aromatischen Aminen mit DIBt-Listennummer (= DIBt) [2], CAS-Nummer (= CAS) und im Bericht verwendete Abkürzung (= Abk.).	6
Tabelle 2:	Korrekturfaktoren (F_{kor}) und Bestimmungsgrenzen (BG) nach DIN 32645 [5] bei Kalibrierung mit fünf Konzentrationen mit äquidistanten Konzentrationsabständen von der geringsten Konzentration ($C_{Ad,min}$) bis zur höchsten Konzentration ($C_{Ad,max}$) [nominal: 0,06 / 0,18 / 0,30 / 0,42 / 0,54 µg/L; zu korrigieren mit dem jeweiligen Korrekturfaktor F_{kor}].	7
Tabelle 3:	Informationen zu den in diesem Forschungsvorhaben eingesetzten 29 Eluatfraktionen aus den in 2 Laboratorien (LC4 & LC7) durchgeführten insgesamt 6 inversen Säulenversuchen und den dabei eingesetzten Säulenmaterialien.	8