

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-071/2024

Analyse von 3 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 52-5-20.111-2108.23

Der Bericht umfasst
24 Seiten Text
5 Tabellen
15 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
2.1.1	Ziel des Forschungsvorhabens	5
3	Methodik	6
3.1	Untersuchungsumfang Amine, Nachweis- und Bestimmungsgrenzen	6
3.2	Instrumentelle Analytik	7
3.3	Eluat-Fractionen aus inversen Säulenversuchen gemäß DIN 19631	7
3.4	Zeitverlauf im inversen Säulenversuch	8
3.5	4,4'-MDA-Wiederfindung in den Eluat-Mischfraktionen	8
4	Ergebnisse und Diskussion	9
4.1	Vergleich des MDA-Konzentrationsverlaufs mit dem TOC-Verlauf	9
4.2	4,4'-MDA-Wiederfindung in den Eluat-Mischfraktionen	20

1 Zusammenfassung und Fazit

Das Forschungsvorhaben P 52-5-20.111-2108.23 verfolgte das Ziel, im Rahmen eines vom DIBt unterstützten Laborvergleichs die Eluate aus inversen Säulenversuchen gemäß DIN 19631 [1] aus 7 Laboren auf 3 kritische, aromatische Amine zu untersuchen, um Daten zur Reproduzierbarkeit der Ergebnisse in Bezug auf die Freisetzung dieser Amine im Rahmen von Zulassungsverfahren bereitzustellen. Im Laborvergleich wurde in den verschiedenen Laboren das gleiche Polyurethan-Injektionsharz (PU-Harz) untersucht. Das für die Bestimmung der Aminkonzentrationen eingesetzte Analysenverfahren ist in der Literatur beschrieben [2].

In den einzelnen Eluatfraktionen des inversen Säulenversuchs gemäß DIN 19631 [1] der 19 Säulenversuche mit dem gleichen Injektionsharz wurde lediglich 4,4'-Methyldianilin (4,4'-MDA, im Folgenden kurz MDA genannt; CAS-Nr. 101-77-9; DIBt-Amin Nr. 16) im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 52 µg/L nachgewiesen. 4-Chloranilin (CAS-Nr. 106-47-8; DIBt-Amin Nr. 1) wurde einzeln im Spurenbereich unter 0,1 µg/L gefunden, 4,4'-Methylen-bis-(2-chloranilin) (CAS-Nr. 101-14-4; DIBt-Amin Nr. 3) war nicht nachweisbar. In Bezug auf die ermittelten MDA-Konzentrationen handelte es sich bei dem eingesetzten PU-Harz um ein System, das während des Aushärtprozesses in der Säule vergleichsweise hohe Konzentrationen an MDA freisetzte.

Es gab keine Korrelation zwischen dem MDA-Verlauf und dem TOC-Verlauf (TOC = total organic carbon). Die MDA-Konzentration stieg in der Regel bis zur letzten Fraktion am ersten Tag kontinuierlich an, das Maximum des MDA-Verlaufs lag bei 13 der 19 Säulenversuche (68 %) potenziell in der Nacht zwischen dem ersten und dem zweiten Versuchstag. Die erste Fraktion am zweiten Tag enthielt durchgängig eine geringere oder eine nur geringfügig höhere MDA-Konzentration als die letzte Fraktion des Vortags.

Fazit:

- Es traten MDA-Konzentrationen deutlich über dem Schwellenwert von 0,1 µg/L auf. Die höchste in einer Einzelfraktion gemessene MDA-Konzentration betrug 51 µg/L.
- Die Ergebnisse der Einzelfraktionen innerhalb der einzelnen Labore zeigen in der Regel bei mindestens zwei von drei Säulenversuchen ähnliche Verläufe der MDA-Konzentrationen (Ausnahme: LC6).
- Die Konzentrationen für 4-Chloranilin und 4,4' Methylen-bis-(2-chloranilin) lagen unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze.
- 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 (bei 15 von 19 Säulenversuchen bzw. 79 %).
- 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.

Im Rahmen des oben erwähnten Laborvergleichstests zum inversen Säulenversuch gemäß DIN 19631 wurden Mischfraktionen zweier Labore mittels Standardadditionsverfahren auf 18 kritische, aromatische Amine untersucht. Diese Ergebnisse können dem Bericht zum Forschungsvorhaben P 52-5-20.110-2107.23 entnommen werden [3].

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 Polyurethanen-Injektionsharzen werden inverse Säulenversuche gemäß DIN 19631 [1] durchgeführt. Dieses Forschungsvorhaben wurde in Kombination mit einem Laborvergleichstest, im Rahmen der Überarbeitung der Norm DIN 19631 [1], durchgeführt.

2.1.1 Ziel des Forschungsvorhabens

Das beantragte Kleinforschungsvorhaben verfolgte das Ziel, im Rahmen eines vom DIBt unterstützen Laborvergleichs die Säulenversuch-Eluate auf 3 relevante Amine (im Folgenden Leit-Amine genannt) zu untersuchen, um die Reproduzierbarkeit des inversen Säulenversuchs gemäß DIN 19631 [1] in Bezug auf die Amin-Freisetzung aus einem Polyurethan-Injektionsharz zu überprüfen.

Als Leit-Amine dienten die Amine

- 4,4'-Methylandiamin [101-77-9] (DIBt-Amin Nr. 16),
- 4-Chloranilin [106-47-8] (DIBt-Amin Nr. 1) sowie
- 4,4'-Methylen-bis-(2-chloranilin) [101-14-4] (DIBt-Amin Nr. 3),

da diese Amine bereits in mehreren PU-Injektionsharz-Eluaten gefunden wurden.

Am Laborvergleichstest nahmen 7 Labore teil. Insgesamt wurden 19 Säulenversuche durchgeführt und ausgewertet. Untersucht wurden je Labor jeweils 4 Eluat-Mischfraktionen inklusive Wiederfindungstest auf die drei Leit-Amine und zusätzlich die 1:25-verdünnten einzelnen Eluatfraktionen auf 4,4'-MDA, um die Abweichung zwischen den Säulenversuchen innerhalb eines Labors zu erfassen. Anhand der Einzelfraktionsanalysen wurde der zeitliche 4,4'-MDA-Konzentrationsverlauf ermittelt, um diesen mit dem TOC-Verlauf (total organic carbon) vergleichen zu können.

Im Rahmen des oben erwähnten Laborvergleichstests zum inversen Säulenversuch gemäß DIN 19631 wurden bei 2 Laboren mittels Standardadditionsverfahren Mischfraktionen auf weitere 15 Amine aus der DIBt-Liste untersucht. Diese Ergebnisse können dem Bericht zum Forschungsvorhaben P 52-5-20.110-2107.23 entnommen werden.

3 Methodik

3.1 Untersuchungsumfang Amine, Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Die im Rahmen dieses Forschungsvorhabens untersuchten kritischen aromatischen Amine, sowie deren Nachweis- und Bestimmungsgrenzen, sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1:

Untersuchungsumfang an aromatischen Aminen sowie Nachweis- und Bestimmungsgrenzen nach DIN 32645 [5].

Aromatisches Amin	CAS-Nr.	DIBt-Nr.	BG ¹⁾ [µg/L]	NWG ²⁾ [µg/L]
4,4'-Methyldianilin (kurz: MDA)	[101-77-9]	16	0,020	0,006
4-Chloranilin	[106-47-8]	1	0,032	0,010
4,4' Methylen-bis-(2-chloranilin)	[101-14-4]	3	0,028	0,008

1) BG = Bestimmungsgrenze, ermittelt im Konzentrationsbereich von 0,04 bis 0,24 µg/L bzw. von 1 bis 6 µg/L.

2) NWG = Nachweisgrenze, ermittelt im Konzentrationsbereich von 0,04 bis 0,24 µg/L bzw. von 1 bis 6 µg/L.

Für die Analysen der 1:25-verdünnten Eluate sind in Tabelle 2 die Kalibrierbereiche und die mit dem Verdünnungsfaktor umgerechneten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen zusammengestellt.

Tabelle 2:

Kalibrierbereich sowie Bestimmungs- und Nachweisgrenzen nach DIN 32645 [5] für die 1:25-verdünnten Eluate. (Die Angaben gelten für die unverdünnten Eluate, sie sind mit dem Verdünnungsfaktor 25 korrigiert.)

Aromatisches Amin	Kalibrierbereich [µg/L]		BG _{1:25} ¹⁾ [µg/L]	NWG _{1:25} ²⁾ [µg/L]
	von	bis		
4,4'-Methyldianilin (kurz: MDA)	1,25	23,75	0,50	0,15
4-Chloranilin	0,081	1,53	0,80	0,25
4,4' Methylen-bis-(2-chloranilin)	0,133	2,53	0,70	0,20

1) BG_{1:25} = mit dem Verdünnungsfaktor korrigierte Bestimmungsgrenze, ermittelt im Konzentrationsbereich von 0,04 bis 0,24 µg/L bzw. von 1 bis 6 µg/L.

2) NWG_{1:25} = mit dem Verdünnungsfaktor korrigierte Nachweisgrenze, ermittelt im Konzentrationsbereich von 0,04 bis 0,24 µg/L bzw. von 1 bis 6 µg/L.

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-Fractionen 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 insgesamt 19 inversen Säulenversuche wurden in 7 Laboren durchgeführt, die Details können der Tabelle 3 entnommen werden.

Tabelle 3:
Informationen zu den 141 Eluatfraktionen aus den in 7 Laboratorien durchgeführten 19 inversen Säulenversuchen.

Labor-code	Säulen-material	Anzahl Säulen	Säulen	Proben-eingang	Analysen-da-tum	Fraktionen am Tag 1	Fraktionen am Tag 2	Fraktionen am Tag 3
LC2	Stahl	2	A, B	02.05.2024	07.05.2024	12	2	1
LC3	Acrylglas	3	A, B, C	17.07.2024	23.07.2024	12	2	1
LC4	Stahl	3	A, B, C	09.04.2024	10.04.2024	14	2	2
LC5	Acrylglas	2	A, B	25.04.2024	07.05.2024	12	2	1
LC6	Acrylglas	3	C	16.04.2024	16.04.2024	12	2	1
			D	29.04.2024	07.05.2024	13	2	1
			G	16.04.2024	16.04.2024	14	2	1
LC7	Acrylglas	3	A, B, C	19.03.2024	19.03.2024	10	1	0
LC8	Acrylglas	3	A, B, C	14.03.2024	14.03.2024	16	2	1

3.4 Zeitverlauf im inversen Säulenversuch

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; sie sind den Nummern F01 bis F16 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.

3.5 4,4'-MDA-Wiederfindung in den Eluat-Mischfraktionen

Wiederfindungstests wurden in Eluat-Mischfraktionen durchgeführt. Bei den Eluaten der Labore LC8 (14.03.) und LC7 (19.03.) waren die zugesetzten Konzentrationen für die Bestimmung einer MDA-Wiederfindung nicht geeignet, da die enthaltenen MDA-Konzentrationen in den Eluaten überraschend hoch waren. Die Wiederfindung ist daher lediglich für die Labore LC2 bis LC6 ermittelt worden (Tabelle 4). Bei den Eluaten der Labore LC2, LC3, LC5 und LC6 wurde zu den 1:25-verdünnten Eluaten eine MDA-Konzentration von 0,5 µg/L zugesetzt, das entspricht 12,5 µg/L in den unverdünnten Eluaten. Bei den Eluaten des Labors LC4 wurde das Standardadditionsverfahren im MDA-Konzentrationsbereich von 0,55 bis 4,9 µg/L durchgeführt, das entsprach 1,1 bis 9,9 µg/L in den unverdünnten Eluaten.

Tabelle 4:
Informationen zu den Mischfraktionen, bei denen die 4,4'-MDA-Wiederfindung überprüft wurde.

Labor-code	Anzahl Säulen	Säulen	M1	M2	M3a	M3b	M3c	M4
LC2	2 von 2	A, B	F07 + F08	F09 + F10	F11	--	--	F21
LC3	3 von 3	A, B, C	F07 + F08	F09 + F10	F11 + F12	--	--	F21
LC4	3 von 3	A, B, C	F07 + F08	F09 + F10	F11 + F12	F13 + F14	F15 + F16	F21 + F22
LC5	2 von 2	A, B	F07 + F08	F09 + F10	F11 + F12	--	--	F21
LC6	1 von 3	C	F07 + F08	F09 + F10	F11 + F12	--	--	F21

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Vergleich des MDA-Konzentrationsverlaufs mit dem TOC-Verlauf

Der MDA-Konzentrationsverlauf wurde für alle 19 Säulenversuche an den hochverdünnten Proben (i.d.R. 1:25; bei LC8-A und -C zunächst 1:20 und später 1:25) ermittelt. In Tabelle 5 sind die höchsten MDA-Konzentrationen und die höchsten TOC-Werte der jeweiligen Säulenversuche zusammengestellt.

Tabelle 5:

Zusammenfassung der höchsten 4,4'-MDA-Konzentrationen und der höchsten TOC-Werte in den in 7 Laboratorien durchgeführten 19 inversen Säulenversuchen.

Labor-code	Säulen-material	Säule Nr.	Tage bis zur Analyse ¹⁾	letzte Fraktion am Tag 1	höchste MDA-Konz.		höchster TOC-Wert	
					[µg/L]	in Fraktion	[mg/L]	in Fraktion
LC2	Stahl	A	5	11	6,7	11	170	6
LC2	Stahl	B	5	11	14,0	11	180	5
LC3	Acrylglas	A	6	12	49,8	12	234	6
LC3	Acrylglas	B	6	12	44,8	12	634	3
LC3	Acrylglas	C	6	12	51,2	1 ²⁾	366	5
LC4	Stahl	A	1	16	24,8	16	149	6
LC4	Stahl	B	1	16	6,9	16	155	6
LC4	Stahl	C	1	16	5,5	16	213	4
LC5	Acrylglas	A	12	12	25,6	12	284	11 ³⁾
LC5	Acrylglas	B	12	12	8,5	22 ²⁾	195	21 ³⁾
LC6	Acrylglas	C	0	12	47,6	12	191	5
LC6	Acrylglas	D	8	13	7,8	13	203	8
LC6	Acrylglas	G	0	12	3,9	6 ²⁾	206	5 ³⁾
LC7	Acrylglas	A	0	12	34,6	10 ²⁾	227	6
LC7	Acrylglas	B	0	12	36,3	12	114	8
LC7	Acrylglas	C	0	12	31,6	12	160	7
LC8	Acrylglas	A	33 & 6	16	20,5	13 ²⁾	146	8
LC8	Acrylglas	B	6	16	11,5	16	161	5
LC8	Acrylglas	C	33 & 6	16	17,9	13 ²⁾	185	6

1) Anzahl der Tage zwischen Probeneingang und Start der Analyse der 1:25-verdünnten Proben.

2) Ergebnisse, bei denen die höchste MDA-Konzentration nicht in der letzten Fraktion des ersten Tages gefunden wurde.

3) Ergebnisse, bei denen die Fraktion mit dem höchsten TOC nahe der Fraktion mit der höchsten MDA-Konzentration liegt (11 vs. 12 und 21 vs. 22).

Die höchste ermittelte MDA-Konzentration lag

- bei 13 Säulenversuchen in der letzten Fraktion des ersten Versuchstages (2 x F11, 6 x F12, 1 x F13 und 4 x F16),
- bei 10 Säulenversuchen (ggf. mindestens) 4 bis 7 Fraktionen nach dem TOC-Maximum,
- bei 5 Säulenversuchen mindestens 9 Fraktionen nach dem TOC-Maximum (MDA-Maxima: 4 x F16 von 16 Fraktionen und 1 x F12 von 12 Fraktionen),
- bei 3 Säulenversuchen in der Nähe des TOC-Maximums (F06 vs. F05, F12 vs. F11 und F22 vs. F21),
- bei 3 Säulenversuchen kurz vor der letzten Fraktion des ersten Tages (1 x F10 von 12 Fraktionen und 2 x F13 von 16 Fraktionen),
- bei 1 Säulenversuch in der ersten Fraktion des ersten Tages und 4 Fraktionen vor dem TOC-Maximum.

Im Folgenden sind die Ergebnisse für jedes der sieben Labore (LC2 bis LC8) jeweils einzeln dargestellt und interpretiert.

Im Labor LC2 wurden zwei Säulenversuche für die Aminanalytik beprobt, die Ergebnisse sind in Bild 1 dargestellt.

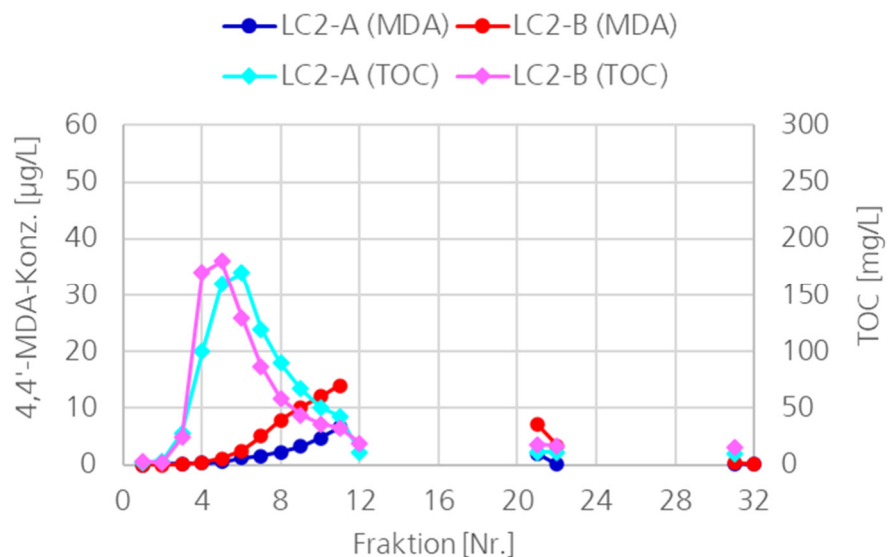


Bild 1:
MDA- und TOC-Verlauf bei den inversen Säulenversuchen des Labors LC2.

Die Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors LC2 ist beim TOC-Verlauf sehr gut, der MDA-Verlauf ist in beiden Säulenversuchen zumindest qualitativ ähnlich (höchste MDA-Konz. in F11), die MDA-Konzentrationen in F11 der beiden Säulenversuche unterscheiden sich jedoch um mehr als Faktor 2. Die Maxima der TOC-Werte (F05 bzw. F06) treten bei den Säulenversuchen deutlich vor den MDA-Maxima auf (F11 oder später).

Bei den Säulenversuchen des Labors LC3 (Bild 2) sind die TOC-Verläufe von LC3-A (Maximum in F06) und LC3-C (Maximum in F05) ähnlich, bei der Säule LC3-B liegt das Maximum früher (F03) und der TOC-Wert ist wesentlich höher. Bezüglich der MDA-Konzentration sind hingegen die Verläufe der Säulen LC3-A und LC3-B ähnlich und der Verlauf bei Säule LC3-C weicht stark ab.

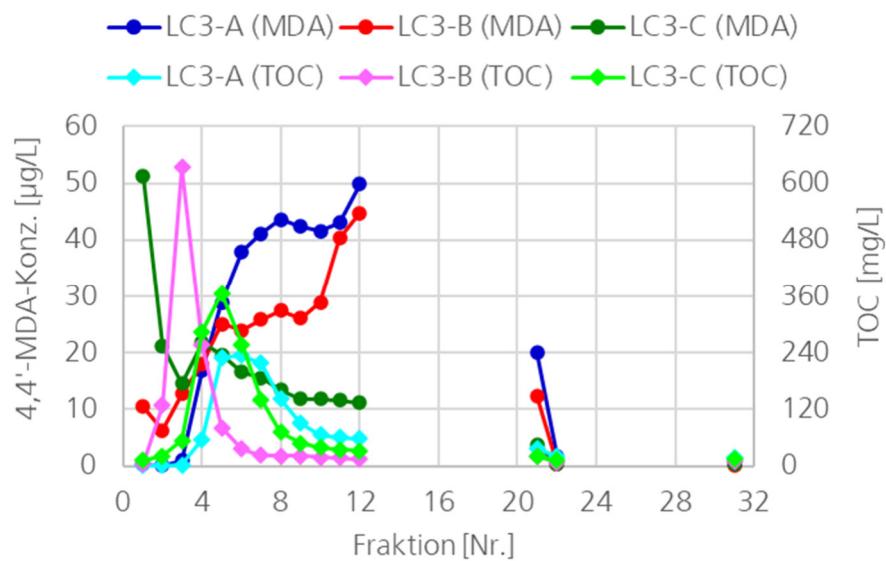


Bild 2:
MDA- und TOC-Verlauf bei den inversen Säulenversuchen des Labors LC3.

Eine Korrelation zwischen TOC-Wert und MDA-Konzentration ist in Bild 2 nicht zu erkennen. Die Fraktionen LC3-B-F01, LC3-C-F01 und LC3-C-F02 wurden ein zweites Mal beprobt und analysiert, die Ergebnisse wichen nur wenige Prozent von denen der ersten Messung ab.

Bei den Säulenversuchen des Labors LC4 (Bild 3) ähneln sich die TOC-Verläufe der Säulen LC4-A und LC4-B sehr, bei LC4-C liegt das Maximum zwei Fraktionen früher und der TOC-Wert ist um etwa 30 % höher. Bei den MDA-Verläufen sind hingegen die Säulen LC4-B und LC4-C ähnlich und der Ausreiser ist LC4-A (starker Konzentrationsanstieg ab F10). Bei allen drei Säulen tritt das MDA-Maximum mindestens 10 Fraktionen später auf als das TOC-Maximum.

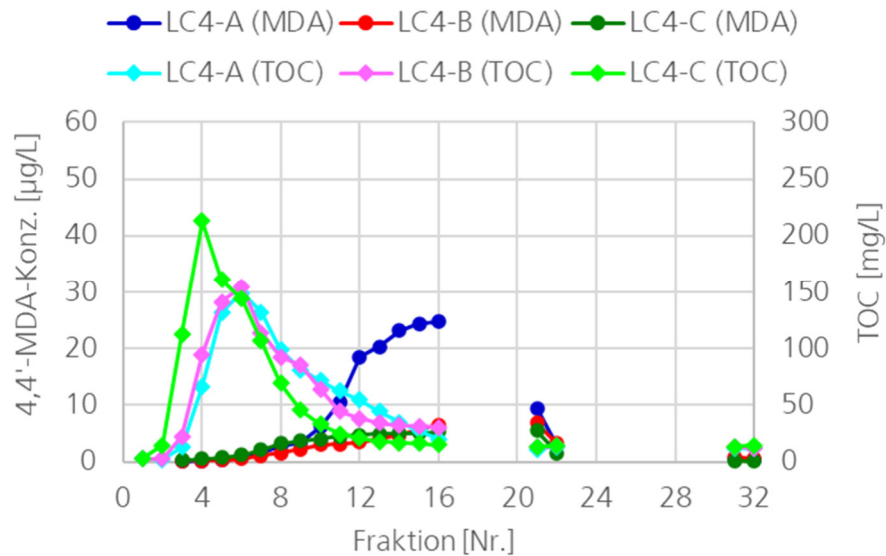


Bild 3:
MDA- und TOC-Verlauf bei den inversen Säulenversuchen des Labors LC4.

Bei den beiden Säulenversuchen des Labors LC5 (Bild 4) korrelieren die MDA-Verläufe mit den TOC-Verläufen. Die höheren MDA-Konzentrationen der Säule LC5-A entsprechen den höheren TOC-Werten dieser Säule. Bei Säule LC5-B ist in der letzten Fraktion des ersten Tages (F12) der TOC-Wert um Faktor 1,5 und die MDA-Konzentration um Faktor 3,0 kleiner als bei Säule LC5-A.

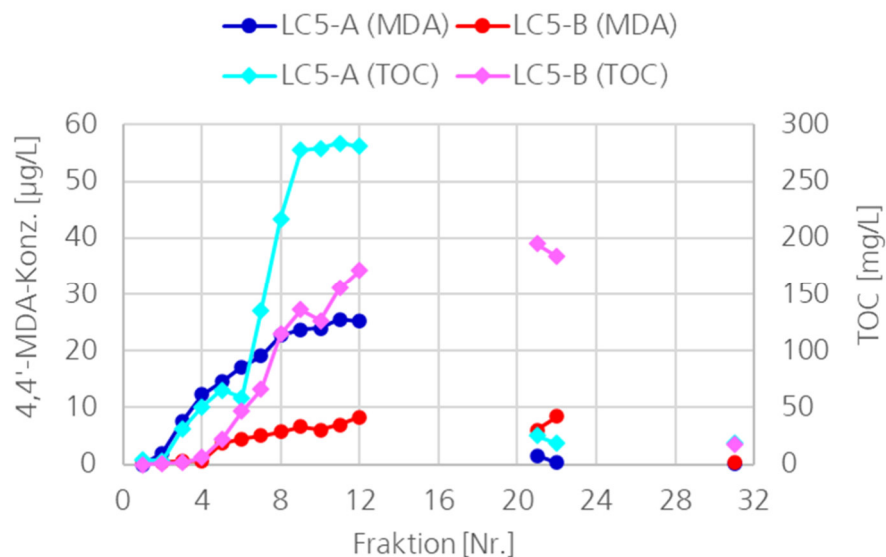


Bild 4:
MDA- und TOC-Verlauf bei den inversen Säulenversuchen des Labors LC5.

Bei den Säulenversuchen des Labors LC6 (Bild 5) ähneln sich die TOC-Verläufe bei LC6-C und LC6-G. Bei LC6-D erfolgt der Anstieg drei Fraktionen später, das Maximum liegt drei Fraktionen später und der anschließende Abfall erfolgt langsamer. Bei den MDA-Verläufen unterscheiden sich die drei Säulen hingegen sehr. LC6-G weist ein Maximum bei F06 auf und bei LC6-D steigt die MDA-Konzentration bis zur letzten Fraktion des ersten Tages kontinuierlich an. Bei LC6-C steigt die MDA-Konzentration ab F05 sehr stark an und die Konzentration in F12 liegt etwa um Faktor 6 höher als bei LC6-D und LC6-G. Insgesamt ist keine Korrelation zwischen MDA-Verlauf und TOC-Verlauf erkennbar.

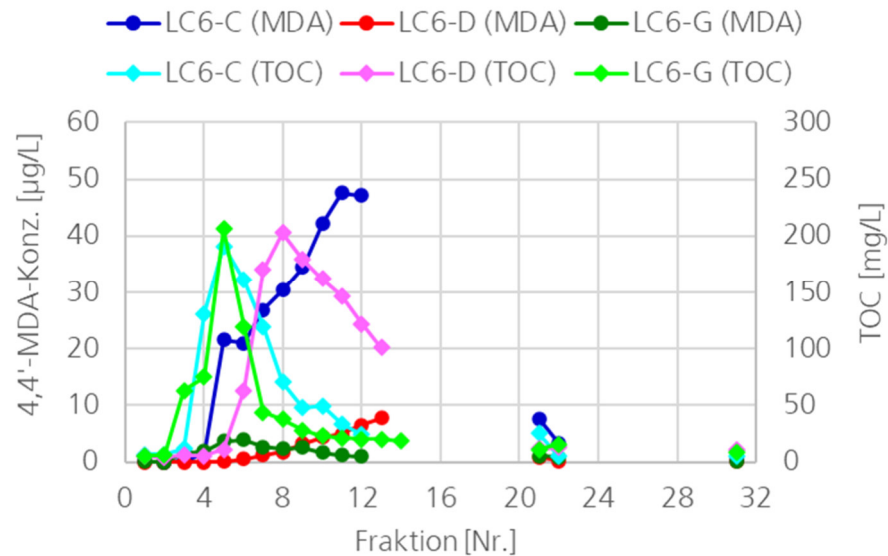


Bild 5:
MDA- und TOC-Verlauf bei den inversen Säulenversuchen des Labors LC6.

Die Säulenversuche des Labors LC7 (Bild 6) weisen ähnliche Verläufe sowohl für die drei TOC-Verläufe als auch für die drei MDA-Verläufe. Allerdings liegen die MDA-Maxima um mindestens vier Fraktionen hinter den TOC-Maxima. Die MDA-Verläufe der Säulen LC7-B und LC7-C sind nahezu deckungsgleich.

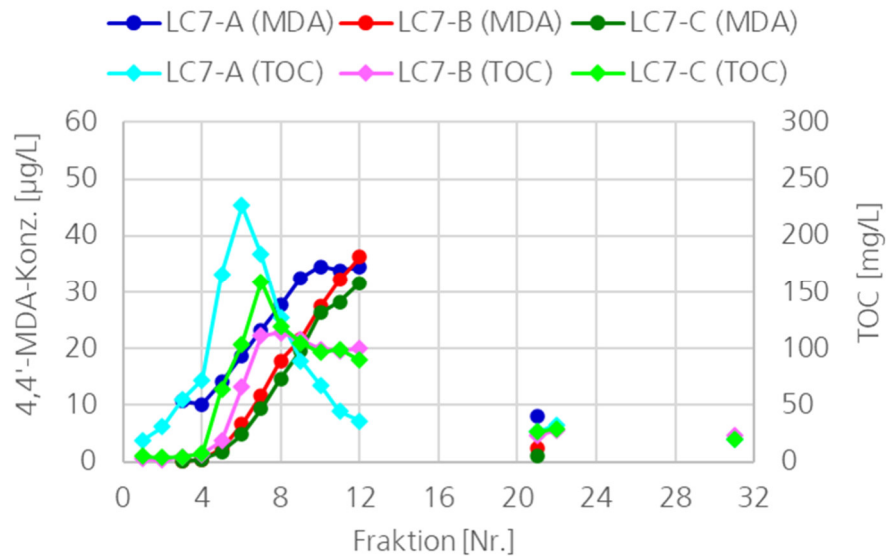


Bild 6:
MDA- und TOC-Verlauf bei den inversen Säulenversuchen des Labors LC7.

Auch bei den Säulenversuchen des Labors LC8 (Bild 7) liegen die MDA-Maxima deutlich hinter den TOC-Maxima (LC8-A: mindestens +11, LC8-B: +5, LC8-C: +7). Bei LC8-C tritt das TOC-Maximum am frühesten und das MDA-Maximum am spätesten auf. Die drei TOC-Verläufe ähneln sich weitgehend ebenso wie die drei MDA-Verläufe. Die TOC-Maxima befinden sich in den Fraktionen F05 bis F08 und liegen zwischen 146 und 185 mg/L (relative Standardabweichung: 12 %). Die MDA-Maxima befinden sich in den Fraktionen F13 bis F16 und liegen zwischen 11,5 und 17,9 mg/L (relative Standardabweichung: 28 %).

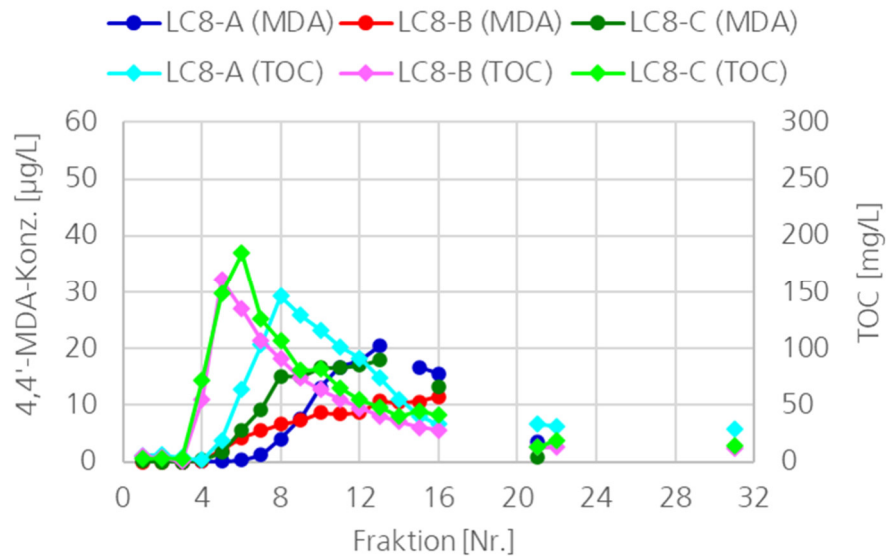


Bild 7:
MDA- und TOC-Verlauf bei den inversen Säulenversuchen des Labors LC8.

In Bild 8 sind die Ergebnisse der 1:25-verdünnten Eluat-Mischfraktionen der insgesamt 7 Labore für den Injektionstag dargestellt.

In Bild 9 sind die MDA-Konzentrationsverläufe für die einzelnen 19 Säulenversuche für die Fraktionen des Injektionstages gezeigt, die Linien haben je Labor dieselbe Farbe. Bei 12 der 19 Säulenversuche liegt das Maximum der MDA-Freisetzung potenziell nach der letzten am Tag 1 beprobten Eluatfraktion (2 nach F11, 5 nach F12, 1 nach F13 und 4 nach F16). Bei 5 Säulenversuchen (bis F12: LC5-A, LC6-C, LC7-A; bis F16: LC8-A, LC8-C) liegt das Maximum in einer der letzten zwei bis drei am Tag 1 beprobten Fraktionen (siehe Bild 5, Bild 6 und Bild 7). Lediglich bei zwei Säulenversuchen lagen die Maxima deutlich vor der letzten beprobten Fraktion des ersten Tages: Beim Säulenversuch LC3-C lag das Konzentrationsmaximum in der ersten Fraktion (siehe auch Bild 2), beim Säulenversuch LC6-G in der sechsten Fraktion von zwölf (siehe auch Bild 5).

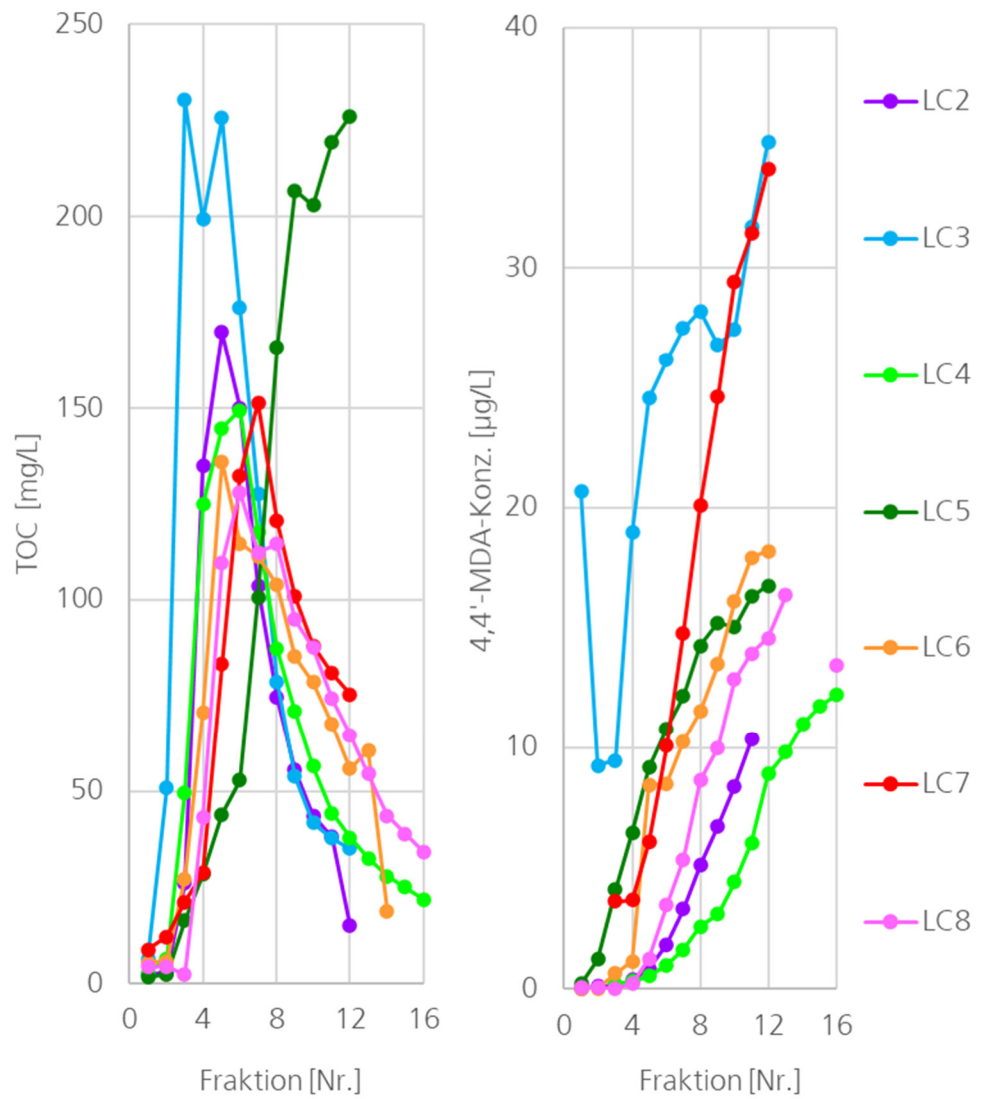


Bild 8:
MDA-Konzentrationsverlauf der Labor-Mischfraktionen der 7 Labore während
des ersten Tages (Injektionstag).

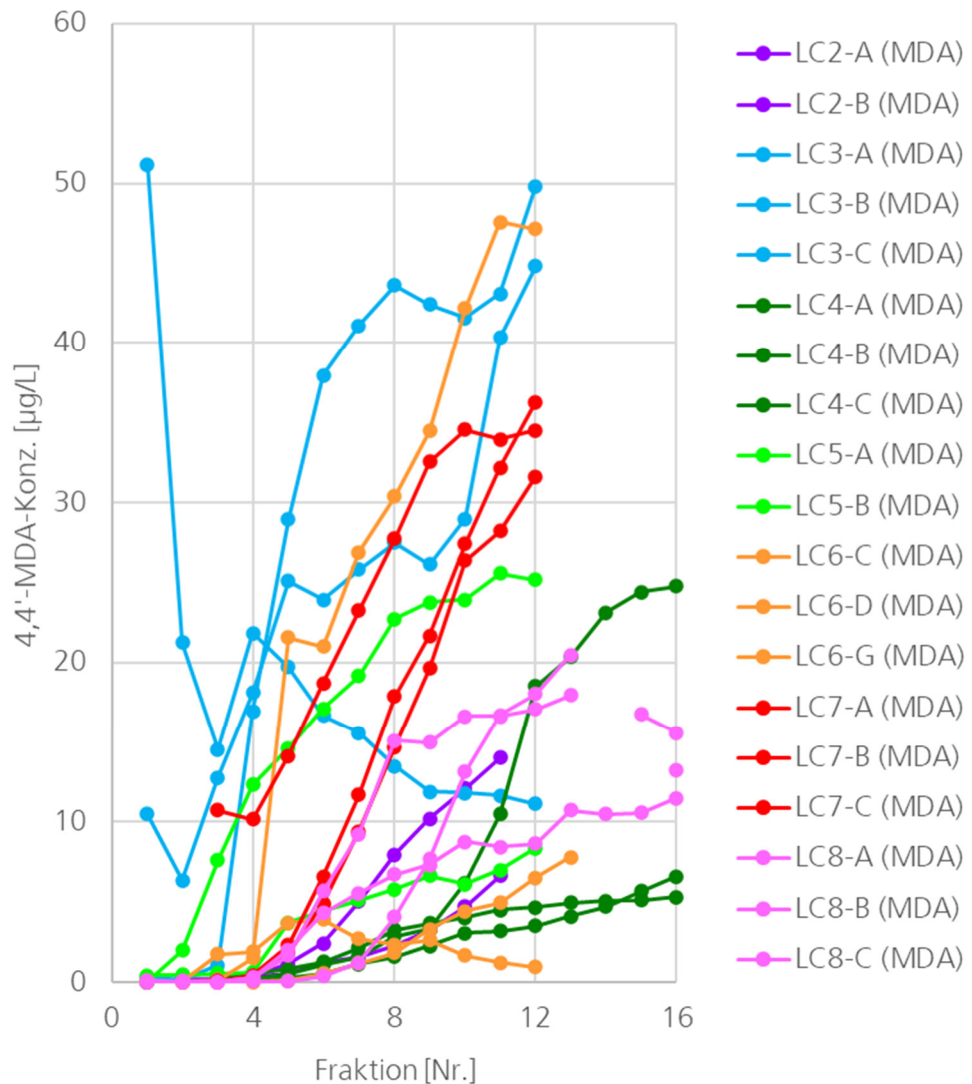


Bild 9:
Verlauf der MDA-Konzentration bei den 19 inversen Säulenversuchen bis zur letzten Fraktion des ersten Tages.

Bei einer vollständigen Korrelation zwischen TOC-Verlauf und MDA-Verlauf müsste das MDA/TOC-Verhältnis konstant sein. In Bild 10 bis Bild 13 sind die MDA/TOC-Verläufe dargestellt, wobei in Bild 10 die höchsten Verhältnisse auftreten und in Bild 13 die geringsten. Die Zunahme des Verhältnisses in den am ersten Tag gesammelten Fraktionen weist auf die im Vergleich zum TOC-Verlauf späteren MDA-Maxima hin (insg. 11 Säulenversuche). Nur bei den Säulen LC5-A und LC5-B ist das MDA/TOC-Verhältnis zu Beginn am höchsten und fällt dann kontinuierlich ab. Eine U-Form des MDA/TOC-Verlaufs ist bei den Säulen LC2-A, LC3-A, LC3-B, LC3-C, LC7-A und LC8-C (insg. 6 Säulenversuche) erkennbar. Die besten Korrelationen bestehen bei den Säulenversuchen LC5-A (F03 bis F12 in Bild 4 und Bild 12), LC5-B (F04 bis F12 in Bild 4 und Bild 10 bzw. Bild 13) und LC6-G (F03 bis F12 in Bild 5 und Bild 13).

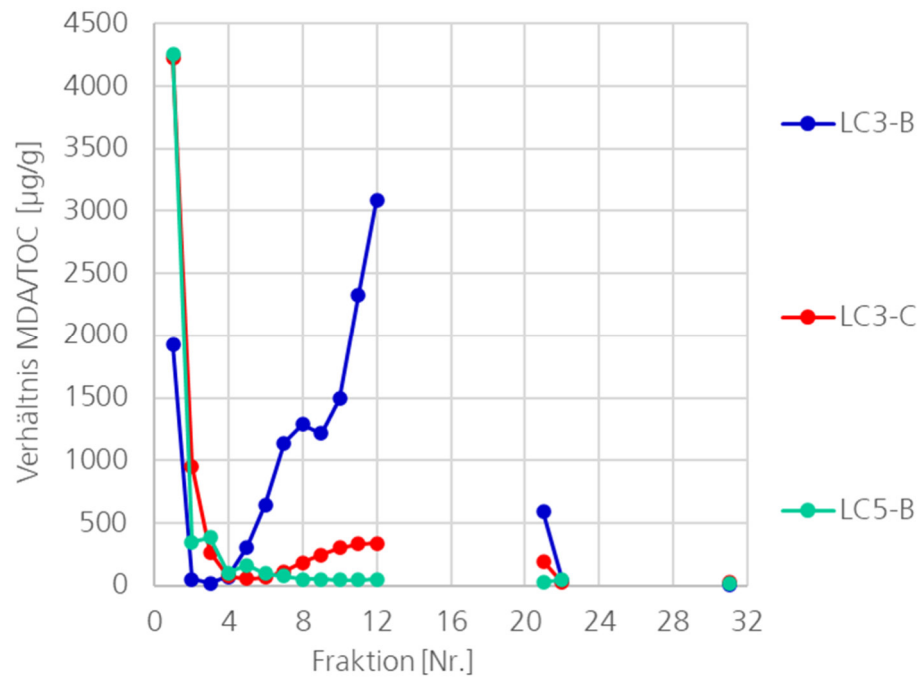


Bild 10:
Verlauf des MDA/TOC-Verhältnisses in $\mu\text{g/g}$ bei den inversen Säulenversuchen LC3-B, LC3-C und LC5-B (siehe auch Bild 13).

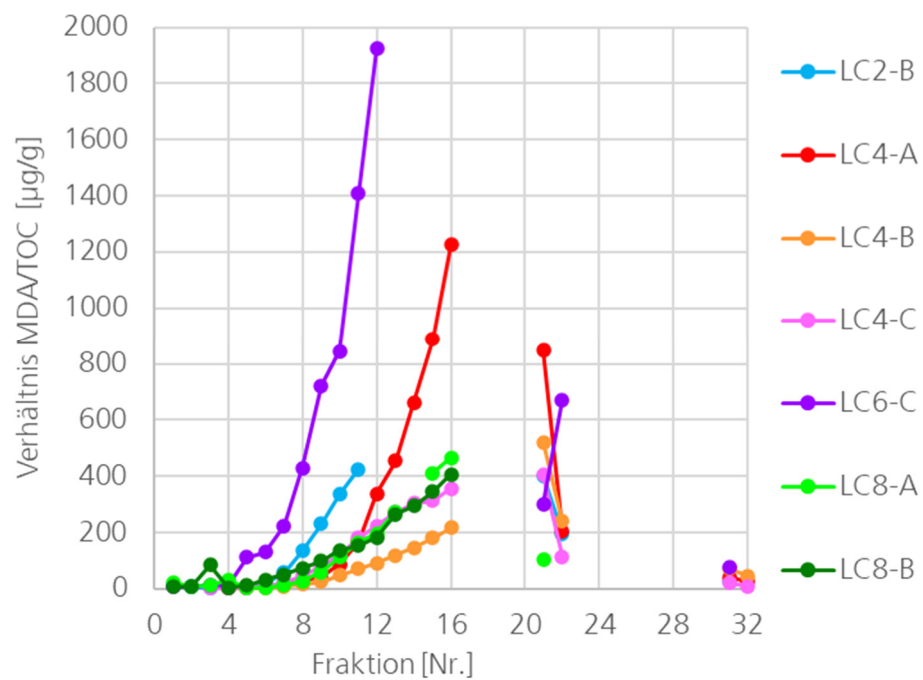


Bild 11:
Verlauf des MDA/TOC-Verhältnisses in $\mu\text{g/g}$ bei den inversen Säulenversuchen LC2-B, LC4-A, LC4-B, LC4-C, LC6-C, LC8-A und LC8-B.

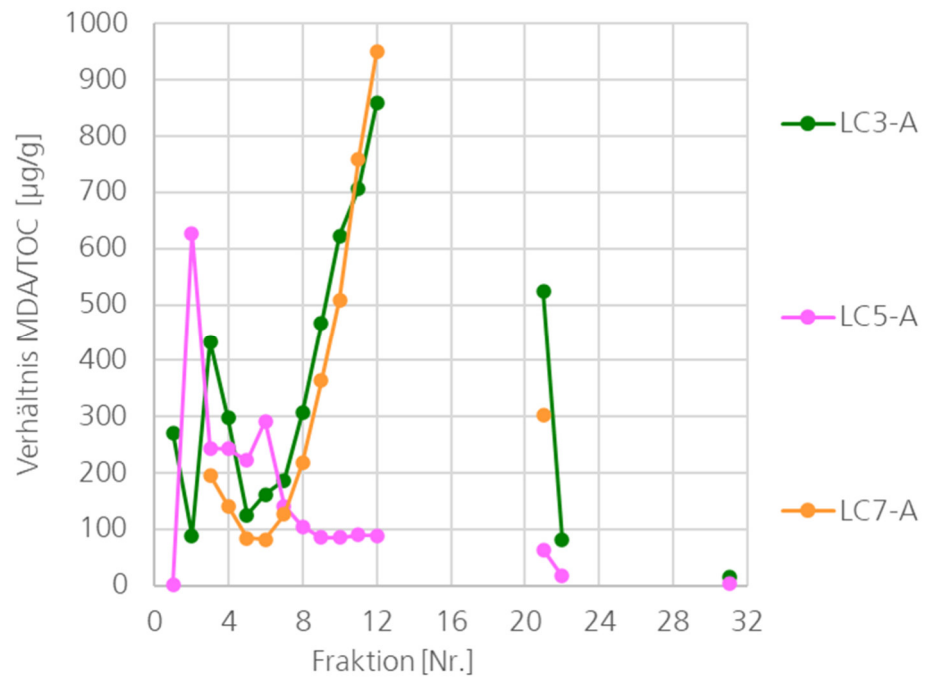


Bild 12:
Verlauf des MDA/TOC-Verhältnisses in $\mu\text{g/g}$ bei den inversen Säulenversuchen LC3-A, LC5-A und LC7-A.

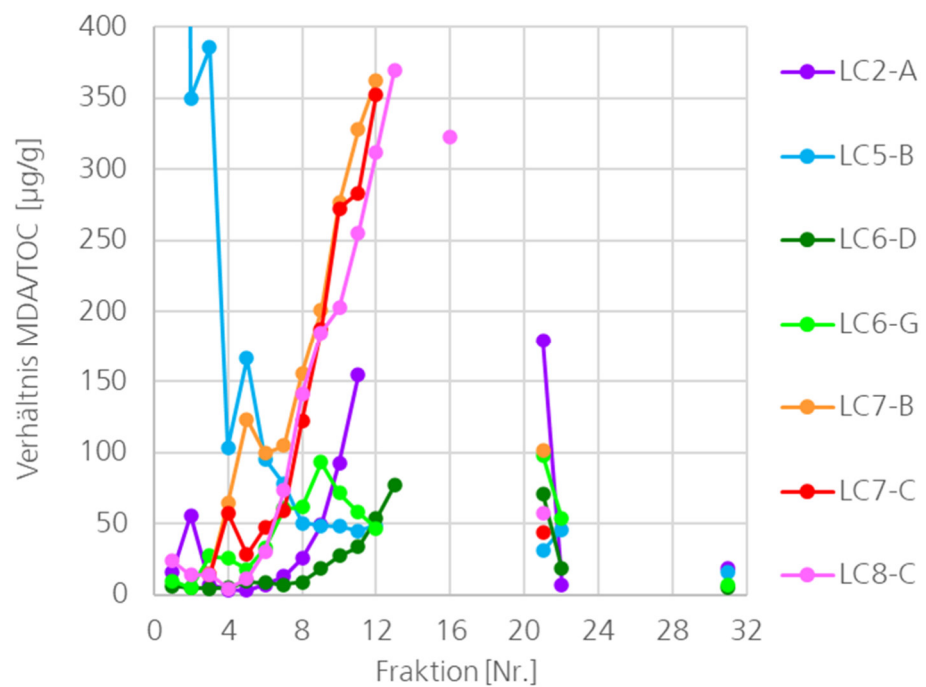


Bild 13:
Verlauf des MDA/TOC-Verhältnisses in $\mu\text{g/g}$ bei den inversen Säulenversuchen LC2-A, LC5-B (siehe auch Bild 10), LC6-D, LC6-G, LC7-B, LC7-C und LC8-C.

4.2 4,4'-MDA-Wiederfindung in den Eluat-Mischfraktionen

Die Wiederfindung in den 1:25-verdünnten Proben wurde für vier (bei LC2, LC3, LC5 und LC6) bzw. für sechs (bei LC4) Mischfraktionen ermittelt, siehe Bild 14 und Tabelle 4. Für die Säulenversuche des Labors LC4 lagen Ergebnisse des Standardadditionsverfahrens vor, bei den anderen 4 Laboren wurde für die Ermittlung der Wiederfindung eine einzelne bekannte Konzentration zudosiert. Für MDA liegt die Wiederfindung in den 1:25-verdünnten Eluat-Proben zwischen 60 und 105 Prozent.

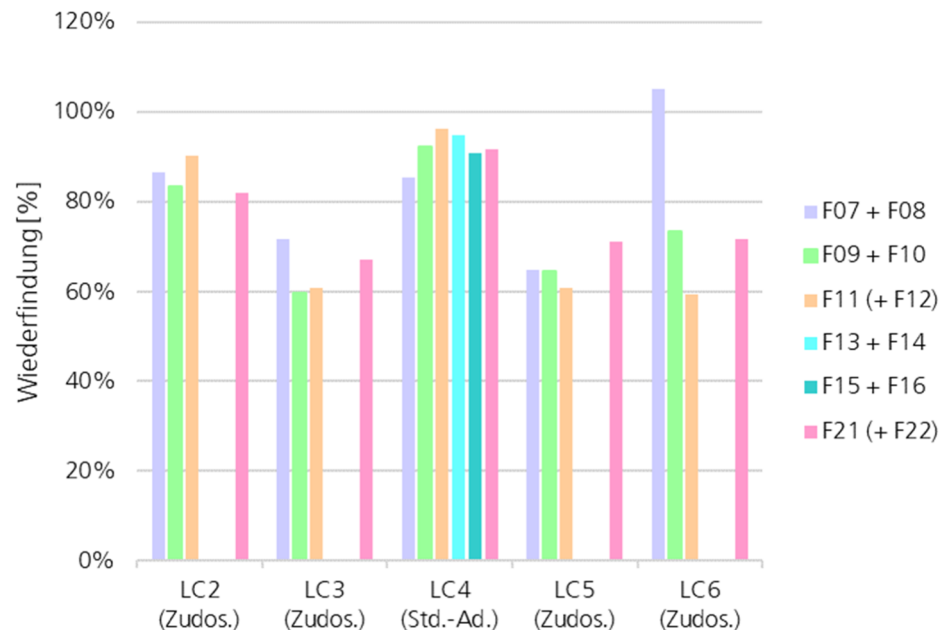


Bild 14:
Wiederfindung von zudosiertem MDA in % in den 1:25-verdünnten Eluat-Mischfraktionen der Säulenversuche der Labore LC2 bis LC6.

Die korrigierten MDA-Konzentrationen in den Mischfraktionen der Labore LC2, LC3, LC4, LC5 und LC6 sind in Bild 15 dargestellt. Die MDA-Konzentration stieg jeweils in den Mischfraktionen des ersten Tages (F07 bis F12 bzw. F16) stetig an.

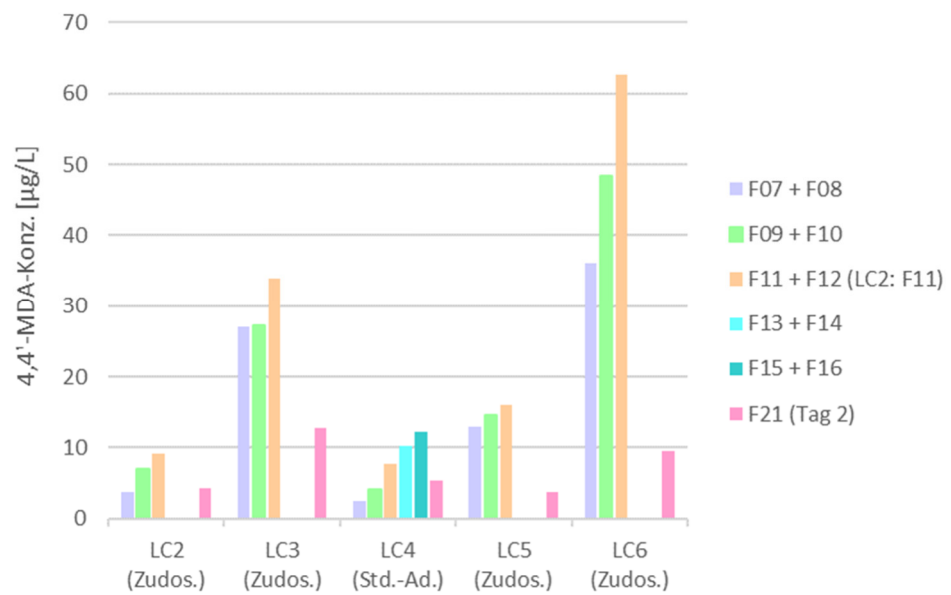


Bild 15:
Mit der Wiederfindung korrigierte (bei LC2, LC3, LC5 und LC6: „(Zudos.)“) bzw. mittels Standardaddition ermittelte (bei LC4: „(Std.-Ad.)“) 4,4'-MDA-Konzentration in µg/L in den Eluat-Mischfraktionen der Säulenversuche der Labore LC2, LC3, LC4, LC5 und LC6.

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 18 kritischen aromatischen Aminen im Laborvergleichstest zum inversen Säulenversuch gemäß DIN 19631; Nummer des DIBt-Forschungsvorhabens: P 52-5-20.110-2107.23; 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:	MDA- und TOC-Verlauf bei den inversen Säulenversuchen des Labors LC2.	10
Bild 2:	MDA- und TOC-Verlauf bei den inversen Säulenversuchen des Labors LC3.	11
Bild 3:	MDA- und TOC-Verlauf bei den inversen Säulenversuchen des Labors LC4.	12
Bild 4:	MDA- und TOC-Verlauf bei den inversen Säulenversuchen des Labors LC5.	12
Bild 5:	MDA- und TOC-Verlauf bei den inversen Säulenversuchen des Labors LC6.	13
Bild 6:	MDA- und TOC-Verlauf bei den inversen Säulenversuchen des Labors LC7.	14
Bild 7:	MDA- und TOC-Verlauf bei den inversen Säulenversuchen des Labors LC8.	15
Bild 8:	MDA-Konzentrationsverlauf der Labor-Mischfraktionen der 7 Labore während des ersten Tages (Injektionstag).	16
Bild 9:	Verlauf der MDA-Konzentration bei den 19 inversen Säulenversuchen bis zur letzten Fraktion des ersten Tages.	17
Bild 10:	Verlauf des MDA/TOC-Verhältnisses in $\mu\text{g/g}$ bei den inversen Säulenversuchen LC3-B, LC3-C und LC5-B (siehe auch Bild 13).	18
Bild 11:	Verlauf des MDA/TOC-Verhältnisses in $\mu\text{g/g}$ bei den inversen Säulenversuchen LC2-B, LC4-A, LC4-B, LC4-C, LC6-C, LC8-A und LC8-B.	18
Bild 12:	Verlauf des MDA/TOC-Verhältnisses in $\mu\text{g/g}$ bei den inversen Säulenversuchen LC3-A, LC5-A und LC7-A.	19
Bild 13:	Verlauf des MDA/TOC-Verhältnisses in $\mu\text{g/g}$ bei den inversen Säulenversuchen LC2-A, LC5-B (siehe auch Bild 10), LC6-D, LC6-G, LC7-B, LC7-C und LC8-C.	19
Bild 14:	Wiederfindung von zudosiertem MDA in % in den 1:25-verdünnten Eluat-Mischfraktionen der Säulenversuche der Labore LC2 bis LC6.	20
Bild 15:	Mit der Wiederfindung korrigierte (bei LC2, LC3, LC5 und LC6: „Zudos.“) bzw. mittels Standardaddition ermittelte (bei LC4: „Std.-Ad.“) 4,4'-MDA-Konzentration in $\mu\text{g/L}$ in den Eluat-Mischfraktionen der Säulenversuche der Labore LC2, LC3, LC4, LC5 und LC6.	21

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Untersuchungsumfang an aromatischen Aminen sowie Nachweis- und Bestimmungsgrenzen nach DIN 32645 [5].	6
Tabelle 2:	Kalibrierbereich sowie Bestimmungs- und Nachweisgrenzen nach DIN 32645 [5] für die 1:25-verdünnten Eluate. (Die Angaben gelten für die unverdünnten Eluate, sie sind mit dem Verdünnungsfaktor 25 korrigiert.)	6
Tabelle 3:	Informationen zu den 141 Eluatfraktionen aus den in 7 Laboratorien durchgeführten 19 inversen Säulenversuchen.	7
Tabelle 4:	Informationen zu den Mischfraktionen, bei denen die 4,4'-MDA-Wiederfindung überprüft wurde.	8
Tabelle 5:	Zusammenfassung der höchsten 4,4'-MDA-Konzentrationen und der höchsten TOC-Werte in den in 7 Laboratorien durchgeführten 19 inversen Säulenversuchen.	9