

DIN EN 17845



ICS 91.100.01

**Bauprodukte: Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen –
Bestimmung von Biozid-Rückständen mittels Flüssigchromatografie mit
massenspektrometrischer Detektion (LC-MS/MS);
Deutsche Fassung EN 17845:2023**

Construction products: Assessment of release of dangerous substances –
Determination of biocide residues using liquid chromatography with mass spectrometric
detection (LC-MS/MS);
German version EN 17845:2023

Produits de construction: Évaluation de l'émission de substances dangereuses –
Détermination de la teneur en biocides par chromatographie en phase liquide et détection
par spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS);
Version allemande EN 17845:2023

Gesamtumfang 36 Seiten

DIN-Normenausschuss Bauwesen (NABau)

Nationales Vorwort

Das Dokument EN 17845:2023 wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 351 „Bauprodukte – Bewertung der Freisetzung gefährlicher Stoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN (Niederlande) gehalten wird.

Das zuständige nationale Normungsgremium ist der NA 005-53 FBR „Fachbereichsbeirat KOA 03 – Hygiene, Gesundheit und Umweltschutz (SpA zu CEN/TC 351, CEN/TC 351/WG 3, CEN/TC 351/WG 4 und CEN/TC 351/WG 5)“ im DIN-Normenausschuss Bauwesen (NABau).

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Deutsche Fassung

**Bauprodukte:
Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen —
Bestimmung von Biozid-Rückständen mittels
Flüssigchromatografie mit massenspektrometrischer
Detektion (LC-MS/MS)**

Construction products:
Assessment of release of dangerous substances —
Determination of biocide residues using liquid
chromatography with mass spectrometric detection
(LC-MS/MS)

Produits de construction:
Évaluation de l'émission de substances dangereuses —
Détermination de la teneur en biocides par
chromatographie en phase liquide et détection par
spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 14. August 2023 angenommen.

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 CEN-CENELEC-Management-Zentrum 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, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, der Republik Nordmazedonien, 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	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
4 Abkürzungen	8
5 Probenvorbereitung	9
6 Kurzbeschreibung	9
7 Reagenzien	10
8 Geräte und Ausrüstung	12
9 Verfahren	13
9.1 Vorbereitung und Lagerung von Proben	13
9.2 Vorbereitung der Eluate	13
9.3 Probenvorbereitung für die Gehaltsanalyse	13
9.4 Bestimmung	14
9.5 Störungs- und Wiederfindungsprüfung	14
10 Auswertung der Ergebnisse	15
10.1 Identifizierung	15
10.2 Quantifizierung	15
10.3 Qualitätssicherung	16
11 Berechnung der Ergebnisse	16
11.1 Berechnung der Biozidkonzentrationen ohne Standardaddition	16
11.2 Berechnung der Biozidkonzentrationen mit Standardaddition	17
12 Leistungsfähigkeit der Prüfung	20
13 Prüfbericht	21
Anhang A (normativ) LC-UV-Verfahren zur Gehaltsanalyse	23
A.1 Extraktion und Aufreinigung	23
A.2 HPLC-Analyse	23
A.3 Beispiel für chromatographische Bedingungen	23
A.4 Kalibrierung	24
A.4.1 Allgemeines	24
A.4.2 Kalibrierkurve	24
A.5 Berechnung des Biozidgehalts im Bauprodukt	24
Anhang B (informativ) Festphasenextraktion von Eluaten (Beispiel)	26
Anhang C (informativ) Beispielbedingungen für geeignete LC-MS/MS-Systeme	27
C.1 Beispielhafte LC-MS/MS-Betriebsbedingungen	27
C.2 HPLC-System 1	27
C.3 HPLC-System 2	28
C.4 HPLC-System 3	28
C.5 HPLC-System 4	29
C.6 UHPLC-System	29
C.7 MS/MS-System 1	30
C.8 MS/MS-System 2	31
Anhang D (informativ) Validierungsergebnisse für Biozide in Eluaten aus Bauprodukten	32
Literaturhinweise	34

Bilder

Bild 1 — Interne Kalibrierung nach dem Verfahren der Standardadditionen, schematisch	18
--	----

Bild C.1 — Beispiel Chromatogramm: Gesamtionenchromatogramm (TIC) einer Standardlösung von MIT, CMIT, BIT und OIT, alle in einer Konzentration von 35 ng/ml 31

Tabellen

Tabelle 1 — Pipettierschema für die Standardaddition 18
Tabelle 2 — Typische Werte der Wiederholpräzision und Vergleichpräzision des Medians 21
Tabelle A.1 — Gradient 24
Tabelle A.2 — Detektor 24
Tabelle C.1 — Fließrate und Elutionsgradient 27
Tabelle C.2 — Fließrate und Elutionsgradient 28
Tabelle C.3 — Fließrate und Elutionsgradient 28
Tabelle C.4 — Fließrate und Elutionsgradient 29
Tabelle C.5 — Fließrate und Elutionsgradient 30
Tabelle C.6 — Ionenquelle und allgemeine Parameter 30
Tabelle C.7 — Ionenquelle und allgemeine Parameter 31
Tabelle D.1 — Präzisionsdaten für die Eluat-Analyse der Putze, nach Ausschluss von statistischen Ausreißern 33

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (EN 17845:2023) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 351 „Bauprodukte — Bewertung der Freisetzung gefährlicher Stoffe“ 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 Mai 2024, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Mai 2024 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 wurde im Rahmen eines Normungsauftrages erarbeitet, den die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelsassoziation CEN erteilt haben.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Liste dieser Institute ist auf den Internetseiten von CEN abrufbar.

Entsprechend der CEN-CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, die Republik Nordmazedonien, 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

Dieses Dokument bezieht sich auf die Bestimmung des Gehalts an Bioziden in Bauprodukten und in deren Eluaten mittels Flüssigchromatographie und Tandem-Massenspektrometrie (LC-MS/MS).

Nach einer erweiterten Bewertung der verfügbaren Verfahren für die Gehalts- und Eluatanalyse in Bauprodukten (CEN/TR 16045) und einer anschließenden Verfahrensbewertung im Rahmen der Robustheitsvalidierung [Van De Weghe et al., 2018] wurde festgestellt, dass die Eluat- und Gehaltsanalyse für Biozide nach einigen Änderungen anhand EN 15637 erfolgen kann.

Dieses Dokument ist Teil eines modularen horizontalen Ansatzes und gehört zum analytischen Schritt. Eine Übersicht aller Module, die zu einer Messkette gehören sowie das Verfahren für die Auswahl der Module steht in CEN/TR 16220 zur Verfügung.

Bei der wachsenden Zahl von produkt- und sektororientierten Prüfverfahren wurde festgestellt, dass viele Schritte in Prüfverfahren für viele Produkte, Werkstoffe oder Sektoren verwendet werden oder verwendet werden könnten. Es wurde angenommen, dass durch eine sorgfältige Bestimmung dieser Schritte und Auswahl spezifischer Fragen innerhalb dieser Schritte die Elemente des Prüfverfahrens auf eine Art und Weise beschrieben werden könnten, die für alle Werkstoffe und Produkte oder für alle Werkstoffe und Produkte mit bestimmten Spezifikationen verwendet werden kann.

In diesem Zusammenhang wird ein horizontaler modularer Ansatz im CEN/TC 351 gewählt. „Horizontal“ bedeutet, dass die Verfahren für ein breites Sortiment an Baustoffen und Produkten mit bestimmten Eigenschaften verwendet werden können. „Modular“ heißt dabei, dass sich eine unter diesem Ansatz entwickelte Prüfnorm bei der Beurteilung einer Eigenschaft auf einen bestimmten Schritt und nicht auf die gesamte Messkette (von der Probenahme bis zur Analyse) bezieht. Aus diesem Ansatz ergibt sich der Vorteil, dass die „Module“ durch bessere ersetzt werden können, ohne die genormte „Messkette“ zu gefährden.

Die Nutzung modularer horizontaler Normen impliziert auch die Erstellung von Prüfschemata. Vor der Durchführung einer Prüfung eines bestimmten Werkstoffs oder Produkts und der Bestimmung einzelner Merkmale muss zunächst ein Protokoll entwickelt werden, in dem die anforderungsgerechten Module ausgewählt und als Grundlage für das gesamte Prüfverfahren zusammengestellt werden.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument beschreibt ein Verfahren für die Bestimmung des Gehalts an Bioziden in Bauprodukten (entweder im fertigen (getrockneten) oder im gebrauchsfertigen Zustand) und in deren Eluaten mittels Flüssigchromatographie und Tandem-Massenspektrometrie (LC-MS/MS).

Für die Analyse des Gehalts kann auch Flüssigchromatographie mit UV-Detektion verwendet werden, wenn eine ausreichende Empfindlichkeit und Selektivität sichergestellt ist [siehe Anhang A (normativ)].

Das in diesem Dokument beschriebene Verfahren ist für die in Anhang D (informativ) aufgeführten Produkttypen validiert. Bei der Analyse von Eluaten können Quantifizierungsgrenzen von 0,1 µg/l erreicht werden.

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 16637-2, *Bauprodukte — Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen — Teil 2: Horizontale dynamische Oberflächenauslaugprüfung*

EN 16637-3, *Bauprodukte — Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen — Teil 3: Horizontale Perkulationsprüfung im Aufwärtsstrom*

EN 16687:2023, *Bauprodukte — Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen — Terminologie*

EN 17087, *Bauprodukte — Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen — Herstellung von Prüfmengen aus der Laborprobe zur Prüfung der Freisetzung und zur Gehaltsanalyse*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach EN 16687:2023 und die folgenden Begriffe.

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

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

3.1

Blindwert

Prüfergebnis, das bei der Durchführung des Prüfverfahrens in Abwesenheit einer Prüfmenge erhalten wird

[QUELLE: EN 16687:2023, 3.3.1.10, modifiziert – Anmerkung 1 zum Begriff entfernt]

3.2

Aufreinigung

Reinigung eines Rohextrakts zur Entfernung von störend einwirkenden Bestandteilen

[QUELLE: EN 16687:2023, 3.2.2.27, modifiziert – Anmerkung 1 zum Begriff entfernt]

3.3

externer Standard

bekannte Menge der zu messenden Zielanalyten, die in der gleichen Reihe wie die zu messende Lösung gemessen wird und die für die Identifikation und Quantifizierung verwendet wird

[QUELLE: EN 16687:2023, 3.2.2.20]

3.4

Extrakt

Lösung, die durch Extraktion einer Probe mit einem Lösemittel entsteht

[QUELLE: EN 16687:2023, 3.2.2.13]

3.5

Extraktion

Herauslösen von Stoffen mit einem Lösemittel für die anschließende chemische Analyse

[QUELLE: EN 16687:2023, 3.2.2.14, modifiziert – Anmerkung 1 zum Begriff entfernt]

3.6

Schlussextrakt

Lösung, die nach der Wiederaufbereitung des Soxhlet-Extrakts durch einen Reinigungsschritt gewonnen wurde

[QUELLE: EN 16687:2023, 3.2.2.18]

3.7

interner Standard

bekannte Menge eines Stoffes (sofern anwendbar deuteriert), der nicht in der Probe enthalten ist, die zur Untersuchungsprobe gegeben wird, um die Wiederfindungsrate zu bestimmen

[QUELLE: EN 16687:2023, 3.3.2.10]

3.8

Laborprobe

dem Labor zugesandte(n) oder von diesem erhaltene(n) Probe oder Teilprobe(n)

[QUELLE: EN 16687:2023, 3.2.2.1, modifiziert – Anmerkungen zum Begriff entfernt]

3.9

Nachweisgrenze der Methode

MDL, en: method detection limit

niedrigste Konzentration eines Analyten, die mit einem konkreten analytischen Verfahren einschließlich Probenvorbereitung mit einer definierten statistischen Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden kann

[QUELLE: EN 16687:2023, 3.3.1.12, modifiziert – Anmerkung 1 zum Begriff entfernt]

3.10

Produktmatrix

hauptsächliche Zusammensetzung des Produkts, welche die Art der Probenvorbereitung, des Aufschlusses oder der Extraktion für eine spätere chemische Analyse vorgibt

[QUELLE: EN 16687:2023, 3.1.1.2, modifiziert – Anmerkung 1 zum Begriff entfernt]

3.11

Probe

en **sample**

Teilmenge eines Materials, die aus einer größeren Materialmenge ausgewählt wird

[QUELLE: EN 16687:2023, 3.2.1.5, modifiziert – Anmerkungen zum Begriff entfernt]

3.12

Soxhlet-Extrakt

Lösung, die nach der Extraktion einer festen Teilprobe durch die Soxhlet-Technik für die Bestimmung organischer Verbindungen gewonnen wurde

[QUELLE: EN 16687:2023, 3.2.2.17]

3.13

Soxhlet-Extraktion

chemische Vorbehandlung einer festen Teilprobe, bei der die zu bestimmenden organischen Verbindungen durch die Soxhlet-Technik gelöst werden

[QUELLE: EN 16687:2023, 3.2.2.16]

3.14

Prüfmenge

Untersuchungsmenge

aus der Untersuchungsprobe zur Prüfung/Analyse entnommenen Menge, üblicherweise von bekanntem Maß, bekannter Masse oder bekanntem Volumen

[QUELLE: EN 16687:2023, 3.2.2.3, modifiziert – Beispiele entfernt]

3.15

Untersuchungsprobe

Probe, die aus der Laborprobe hergestellt wird und aus der Prüfmengen für die Prüfung oder Analyse entnommen werden

[QUELLE: EN 16687:2023, 3.2.2.2]

4 Abkürzungen

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Abkürzungen:

a.u.	Willkürliche Einheiten (en: arbitrary units)
DTL	Nachweisgrenze (en: detection limit)
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie (en: high performance liquid chromatography)
	ANMERKUNG „Hochdruckflüssig(keits)chromatographie ist ein (veraltetes) Synonym.
ISTD	Interne Standardlösung
LC	Flüssigchromatographie (en: liquid chromatography)
LOD	Nachweisgrenze (en: limit of detection)
MQL	Bestimmungsgrenze der Methode (en: method quantification limit)
MRL	Maximale Rückstandsmenge (en: maximum residue limit)
MRM	Multiple reaction monitoring (de: Detektionsverfahren bei Anwendung der Tandem-Massenspektrometrie)
MS	Massenspektrometrie; massenspektrometrische Detektion

PTFE	Polytetrafluorethylen
SPE	Festphasenextraktion (en: solid phase extraction)

5 Probenvorbereitung

Um Untersuchungsproben für die Extraktion (und Analyse) zu erhalten, muss die in EN 17087 aufgeführte Anleitung zur Probenvorbereitung angewendet werden.

Vor und während des Transports von Laborproben sowie in der Zeit, während der die Proben vor der Analyse im Labor aufbewahrt werden, müssen Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden, um eine Veränderung der Probe zu vermeiden (siehe CEN/TR 16220).

Extrakte sind anfällig für Veränderungen durch physikalische oder chemische Reaktionen, die in der Zeit zwischen der Extraktion und der Analyse auftreten können.

Daher ist es wichtig, die notwendigen Vorsichtsmaßnahmen zu ergreifen, um diese Reaktionen zu minimieren und im Falle von vielen Parametern den Extrakt mit minimaler Verzögerung zu analysieren. Die maximale Verzögerung ist in den entsprechenden Analysenormen angegeben.

6 Kurzbeschreibung

Die Quantifizierung der Biozide erfolgt durch Flüssigchromatographie mit Tandem-Massenspektrometrie (LC-MS/MS) unter Verwendung der Elektrospray-Ionisation. Die Eluate werden direkt in das LC-MS/MS-System injiziert.

Feste und pastöse Proben werden mit Methanol oder einem Methanol-Wasser-Gemisch extrahiert. Die Aufreinigung darf, wenn notwendig, durch eine Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Festphasenunterstützung erfolgen.

Um die erforderliche Selektivität zu erreichen, wird das Massenspektrometer im MRM-Modus betrieben.