

Screening moderner chemisch-physikalischer Analysemethoden für bituminöse Baustoffe

**Screening des méthodes d'analyse chimie-physiques
pour des matériaux bitumineux**

**Screening of chemical-physical methods to analyse
bituminous building materials**

**IMP Bautest AG, Institut für Materialprüfung, Oberbuchsitzen
F. Gorla, Dr. sc. nat.
Ch. Angst, Dr. sc. techn.**

**Forschungsauftrag Nr. VSS 2002/404 auf Antrag des Schweizer-
ischen Verbandes der Strassen- und Verkehrsfachleute (VSS)**

Mai 2006

Berichtverfasser:



IMP Bautest AG
Institut für Materialprüfung
Hauptstrasse 591
CH-4625 Oberbuchsitzen
Tel: +41(0)62 389 98 99
Fax: +41(0)62 389 98 90
info@impbautest.ch

Inhaltsverzeichnis

ZUSAMMENFASSUNG	4
RESUME	4
SUMMARY	5
1. EINLEITUNG	6
1.1. Allgemeines	6
1.2. Projektumfang und Ziele	6
1.3. Problemstellung	7
1.4. Durchführung des Projektes	7
1.5. Aufstellung der kontaktierten Stellen	8
1.6. Vorgehen	9
2. BITUMEN	10
2.1. Herstellung, Herkunft und Verwendung	10
2.2. Eigenschaften	10
2.3. Zusammensetzung	11
2.4. Kolloidsystem Bitumen	13
2.4.1. Allgemeines	13
2.4.2. Bitumen	13
2.5. Alterung	14
3. ALLG. ÜBERSICHT ZUR UNTERSUCHUNG VON KUNSTSTOFFEN UND PETROPRODUKTEN	17
3.1. Untersuchung von Kunststoffen resp. Polymeren	17
3.2. Untersuchung von petrochemischen Proben	20

4. ANALYTISCHE SYSTEME ZUR UNTERSUCHUNG VON BITUMEN	21
4.1. IATROSCAN (TLC/FID) / Dünnschichtchromatographie (DC)	21
4.1.1. Allgemeine Beschreibung des Gerätes	21
4.1.2. Prinzip der Trenntechnik / Detektion	22
4.1.3. Anwendungsbeispiele	22
4.1.3.1. Bitumen allgemein	22
4.1.3.2. Anwendung Polymerbitumen	24
4.1.3.3. Anwendung Haftvermittler in Bitumen	24
4.1.4. Anwendung des IATROSCAN-Verfahrens in der Schweiz	24
4.2. Gaschromatographische Analyseverfahren	25
4.2.1. Allgemeines	25
4.2.2. Prinzip der Trenntechnik / Detektion	25
4.2.3. Anwendungen auf Bitumen / polymermod. Bitumen	27
4.2.4. Anwendungen der Pyrolyse-GC-MS auf polymermodifizierte Bitumen	27
4.2.5. Anwendung gaschromatographischer Verfahren in der Schweiz	29
4.3. Gelpermeationschromatographie	30
4.3.1. Allgemeines	30
4.3.2. Prinzip der GPC (SEC)	31
4.3.3. Apparatives	32
4.3.4. Anwendung der GPC	33
4.3.5. Anwendungen der GPC in der Schweiz	33
4.4. FTIR-Spektrometrie	34
4.4.1. Allgemeines	34
4.4.2. Funktionsprinzip eines FTIR-Spektrometers	34
4.4.3. Funktionsprinzip der ATR-Technologie	35
4.4.4. Anwendung der FTIR-Spektrometrie	36
4.4.4.1. Strukturgruppenerkennung in Bitumen	36
4.4.4.2. Polymererkennung in Polymerbitumen	37
4.4.4.3. FTIR-Mikroskopie - Polymeridentifizierung in PmB und Alterung	38
4.4.5. Anwendung der FTIR-Spektrometrie in der Schweiz	39
4.5. UV-Spektrometrie	40
4.5.1. Allgemeines	40
4.5.2. Funktionsprinzip eines UV/VIS-Spektrometers	40
4.5.3. Anwendung der UV-Spektrometrie an Bitumen	41
4.5.4. Anwendung der UV-Spektrometrie in der Schweiz	42
4.6. NMR-Spektrometrie	43
4.6.1. Allgemeines	43
4.6.2. Anwendung	43
4.6.3. Anwendung der NMR-Spektrometrie in der Schweiz	46

4.7. Thermoanalytische Verfahren	47
4.7.1. Allgemeines	47
4.7.2. Thermogravimetrische Analyse	47
4.7.3. Differentialthermoanalyse und Differentialscanningkalorimetrie	47
4.7.4. Anwendungen der TGA/DTA und DSC auf Bitumen und PmB	48
4.7.5. Anwendungen der TGA/DTA und DSC in der Schweiz	51
4.8. Titrimetrische Verfahren	52
4.8.1. Allgemeines	52
4.8.2. Anwendung von titrimetrischen Verfahren auf Bitumen	52
4.8.3. Anwendungen titrimetrischer Verfahren in der Schweiz	53
4.9. Ionen-Austausch-Chromatographie	54
4.9.1. Allgemeines	54
4.9.2. Anwendung auf Bitumen	54
4.9.3. Anwendungen der Ionen-Austausch-Chromatographie in der Schweiz	55
4.10. Kapillarelektrophorese	56
4.10.1. Allgemeines	56
4.10.2. Spezielle Systeme der Kapillarelektrophorese	56
4.10.3. Anwendung auf Bitumen	58
4.10.4. Anwendungen in der Schweiz	59
4.11. MALDI-TOF-MS	60
4.11.1. Allgemeines	60
4.11.2. Beschreibung des Prinzipes und des Gerätes	60
4.11.3. Anwendung auf Bitumen	61
4.11.4. Anwendung von MALDI mit MS-Verfahren in der Schweiz	62
4.12. Mikroskopische Verfahren	63
4.12.1. Allgemeines	63
4.12.2. Beschreibung des Prinzips und einzelner Geräte	63
4.12.3. Anwendung auf Bitumen	64
4.12.4. Anwendungen mikroskopischer Verfahren in der Schweiz	65
4.13. Elektronische Nasen	66
4.13.1. Allgemeines	66
4.13.2. Apparatives, Beschreibung des Prinzips	66
4.13.3. Anwendung auf Bitumen	67
4.13.4. Anwendung elektronischer Nasen in der Schweiz	68
5. FOLGERUNGEN	69
5.1. Bewertung, Beurteilung der Analysenverfahren	69
5.2. Empfehlungen für mögliche Forschungsachsen	71
Literaturverzeichnis	72

Zusammenfassung

In der folgenden Arbeit, «Screening chemisch-physikalischer Analysemethoden für bituminöse Baustoffe», wurde versucht eine Vielfalt analytischer Methoden aufzuzeigen, die bei der Analyse bituminöser Baustoffe zur Anwendung kommen, resp. kommen könnten. Der Hintergrund des Interesses bestand vor allem in der künftigen Untersuchung von Alterungsprozessen an modernen, teilweise modifizierten Bitumen sowie von molekularen Veränderungen ganz allgemeiner Art.

Die steigenden Anforderungen an die verwendeten Bitumen der vergangenen Jahre verlangen, dass die Basisqualitäten und die Modifikationen des Bitumens nach Möglichkeit mit einem oder mehreren entsprechenden Analyseverfahren, bezüglich Polymerabbau; Veränderungen der Molekularstruktur beim Recycling; Alterungsvorgänge, etc. untersucht werden können.

Durch diese Evaluation bestehender Erkenntnisse aus der Literatur und der Praxis, unter anderem aus dem benachbarten Gebieten der Analytik von Polymeren und Petroprodukten, konnte die Grundlage zur Erarbeitung von Grundsätzen für zukünftige Forschungsarbeiten im Bereich bituminöser Bindemittel gebildet werden.

Es wurde jeweils das entsprechende Anwendungspotential einer Analysemethode bezüglich des Stoffes Bitumen beschrieben.

Die Abschätzung der Verfügbarkeit einzelner Methoden (Geräte, Applikationen, Kosten/Nutzen-Verhältnis) in der Schweiz bildete jeweils den Abschluss eines Kapitels.

Résumé

Dans le travail suivant, «Screening des méthodes d'analyse chimie-physiques modernes pour des matériaux bitumineux», il a été essayé de montrer une diversité de méthodes analytiques, qui sont utilisées, respectivement qui pourraient être utilisées, pour des analyses de matériaux bitumineux. La raison de l'intérêt résidait surtout dans l'examen futur des bitumes modernes et partiellement modifiés ainsi que les changements moléculaires en général.

Les exigences croissantes, concernant les bitumes utilisés ces dernières années, demandent, que les qualités de bases et les modifications du bitume puissent être examinées par une ou plusieurs procédures d'analyse, concernant la dégradation de polymère; les changements de la structure moléculaire durant le recyclage; les processus de vieillissement, etc.

Grâce à l'évaluation des connaissances existantes dans la littérature et la pratique, entre autre venant des domaines voisins de l'analytique de polymères et de produits pétrochimiques, il a été possible de former la base pour élaborer des principes pour des travaux de recherche futurs dans le domaine de liants bitumineux.

Le potentiel d'application correspondant à une méthode d'analyse concernant la matière de bitume a chaque fois été décrit.

L'estimation de la disponibilité de chaque méthode (appareillages, applications, rapport coût/bénéfice) en Suisse a constitué la fin d'un chapitre.

Summary

In the following work, "Screening of chemical-physical methods to analyse bituminous building materials", there was made a try to show a variety of analytic methods, which are used to analysis bituminous building materials, respectably there exist a possibility in addition. The background of the interest was particularly the future investigations of aging processes at modern, partly modified bitumens as well as molecular changes it selves in general.

The rising requirements on the used bitumens during the past years require appropriate possibilities to examine - with one or more analysis methods - the basic qualities and the modifications on the insert bitumens concerning polymer dismantling, changes of the molecular structure during recycling, aging procedures, etc.

By this evaluation of existing results from the literature and practice, among neighbouring results of well known analysis of polymers and petrochemical products, the basis for the development of principles for future research work within the range of bituminous binders could be formed. The appropriate application potential of an analysis method was described in each case concerning the material bitumen.

The appropriate application potential of an analysis method was described in each case concerning the material unit bitumen.

The estimation of the availability of the different individual methods (devices, applications, cost/use relationship) in Switzerland was tried to form in each case to produce a conclusion of a respective chapter.

1. Einleitung

1.1. Allgemeines

In der folgenden Arbeit wird eine Vielfalt analytischer Methoden aufgezeigt, die bei der Analyse bituminöser Baustoffe zur Anwendung kommen, resp. potentiell zum Tragen kommen könnten.

Die Arbeit wird sich hauptsächlich mit den praktikablen, angewandten und den denkbaren (noch forschungsbedürftigen) chemisch-physikalischer Analysemethoden des Bindemittels (Bitumens) beschäftigen.

1.2. Projektumfang und Ziele

Die Analytik von Bitumen hat seit Jahrzehnten ihren Platz in der Produktion, der Forschung und in der Praxis.

Der Hintergrund des Interesses besteht folglich in der allgemeinen Untersuchung von modernen Bitumen. Dabei sind vor allem die molekularen, mikro- resp. makroskopischen Veränderungen von Interesse, die in verschiedenen Bitumenproviensien resp. bei Alterungsprozessen infolge verschiedenster Beanspruchung (z.B. Überhitzungen beim Belagseinbau, Lagerstabilität speziell modifizierter Bitumen (bez. Haftmitteln und Polymerzusätzen)) entstehen können.

Somit ergibt sich das Ziel, Bitumen mittels einer Vielzahl von Möglichkeiten und in ganz allgemeiner Art und Weise zu untersuchen.

Eine Evaluation von bestehenden Erkenntnissen aus der Literatur und der Praxis, soll die Grundlage zur Erarbeitung von Grundsätzen für zukünftige Forschungsarbeiten im Bereich bituminöser Bindemittel bilden. Dabei werden die evaluierten Methoden mit entsprechendem Anwendungspotential in der Analytik von Bitumen zusammenfassend beschrieben.

Die laufend steigenden Anforderungen an die verwendeten Bitumen der vergangenen Jahre – z.B.: allgemeiner Trend die Strassen infolge der zunehmenden Verkehrsdichte und der steigenden Achslast der Lastkraftwagen stand- und formfester zu machen – verlangen, dass die eingesetzten Qualitäten und Modifikationen des Bitumens mit entsprechenden Analyseverfahren untersucht werden.

Um beispielsweise entsprechende Alterungsprozesse (Transport, Nutzungszeit, Recycling) an verschiedensten Bitumenmodifikationen besser zu verstehen, sind analytische Methoden von entsprechender Bedeutung. Insbesondere wäre es vielleicht möglich, einige molekulare Veränderungen mittels bekannter resp. neuerer Untersuchungsverfahren zu beschreiben.

Ein Ziel dieses Forschungsauftrages besteht darin, neuere Methoden aus benachbarten Gebieten wie der Analytik von Polymeren und Petroprodukten auf ihre mögliche Eignung in der Bitumenanalytik zu untersuchen resp. deren Grenzen und Möglichkeiten in Bezug auf praktische Fragestellungen abzuschätzen (z.B.: Polymerabbau; Veränderungen der Molekularstruktur beim Recycling; Alterungsvorgänge, etc.).

Der Abschluss eines Kapitel soll jeweils der Verfügbarkeit der einzelnen Methoden (Geräte und Applikationen) in der Schweiz sowie der Beurteilung des Kosten/Nutzen-Verhältnis gewidmet werden. Ebenfalls werden praktische Empfehlungen für die jeweilige Anwendung einer bearbeiteten Prüfmethode aufgeführt.

1.3. Problemstellung

Bis in die Sechzigerjahre wurden oft präparativ-chemische Trenn- resp. Analyseverfahren zur quantitativen Auftrennung von Bitumenanteilen durchgeführt, z.B. die Bestimmung des Unlöslichen in n-Heptan oder andern Lösungsmitteln (Lösungsmittelfraktionierungen), Paraffingehaltsbestimmungen, Aschegehalte, Ultrafiltrationen, Ultrazentrifugationen, säulenchromatographische Trenngänge, Elementaranalytik u.a..

In der Folge wurde dann vermehrt versucht Untersuchungsmethoden der apparativen chemisch-physikalisch Analytik einzusetzen. In Forschungsarbeiten und Publikationen der letzten Jahre wurde neben den bekannten chemisch-analytischen auch neuere strukturanalytische Prüfverfahren, wie IATROSCAN (Dünnschichtchromatographie mit Verbrennungsanalyse), GPC (Gelpermeationschromatographie), NMR (Kernresonanzspektrometrie), FTIR (Fouriertransformations-Infrarotspektrometrie) und andere angewandt. Ein Untersuchungsziel dieser Arbeit besteht nun darin neuere Methoden auch aus benachbarten Gebieten wie der Polymeranalytik und der Erdoelanalytik auf mögliche Eignung in der Bitumenanalytik zu untersuchen resp. eventuelle Grenzen und Möglichkeiten in Bezug auf praktische Fragestellungen abzuschätzen.

1.4. Durchführung des Projektes

Die Durchführung des Auftrages gliedert sich nach der folgenden Aufstellung:

1. Erfassung bekannter und neuerer Methoden aus den Gebieten der analytischen Chemie mit Schwerpunkt bezüglich Polymeranalytik, Bitumenanalytik und Petrochemie.
2. Beschreibung der erfassten Analysemethoden aus den Gebieten Bitumenanalytik, Polymerchemie und Petrochemie.
3. Abklärung der betrachteten analytischen Methoden bezüglich ihrer allgemeinen Anwendbarkeit auf die Bitumenanalytik.
Untersuchung der Grenzen und Möglichkeiten spezifischer, bitumenbezogener Fragestellungen (z.B.: Analytik des Polymerabbaus, Veränderungen der Molekularstruktur des Bitumens beim Recycling, etc.).
Beschreibung dieser wichtigsten Methoden unter Berücksichtigung einer verständlichen, grundlagenorientierten Darstellungsweise.
4. Evaluation der Methodenverfügbarkeit (Analyseinstrumente resp. Methoden) in der Schweiz und Beurteilung des Kosten/Nutzen-Verhältnisses.

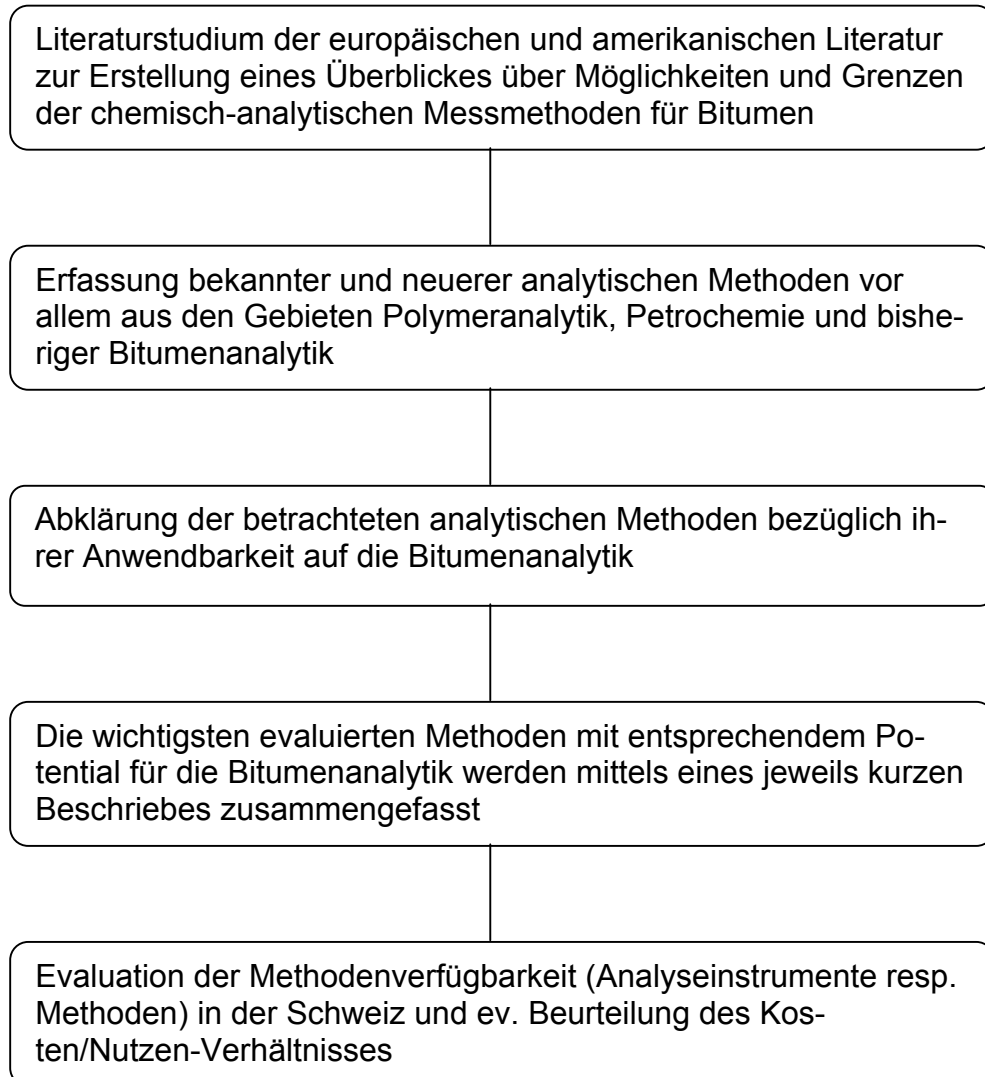
1.5. Aufstellung der kontaktierten Stellen

Die folgende Aufstellung zeigt überblickend die kontaktierten Stellen (Ansprechpartner etc.), die während dieses Screeningauftrages befragt wurden:

Dr. M. Hugener	EMPA, Dübendorf
Hr. C. Grimm	CTW Strassenbaustoffe AG, Muttenz
Hr. G. Rehmann	Shell Switzerland, Zürich
Hr. P. Baumann	Petroplus AG, Zug
Dr. H. Rügger	ETHZ, Zürich
Hr. A. Bernhard	Tecnotest AG, Rüschlikon
Dr. M. Wagner	Mettler Toledo AG, Greifensee
Dr. A. Nättorp	Grisard AG, Basel
Dr. Ph. Ott	EMOTT AG, Zürich

1.6. Vorgehen

Das Vorgehen der Durchführung des Auftrages gliedert sich nach der folgenden Aufstellung:



2. Bitumen

Als Einleitung zum Thema dieses Forschungsauftrages (Screening moderner chem.-phys. Analysemethoden von bituminösen Baustoffen) mit der Möglichkeiten zur folgenden Studie von molekularen Veränderungen in gealterten Bitumen werden hier kurz die wesentlichen Erkenntnisse zu allgemein bekannten Bitumeneigenschaften gegeben.

2.1. Herstellung, Herkunft und Verwendung

Bitumen sind die bei der schonenden Aufbereitung (Vakuumdestillation) von Erdöl gewonnenen, halbfesten bis springharten, schmelzbaren, hochmolekularen Kohlenwasserstoffgemische. Bitumen aus natürlichen Asphalten sind die in Schwefelkohlenstoff löslichen Anteile der natürlichen Asphalt, so wie Erdwachs- und Montanwachsextraktionen.

Als Ausgangsstoffe werden jedoch nahezu ausschliesslich die schweren, naphthenbasischen bis gemischtbasischen Erdöle, die eine entsprechend grosse Menge an Destillationsrückstand ergeben, verwendet. [1]

Bei der Destillation werden Temperaturen zwischen 360 – 400°C erreicht, wobei unter diesen Bedingungen noch kaum produktbeeinflussende, chemische Umwandlungen der Bestandteile eintreten.

Die Bezeichnung und die Einteilung der Bitumen erfolgt in Europa über deren Härte, die durch Nadelpenetration bei einer festgelegten Temperatur für eine bestimmte Zeit mit einem Gewicht belasteten Nadel und der somit resultierenden Eindringtiefe der Nadel in zehntel Millimeter bestimmt wird.

Die Hauptanwendung von Bitumen liegt in der Produktion von Asphalt, die hauptsächlich im Strassen- und Tiefbau als Strassenbeläge und Abdichtung Verwendung finden. Asphalt ist ein natürlich vorkommendes (z.B.: Trinidad Epurée) oder eben meist grosstechnisch hergestelltes Gemisch aus Bitumen oder bitumenhaltigen Bindemitteln und Mineralstoffen sowie gegebenenfalls weiteren Zuschlägen und/oder Zusätzen. Asphalt ist, ob natürlich vorkommend oder künstlich hergestellt, immer ein Produkt aus Erdöl und besteht aus einem Gemisch organischer Materie (Bitumen) und anorganischen Mineralstoffen. Der Hauptunterschied zwischen den natürlichen und den künstlichen Asphalt liegt damit nicht im Ausgangsmaterial, sondern in der Art ihrer Gewinnung.

2.2. Eigenschaften

Je nach Herkunftsort beziehungsweise Herstellungstechnik besitzt das Bitumen eine leicht unterschiedliche Zusammensetzung und damit unterschiedliche Eigenschaften, wobei die rheologischen die wichtigsten sind. Die Einteilung erfolgt in Europa nach ihrer Penetration und ihrem Erweichungspunkt (Ring und Kugel), wobei die Penetration eine verkappte Viskosität bei 25°C ist. Die dritte wichtige Eigenschaft ist der Brechpunkt nach Fraass der etwa derjenigen Temperatur entspricht, bei der ein Bitumen von einem spröden in einen pseudoplastischen Zustand übergeht. In den USA wurde im Rahmen

des SHRP-Programmes eine andere Systematik der Klassierung entwickelt: Die Bitumen werden aufgrund ihrer Temperatur klassiert, bei welcher sie eine bestimmte Eigenschaft aufweisen.

Die Anpassung des Destillationsbitumens an die Gebrauchseigenschaften erfolgt durch Oxidation in einem Blasereaktor und/oder Polymermodifizierung. Bei der Herstellung wird versucht, eine möglichst grosse Plastizitätsspanne zu erreichen. Als Plastizitätsspanne bezeichnet man jenen Temperaturbereich zwischen Brechpunkt und Erweichungspunkt, also jenen viskoelastischen Gebrauchsbereich zwischen dem spröden und dem pseudoplastischen Zustand des Bitumens [2-5]. In der Praxis wird die Plastizitätsspanne mit dem Temperaturbereich gleichgesetzt, in welchem das entsprechende Bitumen angewendet wird (Spanne zwischen Sommer- und Wintertemperatur). Zur Verbesserung der Eigenschaften im Abdichtungs- und Deckschichtbereich wird das Bitumen oft mit unterschiedlichen Polymeren modifiziert.

2.3. Zusammensetzung

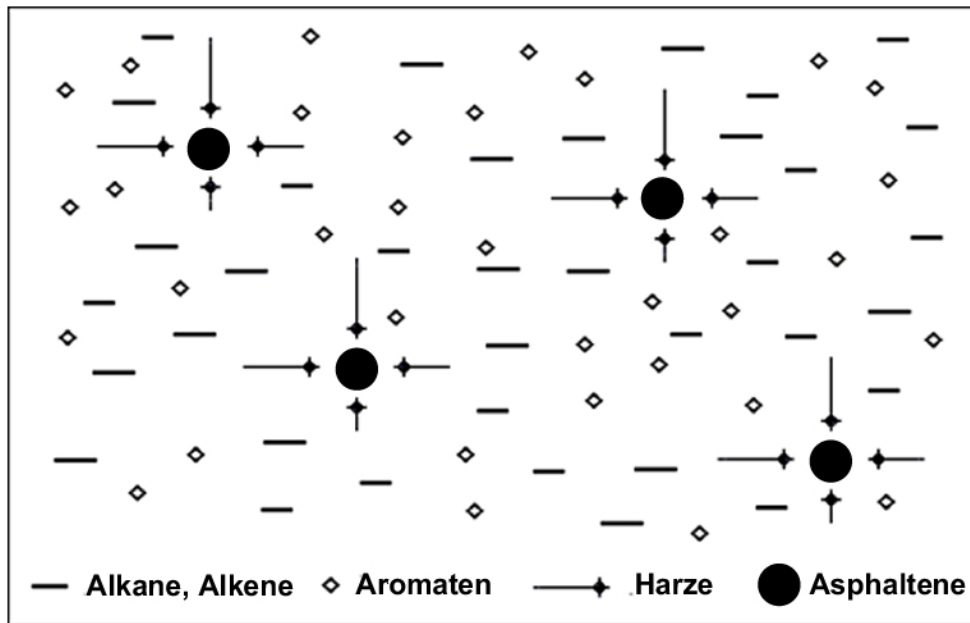
Als Bitumina werden die bei der schonenden, destillativen Aufbereitung von Erdölen gewonnen Kohlenwasserstoffgemische bezeichnet. Sie sind hochmolekular, schmelzbar, dunkelfarbig und von halbfester bis springharter Konsistenz.

Die petrochemische Forschung definiert die Substanz daher in der Regel in stark vereinfachender Weise als ein Gemisch aus zahlreichen hochmolekularen, organischen Verbindungen, die sich in ihrer Struktur stark ähneln und deshalb nur schwer voneinander zu unterscheiden sind. Die im Bitumen enthaltenen schweren Kohlenwasserstoffmoleküle bewegen sich dabei in einem Band von 24 bis 150 Kohlenwasserstoffatomen. Durch die Anzahl der möglichen Isomeren von mehr als 10^{15} erübrigt sich natürlich jegliche Voraussage einer präzisen molekularen Identifikation.

Infolge ihrer eng verwandten Entstehung werden die natürlichen und die technischen Bitumen bisher als weitgehend identisch angesehen, auch wenn die technischen Bitumen durch ihre weitere Aufbereitung und die damit verbundenen thermischen Prozesse gewisse Unterschiede in der Zusammensetzung und damit auch in ihren Eigenschaften aufweisen können.

Die Bitumina sind kolloide Systeme, meist Sole (Abbildung 1), bestehend aus einer öligen Grundmasse, den Maltene (Alkane, Alkene u. Aromaten), sowie dunklen, harz- und kohlenstoffreicheren polynuklearen Molekülen der mittleren Molekularmasse 5'000 (1'000 bis 10'000), den sogenannten Harzen und Asphaltene. Die Asphaltene sind mittels n-Pentan- resp. n-Heptan-Fällungen abtrennbar. Isoliert bilden sie dunkle, amorphe Pulver mit Schmelzpunkten um 400 bis 500°C und einer spezifischen Dichte die grösser 1 ist. Entsprechende Untersuchungen an Asphaltene aus diversen Provenienzen sind in rel. neueren Fachbücher sehr umfangreich beschrieben. [6-9]

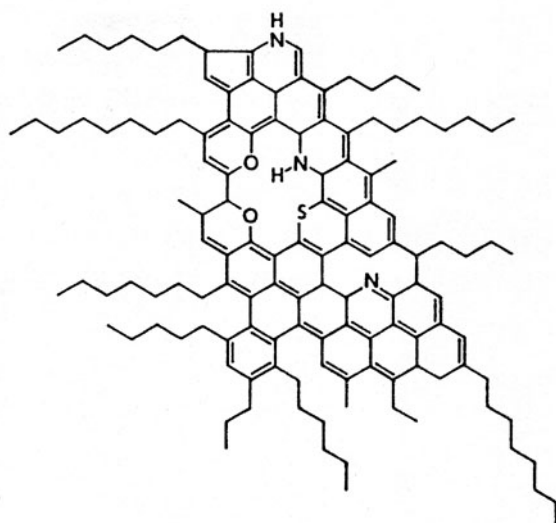
Abbildung 1: Schematische Struktur des kolloidalen Systems Bitumen



Durch spezielle Fällungslösungsmittel und Chromatographie erhält man Fraktionen, die entweder besonders reich an Paraffinen, an kondensierten Ringverbindungen und kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen (naphthene *Aromatics*) oder überwiegend aus polaren, aromatischen Verbindungen sog. Harzen (*Resins*) resp. den Asphaltene bestehen. Durch die nahezu unbeschreibbare Anzahl an verschiedenen Verbindungen mit den jeweiligen Strukturisomeren sind die jeweiligen Fraktion aber immer noch sehr komplexe Gemische tausender Verbindungen.

Die folgende Abbildung 2 zeigt eine postulierte Struktureinheit eines möglichen Asphaltene molekuls.

Abbildung 2: Struktur eines Asphaltene molekuls



2.4. Kolloidsystem Bitumen

2.4.1. Allgemeines

Kolloidale Systeme bestehen aus einer dispersen Phase, die gleichmässig in fein verteiltem Zustand in einem Dispersionsmittel verteilt ist. Im folgenden werden einige allgemeine Systeme beschrieben:

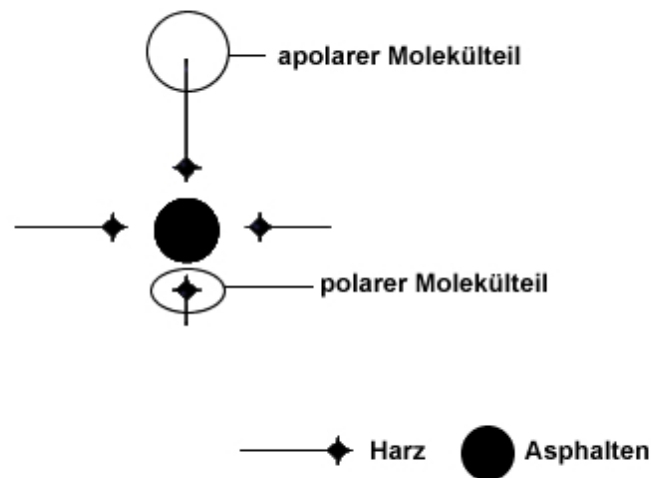
- a) *Aerosole*:
Dispersionen kleiner Flüssigkeitströpfchen / feinste Partikel in einem Gas
Beispiele: Nebel, Dunst, Rauch
- b) *Emulsionen*:
Dispersionen feinsten Fetttröpfchen in einer wässrigen Phase
Beispiele: Milch
- c) *Sole oder kolloidale Suspensionen*:
Dispersionen feinsten fester Teilchen in einem Lösungsmittel
Beispiele: Farben, Schlämme, Erdöl, Bitumen
- d) *Gele*:
Dispersionen von Makromolekülen in Flüssigkeit
Beispiele: Bitumen, Oxidationsbitumen
- e) *Feste Dispersionen*:
Dispersionen von festen Silikateilchen in einer festen Matrix
Beispiele: Opalglas, pigmentierte Kunststoffe

Unter Dispersionen versteht man Systeme, die Eigenschaften von spezifisch kolloidalem Charakter aufweisen und in denen die dispergierte Phase in Form diskreter Teilchen in einer Größenordnung von ca. 10^{-9} bis 10^{-6} m vorliegt. Das Verhalten dieser Systeme wird von verschiedensten Parametern wie Temperatur, dem Druck und der Konzentration beeinflusst. Zudem spielen auch Faktoren wie z. B. Grösse, Form, Polydispersität, Oberflächenladung der Teilchen usw. eine beeinflussende Rolle. [10,11]

2.4.2. Bitumen

Ein Bitumen liegt meist in einem Übergangsbereich des Sol-Gel-Zustandes mit pseudoplastischem Verhalten. Der Ausgangsstoff für Bitumen ist Roherdöl, das fast immer ein Sol ist. Durch Konzentration mittels Destillation bilden die Asphaltics (Erdölharze und Asphaltene) andere Kolloidsysteme (Mizellkolloidbildung), die hin zu einem Gel führen. Eine Erhöhung der Asphaltkonzentration durch Anblasen des Bitumens führt verstärkt zur Gelbildung. [12] Bitumen sind also Kolloidsysteme mit Mizellstruktur, wo Asphaltene durch Erdöl-Harze als disperse Phase vom Dispersionsmittel in Form der öligen Bitumenbestandteile (Maltene) gelöst beschrieben werden [13]. Das Innere jedes Kolloidteilchens bilden Asphalt-Mizellen, die von solchen der Erdöl-Harze umgeben sind (Abbildung 3). Die Harze stellen demnach für die Asphaltene dem Modell nach eine Art „Schutzkolloide“ dar [14].

Abbildung 3: Schematische Darstellung einer Asphalt-Harz-Mizelle



Die mittlere Molmasse erstreckt sich von 600 bis 1000. Die eines ganzen Kolloidteilchen ist jedoch um ein vielfaches grösser. Die Anzahl der Strukturisomere ist unbestimmbar gross. Jede Komponente ist in ausserordentlich niedriger Konzentration als Lösung im Gemisch der anderen Komponenten zu betrachten. Durch die jeweils geringen Konzentrationen liegt Bitumen daher nicht, wie andere reine Substanzen oder Substanzgemische in diesem Molmassenbereich, in fester, sondern in hochviskoser Form vor.

2.5. Alterung

Alterungserscheinungen an Bitumen treten unter dem Einfluss von Wärme, Luft und Licht ein und wurden schon früh entdeckt und beschrieben [15]. Man erkannte diese als allgemein „Alterung“ bezeichnete Erscheinung an der Veränderungen der physikalischen Kenngrössen. Die untersuchten bituminösen Baustoffe zeigen im Laufe von Jahren oder höchstens von Jahrzehnten eine messbare Alterung. Diese Bitumenalterung wird in drei Arten eingeteilt, wobei alle im Zusammenhang miteinander betrachtet werden müssen [16]. Es wird von *Verdunstungsalterung (destillative Alterung)*, *Oxidationsalterung* und von *Strukturalterung* gesprochen.

Die Verdunstungsalterung beinhaltet einen Verlust, also eine langsame Abgabe mittelflüchtiger Komponenten (Kohlenwasserstoffe des Maltenbereiches) aus der Bitumenoberfläche [17]. Eine solche Verdunstungsalterung kann nur im sehr heissen Bitumen erfolgen; also während des Einbaus im Fertiger oder eventuell während der Heisslagerung beim Produzenten. Die Erscheinung resp. die Neigung nimmt mit zunehmender Bitumenhärte ab.

Die oxidative Alterung an Bitumenoberflächen findet im Kontakt mit unter UV-Strahlung (Sonnenlicht) aktiviertem Luftsauerstoff statt.

Diese oxidative Alterung läuft über Radikalmechanismen, wobei nach Neuman [18] als Zwischenprodukte Hydroperoxyde auftreten. Die Bildung von Peroxidradikalen erfolgt allgemein über eine Induktionsperiode und ist irreversibel. Die Anwesenheit von Luftsauerstoff stellt notwendigerweise eine Bedingung dafür dar; Sonnenlicht begünstigt die Reaktion.

Diese Form der Alterung führt letztendlich – genauso wie auch das Bitumen-Blasen – zur Bildung von asphaltenreicheren und damit härteren Bitumen [16,17 u. zit. Lit.].

Nach Neumann [16] bedeutet eine Strukturalterung eines Bitumens immer eine Vergrößerung der kolloidal dispergierten Teilchen – also bei Bitumen von den Asphalt- und den Erdöl-Harz-Teilchen. Letztendlich endet eine solche Strukturalterung mit dem Verlassen des kolloid-dispersen Zustandes in den grob-dispersen. Diese Grenze zwischen den beiden Zuständen liegt für sphärische Teilchen bei einem Durchmesser von etwa 1µm. Durch folglich erhaltene Zwei- resp. Mehrphasigkeit hat das System Bitumen dann ein thermodynamisches Phasengleichgewicht erreicht und enthält somit keine solvatisierten (gelösten) resp. solvatisierbaren Micellen mehr. Es liegt dann kein Kolloidsystem mehr vor und somit wird von einem „toten Bitumen“ resp. „toten Asphalt“ gesprochen.

Eine Untersuchung von Ha et al. [19] bezüglich des Alterungsverhaltens von Bitumen am Anteil der Erdölharze zeigte, dass sie immer als kolloid-disperse Bestandteile vorliegen. Hohe Duktilität und gute Haftungseigenschaften sind die Folge eines relativ hohen Gehaltes an harzartigen Bitumenanteilen. Durch den Alterungsprozess wird das Erdölharz-Asphaltene-Verhältnis zu Ungunsten der Erdölharze verschoben. Die Folgen sind eine Verhärtung des Bitumens und auf die Dauer besteht die Gefahr einer Versprödung und Rissbildung.

Die Auswirkung der Bitumenalterung auf die physikalischen Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung wurde bereits untersucht [20]. Die chemische Stoffgruppentrennung erfolgte mit einer sogenannten BCC-Methode (broad chemical characterization). Damit konnten neben den bereits bekannten Veränderungen der Eigenschaften, wie Erhöhung des Erweichungspunktes und Verringerung der Penetration, auch chemische Alterungserscheinungen studiert werden. Hier wurde beobachtet, dass es im Laufe der Zeit zu einer Abnahme der niedermolekularen „cyclics“ (naphthenische Anteile) und zu einer Zunahme der mittelmolekularen „resins“ (naphthenaromatische Anteile, Harze) und der höhermolekularen „asphaltenes“ (n-Heptanunlösliche, Asphaltene) kam. Den Grossteil der Alterung macht die „heisse“ Alterung, also jene Veränderungen während der Herstellung und Verarbeitung, aus.

Zusammenfassend ergibt sich bei der Bitumenalterung also:

- eine Erhöhung des Asphaltgehaltes
- Teilchenvergrößerungen
- Anwachsen der Strukturviskosität
- Erhöhung des Erweichungspunktes
- Verringerung der Penetration
- Rissbildungen

Eine besondere Bedeutung der Alterung kommt somit auch beim Recycling von sehr altem Ausbauasphalt zu, da unter anderem bemerkt werden muss, dass es sich bei den Veränderungen eines gealterten Bitumen um einen irreversiblen Prozess handelt und somit mitberücksichtigt werden muss, dass jeweils genügend neues Bitumen oder „Verjüngungsmittel“ zur Rezeptur zugegeben wird.

Auch Zenke [21] beschreibt unter anderem in einer Dreierserie von Artikeln sehr umfassend die Untersuchungsmöglichkeiten von verschiedenst polymermodifizierten Bitumen. Vor allem im dritten Teil seiner Darstellungen beschreibt er die Untersuchungen bezüglich verschiedenen Alterungseinflüssen relativ umfassend anhand von möglichen Mechanismen und deren Effekte.

3. Allg. Übersicht zur Untersuchung von Kunststoffen und Petroprodukten

3.1. Untersuchung von Kunststoffen resp. Polymeren

Zur Erfassung bekannter und neuerer analytischen Methoden aus dem Gebiet der Polymeranalytik soll im folgenden eine kurze Übersicht an Kunststoffprüfungen gegeben werden.

Die nachfolgenden Tabellen zeigen überblickend bekannte Untersuchungsmöglichkeiten zur Charakterisierung von Kunststoffen resp. Polymeren. Mittels der Kurzbeurteilung „erfüllt“, „potential“ resp. „undenkbar“ soll eine mögliche Anwendung der bekannten Methoden auf Bitumen, polymermodifizierte Bitumen resp. gealterte Bitumen abgeschätzt werden.

Mittels der Einschätzung „erfüllt“ wird angedeutet, dass bereits Prüfungen in diesem Bereich gemacht werden.

Mittels der Einschätzung „potential“ wird angedeutet, dass es ev. möglich sein könnte eine Prüfung in diesem Bereich für die Anwendung der erwähnten Bitumen abzuleiten.

Mittels der Einschätzung „undenkbar“ wird angedeutet, dass es kaum möglich sein wird eine entsprechende Prüfung in diesem Bereich für die Anwendung der erwähnten Bitumen abzuleiten.

Zusammenfassend werden folgend einige Prüfverfahren kurz aufgenommen:

Viskosimetrische Prüfverfahren:

Viskosimetrische Eigenschaften:	erfüllt	potential	undenkbar
Div. viskosimetrische Prüfverfahren:	X		
Kapillarviskosimetrische Prüfverfahren	X		
Rotationsviskosimetrische Prüfverfahren	X		
Dehnaviskosimetrische Prüfverfahren	X		

Die viskosimetrische Untersuchung von Bitumen wird bereits mittels normierten Prüfverfahren durchgeführt. (DIN-Taschenbuch 163, Verlag Beuth, 1994)

Mechanische und dynamische Prüfverfahren:

Mechanische / dynamische Eigenschaften:	erfüllt	potential	undenkbar
Spezielle Universalprüfmaschine Zug-, Dehnungs-, Druck-, Biegeversuche Prüftemperaturen -60°C und +250°C verschiedensten Einspannvorrichtungen	X X		
Schlagbeanspruchungsprüfungen	X		
Dynamische Prüfmaschine (UPM)	X		
Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA): Torsions-, Biege-, Zugschwingungsversuch	X		

Die mechanische resp. dynamische Untersuchung von Bitumen wird bereits mittels normierten Prüfverfahren durchgeführt. (DIN-Taschenbuch 163, Verlag Beuth)

(z.B.: Brechpunkt nach Fraass, Marschall-Versuch an Asphalt)

Entsprechend umfassend werden mechanische und thermische Eigenschaften mittels Prüfungen an Kunststoffen behandelt. (DIN-Taschenbuch 18, Verlag Beuth)

Bei der Dynamisch Mechanischen Analyse (DMA) werden in Abhängigkeit von der Temperatur und/oder der Zeit elastische Werkstoffeigenschaften ermittelt und daraus, wo möglich weitere Kennwerte abgeleitet.

Akustische Prüfverfahren:

Akustische Eigenschaften:	erfüllt	potential	undenkbar
Ultraschalluntersuchungen, Schallemissionsmessungen		X X	

Akustische Untersuchungen (dielektrische Messungen, Ultraschall) werden zur Untersuchung der molekularen Beweglichkeit resp. zur Charakterisierung von Relaxationsprozessen in Polymeren verwendet.

Thermische Prüfverfahren:

Thermische Eigenschaften:	erfüllt	potential	undenkbar
Dynamische Differenzkalorimetrie Differential Scanning Calorimetrie (DSC)	X		
Thermogravimetrie (TGA)	X		
Thermomechanische Analyse (TMA)	X		

DSC Differential Scanning Calorimetrie

Hier werden Materialeigenschaften aufgrund von Enthalpieänderungen und Wärmekapazitätsänderungen ermittelt, in dem das zu untersuchende Material einem Temperaturprofil unterworfen wird.

TMA Thermomechanische Analyse

Hauptsächlich wird sie zur Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten verwendet, aber auch andere Materialkennwerte können ermittelt werden.

TGA Thermogravimetrische Analyse

Es werden Gewichtsänderungen in Abhängigkeit der Temperatur und/oder Zeit gemessen.

Optische Prüfverfahren:

Optische Eigenschaften:	erfüllt	potential	undenkbar
Rasterelektronenmikroskopie REM		X	
Lichtmikroskopie		X	
Polarisationsoptische Mikroskopie		X	
FT-Infrarotspektrometrie (FTIR) mit Durchstrahlungs- und Reflexionseinrichtung (ATR)		X	
Infrarotmikrometrie		X	

Bei lichtmikroskopischen und rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen können Bruchflächen, Einschlüsse, Risse und sogar einzelne Fasern untersucht werden.

3.2. Untersuchung von petrochemischen Proben

Die typischen petrochemischen Analysen lassen sich meist auch auf bitumenhaltige Bindemittel anwenden. Da Bitumen der Destillationsrückstand der Rohöle bildet und somit nicht mehr und nicht weniger als der nichtflüchtige Anteil des Rohöls ist, ist Bitumen aber oft nur als Ganzes von Interesse. Im folgenden werden einige Analysen, also Gehaltsbestimmungen, die in der Rohölanalytik normiert und gebräuchlich sind, der möglichen Bitumenanalytik gegenübergestellt resp. überblickend aufgelistet:

Parameter der Rohölanalytik	Parameter der Bitumenanalytik
Mercaptane	Schwefel gesamt
Säurezahl (mg KOH/g), Salze	Säurezahl (mg KOH/g), Salze
Chlorid anorganisch	Chlorid anorganisch
Chlor organisch	Chlor organisch
Stickstoff total	Stickstoff total
Viskosität	Viskosität
Wachse, Paraffine	Wachse, Paraffine
Wasser	Wasser
Naphthene, Aromaten	Nicht flüchtige Aromaten
Harze, Asphaltene	Harze, Asphaltene
Pentanunlösliches	Pentanunlösliches
Toluolunlösliches	Toluolunlösliches
Asche	Asche
Schwermetalle: Nickel, Vanadium, Eisen, Aluminium, Zink, Kupfer, Natrium und Quecksilber	Schwermetalle: Nickel, Vanadium, Eisen, Aluminium, Zink, Kupfer, Natrium und Quecksilber

Wie die Gegenüberstellung zeigt sind alle in der Rohölanalytik untersuchten Parameter auch in der Bitumenanalytik anwendbar. Eine Einschränkung betrifft die Analytik der flüchtigen Hauptbestandteile des Rohöls wie Schwefelwasserstoff, Mercaptane, fl. Aromaten u. Naphthene resp. die mittel- bis schwerflüchtigen Wachse und Paraffine, die zum Teil gaschromatographisch ev. flüssigkeitschromatographisch analysiert werden können.

4. Analytische Systeme zur Untersuchung von Bitumen

4.1. IATROSCAN (TLC/FID) / Dünnschichtchromatographie (DC)

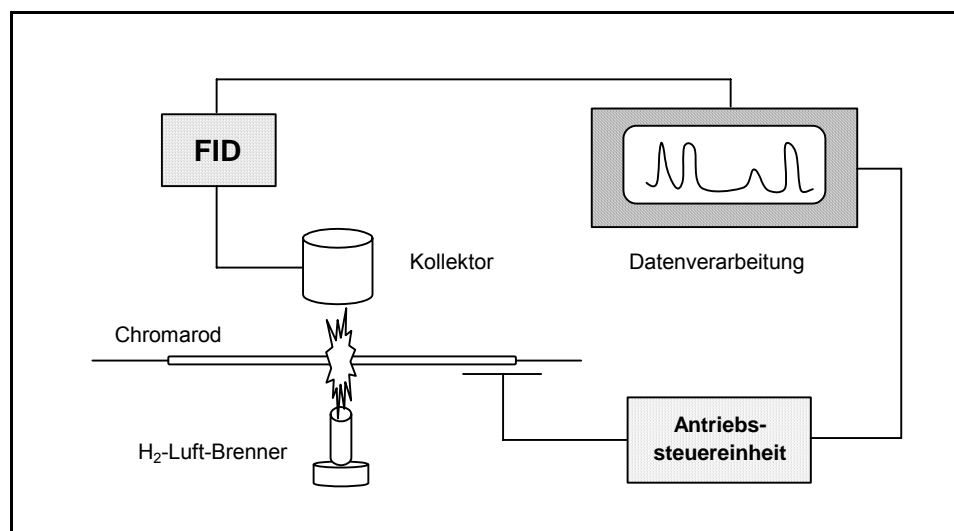
4.1.1. Allgemeine Beschreibung des Gerätes

Entsprechend der klassischen Dünnschichtchromatographie (DC), wo Glasplatten als Träger der stationären Phase zum Einsatz kommen, wird bei der IATROSCAN-Technologie ein Quarzstäbchen als Träger der stationären Phase verwendet. Beide, Stäbchen oder Platte, können dann zur Auftrennung von Substanzgemischen benutzt werden. Sie werden in sogenannten Entwicklungskammer mit einem oder mehreren Lösungsmitteln (mobile Phase) entwickelt. Die Sichtbarmachung der Substanzflecken erfolgt bei den Platten meist mittels Farbreaktionen oder mittels UV-Licht. Beim IATROSCAN erfolgt die Identifikation durch Verbrennungsanalyse.

Der IATROSCAN besitzt also zusätzlich zum Chromatographiestäbchen (Dünnschichtchromatographie (TLC = thin layer chromatography)) einen Flammenionisationsdetektor (FID = flame ionization detector). Es können bis zu zehn Analyten in einem Durchgang analysiert werden. Somit kann man auf relativ rasche Weise einfache chromatographische Trennungen durchführen.

Die folgende Abbildung 4 zeigt schematisch den Aufbau und die Funktion einer IATROSCAN™-Geräteeinheit. Wird die Analysenanlage mit einem zusätzlichen Flammenphotometriedetektor (FPD) betrieben, können schwefel- resp. phosphorhaltige Verbindungen resp. Verbindungsgruppen erkannt werden.

Abbildung 4: Funktionsprinzip einer modernen IATROSCAN™-Einheit



4.1.2. Prinzip der Trenntechnik / Detektion

Die Funktionsweise des TLC/FID – Analysesystem (IATROSCAN™) basiert auf den nachfolgend beschriebenen Schritten.

- a) Für die Analyse wird je eine Lösung mit der zu untersuchenden Probe am einen Ende eines mit gesintertem Silicagel beschichteten Quarzstäbchens (15cm x 1mm) –sogenanntes Chromarod – aufgetragen. Zehn dieser leicht zerbrechlichen Quarzstäbchen werden dabei in einer Edelstahlhalterung zusammengefasst. Um den Startfleck möglichst klein zu halten, werden einerseits leichtflüchtige Lösungsmittel, als auch ein speziell entwickelter Probenlösungsapplikator, ein sogenannter halbautomatischer oder vollautomatischer und programmierbarer Sample Spotter eingesetzt.
- b) Die so vorbereiteten Chromarods werden nun in einer DC-Kammer in das bereitgestellte Lösungsmittelgemisch gestellt und entsprechend entwickelt. Die Trennung erfolgt aufgrund des Stoffaustausches zwischen mobiler und stationärer Phase. Das Laufmittel nimmt dabei die einzelnen Verbindungen je nach Art der funktionellen Gruppen (Polarität) verschieden weit mit. Da meist mehrere Entwicklungen nötig sind, werden die Chromarods zwischen den einzelnen Entwicklungen in einem Trockenschrank vom verbleibenden Laufmittel (Lösungsmittel) befreit.
- c) Nach der letzten Trocknung werden die Chromarods im IATROSCAN-Gerät an einem Flammenionisationsdetektor mittels einer Wasserstoffflamme der Länge nach abgebrannt. Die Integration erfolgt anhand des erhaltenen Signals in μV und zeigt darauf das Resultat in relativen Flächenprozenten der jeweils einzeln aufgetrennten Gruppen- oder Einzelsubstanzen. Mittels PC und entsprechender Software können die Ausgabedarstellungen optimiert dargestellt werden.

4.1.3. Anwendungsbeispiele

Die zahlreichen Publikationen geben einen guten Überblick über die Anwendungen dieser Methode in den letzten Jahren. [22-28]

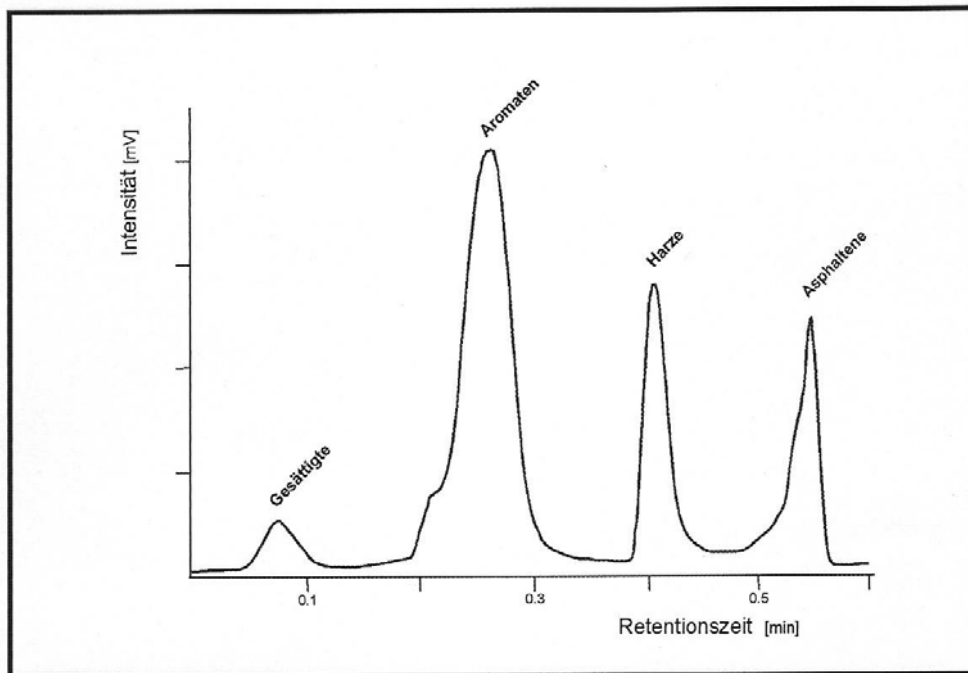
Eine Hauptanwendung des IATROSCAN™-Gerätes beinhaltet unter anderem die Provienzienerkennung von Bitumenchargen in Labors von Bitumenproduzenten.

4.1.3.1. Bitumen allgemein

Bitumen ist bekanntlich eine Mischung unzähliger Einzelverbindungen. Die Analyse des Bitumens mittels des TLC/FID erfolgt durch die Bestimmung von gesättigten, aromatischen und polaren Verbindungen, wobei die polaren Verbindungen in zwei Gruppen unterteilt werden. Diese vier Gruppen werden entsprechend als Gesättigte (saturates), Aromaten (aromatics), Harze (resins) und Asphaltene (asphalthenes) bezeichnet (SARA).

Die folgende Abbildung 5 zeigt beispielhaft ein entsprechendes Chromatogramm eines analysierten Standardbitumens.

Abbildung 5: Chromatogramm eines Standardbitumens B(80/100)



Diese vier erwähnten Verbindungsklassen (SARA) können jedoch, infolge der komplexen Vielfalt an chemischen Verbindungen – einzeln nicht präzise klassifiziert werden.

Gesättigte (saturates): nicht-aromatische, zyklische Kohlenwasserstoffe

Aromaten (aromatics): Kohlenwasserstoffe mit aromatischen Ringsystemen. Eventuelle Heteroatome: Schwefel, Stickstoff oder Sauerstoff; z.B. Benzocarbazole, Benzofurane, etc..

Harze (resins): polare Verbindungen mit Stickstoff- Schwefel- und/oder Sauerstoff-heteroatomen; z.B.: Benzoquinoline, Carbonsäuren, Phenolen, Metalloporphyrinen, etc..

Asphaltene (asphaltics): hochmolekulare, polyfunktionale, polyaromatische, polare Verbindungen

Somit lässt sich auf relativ rasche Weise der gruppenchemische und einfache Aufbau eines Bitumens bestimmen.

Veränderungen an gealterten Bitumen können hiermit entsprechend ihres gruppenchemischen Aufbau analysiert werden; z.B. durch Zunahme des Asphaltenspeaks.

4.1.3.2. Anwendung Polymerbitumen

Die Untersuchung von polymermodifizierten Bitumen mittels des TLC/FID-Verfahrens sind bezüglich der Untersuchung der Polymere als beschränkt einzustufen, da die Retention der Polymerfraktionen im Bereich der Asphaltene, also im Startbereich zu finden sind. Quervernetzungen der Polymere mit Bitumenbestandteilen führen zur Vergrößerung und somit zu anderen Molekülen, die ebenfalls im Bereich der Asphaltene zu finden sind. Da der Polymergehalt meist nur einige Prozent beträgt, ist man zudem bezüglich eines Nachweises mit IATROSCAN am unteren Detektionslimit. Das Bitumen kann aber bezüglich den Veränderungen an den gruppenchemischen Anteilen gut analysiert werden.

4.1.3.3. Anwendung Haftvermittler in Bitumen

Eine umfassende Untersuchung von Bitumen mit 12 verschiedenen Haftvermittlerzusätzen wurde von Todorovic [29] mittels des TLC/FID-Verfahrens untersucht. Es zeigte sich, dass die zur Analyse verwendeten Haftvermittler allesamt polare Verbindungen (Polyamine) enthalten, die durch den Asphaltpeak überdeckt oder gestört werden. Entsprechend ist somit eine analytische Quantifizierung mittels der Methodik der betrachteten Arbeit kaum möglich. Eventuell sind andere Haftvermittler besser erfassbar.

Die folgende Tabelle gibt überblickend eine Zusammenstellung bezüglich dem Nutzen der besprochenen Methode für den Strassenbau:

Kernfragestellung f. bituminöse Bindemittel	Nutzen
Oxidative, destillative, strukturelle Alterung	ja
Thermische Überhitzung, nicht oxidativ	eventuell
Haftfestigkeit am Gestein	nein
Modifizierte Bindemittel	eventuell
Polymermodifizierte Bindemittel	eventuell

4.1.4. Anwendung des IATROSCAN-Verfahrens in der Schweiz

Das IATROSCAN-Verfahren ist in der Schweiz nur in weniger Laboratorien verbreitet.

Das Verfahren wird gelegentlich in spezialisierten Betriebslaboratorien in Raffinerien oder bei Produzenten von Bitumen entsprechend genutzt um das eingekaufte Bitumen zu prüfen.

Die Geräte kosten neu um die 40 kFr.; das Kosten/Nutzen-Verhältnis stimmt.

4.2. Gaschromatographische Analyseverfahren

4.2.1. Allgemeines

Bei der Gaschromatographie handelt es sich um ein Verfahren, welches vor allem zur Trennung verdampfbarer und flüchtiger Verbindungsgemische geeignet ist. Somit liegt die Hauptanwendung in der Trennung von eher niedermolekularen, organischen Substanzgemischen.

Wie auch andere chromatographische Trennsysteme auch, ist die Gaschromatographie eine Methode zur adsorptiven Stofftrennung, die durch unterschiedliche Verteilung zwischen einer stationären und einer mobilen Phase zustande kommt.

Der Injektor und der Detektor sind normalerweise beheizt. Die Säule ist in einem programmgesteuerten Ofen untergebracht und kann somit stufenlos beheizt werden.

Dadurch lässt sich aufgrund der Flüchtigkeit der unterschiedlichen Verbindungen zusätzlich die Trennung optimieren.

Im Detektor werden die aufgetrennten Verbindung zu einem Signal verarbeitet, das gegen die Zeit (Retentionszeit) aufgetragen, integriert wird.

4.2.2. Prinzip der Trenntechnik / Detektion

Phasen und Kapillare:

Wie schon der Name Gaschromatographie beschreibt, ist die sogenannte *mobile Phase* ein Gas (meist Helium, Wasserstoff oder Stickstoff) welches an der *stationären Phase* vorbeiströmt. Die stationäre Phase beinhaltet einen feinen Flüssigkeitsfilm (z.B. Paraffine, Siliconöle oder Polymere) an der Innenseite einer feinen Kapillare aus amorphem geschmolzenen SiO₂ (fused silica). Die Länge der Kapillaren beträgt 10 bis 100m und der Durchmesser kann bis zu einigen Zehntelmillimeter betragen.

Je nach Polarität des zu trennenden Stoffgemisches wählt man nun eine geeignete stationäre Phase so, dass die einzelnen Komponenten des Stoffgemisches unterschiedlich stark an ihr adsorbiert oder zwischen den beiden Phasen verteilt werden, und somit ihre Verweilzeiten in der Trennsäule möglichst verschieden sind.

Sehr häufig verwendete stationäre Phasen sind Flüssigkeitsfilme auf Polysiloxanbasis. (z.B.: SE54 (5% Phenyl-Reste, 95% Methyl) oder OV1701 (7% Phenyl, 7% Cyanopropyl, 86% Methyl)). Durch Variation der Methyl-, Phenyl- und Cyanopropylreste besteht somit die Möglichkeit die Polarität entsprechend zu steuern, wobei Methylgruppen unpolare, Phenylgruppen mittelpolare und Cyanoalkylgruppen polare Aktivität zeigen.

Die folgende Tabelle listet überblickend einige Wechselwirkungen der Analyten mit den stationären Phasen auf.

Stationäre Phase	Wechselwirkung	Analytbeispiele
Polyisobutylen	Dipol-Dipol-Wechselw.	Isooktan, Hexan
Polyphenylmethylsiloxane	Polarisierbarkeit	Anisol, Toluol
Polybis(cyanopropyl)siloxan	Dipolare Wechselw.	Amide
Polyethylenimine	H-Bindung	Triethylamin
Polyvinylpyrrolidon	H-Bindung und Dipolarität	N,N-DMF

Detektoren:

Die Detektion in einem FID (Flame Ionisation Detector) erfolgt durch Verbrennung der Substanz in einer Knallgasflamme und anschließender Integration der hierbei freiwerdenden Ionen.

Bei der Detektion mittels eines ECD (Electron Capture Detector) wird durch elektroneneinfangende Substanzen, im besonderen mit Halogenheteroatomen, der Elektronenstrom eines β -Strahlers (Ni-63) geschwächt. Die zusätzliche Spannung, die nötig ist um den ursprünglichen Stromfluss wieder herzustellen, wird als Signal angezeigt.

Die Detektion in einem MS (Mass Spectrometer) erfolgt durch Ionisation der Probe, und anschließende Auftrennung der erzeugten positiv oder negativ geladenen Ionen bzw. deren Spaltprodukte in einem Feld. (Typen: Quadrupol, Sektorfeld, Iontrap)

Die Detektion mittels eines Multielementdetektors, z.B. des Atomemissionsdetektors (AED) erlaubt eine Multielementanalyse anhand der charakteristischen Emissionslinien der jeweiligen Elemente.

Andere etwas weniger verbreitete Detektoren sind der FPD (Flame Photometer Detector), der WLD (Wärmeleitfähigkeitsdetektor) oder der NPD (Nitrogen-Phosphor-Detektor).

Injektoren:

Der verbreitetste Injektor eines GC besteht aus einem beheizten Glasrohr, welches zur Verflüchtigung von verdampfbaren Verbindungen benutzt wird; er wird meist im Split-Splitless-Modus betrieben.

Ein anderes System ist der On-Column-Injektor, wo die gelöste Probe direkt auf die Säule appliziert wird.

Flüchtige Bestandteile in einer nichtflüchtigen Matrix können mittels eines vorgeschalteten „Purge and Trap“- Systemen ausgetrieben und darauf wieder gesammelt werden. Die Beaufschlagung in den GC via Injektor erfolgt anschließend.

4.2.3 Anwendungen auf Bitumen / polymermod. Bitumen

Analyse von mittelflüchtigen Kohlenwasserstoffen in Bitumen nach vorheriger Probenaufreinigung; z.B. von polyaromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK).

Analyse von mittelflüchtigen Additiven in Kunststoffen und polymermodifizierten Bitumen mittels Purge&Trap-Technik.

Ansonsten ist die Bestimmung von Bitumen als Ganzes mittels Gaschromatographie nicht die Methode der Wahl, da aufgrund der Molekularmassen der meisten Verbindungen in Bitumen keine genügende Flüchtigkeit gegeben ist (Ausnahme: polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und Spuren mittelflüchtiger anderer Kohlenwasserstoffe).

Spezielle Anwendungen sind die Hochtemperatur-GC, wo speziell für Hochtemperaturanwendungen durch Quervernetzung stabilisierte Phasen, zur Anwendung benötigt werden. Die Ofentemperaturen können somit bei Einsatz spezieller Aluminiumsäulenhüllen mit Phenyl-Polycarboran-Siloxan-Phase um ca. 100°C auf gegen 450-480° erhöht werden.

Da Bitumen jedoch unter Vakuumbedingungen schon bis 400°C erhitzt wurde und den Rückstand dieser Prozedur bildet, sind kaum noch flüchtige, auch mittels Hochtemperatur-GC analysierbare Anteile zu finden.

Folglich wird im nächsten Unterkapitel auf eine andere Variante, die ein entsprechendes Potential besitzen könnte, etwas genauer eingegangen.

4.2.4 Anwendungen der Pyrolyse-GC-MS auf polymermodifizierte Bitumen

Das Prinzip der Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (Py-GC-MS) ist, die zu untersuchende Probe in einem beheizten Ofen unter Inter gasstrom innerhalb von Sekunden bei Temperaturen von ca. 600°C thermisch zu spalten.

Die erhaltenen Pyrolyseprodukte werden durch einen Trägergasstrom auf eine Kapillarsäule gespült. Von dieser eluieren die einzelnen Komponenten zeitlich getrennt durch ein beheiztes Interface in ein Quadrupol-Massenspektrometer.

Die Anwendung der Methodik erlaubt, makromolekulare organische Stoffe (wie z.B. Polymere, Bitumen) thermisch zu fragmentieren und somit die verschiedenen Pyrolysefragmente gaschromatographisch mittels GC-MS, GC-FID oder eines anderen Detektors zu analysieren.

Eine Patentschrift von C. Herrmann und P. Bickert [30] beschreibt das Verfahren zur qualitativen und/oder quantitativen Bestimmung des Polymergehaltes in Mischungen aus Bitumen und Polymeren.

Der chemische Aufbau von Bitumen ist, wie früher erwähnt, sehr komplex. Es handelt sich um ein Gemisch verschiedenster Kohlenstoffwasserbindungen, dessen Zusammensetzung aus paraffinischen, naphthenischen und aromatischen Anteilen je nach Förderquelle und Raffination teils stark schwankt.

In der Pyrolyse wird diese komplexe Struktur des Bitumens gespalten und es entstehen einfache, kleine Bruchstücke. Anstelle der unterschiedlichen Zusammensetzung tritt stets ein einfaches Fragmentierungsmuster aus homologen Kohlenwasserstoffreihen, das vergleichbar mit z.B. dem von Paraffinen und Polyethenen ist. [31]

Die Polymerzusätze fragmentieren hingegen entsprechend ihrem Aufbau in Bruchstücke homologer Reihen (Monomere resp. deren Oligomere), deren Retentionszeiten sich im Chromatogramm von denen der Bitumenbruchstücke unterscheiden. Geeigneterweise nutzt man daher zur Identifizierung des Polymers ein bei der Pyrolyse bevorzugt gebildetes, von den Bitumenbruchstücken deutlich getrenntes Hauptsignal des Polymers. Zur Quantifizierung des Polymeranteils werden dann entsprechende Verhältnisse gebildet, die durch Vergleich mit Kalibriergemischen aus Bitumen und entsprechendem Polymer ausgewertet werden.

Die Identifizierung und Quantifizierung von Additiven in technischen Kunststoffen hat bei der Qualitäts- und Prozesskontrolle, wie auch bei der Beurteilung von Schadensfällen eine vorrangige Bedeutung. Die konventionelle Additivanalytik erfordert in der Regel eine zeit- und kostenintensive Auftrennung von Polymermatrix und Additiven. Im Gegensatz hierzu erlaubt die Pyrolyse-GC-MS eine Bestimmung ohne vorherige Abtrennung der Polymermatrix. Sie erlaubt zudem die Bestimmung von Additiven in schwer- bzw. unlöslichen Polymeren, welche durch konventionelle analytische Methoden sonst nur schwer zu analysieren sind.

Somit bildet diese Methode ev. die Möglichkeit Bitumen mit Haftmitteln oder polymermodifizierte Bitumen zu analysieren. Entsprechende Arbeiten dazu sind im Moment nicht bekannt.

Die folgende Tabelle gibt überblickend eine Zusammenstellung bezüglich dem Nutzen der besprochenen Methode für den Strassenbau:

Kernfragestellung f. bituminöse Bindemittel	Nutzen
Oxidative, destillative, strukturelle Alterung	eventuell
Thermische Überhitzung, nicht oxidativ	nein
Haftfestigkeit am Gestein	nein
Modifizierte Bindemittel	eventuell
Polymermodifizierte Bindemittel	ja

4.2.5 Anwendung gaschromatographischer Verfahren in der Schweiz

Gaschromatographische Verfahren werden in der Schweiz in sehr vielen chemischen Laboratorien fast aller Richtungen durchgeführt. Selten bis kaum werden jedoch entsprechende Verfahren in Strassenbaulaboratorien gebraucht.

Die Gerätekosten bewegen sich im allgemeinen um 50 bis 150 kFr., je nach Detektorsystemen. Das Kosten/Nutzen-Verhältnis zur Analyse flüchtiger und mittelflüchtiger Verbindungen und den zusätzlich erhaltenen Struktureigenschaften einzelner Verbindungen in der Serienanalyse stimmt.

Zur Einzelanalyse in einem Bitumenlabor lohnt sich die Technik nicht; bei ev. normierten Serienversuchen kann es sich ev. dennoch rechnen.

4.3. Gelpermeationschromatographie

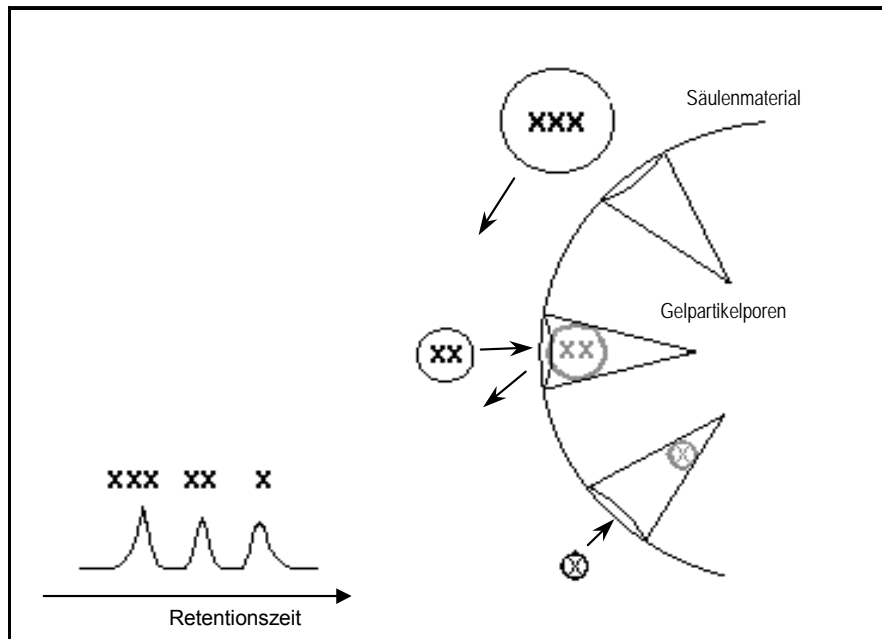
4.3.1. Allgemeines

Die Gelpermeationschromatographie (GPC) ist eine Form der Flüssigkeitschromatographie und dient zur Bestimmung von Molekulargewichtsverteilungen und indirekt zur Berechnung von Mittelwerten der Molmasse. Sie ist auch als Grössenausschlusschromatographie (SEC = Size Exclusion Chromatography) bekannt und ist eine wichtige und etablierte Analysenmethode zur Charakterisierung von natürlichen und synthetischen Polymeren. Wie bei allen chromatographischen Methoden liegt auch hier eine stationäre und eine mobile Phase vor. In der GPC sind beide Phasen flüssig und bestehen aus demselben Lösungsmittel. Die stationäre Phase ist der Teil der Lösung, der sich innerhalb von porösen Gelteilchen befindet. Das Gel ist jedoch nicht gellertartig. Es werden relativ harte, inkompressible Substanzen, die hohe Drücke zum Transport der mobilen Phase erlauben eingesetzt. Die Gele bestehen meist aus Polystyrol, das mit Divinylbenzol vernetzt ist. Der Durchmesser der Gelpartikel beträgt 3 und 40 μm und der mittlere Porendurchmesser liegt zwischen 5 und 100'000 nm.

Substanzspezifische Wechselwirkungen zwischen stationärer Phase und zu eluierender Substanz dürfen nicht auftreten. Die Trennwirkung beruht somit auf dem hydrodynamischen Volumen der Polymermoleküle in Lösung. Die grössten Moleküle können nicht in die Poren des Gels eindringen; sie "werden ausgeschlossen". Sie werden daher schneller eluieren. Die kleinsten Moleküle (z.B. Weichmacher oder Monomerreste) können in jede Pore gelangen und werden daher nachfolgend eluieren.

Die folgende Abbildung 6 zeigt schematisch den Trennmechanismus der GPC auf.

Abbildung 6: Darstellung des Trennmechanismus der GPC



Durch Kombination von verschiedenen Porendurchmessern der Gelpartikel können somit Moleküle mit Molekularmassen zwischen 100 und 1'000'000 fraktioniert werden. [32,33]

4.3.2. Prinzip der GPC (SEC)

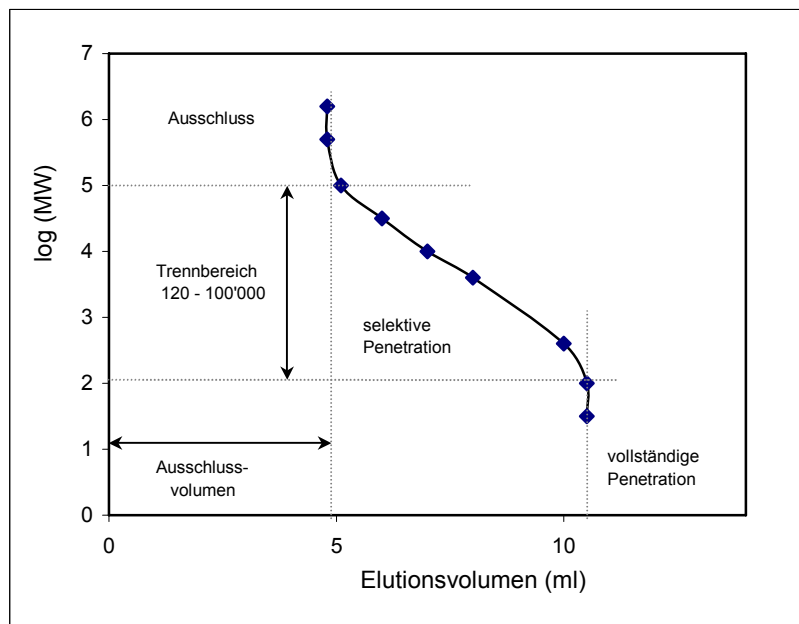
Im Gegensatz zur DC, Gaschromatographie (GC) und der HPLC beruht der Trennmechanismus der Gelpermeationschromatographie nicht auf einem Verteilungsgleichgewicht, sondern stellt eine Volumenausschlusschromatographie dar. Die Ausschlusschromatographie schliesst idealerweise jede Wechselwirkung zwischen Probenkomponenten und Trennmatrix aus. Die treibende Kraft zur Substanzauftrennung stellt der Entropieunterschied zwischen der Flüssigkeit innerhalb und ausserhalb der Gelmatrixporen dar. Im selektiven Trennbereich der verwendeten Matrix ist dabei die Ordnung innerhalb der Poren grösser (Entropie kleiner) als ausserhalb.

Adsorptionseffekte (spezifische Wechselwirkungen des Moleküls mit der Oberfläche des Packungsmaterials) müssen unterdrückt werden, da adsorbierte Moleküle das Trennergebnis verfälschen, bzw. sogar die verwendete Säule unbrauchbar machen können.

Bei der GPC handelt es sich also um ein Verfahren, das es erlaubt, oligomere oder polymere Moleküle hinsichtlich ihres hydrodynamischen Volumens zu trennen. Das hydrodynamische Volumen beinhaltet dabei die Lösungsmittel-Molekül-Einheit die entweder in die Pore diffundiert oder an ihr vorbeiströmt. Es existiert somit ein bestimmtes Molekülvolumen, ab dem ein Eindringen in die Poren nicht mehr möglich ist - alle Moleküle, deren Volumen grösser als dieses so genannte Ausschluss-Volumen ist, werden mit der gleichen Geschwindigkeit eluiert und nicht mehr getrennt, unabhängig von ihrem Molekü-

largewicht MW (säulenspezifischer Parameter). Die folgende Abbildung 7 zeigt schematisch den beschriebenen Sachverhalt, also die Unterscheidung der drei Bereiche einer GPC-Trennung: Vollständige Permeation - selektive Permeation - vollständiger Ausschluss.

Abbildung 7: Bereiche in einer GPC-Trennung



4.3.3. Apparatives

Aufbau:

Der apparative Aufbau ist mit dem der Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) identisch. Das Laufmittel muss entgast werden. Es werden mehrere Säulen mit unterschiedlichen Porenweiten des Gels hintereinander geschaltet, wobei die Säulen mit abnehmenden Porenweiten durchlaufen werden. Die optimale Probenkonzentration hängt vom Molekulargewicht ab.

Detektion:

Die mobile Phase und das Lösungsmittel für die Probe sollen identisch sein. Zur Detektion eignen sich z.B. UV-Absorption, Brechungsindex (RI), Dichtemessung, Lichtstreuung oder Viskosität. Oft nutzt man die Methode der Dreifachdetektion; eine Kombination von Konzentrations-, Viskositäts- und Lichtstreuendetektion.

Diese neuere Art der Detektion mittels des Dreifachdetektors kombiniert die Leistungsfähigkeit der traditionellen Dreifachdetektion mit der neuen Technik der sog. Kleinwinkellichtstreuung resp. optional auch kombiniert mit der UV/VIS-Detektion.

Dadurch können ohne Korrektur der Messdaten absolute Molekulargewichte direkt bestimmt werden, da die sonst bei grossen Molekülen auftretende Unsymmetrie in der Streulichtverteilung umgangen werden kann. Die gleichzeitige Nutzung von Brechungsindex- und UV/VIS-Detektion mit Mehrfachdetektion kann z.B. Informationen über die Zusammensetzung von Copolymeren, resp. zur Charakterisierung von natürlichen und synthetischen Polymeren liefern.

4.3.4. Anwendung der GPC

Hean et al. [34] und Hugener [35] beschrieben beide Methoden resp. Weiterentwicklung zur Bestimmung des Teergehaltes in Bitumen mittels GPC.

Somit bildet diese Methode ev. auch die Möglichkeit additivierte oder polymermodifizierte Bitumen zu analysieren.

Die folgende Tabelle gibt überblickend eine Zusammenstellung bezüglich dem Nutzen der besprochenen Methode für den Strassenbau:

Kernfragestellung f. bituminöse Bindemittel	Nutzen
Oxidative, destillative, strukturelle Alterung	nein
Thermische Überhitzung, nicht oxidativ	nein
Haftfestigkeit am Gestein	nein
Modifizierte Bindemittel	eventuell
Polymermodifizierte Bindemittel	ja

4.3.5. Anwendungen der GPC in der Schweiz

Die GPC-Geräte werden in der Schweiz mehrheitlich in spezialisierten Prüflaboratorien eingesetzt. Kartuschen mit GPC-Charakter finden überall in der Probenvorbereitung zur Abtrennung grösserer Moleküle ihre Verwendung. Die GPC wird ansonsten am ehesten an Hochschulen oder eidgenössischen Prüfstellen von Interesse sein.

Die Geräte kosten ab ca. 50 kFr., je nach eingesetztem Säulenmaterial, Automation und Detektorsystemkombinationen.

4.4. FTIR-Spektrometrie

4.4.1. Allgemeines

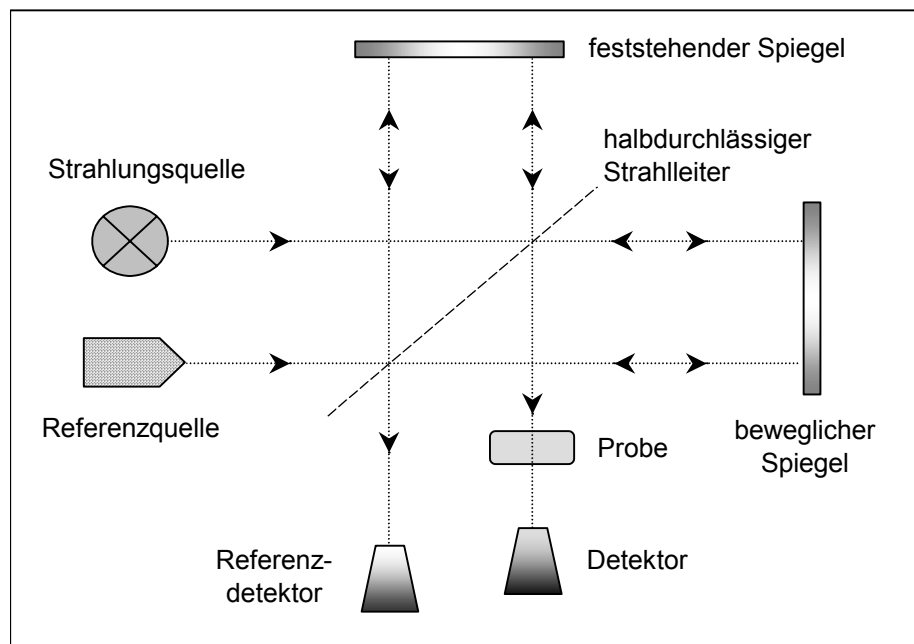
Zur Identifizierung einer unbekannt organischen Verbindung gehört als wichtiger Schlüsselbaustein der Analytik, die Infrarotspektrometrie. Sie liefert wertvolle Hinweise über die Konstitution chemischer Verbindungen. Es hat sich gezeigt, dass Strukturelemente bei einer für sie typischen Frequenz Strahlung absorbieren. Diese charakteristischen Absorptionsfrequenzen können zur Strukturaufklärung herangezogen werden.

4.4.2. Funktionsprinzip eines FTIR-Spektrometers

Das Gerät besteht im Wesentlichen aus einer Infrarotquelle, diversen Spiegeln zur Strahlleitung und einem Detektor mit computerunterstützter, integrierter Verarbeitung. Im folgenden wird das System mit dem Michelson-Interferometer, dargestellt in Abbildung 8, genauer beschrieben.

Das Licht gelangt von einer Infrarot-Lichtquelle auf einen Strahlenteiler, der einen Teil des Lichtes passieren lässt, und den anderen Teil reflektiert. Das Interferometer besteht aus zwei Spiegeln, einem festen und einem beweglichen. Der bewegliche Spiegel kann durch eine Referenzmessung mittels Laserstrahl exakt positioniert werden. Nach Reflexion an den Spiegeln werden die Strahlen je nach Auslenkung des beweglichen Spiegels versetzt superpositioniert. Dadurch ergeben sich verschiedene Lichtintensitäten, die nach Durchstrahlung einer Probe vom Detektor gemessen werden. Am Detektor wird also die Intensität der Strahlung in Abhängigkeit von der Position des beweglichen Spiegels gemessen. Mit Hilfe einer Fouriertransformation werden dann aus den mit Hilfe des Michelson-Interferometer gemessenen Interferogrammen IR-Transmissionsspektrum berechnet. Durch dieses Prinzip lässt sich somit inert Sekundenbruchteilen das Transmissionsspektrum einer Probe ermitteln.

Abbildung 8: Schematischer Aufbau eines Michelson-Interferometers



4.4.3. Funktionsprinzip der ATR-Technologie

In der optischen Spektrometrie wird normalerweise die durch eine Probe durchgelassene Strahlung gemessen, woraus die Transmission resp. die entsprechende Absorption abgeleitet wird.

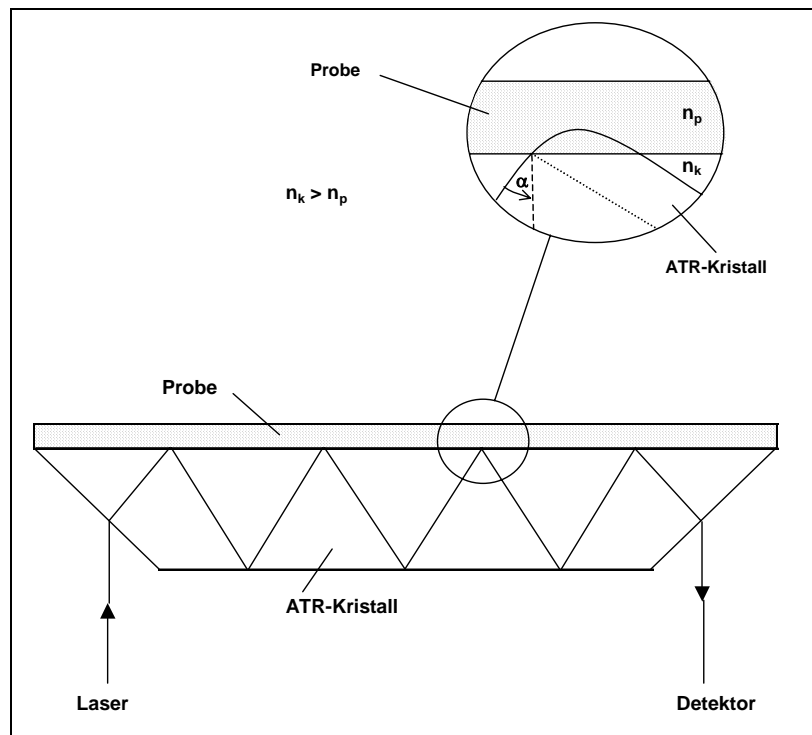
Mit einem IR-Spektrometer lässt sich aber auch die von einer Oberfläche reflektierte Strahlung untersuchen. Die Reflexionsspektrometrie ist unabhängig von der Schichtdicke und der Strahlungsdurchlässigkeit der Probe. Zu diesem Zweck wurde eine Messtechnik entwickelt, die auf der abgeschwächten Totalreflektion (ATR-Technik, Attenuated Total Reflection) basiert.

Eine Probe wird flächendeckend auf einem ATR-Kristall in Kontakt gebracht. Weist die Probe einen kleineren Brechungsindex (n_P) als das Kristall (n_K) selbst auf, so tritt bei Einstrahlung des Lichts unter einem grösserem Winkel als dem kritischen Winkel, Totalreflektion auf.

Das Licht wird allerdings nicht vollständig reflektiert. Ein kleiner Teil gelangt in das angrenzende Medium. Daraus resultiert ein Spektrum, welches nach einer rechnerischen Aufbereitung einer transmissionsspektroskopischen Untersuchung entspricht.

Ein ganz wesentlicher Vorteil der ATR-Technik besteht darin, dass Substanzen in ihrer natürlichen Umgebung unter realen Prozessbedingungen ohne eventuell verfälschende Probenpräparationen untersucht werden können. Die folgende Abbildung 9 zeigt den Strahlengang an der Grenzfläche des optisch dichteren Mediums (Kristall) und des optisch dünneren Mediums (Probe) bei Totalreflektion A.

Abbildung 9: Prinzip der ATR-Spektrometrie



4.4.4. Anwendung der FTIR-Spektrometrie

4.4.4.1. Strukturgruppenerkennung in Bitumen

Petersen et al. [36,37] haben in den vergangenen Jahrzehnten die Zusammenhänge des Stoffaufbaus von Bitumen durch Nutzung der modernen FTIR-Technologie aufzuklären versucht, dabei erhebliche Fortschritte erzielt und wesentliche Detailfragen abklären können.

In den erwähnten Artikeln werden schnelle Routinemethoden zur Parallelbestimmung von einigen wesentlichen chemischen Strukturgruppen beschrieben, die entweder - abhängig von Rohölprovenienz und Produktionsverfahren - im Strassenbaubitumen vorliegen oder während dessen oxidativer Alterung gebildet werden. Das Verfahren umfasst IR-Spektrometrie in Kombination mit der Anwendung selektiver chemischer Reaktionen zur Verschiebung oder Löschung bestimmter Bandenlagen, verbunden mit der Auswertung von Differenzspektren relevanter IR-Absorptionsbanden.

Einige quantifizierbare funktionelle Gruppen sind: Carbonsäuren und deren Salze, sowie Abkömmlinge von Phenol, Pyrrol und 2-Chinolon. Andere, bei Oxidationen auftretende, erfassbare Gruppierungen sind: Ketone, Säureanhydride, Sulfoxide sowie zusätzliche Carbonsäurefunktionen.

Diese heteroatomhaltigen, teils stark polaren funktionellen Gruppen bilden die Bitumenanteile, wie sie vermutlich sowohl bei Assoziationsvorgängen innerhalb der dispersen Bitumenphase als auch bei Adhäsionserscheinungen an der Phasengrenzfläche Bitumen/Gestein eine erhebliche und das Gebrauchsverhalten in Asphalten weitgehend bestimmende Rolle spielen.

Meist sind jedoch diese polaren und stark miteinander wechselwirkenden Funktionsgruppen im Bitumen nur in geringen Mengenanteilen vorhanden und zudem werden die gruppenspezifischen IR-Absorptionsbanden oft durch Wasserstoffbrückenbindungen verschoben oder unterdrückt und somit zur Identifizierung weniger geeignet.

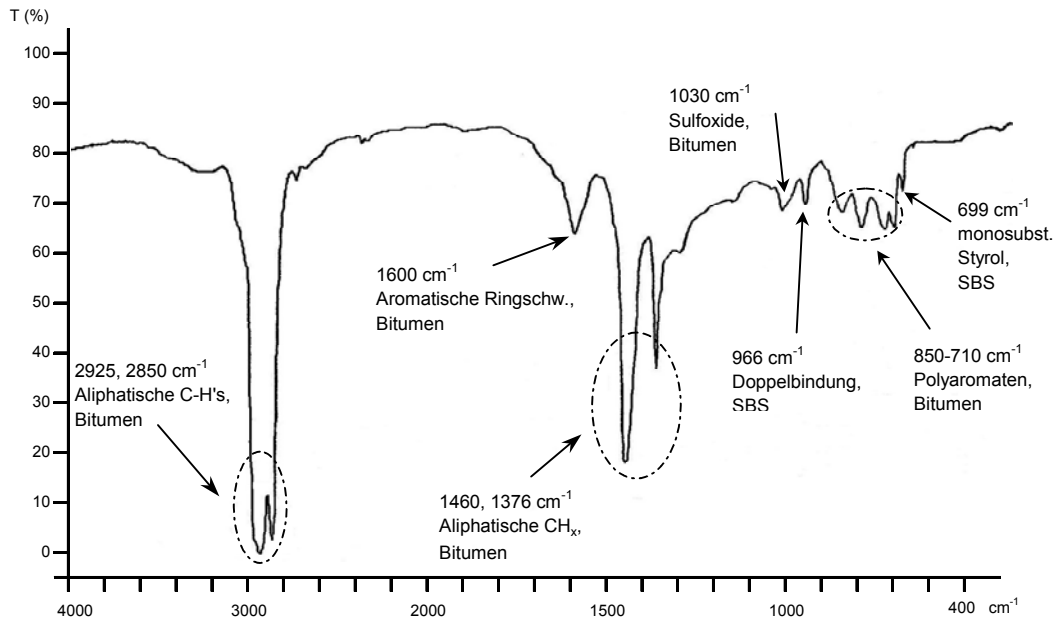
Grimm et al. [38] untersuchte mittels der FTIR-Spektrometrie verschiedene oxidierte Bitumen. Durch Auswertung mittels Integration jeweiliger Peaks konnten Oxidationsindices für die Carbonylfunktion CO- resp. die SO-Bande dargestellt werden. Dadurch konnte der Verlauf der Oxidation von Bitumen gezeigt werden resp. halbquantitativ ausgewertet werden.

4.4.4.2. Polymererkennung in Polymerbitumen

Choquet und Istra [39] untersuchten mittels der FTIR-Spektrometrie das zur Bitumenmodifizierung meisteingesetzte Copolymere SBS (Styrol-Butadien-Styrol-Copolymer), EVA (Ethylen-Vinylacetat) und APP (Ataktisches Polypropylen). Es wurden sowohl qualitative als auch quantitative Aspekte zur Identifizierung in Bitumen untersucht. Während für die SBS- und die EVA-modifizierten Bitumen Möglichkeiten zur direkten Quantifizierung gefunden wurde, konnte für die APP-modifizierten Bitumen die Quantifizierung nur nach vorgängigen, mehrfachen Abtrennprozeduren erreicht werden.

Für die IR-spektroskopische Bestimmung des Polymeres SBS in Polymerbitumen wird beispielsweise die Absorption eines PmB-Films zwischen zwei NaCl-Platten oder auf einem ATR-Kristall bei den Wellenzahlen 1376 cm^{-1} und 699 cm^{-1} vermessen (Abbildung 10). Die Konzentrationsbestimmung erfolgt, wie in der IR-Spektrometrie als Relativmethode nötig, durch Verhältnisbildung (Index) resp. durch vorgängige Gehaltsbestimmungen mit Eichmischungen (1-10% SBS in Standardbitumen).

Abbildung 10: FTIR-Spektrum eines SBS-modifizierten Bitumens



4.4.4.3. FTIR-Mikroskopie - Polymeridentifizierung in PmB und Alterung

Mit dieser Technik ist es möglich eine heterogene Verteilung der Polymere in PmB zu untersuchen. Durch die Kombination eines Mikroskops und einem FTIR kann an einem beliebigen Punkt einer Probe ein IR-Spektrum aufgenommen werden oder es können ganze Flächen gescannt und entsprechend dargestellt werden.

Mouillet et al. [40] untersuchte die Alterung von zwei mit je 6% SBS resp. EVA modifizierten Standardbitumen (70/100). Dabei wurden die Proben jeweils auf einem FTIR-Probenfenster dünn, ca. $20\mu\text{m}$, aufgetragen. Das ganze wird nun in eine beheizte Begasungskammer gebracht. Mit definiert erzeugten Gaszusammensetzung wurden die Proben nun gezielt in einer mehr oder weniger oxidativen Atmosphäre temperaturkontrolliert gealtert. Unter Beobachtung einzelner polymerhaltigen Mikrophasen konnte so punkt- resp. bereichsweise die Abnahme/Zunahme des SBS-Gehaltes unter oxidierenden Bedingungen manifestiert werden. Zur Gehaltsbestimmung wurde wie zuvor erwähnt der Index aus der SBS Absorptionsbande bei 965 cm^{-1} und der Bitumen-Absorptionsbande bei 1376 cm^{-1} gebildet und dann als prozentualer Massengehalt aufgeführt.

Visuelle Änderungen während des Alterns konnten so an der Probe beobachtet werden und mit den FTIR-Daten der einzelnen Analysenpunkte (Ort und Zeit) verglichen werden.

Diese Methodik könnte sich somit vermehrt als Vorteilhaft erweisen, da keine Rückgewinnung nötig ist und so die Bitumenstrukturen unverändert beobachtet resp. bildanalytisch erfasst werden könnten.

Die folgende Tabelle gibt überblickend eine Zusammenstellung bezüglich dem Nutzen der besprochenen Methode für den Strassenbau:

Kernfragestellung f. bituminöse Bindemittel	Nutzen
Oxidative, destillative, strukturelle Alterung	ja
Thermische Überhitzung, nicht oxidativ	eventuell
Haftfestigkeit am Gestein	nein
Modifizierte Bindemittel	eventuell
Polymermodifizierte Bindemittel	teilweise

4.4.5. Anwendung der FTIR-Spektrometrie in der Schweiz

Infrarotspektroskopische Verfahren werden in der Schweiz in vielen Laboratorien routinemässig durchgeführt. So wurde z.B. noch bis vor kurzem in vielen Laboratorien die Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index mittels eines FTIR-spektroskopischen Verfahrens durchgeführt. An Hochschulen wird mittels der Infrarotspektrometrie hauptsächlich molekulare Strukturanalyse sowie Spektrenanalyse zur Verbindungsidentifikation gemacht.

FTIR-Mikroskope werden unter anderem in der Kriminalistik eingesetzt, wo beispielsweise Splitter von Autolacken oder auch kleinste Spuren von Pulverproben untersucht werden müssen.

Die Gerätekosten bewegen sich je nach Zusatzaufbau der bildgebenden Verfahren im Bereich von 50 bis 150 kFr..

Das Kosten/Nutzen-Verhältnis zur alleinigen Prüfung von Bitumen in einem Prüflabor ist schwer beurteilbar.

4.5. UV-Spektrometrie

4.5.1. Allgemeines

Die UV/VIS-Spektrometrie ist eine Spektrometrie, die elektromagnetische Wellen des ultravioletten (UV) und des sichtbaren Lichts (VIS für visuell) nutzt.

Alle organischen Verbindungen absorbieren ultraviolettes oder sichtbares Licht. Mit den heutigen Spektrometern ist es leicht möglich, die UV/VIS - Absorptionsspektren im Bereich von 190 - 800 nm aufzunehmen. Bei den üblicherweise in Lösung durchgeführten Messungen beobachtet man bei entsprechenden Wellenlängen λ (nm) typische Absorptionsbanden. Die Lichtabsorption im ultravioletten resp. sichtbaren Bereich ist mit einer Anregung von Elektronen verknüpft. Man spricht deshalb auch von Elektronenanregungsspektren.

Das Elektronensystem eines Moleküls kann nur in bestimmten (diskreten) Energiezuständen existieren. Das Molekül befindet sich normalerweise im stabilsten, energetisch tiefsten Zustand (Grundzustand). Durch Zufuhr von Lichtenergie geht es in angeregte Zustände über. Die dabei aufgenommene Energie ist mit der Absorptionsfrequenz bzw. der Absorptionswellenlänge verknüpft. Bestimmte Elektronen nehmen diese Lichtenergie auf und werden dadurch in höhere Energieniveaus gehoben.

4.5.2. Funktionsprinzip eines UV/VIS-Spektrometers

Ein UV/VIS-Spektrometer besteht im wesentlichen aus folgenden Komponenten:

Lichtquelle: Möglichst bandenarme kontinuierliche Strahlungsquelle, z.B. Wasserstoff-Entladungslampe (UV bis ca. 400 nm), Deuterium-Entladungslampe (UV bis ca. 700 nm), Wolfram-Halogen-Glühlampe (350 bis 3000 nm).

Monochromator: Wellenlängenselektion durch Dispersion an einem drehbaren Gitter.

Probe: Die zu untersuchende Substanz wird meistens als Lösung in Glas- oder Quarzküvetten in den Strahlengang gebracht. Transmissionsmessungen an optisch transparenten Festkörpern (Einkristalle, Gläser) sind unter Verwendung von Standardausrüstungen möglich während Reflexionsmessungen an optisch dichten oder opaken Festkörpern spezielle Gerätezusätze erfordern.

Detektor: Meist ein Sekundärelektronenvervielfacher mit stark abnehmender Empfindlichkeit bei Wellenlängen >800 nm. Siliziumdioden sind ab 300 nm bis ca. 950 nm empfindlich. Halbleiterdioden oder Photowiderstände weisen Empfindlichkeitsbereiche bis 3000 nm auf.

Sowohl die Leuchtkraft der Lichtquelle als auch die Lichtausbeute des Monochromators sind stark wellenlängeabhängig. Bei klassischen Zweistrahlgeräten wird deshalb der Lichtstrahl beim Austritt aus dem Monochromator geteilt. Der eine Strahl durchquert die Probe und der andere eine identische Referenzküvette, welche lediglich das verwendete Lösungsmittel enthält. Anschliessend werden die beiden Strahlen alternierend zum Detektor geführt und bezüglich ihrer Intensität (I vs. I_0) miteinander verglichen. Durch Digitalisierung und Speicherung des Detektorsignals genügt bei computerunterstützten Spektrometern ein einfacher Strahlengang, da Probe und Referenz nacheinander gemessen werden können.

Moderne Diodenarray-Spektrometer besitzen eine abweichende Anordnung der Komponenten: die Probe befindet sich zwischen der Lichtquelle und einem feststehendem Dispersionsgitter. Als Detektor dient ein Silizium-"Chip" mit mehreren hundert nebeneinander angeordneten Dioden (*diode array*). Die inverse Geometrie dieses Spektrometertyps führt zu einer wesentlich höheren Strahlenbelastung und damit gelegentlich zu unbeabsichtigten und unerwünschten photochemischen Veränderungen der Probe.

4.5.3. Anwendung der UV-Spektrometrie an Bitumen

Pieri et al. [41] beschreiben in ihrer Arbeit unter anderem zerstörungs- und lösemittelfreie spektroskopische Methoden wie FTIR und „Synchrone UV-Fluoreszenz“ (SUVF). Hier wird jedoch weniger UV-Spektrometrie gemacht, als vielmehr mittels UV eine Fluoreszenz angeregt und Fluoreszenzspektren aufgenommen. Somit ergeben sich im Vergleich zur FTIR-Spektrometrie Wechselbeziehungen innerhalb den untersuchten Bitumen bez. der Art der aliphatischen Seitenketten, Substituierung der Aromaten und Kondensationsniveau derselben wieder.

Glet et al. [42] haben kürzlich eine Methode zum Nachweis phenolischer Verbindungen in Asphalt publiziert. Da Phenole typische Verbindungen in Teeren sind, ist die durchgeführte Anwendung (Wasserdampfdestillation an Asphaltgranulaten) geeignet, phenolhaltige Teere zu erfassen. In neuem Raffineriebitumen konnte keine Phenolextinktion im UV festgestellt werden. Dieses Bitumen ist somit nahezu phenolfrei. Der publizierte UV-Phenolnachweis ist sehr empfindlich. Es können damit sogar die durch Alterung an der Luft gebildeten oder durch Fremdeinflüsse eingetragenen Spuren von Teerbitumen nachgewiesen werden.

Somit eignet sich dieser UV-Phenolnachweis gut um wasserdampfflüchtige Phenole in Ausbauphosphor relativ einfach als Marker für teerhaltiges Bitumen zu verwenden.

Da Phenole in Teeren oft gemeinsam mit polyaromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) zu finden sind, bestünde hiermit die Möglichkeit einer Paralleluntersuchung, in der Phenole als „Leitstoff für Teere“ verwendet werden könnten. Eine direkte Korrelation von Phenolen und PAK ist jedoch undenkbar, da Phenol aus Teer industriell extrahiert wurde, und somit keine verlässlichen Zuordnungen möglich sind.

Phenolische Verbindungen werden aber unter andern auch in den entsprechenden Verfahren der elektronischen Nasen zur Erfassung von Teergehalten in bituminösen Bindemitteln verwendet. Es werden Spektren flüchtiger, geruchlich markanter Verbindungen abgebildet und entsprechend ausgewertet.

Die folgende Tabelle gibt überblickend eine Zusammenstellung bezüglich dem Nutzen der besprochenen Methode für den Strassenbau:

Kernfragestellung f. bituminöse Bindemittel	Nutzen
Oxidative, destillative, strukturelle Alterung	nein
Thermische Überhitzung, nicht oxidativ	nein
Haftfestigkeit am Gestein	nein
Modifizierte Bindemittel	nein
Polymermodifizierte Bindemittel	nein

4.5.4. Anwendung der UV-Spektrometrie in der Schweiz

UV/VIS-spektroskopische Verfahren werden in der Schweiz in vielen Laboratorien durchgeführt. Die Geräte dienen meist zur quantitativen Gehaltsbestimmungen farbiger Verbindungen.

Die Gerätekosten bewegen sich im Bereich von 20 bis 50 kFr.. Das Kosten/Nutzen-Verhältnis zur alleinigen Prüfung von Bitumen in einem Prüflabor stimmt nicht.

4.6. NMR-Spektrometrie

4.6.1. Allgemeines

Kernresonanzspektrometrie (KRS) resp. die übliche englische Bezeichnung „Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy“ mit der Abkürzung NMR ist eine Methode, die auf Atomkerne mit magnetischem Moment (Spin) anwendbar ist. Werden derartige Atomkerne als Bestandteile von Molekülen in ein statisches, homogenes Magnetfeld gebracht, so treten diese mit dem äusseren, angelegten statischen Feld in Wechselwirkung. Nach quantenmechanischen Grundsätzen gibt es nur eine begrenzte Anzahl von Zuständen (Spinorientierungen), die möglich sind und sich als Ausrichtungen des Magnetfeldes beschreiben lassen. Diese verschiedenen Zustände haben natürlich verschiedene Energien.

Die NMR-Spektrometrie besteht nun darin, dass durch geeignete Einstrahlung von Energie Übergänge zwischen diesen Zuständen induziert werden. Die Übergangsenergien sind dabei von der Kernsorte und der Nachbarschaft des beobachteten Kerns abhängig. Nach entsprechender mathematischer Aufarbeitung (Fouriertransformation) lassen sich dann aus der Signallage (chemische Verschiebung) Informationen über die Umgebung des beobachteten Kerns gewinnen. Aus der Signalfineinstruktur (Spin-Spin-Wechselwirkungen) lassen sich Informationen über die Kerne mit magnetischem Moment in der Nachbarschaft des beobachteten Kerns gewinnen. Durch die Signalintensität ergeben sich Information über die Anzahl vorhandener Kerne. Die Energie-Übertragung der beobachteten Kerne an die Umgebung resp. an entfernt gelegene Kerne geben manchmal zusätzliche molekulare Strukturhinweise.

Das Gebiet der NMR-Spektroskopie ist derart umfangreich und komplex, dass hier für weitergehende Beschreibungen auf die jeweils entsprechende spezielle Fachliteratur (Lehrbücher, Monographien und Datensammlungen für das Gebiet der NMR-Spektrometrie) verwiesen wird. [43,44,45]

4.6.2. Anwendung

Die Hauptanwendung der NMR-Spektrometrie liegt somit in der Untersuchung der Zusammensetzung von Molekülen resp. Anordnung der Atome in Molekülen.

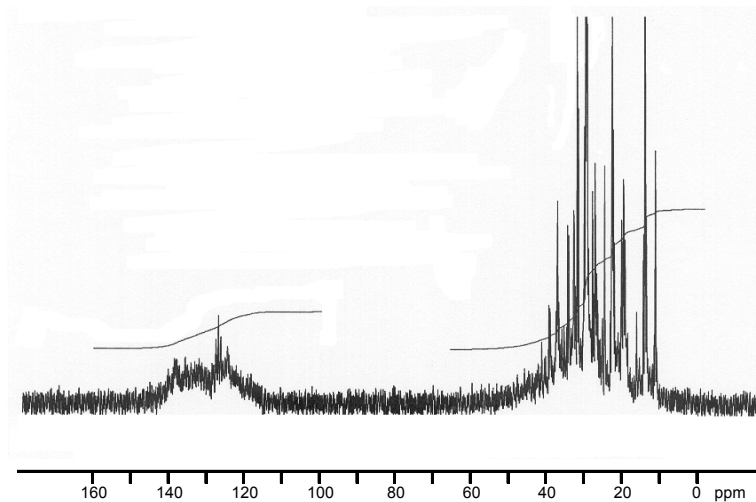
So wird die eindimensionale Technik routinemässig zur Studie resp. Kontrolle der chemischen Struktur von Molekülen eingesetzt. Die zweidimensionale Technik wird zur Strukturaufklärung komplizierter Moleküle genutzt. In der Erforschung komplexer Proteinstrukturen unterstützt und ergänzt heutzutage die moderne NMR-Spektrometrie die Röntgenstrukturanalyse.

Zur erfolgreichen Messung wird die zu untersuchende Substanz in einem entsprechenden - für die ^1H -NMR-Spektrometrie volldeuterierten - Lösungsmittel gelöst.

Die Festkörper-NMR-Spektrometrie wird zur Bestimmung von Festkörpermolekularstrukturen genutzt.

In der Analytik von Treibstoffen werden im Prinzip nur die Kerne Wasserstoff und Kohlenstoff beobachtet. Die mittels der NMR-Spektrometrie ungünstig zu beobachteten Kerne Sauerstoff, Stickstoff resp. Schwefel, liegen nur in sehr kleinen Konzentrationen vor und sind somit von untergeordneter Bedeutung. In speziellen Fällen, z.B. für die Identifikation eines Treibstoff-Zusatzes, könnten jedoch – mit entsprechendem Aufwand - auch sie oder andere Kerne untersucht werden. Entsprechendes gilt auch für die Bitumenanalytik. Die folgende Abbildung 11 zeigt beispielhaft ein ^{13}C -NMR-Spektrum eines Bitumens im Bereich der aromatischen C-Atomen (140-120 ppm) resp. im Bereich der aliphatischen C-Atomen (40-15 ppm) auf der Skala bez. des Standards TMS bei 0ppm. Durch die bereichsspezifische Integration lässt sich das Kohlenstoffatomverhältnis arom/aliph bilden (sog. Kohlenstoffaromatizität).

Abbildung 11: ^{13}C -NMR-Spektrum eines Bitumens mit integrierten Bereichen



Michon et al. [46] untersuchte mögliche Parameter resp. Skelettstrukturen von Bitumenproben mittels der ^{13}C -NMR-Spektrometrie und Molekulargewichtsbestimmungen zur Beschreibung. Es wurde versucht den aromatischen Teil dieser komplexen Mischungen durch Vergleich darzustellen und mittels verschiedener Modelle vergleichend zu diskutieren.

Strukturelle Vergleiche von diversen Erdoelfraktionen wurden auch von Dickinson et al. [47], Michon et al. [48] sowie von Rongbao et al. [49] mittels der ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-Spektrometrie und anderen Kernen durchgeführt. Zur Analyse der molekularen Strukturen von Bitumen, wurde mittels NMR-Spektrometrie die Mischungen der verschiedenst polyaromatisch vernetzten und aliphatisch substituierten Kohlenwasserstoffgerüste (Bitumen) gemessen. Als Resultat der ^1H -NMR- resp. der ^{13}C -NMR-Messung ergeben sich die Anteile aromatischer und aliphatischer Protonen (H) resp. aromatischer und aliphatischer Kohlenstoffatome (C) eines Bitumens. Folgend sind die charakteristischen Bereiche dargestellt.

Die Integrationsbereiche der Protonen (^1H -NMR-Messung) ergeben sich wie folgt:

Shift (ppm ,TMS)	
0.5 – 1.05	H's von CH_3 -Gruppen; gesättigt
1.05 – 2.0	H's von CH -, CH_2 -Gruppen; gesättigt
2.0 – 4.0	CH -, CH_2 , CH_3 -Gruppen; α zu arom Ring
4.0 – 6.0	olefinische H's
6.0 – 9.5	aromatische H's

Die Integrationsbereiche der Kohlenstoffatome (^{13}C -NMR-Messung) ergeben sich wie folgt:

Shift (ppm ,TMS)	
10 - 60	Aliphatische Kohlenstoffatome
110 - 160	Aromatische Kohlenstoffatome

Die folgende Tabelle gibt überblickend eine Zusammenstellung bezüglich dem Nutzen der besprochenen Methode für den Strassenbau:

Kernfragestellung f. bituminöse Bindemittel	Nutzen
Oxidative, destillative, strukturelle Alterung	nein
Thermische Überhitzung, nicht oxidativ	nein
Haffestigkeit am Gestein	nein
Modifizierte Bindemittel (z.B. Phosphorsäurezusatz)	eventuell (^{31}P -NMR)
Polymermodifizierte Bindemittel	nein

4.6.3. Anwendung der NMR-Spektrometrie in der Schweiz

Die Hauptanwendung der NMR-Spektrometrie liegt wie erwähnt in der strukturellen Untersuchung von Molekülen resp. der Anordnung der Atome in Molekülen.

Geräte stehen praktisch an allen Hochschulen und Universitäten sowie in einigen modernen chemischen Laboratorien der pharmazeutischen Industrie. In diagnostischen Abteilungen vieler Spitäler werden heutzutage meist mit kernspintomographischen Untersuchungen Gewebestrukturen analysiert und die Daten mittels komplexen rechnergestützten Verfahren bildgebend dargestellt.

Die Geräte sind im Ankauf und Betrieb recht teuer. Da selten nur ein Einzelgerät beschafft wird, sondern meist ein Park mit div. Geräten, Haustechnik und spez. ausgebildetem Personal nötig ist, rechtfertigt sich dieser Analysebereich für eine routinemässige Bitumenanalyse nicht.

Das Kosten-Nutzen-Verhältnis für einen universitären Forschungsbetrieb resp. einen Spitalkomplex ist scheinbar gegeben, da die Diagnostik am Menschen relativ hoch bewertet und somit gerechtfertigt ist.

Das Kosten-Nutzen-Verhältnis stimmt für ein Baustofflaboratorium wie erwähnt nicht.

4.7. Thermoanalytische Verfahren

4.7.1. Allgemeines

Die Thermoanalyse beinhaltet Methoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz, eines Substanzgemisches oder von Reaktionsgemischen als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen werden. Die Probe wird dabei in einer spezifizierten Atmosphäre einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen. Dabei ist es möglich die Probe zu heizen, abzukühlen, es kann eine Temperaturkonstante oder eine beliebige Sequenz gehalten werden.

4.7.2. Thermogravimetrische Analyse

Die TGA (Thermogravimetrische Analyse) ist ein Verfahren der Thermoanalyse, bei dem die Masse oder die Masseänderung, also meist der Gewichtsverlust oder die Gewichtszunahme einer Probe als Funktion der Temperatur oder seltener der Zeit bei Verwendung eines kontrollierten Temperaturprogramms gemessen wird. Zur TG (Thermogravimetrie) benutzt man sogenannte Thermowaagen, die es erlauben, das Gewicht der Probe in einer definierten Atmosphäre während des Aufheizvorganges kontinuierlich als Funktion der Temperatur oder der Zeit zu verfolgen und zu registrieren. Die Analyse mittels TG (Thermogravimetrie) ist also möglich, wenn bei der Temperatureinwirkung flüchtige Komponenten entstehen oder Reaktionen mit dem Umgebungsmedium stattfinden. Daraus ergibt sich das Anwendungsgebiet für Verdampfungs-, Sublimations-, Desorptions- oder auch Zersetzungs-, Oxidations- oder Reduktionsvorgänge am Probenmaterial.

4.7.3. Differentialthermoanalyse und Differentialscanningkalorimetrie

Die DTA (Differentialthermoanalyse) ist eine physikalisch-chemischen Analysenmethode zur Bestimmung der Temperaturfunktionen von physikalisch-chemischen Größen, mit deren Hilfe Rückschlüsse auf Phasenumwandlungen, Reaktionskinetik, Stabilität von Reaktionsgemischen, thermisches Verhalten von Kunststoffen, Kristallstrukturen und deren Umwandlungspunkten möglich sind.

Die DSC (Differentialscanningkalorimetrie) ist eine Weiterentwicklung der DTA (Differentialthermoanalyse).

Bei der DSC wird die Differenz der Energiezufuhr zu einer Substanz und einem Referenzmaterial als Funktion der Temperatur gemessen.

Die Substanz und das Referenzmaterial werden dabei einem geregelten Temperaturprogramm unterworfen.

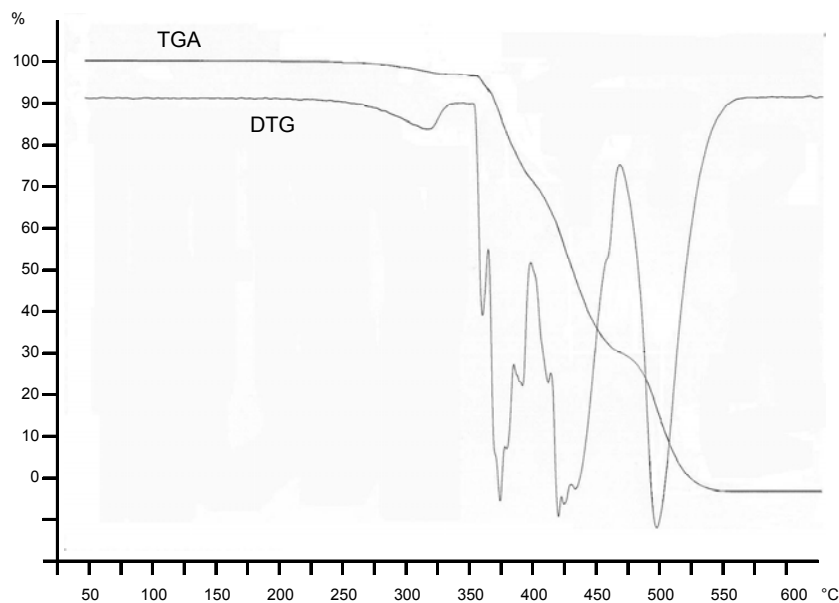
Gegenüber der Differentialthermoanalyse sind also bei der dynamischen Differentialscanningkalorimetrie (DSC) die Proben über einen definierten Wärmewiderstand mit dem Ofen verbunden. Der Temperaturunterschied über den Wärmewiderstand ist dabei die treibende Kraft für den Wärmestrom. Aufgrund des Wärmewiderstands ist eine quantitative Messung von endothermen Reaktionsvorgängen möglich.

4.7.4. Anwendungen der TGA/DTA und DSC auf Bitumen und PmB

Zur Darstellung der TGA wird hier beispielhaft ein Thermogramm eines PmB aufgezeigt.

Die folgende Abbildung 12 zeigt eine thermogravimetrische Analyse eines polymermodifizierten Bitumen (Styrelf E40, SBS-mod.) unter oxidativen Bedingungen (Luftatmosphäre).

Abbildung 12: Thermogramm (TGA) der PmB-Probe Styrelf E40



Das Thermogramm (Kurve „TGA“) zeigt die prozentuale Gewichtsabnahme als Funktion der Probestemperatur. Die erste zeitliche Ableitung (Kurve „DTG“) zeigt die Geschwindigkeit des masseändernden Vorgangs. Damit ist es möglich kleine oder schwer erkennbare Stufen des Thermogrammes (TGA-Kurve) als Peaks in der DTG-Kurve abzubilden und damit Anfangs- und Endtemperatur einer Stufe zu bestimmen. Die Zersetzung beginnt ab ca. 350°C und endet bei ca. 520°C.

Die Anwendung der TGA auf Bitumen und PmB lässt sich folgendermassen darstellen:

- Messung des Beginnes der Zersetzungstemperatur in Argon-, Luft- oder Sauerstoffatmosphäre; Gewichtsabnahmen infolge Verlust flüchtiger Bestandteile und folgend der flüchtigen Spalt- resp. Zersetzungsprodukte.
- Gewichtszunahmen infolge Sauerstoffaufnahme bei definierten Temperaturen von Bitumen und PmB: Isotherme Alterungsprozesssimulationen.

Kopsch [50] publiziert in seinem Buch aus dem Jahre 1995 umfassend über thermoanalytische Verfahren petrochemischer Produkte, wobei natürlich auch Bitumen und entsprechend modifizierte Bitumen Platz in seinem Überblick fand.

Das Erweichungsverhalten und der thermische Abbau sind von entscheidender Bedeutung für das Eigenschaftsprofil und die sich daraus ergebenden Einsatzbereiche von Kunststoffen und Bitumen. Typische Parameter für die Charakterisierung der thermischen Eigenschaften sind die Schmelz- und die Glasübergangstemperatur sowie der Temperaturbereich des thermischen Abbaus. Sich bildende Abbauprodukte, können mittels MS- oder FTIR-Kopplung ans TGA untersucht werden. Zur Bestimmung von Übergangstemperaturen wird in der Regel die Differentialscanningkalorimetrie (DSC) eingesetzt. Das thermische Abbauverhalten lässt sich hingegen besser als Gewichtsverlust als Funktion der Temperatur durch Thermogravimetrie (TGA) bestimmen. Die Untersuchungen lassen sich in definierten Umgebungen wie Luft, Argon etc. durchführen.

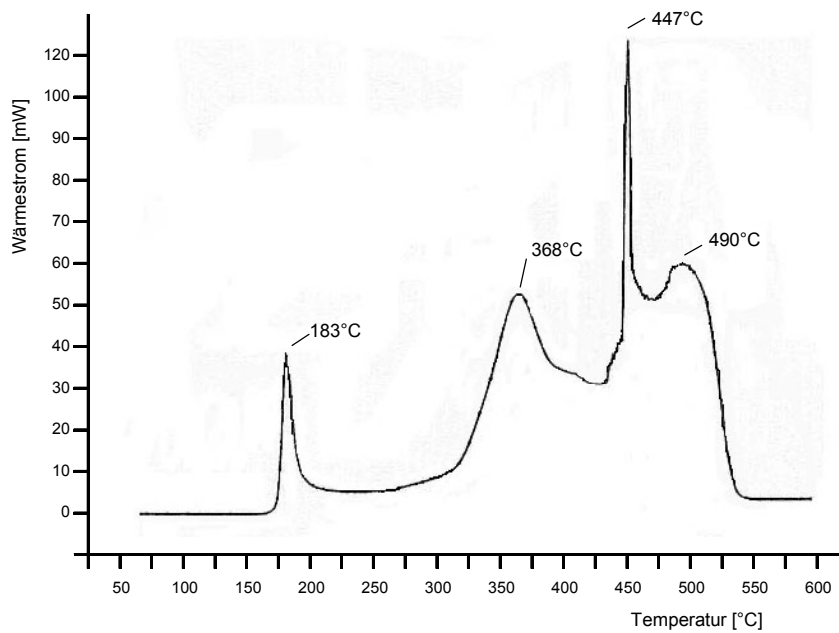
Die Anwendung des DSC-Verfahrens auf reines Bitumen ist in der Aussagekraft in dem Sinne beschränkt, dass Bitumen schon eine Schmelze ist und somit kaum exo- oder endotherme Bereiche zeigt. Jedoch könnte man mittels speziell programmierten Abkühlvorgängen ev. auftretende Mikrokristallisationsvorgänge erkennen und somit Inhomogenitäten in Form von ev. auftretenden „Kristallisationsinseln“ im Bitumen erkennen.

Zugesetzte Polymere (PmB) zeigen unter inerten Bedingungen die entsprechenden endothermen Schmelzbereiche des Polymeres. Durch die plastifizierenden Effekte des Bitumenoels (Maltene) auf die Polymerfraktionen, was ein Quellen des Polymers ergeben kann, zeigen sich entsprechende Verschiebungen und Abflachungen der Peaks, verglichen mit der Aufnahme von reinen Polymer oder Blockpolymeren. Einflüsse der Bitumengrundbestandteile sind somit nicht auszuschliessen. [51,52]

Memon et al. [53] beschreibt eine neuere, spezielle DSC-Methodik, die durch eine periodische Modulation der Temperatur der Probe eine Spaltung der Wärmekapazität in eine sogenannten reversible und eine nicht reversible. Dadurch erreicht man die Differenzierung des Glasübergangszustandes von der Kristallisation von Bitumenfraktionen und/oder Polymerfraktionen. Entsprechend untersuchten Létoffé et al. [54] in ihrer Arbeit Bitumen, die mit halbkristallinen Polymeren (Plastomere) resp. mit amorphen Polymeren (Elastomeren) modifiziert wurden. In einigen Fällen konnte mit der linearen, temperaturgesteuerten DSC eine laufende Vernetzung „cross-linking“ analysiert werden. Zudem wurden Glasübergangspunkte und das Mass an Kristallinität der zugesetzten Polymere untersucht, was eine Aussage über das Verhalten (Quellung, etc.) des Polymers im Bitumen ergab.

Beispielhaft soll hier mittels der DSC ein SBS modifiziertes Bitumen unter Luft pyrolysiert werden. Die Heizrate betrug 10K/min. Die folgende Abbildung 13 zeigt schematisch den Verlauf der Pyrolyse.

Abbildung 13: DSC eines mit SBS modifizierten Bitumens



Es sind vier exotherme Wärmestromspitzen zu beobachten, die alle mit der Oxidation resp. der Verbrennung von Produktkomponenten korreliert werden können. 183°C: Oxidationspeak; 368°C und 447°C: Verbrennungsexothermie; 490°C: Verbrennungsexothermie der Kokrückstände.

Mittels der folgenden Tabelle soll abschliessend und überblickend eine Zusammenstellung bezüglich dem Nutzen der besprochenen Methode für den Strassenbau gegeben werden.

Kernfragestellung f. bituminöse Bindemittel	Nutzen
Oxidative, destillative, strukturelle Alterung	eventuell
Thermische Überhitzung, nicht oxidativ	nein
Hafffestigkeit am Gestein	nein
Modifizierte Bindemittel	eventuell
Polymermodifizierte Bindemittel	ja

Die Norm EN 12697-39: 2004 gibt als Prüfverfahren für Heissasphalt die Bindemittelgehaltsbestimmung durch Thermoanalyse wieder. Es wird jedoch nicht näher darauf eingegangen, da diese Prüfnorm in der Schweiz nicht gebraucht wird. Sie wird zurzeit als Anerkennungsnotiz unter der Nummer SN 670 420 aufgeführt.

4.7.5. Anwendungen der TGA/DTA und DSC in der Schweiz

Die TGA - resp. DSC - Geräte werden in der Schweiz mehrheitlich in Prüflaboratorien für Kunststoffe eingesetzt.

Die Gerätekosten bewegen sich um die 50 kFr..
Für die Gehaltsbestimmung des Bindemittels nach Norm EN 12697-39: 2004 wird das Prinzip selten angewandt. Üblich ist die Bindemittelgehaltsbestimmung am Asphalt durch Extraktion des Bindemittels mittels Lösungsmitteln.

4.8. Titrimetrische Verfahren

4.8.1. Allgemeines

Die Titration ist ein älteres, schon lange etabliertes Verfahren in der chemischen Analytik. Durch die einfache und schnelle Durchführung ist sie bis heute ein Standardverfahren für die chemische Analytik geblieben.

Normale Säure-Base-Titrations bereiten in der Praxis selten Schwierigkeiten. Manchmal stören jedoch Probenbestandteile (Niederschläge oder Stäube), Tenside oder auch nichtwässrige Anteile. Die erhaltene Titrationskurve, die man nach der Theorie eigentlich erwartet, stimmt dann meist nicht genau. Die Proben kann man nicht ändern, jedoch gibt es Möglichkeiten bei der Auswahl der pH-Elektrode zu optimieren. Auch Titrations in nichtwässrigen Medien sind möglich.

Zu den bekannteren elektrochemischen Sensoren gehören die ionensensitiven oder ionenselektiven Elektroden. Bei der pH-Messung (pH-Titration) ist die H^+ -sensitive Glasmembran (ionenselektive Elektrode) sowie das Diaphragma, welches das Referenzsystem der pH-Elektrode mit der Probenlösung verbindet, entscheidend für die Qualität des Resultates.

Ionensensitive Elektroden können entsprechend ihrem Elektrodenmaterial in Festkörpermembran-Elektroden (Glasmembran-Elektroden, Kristallmembran-Elektroden, homogene und heterogene Festkörpermembran-Elektroden) und Flüssigmembranelektroden (Elektroden mit flüssigen Ionenaustauschern, Elektroden mit elektrisch neutralen Liganden) unterteilt werden. Die wohl bekannteste ionensensitive Elektrode ist wie erwähnt die pH-Glaselektrode. Die Glaszusammensetzung und die Verfahrensweise bei der Glasschmelze sind entscheidend für die Eigenschaften der pH-sensitiven Glasmembran. Einerseits gibt es Gläser mit sehr kleinem Alkalifehler (Querempfindlichkeit gegenüber Alkalimetallionen) und hoher Temperaturbeständigkeit, die jedoch einen höheren Membranwiderstand haben. Auf der anderen Seite gibt es Gläser, die sich durch einen geringen Membranwiderstand auszeichnen, dafür aber einen etwas grösseren Alkalifehler zeigen. Eine hundertprozentige Selektivität ist allerdings bei keinem der heute verfügbaren Elektrodenmaterialien erzielbar.

4.8.2. Anwendung von titrimetrischen Verfahren auf Bitumen

Die natürlichen schwachen Säuren, die in Bitumen enthalten sind, sind für die Produktion von Bitumenemulsionen resp. der Benetzung von Bitumen relativ wichtig. Folglich wird die Aciditätsbestimmung zur Ermittlung der Menge an schwachen Säuren in Bitumen angewandt.

Caro [55] beschreibt in einer Publikation aus den 60-er Jahren potentiometrische Titrations verschiedener Bitumen mittels nichtwässriger Titration. Als Lösungsmittel wurde eine 1:1-Mischung aus Toluol und 99%-igem wässrigem Isopropanol verwendet. Die Anteile acider Protonen wurden durch Titration mit starker Base (KOH in Isopropanol) bestimmt. Es wurden zwischen 0.2

und 3.5 mg KOH pro g Bitumen verbraucht. Das entspricht 10 - 200 mMol acider Protonen pro g Bitumen.

King et al. [56] beschreiben in einem Übersichtsartikel säure- resp. basenmodifizierte Bitumen. Die Zugabe von Säure bewirkt dabei eine versteifende Wirkung auf das Bitumen. Die Zugabe von Basen (z.B. Amine) bewirkt als Folge ein sogenanntes erhöhtes „Antistripping“. Der Ausdruck „erhöhtes Antistripping“ beschreibt eine verminderte Tendenz der Abtrennung der organischen von anorganischen Komponenten des Asphaltes unter Wassereinfluss.

Eine Gruppe vom Western Research Institute - Thomas et al. [57] - bestimmte den Gehalt an stark sauren Komponenten in stark gealtertem Asphalt. Die Säuren wurden dabei in äquivalente Mengen Wasser extrahiert. Die gemessenen pH-Werte der wässrigen Phase ergaben pH-Werte bis zu 2; je nach Asphalttyp. Die Bildung dieser Säuren erklärte Thomas et al. durch Oxidationsreaktionen an zyklischen, aliphatischen Sulfiden.

Kiggundu et al. [58] optimierte die Heithaus-Titration in der eine spezifische Asphaltfällung an definierten Bitumen-Toluol-Lösungen und n-Heptan-Zugaben induziert wird. Als Resultat ergaben sich dann die sog. Heithaus-Parameter; also ein sogenanntes Flockungsverhältnis sowie ein Verdünnungsverhältnis. [59,60,61]

Die folgende Tabelle gibt überblickend eine Zusammenstellung bezüglich dem Nutzen der besprochenen Methode für den Strassenbau:

Kernfragestellung f. bituminöse Bindemittel	Nutzen
Oxidative, destillative, strukturelle Alterung	nein
Thermische Überhitzung, nicht oxidativ	nein
Haftfestigkeit am Gestein	ja
Modifizierte Bindemittel (Haftmittel auf Aminbasis)	ja
Polymer modifizierte Bindemittel	nein

4.8.3. Anwendungen titrimetrischer Verfahren in der Schweiz

Titrimetrische Verfahren werden in der Schweiz in nahezu allen Laboratorien durchgeführt.

Eine bekannte Methode zur titrimetrischen Analyse vom Bitumen und PmB wurde wie oben erwähnt von Caro [55] beschrieben.

Das Verfahren wird in spezialisierten Betriebslaboratorien in Raffinerien oder Produzenten von Bitumenemulsionen zur nichtwässrigen Säure resp. Basentitration entsprechend durchgeführt.

Die Geräte sind erschwinglich und das Kosten/Nutzen-Verhältnis stimmt.

4.9. Ionen-Austausch-Chromatographie

4.9.1. Allgemeines

Das Prinzip der Ionen-Austausch-Chromatographie ist der Adsorptions-Chromatographie sehr ähnlich. Die Bindungen bei der Adsorption, also die Anlagerung eines Stoffes an einen anderen, wird durch Anziehungskräfte, die zwischen Stoffen bestehen können, verursacht. Diese Anziehungskräfte führen zu Anlagerungen ohne feste chemische Bindung, eben zur Adsorption.

Bei der Ionen-Austausch-Chromatographie sind an der stationären Phase Gruppen gebunden, die eine positive oder negative Ladung tragen und daher entgegengesetzt geladene Teilchen binden und damit zurückhalten können. In der mobilen Phase werden ebenfalls Ionen zugesetzt. Diese konkurrieren mit denen der Probe. Sie verdrängen also die Ionen der Probe von den Bindungsstellen an der stationären Phase und tauschen diese also aus. Je stärker ein Stoff an den Ladungen der stationären Phase gebunden ist, um so weniger wird er sich austauschen lassen und um so länger wird er zurückgehalten. Ungeladene oder gleich geladene Moleküle eluieren deshalb zeitlich früher.

Trägt beispielsweise die stationäre Phase nur negative Ladungen, so spricht man von Kationen-Austausch-Chromatographie, da Kationen daran binden können. Im umgekehrten Fall spricht man von Anionen-Austausch-Chromatographie.

4.9.2. Anwendung auf Bitumen

Eine analytische Trennung von Bitumen mittels ionenchromatographischen Geräten ist wohl eher von untergeordneter Bedeutung, da käufliche Säulen und das ganze Gerätesystem von bituminösen Proben zu stark verunreinigt würden und somit relativ rasch Ersatz nötig würde.

Die Anwendung auf Bitumen basiert somit auf der präparativen Auftrennung des Bitumen in neutrale, basische, saure und amphotere Fraktionen. Durch sequentielle Chromatographie an verschiedenen Ionenaustauscherharzen kann eine Trennung vollzogen werden. Erste Arbeiten dazu wurden von Corbett [62] beschrieben. Nachfolgend arbeiteten Boduszynski et al. [63,64] und Green et al. [65] die Auftrennverfahren aus.

Boduszynski et al. beschrieb dabei ein Verfahren mit vorgängiger Asphaltentrennung und nachträglicher präparativer Ionenaustauschchromatographie an den jeweiligen Fraktionen. Es resultierten so zehn Asphaltfraktion und zwölf Maltenfraktionen mit jeweils eher neutralem, basischem oder saurem Charakter.

Eine Bestätigung des Verfahrens wurde dann einige Jahre später durch Teilnehmer des SHRP-Programmes vollzogen [66].

Die Trenngänge sind jedoch recht umfangreich und es benötigt mehrere Tage um die entsprechenden einzelnen Fraktionen zu erhalten.

Die folgende Tabelle gibt überblickend eine Zusammenstellung bezüglich dem Nutzen der besprochenen Methode für den Strassenbau:

Kernfragestellung f. bituminöse Bindemittel	Nutzen
Oxidative, destillative, strukturelle Alterung	eventuell
Thermische Überhitzung, nicht oxidativ	eventuell
Haftfestigkeit am Gestein	nein
Modifizierte Bindemittel (Haftmittel auf Aminbasis)	eventuell
Polymer modifizierte Bindemittel	nein

Der allgemeine Nutzen dieser Methodik wird aber eher von akademischem als von praktischem Nutzen sein, da wie erwähnt, die Trenngänge sehr zeitraubend sein können.

4.9.3. Anwendungen der Ionen-Austausch-Chromatographie in der Schweiz

Ionen-Austausch-Chromatographische Verfahren in der Form der analytischen IC (Ionenchromatographie) werden in der Schweiz in den meisten Laboratorien durchgeführt.

Die präparative Ionen-Austausch-Chromatographische wird im besten Fall an Hochschulen oder eidgenössischen Prüfstellen von Interesse sein.

Die Verbrauchsmaterialien können zum Teil recht teuer sein, falls spezielle unkonventionelle Austauscherharze benötigt werden.

4.10. Kapillarelektrophorese

4.10.1. Allgemeines

Die Trennung von Komponenten in der Kapillarelektrophorese (CE, capillary electrophoresis) basiert auf dem Prinzip der Elektrophorese, nach dem unterschiedlich geladene Teilchen in Lösung unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten wandern. Mit der Einführung der Kapillarzonenelektrophorese hat die CE eine rasante Entwicklung durchgemacht. Durch die Entwicklung entsprechend empfindlicher Detektorsysteme und dem Einsatz von vollautomatischen Systemen hat sich die CE einen ergänzenden Platz zu der HPLC (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie) und der GC in biochemischen und medizinischen Laboratorien geschaffen. [67,68]

Die Trennung und Bewegung der Analyten in der CE beruht auf der Überlagerung der elektrophoretischen Eigenbeweglichkeit der Substanz und dem elektroosmotischen Fluss. Dabei bewegen sich Ionen, abhängig von ihrer Ladung und ihrer Grösse, mit konstanter Geschwindigkeit. Weitere Einflussgrößen sind der pH-Wert der Lösung und die Ionenstärke der wässrigen Elektrolytlösung.

Die Elektrophorese auf Papier oder in Gelen wurde früher meist zur Identifizierung von Biopolymeren wie Nukleotiden und Proteinen eingesetzt und beschränkte sich auf wässrige Systeme. Heutzutage ist die Elektrophorese eine bewährte Methode, mit deren Hilfe sich zum Beispiel biotechnisch hergestellte Produkte, etwa Eiweissmoleküle, reinigen, aber auch DNA-Sequenzen analysieren lassen.

Die Detektionssysteme sind entsprechend der HPLC auszuwählen; also UV-, Fluoreszenz- oder massenselektive Detektoren. [69]

4.10.2. Spezielle Systeme der Kapillarelektrophorese

Im Folgenden wird kurz auf die einzelnen Systemvarianten, die mit der Kapillarelektrophorese möglich sind, eingegangen.

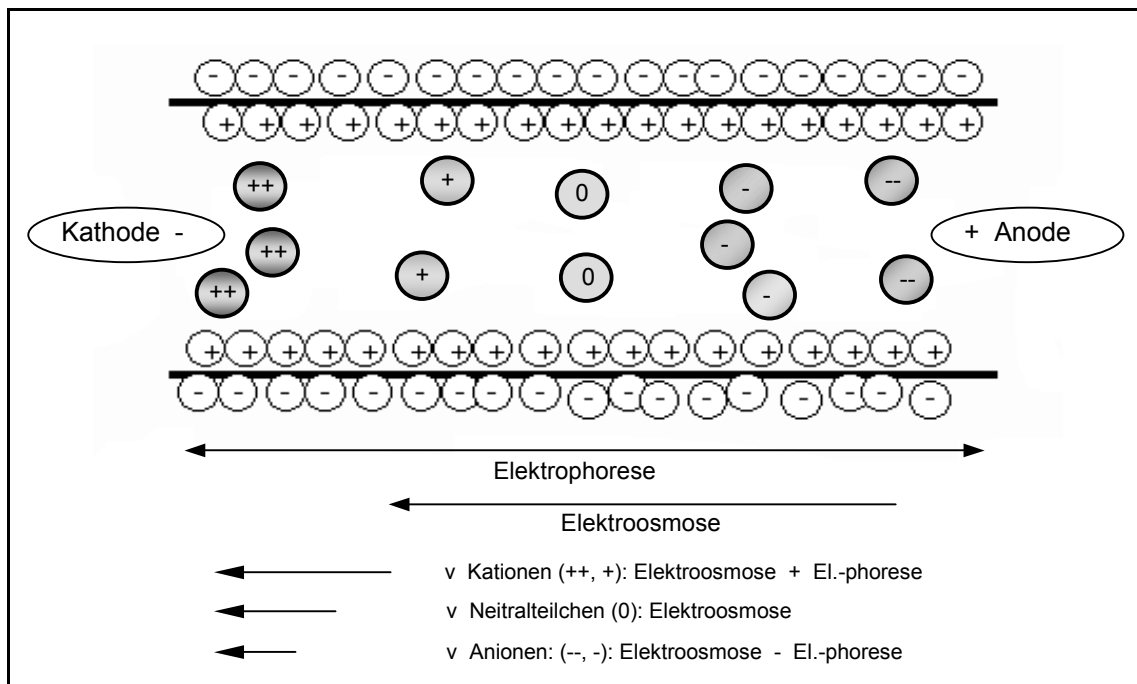
Kapillarzonenelektrophorese (CZE)

Die einfachste und am häufigsten angewandte Methode der kapillarelektrophoretischen Trennung ist die Kapillarzonenelektrophorese. Die Auftrennung der Probenbestandteile erfolgt nur aufgrund ihrer unterschiedlichen Mobilitäten. Die Pufferzusammensetzung, der pH-Wert und die Spannung bleiben konstant. Somit ist die Auftrennung nur von der jeweiligen Ladungsdichte abhängig, die durch das Masse-/Ladungsverhältnis definiert ist.

Die elektrophoretische Trennung findet in niederviskosen, meist wässrigen Lösungen statt. Zur Detektion kommen zuerst die Kationen, dann die neutralen Moleküle, die mit dieser Methode nicht weiter aufgetrennt werden können, und zum Schluss die anionischen Bestandteile.

Die folgende Abbildung 14 zeigt schematisch die Vorgänge in einer Kapillare. Die Trennung resp. Bewegung der Analyten wird durch die Überlagerung der elektrophoretischen Eigenbeweglichkeit der Substanz und dem elektroosmotischen Fluss erzeugt.

Abbildung 14: Trennprinzip der CE in einer Kapillare



Kapillargelelektrophorese (CGE)

Die Kapillargelelektrophorese ist die kapillare Anwendung zur traditionellen Gelelektrophorese. Ihre Bedeutung hat sich vor allem im Human-Genom-Projekt gezeigt. Die Kapillare wird zur Trennung mit einer siebartigen Matrix, wie z.B. verknüpftes Polyacrylamid oder Agarose, gefüllt. Dadurch lassen sich biologische Makromoleküle wie Oligonukleotide, DNA-Fragmente und grosse Proteine, die ein ähnliches oder identisches Masse-/Ladungsverhältnis besitzen, anhand ihrer Größe trennen. Die grossen Vorteile gegenüber der herkömmlichen Gelelektrophorese sind unter anderem die Vielfalt der möglichen Matrices, die Onlinedetektion und die Automatisierung der Analysen.

Mizellare Elektrokinetische Chromatographie (MEKC):

Zur Trennung neutraler Moleküle, die in der Kapillarzonenlektrophorese nicht getrennt werden können, wird die mizellare elektrokinetische Chromatographie genutzt. Dazu werden dem Puffer Detergenzien zugegeben, die mit den neutralen Molekülen mehr oder weniger stark geladene Mizellen bilden. Durch das meist genutzte Natriumdodecylsulfat (SDS) wandern die Mizellen aufgrund ihrer erhaltenen negativen Ladung zur Anode. Durch die Verteilung des Analyten zwischen der wässrigen und der pseudostationären Phase kommt es nun zu einer Auftrennung der Probenbestandteile. Bindet ein neutraler Analyt nicht an das Detergenz SDS, wandert er mit der Geschwindigkeit des elektroosmotischen Flusses (EOF) Richtung Kathode. Lagert sich dagegen ein anderer Analyt in eine Mizelle ein, summieren sich der EOF und die Wanderungsgeschwindigkeit der Mizelle zu einer resultierenden Geschwindigkeit, mit welcher der Analyt erst später zur Kathode gelangt. Die MEKC wird häufig bei aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen, die stark hydrophobe Substanzen repräsentieren, angewendet.

Kapillarelektrochromatographie (CEC):

Die Kapillarelektrochromatographie ist eine Hybrid-Technik, die durch Kombination von HPLC und CE entstanden ist. Dabei wird eine gepackte Kapillarchromatographiesäule in die Kapillarelektrophorese eingebaut und Spannung angelegt. Sowohl der elektroosmotische Fluss als auch die Wechselwirkung der Substanzen mit der gepackten Säule tragen zur Trennung der Analyten bei. Zur Anwendung kommt die CEC bei eher kleinen aromatischen Verbindungen.

Kapillarisoelektrische Fokussierung (cIEF),

Affinitätskapillarelektrophorese (ACE):

Bei der kapillarisoelektrischen Fokussierung findet die Trennung der Analyten nach ihrem isoelektrischen Punkt statt. Dazu wird die Probe in einem Ampholytgemisch in die Kapillare injiziert. Eine starke Säure wird an der Anode platziert (Anolyt); eine starke Base dient als Kathodenpuffer (Katholyt). Nach Anlegen der Spannung bildet sich in der Kapillare mit Hilfe der Ampholyten ein pH-Gradient aus, in dem die Probenbestandteile wandern, bis ihr isoelektrischer Punkt dem pH-Wert in der Kapillare entspricht. Nach einem Mobilisierungsschritt, der durch einen elektrokinetischen Effekt oder durch eine Druckdifferenz ausgelöst werden kann, werden die Analyten detektiert. Die notwendige Kompensation des elektroosmotischen Flusses wird durch die Beschichtung der Kapillare mit Polymeren wie Methylcellulose oder durch den Einsatz von hochviskosen Pufferlösungen erreicht.

Bei der ACE werden die speziellen Interaktionen zwischen Biomolekülen ausgenutzt. Es können damit spezifische Bindungen zwischen den Molekülen quantifiziert und identifiziert werden.

4.10.3. Anwendung auf Bitumen

Für die Analyse von Bitumen ist diese Technik im allgemeinen weniger geeignet, da die Elektrophorese unter anderem meist in wässrigen Systemen durchgeführt wird.

Somit sind die speziellen Formen der Elektrophorese wie die Kapillarzonenelektrophorese (CZE), die Kapillargelelektrophorese (CGE), die Kapillarelektrochromatographie (CEC), die Kapillarisoelektrische Fokussierung (cIEF), und die Affinitätskapillarelektrophorese (ACE) für den Analyten Bitumen nicht zugänglich.

Da jedoch die Micellare Elektrokinetische Chromatographie (MEKC) häufig bei aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen eingesetzt wird, könnte eventuell der Analyt Bitumen ebenfalls der MEKC zugänglich gemacht werden.

Der Grundgedanke ist die Trennung von ungeladenen Substanzen und von relativ unpolaren Verbindungen. Wie zuvor erwähnt wurde, können ungeladene Verbindungen zwar unter Ausnutzung des elektroosmotischen Flusses von den Anionen und Kationen getrennt werden, jedoch ist eine weitere Auftrennung der einzelnen Neutralverbindungen dort nicht möglich. Ebenso bereiten sehr unpolare Substanzen Schwierigkeiten, da sie sich in den üblichen Puffergemischen schlecht lösen, und die Puffergemische selber nicht mehr als etwa 50% Methanol enthalten sollten, da sonst die Leitfähigkeit zu stark herabgesetzt wäre. Wenn sich jedoch im Puffergemisch durch Zugabe oberflächenak-

tive Substanzen Micellen bilden können, worin sich die ungeladenen, hydrophoben Verbindungen eingeschlossen werden sind ev. Lösungen möglich. Das gängigste Detergens ist Natriumdodecylsulfat (SDS).

Eine Variante der MEKC ist der weitere Zusatz von Cyclodextrinen. Die hydrophoben Substanzen verteilen sich nun zwischen dem Innern der Micellen und dem Innern der Cyclodextrine. Eine Verteilung in die flüssige Phase ist hier praktisch ausgeschlossen. Da sich die Cyclodextrine als ungeladene Moleküle mit dem elektroosmotischen Fluss bewegen, eluieren alle (neutralen) Probenmoleküle zwischen der ‚Totzeit‘ (Zeit, die ein ungeladenes Teilchen braucht, das nur mit dem elektroosmotischen Fluss wandert) und der Zeit, bei der die Micellen am Detektor vorbeiwandern. Bei dieser Methode hat man jetzt also mindestens vier Parameter, um allein durch Variation der Pufferzusammensetzung die Trennleistung zu beeinflussen:

Die Micellare Elektrokinetische Chromatographie bietet also die Möglichkeit ionische und nichtionische sowie hydrophobe Verbindungen unter den gleichen Bedingungen zu analysieren, dabei vereint die Methode Selektivitäten wie in der Chromatographie mit der Effizienz der Kapillarelektrophorese.

Zusammenfassend kann aber gesagt werden, dass die Voraussetzung, dass das Bitumen (Analyt) im komplexen Puffer „gelöst“ werden muss, gegeben sein muss. Wie das geschehen soll ist im Moment noch nicht vorstellbar. Zur genaueren Abklärung bräuchte es somit entsprechende Voruntersuchungen. Das Resultat nach entsprechender Eignung wäre eine noch nicht bestimmbar analytische Auftrennung des Bitumens in die „Bestandteile“ resp. Gruppen entsprechend der IATROSCAN-Methodik.

Die folgende Tabelle gibt überblickend eine Zusammenstellung bezüglich dem Nutzen der besprochenen Methode für den Strassenbau:

Kernfragestellung f. bituminöse Bindemittel	Nutzen
Oxidative, destillative, strukturelle Alterung	nein
Thermische Überhitzung, nicht oxidativ	eventuell
Haftfestigkeit am Gestein	nein
Modifizierte Bindemittel (Haftmittel auf Aminbasis)	eventuell
Polymer modifizierte Bindemittel	nein

4.10.4. Anwendungen in der Schweiz

Kapillarelektrophoretische Verfahren werden in der Schweiz in vielen Laboratorien durchgeführt.

Die Gerätekosten bewegen sich im Bereich von 20 bis 50 kFr. je nach Automatisierungsgrad.

Das Kosten/Nutzen-Verhältnis zur alleinigen Prüfung von Bitumen in einem Prüflabor kann nur bei entsprechender Nutzung in einem neuen kommerziellen, analytischen Verfahren stimmen.

4.11. MALDI-TOF-MS

4.11.1. Allgemeines

Der Ausdruck MALDI-TOF-MS ist die englische Bezeichnung für die matrixunterstützte Laser-Desorptions-Ionisation (MALDI) mit Flugzeitmassenspektrometer-Detektion (TOF-MS: Time of Flight - Mass Spectrometry).

Sie ist im Idealfall in einem Messbereich von über 300000 g/Mol mit einem Fehler $\pm 0.01\%$ einsetzbar und ermöglicht sowohl die genaue Bestimmung der Molmasse. Eine besondere Bedeutung hat sie bei der Analyse von Biopolymeren (z.B. Proteine, Kohlenhydrate) erlangt. Sie ist als schnelle und empfindliche Absolutmethode zur Bestimmung von Molmassen grosser Moleküle entwickelt worden.

4.11.2. Beschreibung des Prinzipes und des Gerätes

Die Ionisation der Moleküle (MALDI)

Durch das Verfahren der matrixunterstützten Laser-Desorptions-Ionisation können Polymermoleküle mittels Laserbeschuss aus einer niedermolekularen Matrix heraus unzerstört verdampft werden. Mit anderen bekannten Techniken ist es kaum oder gar nicht möglich grosse Moleküle in die Gasphase zu bringen und so beispielsweise der Massenspektrometrie zugänglich zu machen.

Die Polymerlösung wird hierzu mit einer konzentrierten Lösung der Matrix gemischt, wobei als Matrix für UV-Laser vor allem Dithranol (1,8-Dihydroxy-9-Anthron), Nicotinsäure, Sinapinsäure, α -Cyano-4-hydroxycimtsäure, 2,5-Dihydroxybenzoesäure oder Picolinsäure dient. Die Mischung wird dann nach Zusatz von speziellen Salzen zur Verbesserung der Ionisation auf den Probenträger aufgebracht. Nach der Verdunstung des Lösemittels entsteht hier eine teilkristalline Schicht, in der die Polymermoleküle im Idealfall durch Matrixmoleküle vollständig separiert sind. Im Vakuum des Massenspektrometers wird das Target auf 10 bis 20 kV aufgeladen. Die Matrix wird anschliessend mit Laserpulsen verdampft.

Die Matrix dient in erster Linie der Absorption der Laserenergie und sollte also ein Absorptionsmaximum bei der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts aufweisen. Durch Verdampfen der Matrix und Übertragung der Energie auf die Polymermoleküle sollen diese dann möglichst unfragmentiert desorbieren.

Die Ionisierung der Moleküle erfolgt durch (De-)Protonierung, Aufnahme oder Abgabe eines Elektrons, Anlagerung eines Metall-Kations oder durch Photoionisation. Daher können je nach Kombination von Analyt, Matrix, Zusätzen und Anregungswellenlänge unterschiedliche Molekülionen generiert werden.

Durch die Laserenergie werden Teile des Matrixgitters schlagartig verdampft. Dabei werden explosionsartig Matrix- und Polymermoleküle aus dem Festkörperverband gerissen. In dieser Wolke findet man sowohl neutrale Moleküle als auch verschiedene ionische, radikalische und elektronisch angeregte

Spezies, die sowohl von der Matrix als auch von den Polymermolekülen herühren.

Die Flugzeit-Massenspektrometrie (TOF-MS)

Zur massenspektrometrischen Analyse werden überwiegend Flugzeit-Massenspektrometer eingesetzt. Dabei wird die Wolke der geladenen Teilchen in einem elektrischen Feld beschleunigt und gelangt anschliessend in eine feldfreie Flugröhre. Hier erfolgt eine Trennung der einzelnen Ionen nach ihrem Verhältnis von Masse zu Ladung. Schwere Teilchen erreichen den Detektor später als leichte. Typische Flugzeiten liegen im Mikrosekundenbereich.

Eine besonders gute Massenauflösung bekommt man durch ein Reflectron. Ionen, die die Ionenquelle verlassen, haben aufgrund der Zeitdauer eines Laserpulses weder die gleiche Startzeit noch die gleiche kinetische Energie. Dadurch verschlechtert sich die Auflösung. Diese Unterschiede können durch ein Reflectron kompensiert werden. Dies ist eine ionenoptische Einrichtung, die im weitesten Sinne dem photooptischen Spiegel entspricht. Von ihr prallen Ionen ab und ihre Flugrichtung wird umgekehrt. Ionen höherer Energie können dabei tiefer in das elektrostatische Feld der Reflektorelektrode eindringen als Ionen mit geringerer kinetischer Energie. Daher brauchen Ionen mit grösserer Masse länger um zum Detektor zu gelangen. Dies führt zu einer höheren Auflösung. Während man mit linearer Flugbahn Auflösungen von 1:1000 erreicht, sind mit dem Reflectron Auflösungen von 1:10000 möglich.

4.11.3. Anwendung auf Bitumen

Für die Analyse von Bitumen könnte diese Technik also recht interessant sein, da zugesetzte Polymere im Zeitpunkt des Einbaus, wie auch später nach eventuellen Alterungserscheinungen untersucht werden könnten. Zudem wäre ev. die Zunahme vom grossen Asphaltmolekülen als Folge der Bitumenalterung nachweisbar.

Die Messung ist zudem innert einigen Sekunden abgeschlossen, so dass sich sehr viele Proben in kurzer Zeit analysieren lassen. Der Aufwand zur Bearbeitung der Rohdaten liegt dann in der Auswertung/Interpretation der Daten resp. Spektren.

Die folgende Tabelle gibt überblickend eine Zusammenstellung bezüglich dem Nutzen der besprochenen Methode für den Strassenbau:

Kernfragestellung f. bituminöse Bindemittel	Nutzen
Oxidative, destillative, strukturelle Alterung	ja
Thermische Überhitzung, nicht oxidativ	ja
Haftfestigkeit am Gestein	nein
Modifizierte Bindemittel (Haftmittel auf Aminbasis)	ja
Polymer modifizierte Bindemittel	ja

4.11.4. Anwendung von MALDI mit MS-Verfahren in der Schweiz

Die MALDI mit Massenspektrometrie besitzt ein enormes Potenzial für die Bereiche Life Science und Gesundheitswesen, da die Life Science Forschung zunehmend auf Biomarker Erkennung und die Erforschung von Krankheitsmechanismen fokussiert.

Im Bereich Erkennung erfordert die genaue Analyse komplexer Proteine einen Wechsel in den analytischen Techniken und der elektronischen Datenauswertung. Die schwierige Aufgabe eines schnellen und genauen Screenings der Komponenten komplexer Mischungen, die Tausende von Proteinen enthalten, und deren eindeutige Identifizierung in einem angemessenen Kostenrahmen, hat das Potenzial der Proteinforschung in der Praxis bislang stark limitiert.

Neuere MALDI-MS-Analysersysteme könnten nun jedoch eine zuverlässige Lösung bieten, dieser kritischen analytischen Herausforderung zu begegnen. Vergleichbare Verfahren könnten entsprechend bei forschungsbasierten Aufgaben im Bereich der Bitumen- und PmB-Analytik eingesetzt werden.

Die Geräte sind, verglichen mit dem möglichen Potential vor allem für die medizinische Diagnostik, erschwinglich. Die Gerätekosten bewegen sich im Bereich ab 70 kFr. je nach Aufbau und MS-Typ.

4.12. Mikroskopische Verfahren

4.12.1. Allgemeines

Die mikroskopischen Verfahren sind sehr umfangreich und lassen sich unter anderem in die folgenden Arten unterteilen:

Optische Mikroskopie
FTIR-Mikroskopie (siehe 4.4.4.3)
Akustische Mikroskopie (Ultraschallmikroskopie)
Fluoreszenz- und Elektronenmikroskopie
Nahfeld- und NMR-Mikroskopie
Raman-, Rastertunnel- und Röntgenmikroskopie

4.12.2. Beschreibung des Prinzips und einzelner Geräte

Fluoreszenzmikroskopie

Bei der Absorption von Licht (Photonen) einer bestimmten Wellenlänge (=Anregungslicht) ist bei verschiedenen Molekülen eine fast gleichzeitige Emission von Licht mit grösserer Wellenlänge beobachtbar. Dieses Verhalten (Absorption von kurzwelligem Licht, Emission von längerwelligem Licht) wird als Fluoreszenz bezeichnet. Das emittierte Fluoreszenzlicht besitzt eine etwa 20-50 nm grössere Wellenlänge als das Anregungslicht. (Stokes-Differenz) Dieses Prinzip der Fluoreszenzmikroskopie wird nun für eine bildgebende Darstellung genutzt. [70,71,72]

Ein Fluoreszenzmikroskop wird heutzutage als Auflichtfluoreszenzmikroskop konstruiert. Drei Komponenten sind wichtig:

- als starke Lichtquelle, haben sich die vornehmlich kurzwellige Strahlung emittierenden Quecksilber-Hochdrucklampen bewährt.
- das Erregerfilter sorgt dafür, dass nur anregende Strahlung das Präparat erreicht. Es wird somit unterhalb des Präparats in den Lichtweg gesetzt.
- das Sperrfilter sorgt dafür, dass nur die langwellige, die durch Emission am Präparat erzeugte "Sekundärstrahlung" (Fluoreszenz) durchlässig ist. Es wird somit in den Strahlengang zwischen Objektiv und Okular eingeschoben.

Elektronenmikroskopie

Das Prinzip der Elektronenmikroskopie (EDX-System) besteht darin, dass bei der Untersuchung von Materialproben in Elektronenmikroskopen die Atome des Probenmaterials infolge der Wechselwirkung mit den hochenergetischen Elektronen zur Emission von Röntgenstrahlung angeregt werden.

Ein EDX-Spektrometer nutzt also die Tatsache aus, dass Atome unterschiedlicher chemischer Elemente Röntgenstrahlung unterschiedlicher, charakteristischer Energie emittieren.

Die Auswertung eines durch einen energiedispersiven Detektor gemessenen Röntgenspektrums ermöglicht die qualitative resp. quantitative Bestimmung der Probenzusammensetzung an der aktuellen Strahlposition.

Das Verfahren bietet eine sehr hohe Ortsauflösung, da die spektroskopische Information aus einem sehr kleinen Probenvolumen in der Grössenordnung von wenigen Mikrometern stammt.

In Kombination mit Raster-Elektronenmikroskopen können mit den EDX System auch Elementverteilungen entlang einer Linie (Line Scan) oder innerhalb eines grösseren Probenbereiches (Mapping) analysiert werden. Daraus entstehen somit Bildinformationen von Verteilungen spezieller Eigenschaften. Ein weiterer Vorteil der energiedispersiven Röntgenspektrometrie liegt darin, dass alle in der Probe enthaltenen Elemente von der Ordnungszahl 5 (Bor) bis 92 (Uran) simultan detektiert und analysiert werden können.

4.12.3. Anwendung auf Bitumen

Für die Untersuchung von Bitumen und polymermodifizierten Bitumen sind die umfangreichen Techniken gut dokumentiert. So ist die kürzlich erschienene Schweizerische / Europäische Norm SN 670 552 / EN 13632:2003 „Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel – Visualisierung der Polymerverteilung in polymermodifiziertem Bitumen“ zu erwähnen.

So kann die heterogene Verteilung von Polymeren in Bitumen bildlich dargestellt werden. Alterungsvorgänge resp. Einflüsse durch Überhitzung des Bitumens mit Bindungsbruch der Polymere könnten anhand verschiedener heterogener Verteilungen im polymermodifizierten Bitumen beobachtet werden. Mittels der erwähnten Möglichkeiten der Mikroskopie wären somit sicherlich Erkennungsmöglichkeiten dieses Sachverhaltes gegeben.

Eine Arbeit von K. Takamura [73] zeigt beispielhaft auf, wie die optische Mikroskopie angewendet werden konnte. In seiner Arbeit konnte er mit Hilfe von Lichtmikroskopen den Abbindemechanismus einer mit SBR-Latex modifizierten kationischen Asphalt emulsion resp. am üblichen Heissmischverfahren untersuchen.

Es zeigte sich, dass die mit SBR-Latex modifizierte Asphalt emulsion nicht nur einfach eine Emulsion aus dem mit Polymeren versetzten Asphalt ist, sondern vielmehr eine Emulsion, die gelöste Latexpartikel enthält. Die Latexpartikel bleiben in der wässrigen Phase zurück und verwandeln sich dann spontan in einen mikroskopischen Polymerfilm, der sich beim Abbinden um die Asphaltpartikel legt.

Die Studie zeigt, dass die meisten Latexpartikel in der wässrigen Phase der Asphalt emulsion bleiben und nach dem Trocknen spontan ein ununterbrochenes polymeres Netzwerk ausbilden. Die gleiche Netzanordnung wurde auch bestätigt, wenn die Emulsion zum heissen Mischgut zugemischt wurde. Die Morphologie des gebildeten Polymers innerhalb des Bitumens wurde unter dem Rasterelektronenmikroskop überprüft. Die erhaltene Wabenstruktur des Latexpolymerstruktur, die sich um Asphaltpartikel gebildet hatte konnte somit beobachtet werden.

Je feiner die Polymerstrukturen sind, desto grössere Verbesserungen können in der Asphalt rheologie erreicht werden. Die Hohlräume zwischen den Materialien sind mit SBR- Polymer gefüllt und verbinden; sie gewährleisten eine exzellente Festigkeit der Mikrobeschichtung gegen Spurrillenbildung. Stabile, fein vernetzte Polymerstrukturen bieten auch beim Heissgemischasphalt eine verbesserte Festigkeit gegen Kaltbruch. Ein entsprechendes Mikroskop, das mit einem beheizbaren Objektträger ausgestattet ist, kann somit ein leistungsfähiges Werkzeug zur Untersuchung möglicher Veränderungen in der Polymerstruktur während dem Mischen, dem Transport und dem Belageinbau bilden.

Eine entsprechende weiterführende, forschungsbezogene Arbeit wäre in diesem komplexen Gebiet möglicherweise gangbar.

Champion et al. [74] publizierten vor einigen Jahren die Variante „Cryo-scanning Electron Microscopy“, die zur Analyse von PmB's eingesetzt wurde. Durch diese Tieftemperaturtechnik ergaben sich vor allem Vorteile in der Auflösung, wodurch die Polymerdispersionen in einer Submikrometerskala dargestellt werden konnten, was den Zugang zur Darstellung von Polymer-Nanopartikeln ermöglicht.

Die folgende Tabelle gibt überblickend eine Zusammenstellung bezüglich dem Nutzen der besprochenen Methode für den Strassenbau:

Kernfragestellung f. bituminöse Bindemittel	Nutzen
Oxidative, destillative, strukturelle Alterung	nein
Thermische Überhitzung, nicht oxidativ	nein
Haftfestigkeit am Gestein	eventuell
Modifizierte Bindemittel (Haftmittel auf Aminbasis)	nein
Polymer modifizierte Bindemittel	ja

4.12.4. Anwendungen mikroskopischer Verfahren in der Schweiz

Mikroskopische Verfahren werden in der Schweiz in vielen Laboratorien durchgeführt.

Die Preise der Geräte sind von 50 bis 500 kFr. einzustufen, je nach Anwendung resp. Gerätekombination.

4.13. Elektronische Nasen

4.13.1. Allgemeines

Die heutige Sensor-Array-Technologie besser bekannt als „elektronische Nasen“ können nicht im eigentlichen Sinne riechen. Es sind vielmehr Sensorsysteme zur schnellen Analytik flüchtiger Verbindungen. Sie spüren flüchtige Stoffe auf, unabhängig ob eine einzelne Verbindung einen Geruch besitzt oder nicht.

Die Eigenschaft dieser Technologie, die summarische Erfassung als direkte Abbildungen flüchtiger Verbindungen bezüglich eines Stoffes abzubilden, ist für die Routineprüfung sehr interessant, da der Zwischenschritt (Probenaufbereitung, Abtrennvorgänge, etc.) umgangen wird und so die Analysezeiten reduziert werden können.

Die Gasgemische (flüchtige Verbindungen) werden also im Gegensatz zur klassischen Headspace-GC-MS unaufgetrennt registriert. Die Auswertung erfolgt über die Methodik der Mustererkennung "Fingerabdruck".

Das Verfahren bei Laboranwendungen ist in der Regel eine Form der Headspace-Analyse, wobei mit Sensor-Arrays zumeist ein dynamisches Verfahren angewendet wird. Einer Probe wird gefilterte Luft zugeführt und die Headspace-Gase über einen definierten Zeitraum (Sammelzeit) dem Sensor-Array zugeführt. Im Labor bestehen alle Möglichkeiten, um eine Probe zu konditionieren. Jedoch wird immer versucht, das nach Möglichkeit einfachste Verfahren zu finden, wobei die Wiederholbarkeit genauso gut sein muss, dass die Klassifizierung unbekannter Proben mit guter Statistik durchgeführt werden kann.

4.13.2. Apparatives, Beschreibung des Prinzips

In einer elektronischen Nase finden sich entweder mehrere Einzelsensoren, die hintereinander angeordnet sind oder integrierte Sensorarrays. Derzeit gibt es im wesentlichen drei verschiedene Sensortypen: Schwingquarze, Metalloxid- und Polymer-Sensoren. Das Messprinzip der Schwingquarze beruht auf der Messung der Resonanzfrequenzänderungen, die durch Sorption von Analyten (Verbindungen) an der Oberfläche verursacht werden. Bei den zwei letztgenannten Sensoren besteht das sensitive Material entweder aus dotierten Metalloxiden, meist Zinnoxid, oder aus leitfähigen Polymeren, meist unterschiedlich derivatisiertes oder dotiertes Polypyrrol, welches bei der Sorption eines Analyten die Leitfähigkeit ändert. Diese Sensoren haben nicht-lineare Kennlinien. Eine Anwendung für quantitative Aussagen über Einzelstoffe in Gemischen ist deshalb, auch bei Verwendung modernster Auswertungsmethoden problematisch.

Da chemische Sensoren oft nicht selektiv auf Einzelsubstanzen ansprechen, kann ein einzelner Sensor eine Komponente in einem Gemisch nicht eindeutig nachweisen. Darum fasst man mehrere unterschiedlich empfindliche Einzelsensoren zu einem Array zusammen, was gemeinsam mit der Anwendung intelligenter Methoden der Signalverarbeitung die Selektivität dieser Sensorelemente entscheidend verbessert. Mehrere dieser teils selektiven, teils unselektiven Einzelsensoren mit unterschiedlichen Ansprechcharakteristika erzeugen

gen ein Signalmuster, das mit Methoden der Mustererkennung verarbeitet wird.

Beispielhaft wird hier kurz auf die Sensorfläche der leitenden Polymere eingegangen:

Leitfähige Polymersensoren gehören zur Gruppe der konduktometrischen Sensoren. Sie bestehen aus einem halbleitenden Polymerfilm, der eine Beschichtung trägt, die Verbindungen einer bestimmten chemischen Klasse sorbiert. Die Moleküle, die aus der Gasphase dann absorbiert werden, führen zu einer Quellung des Polymerfilms, womit dessen elektrischer Widerstand, (Sensorantwort) gemessen und aufgezeichnet wird. Der Quellungsgrad des Polymerfilms hängt von der Konzentration der aus der Gasphase adsorbierenden Moleküle ab und ist reversibel. Die Desorption erfolgt allerdings zeitlich verzögert, wenn der Sensor hohen Konzentrationen ausgesetzt war. Zudem besteht die Gefahr einer totalen Überlastung des Films.

Die Vorteile von leitfähigen Polymersensoren sind ihre breite Selektivität, die Stabilität und der Betrieb bei Umgebungstemperatur. Ihr grösster Nachteil ist die hohe Empfindlichkeit gegenüber Wasserdampf, der eine sorgfältige Konditionierung der Trägerluft notwendig macht. Kommt es zu einer irreversiblen Bindung von Gasmolekülen an die Polymermatrix, so spricht man von Vergiftung des Sensors. Diese äussert sich in einem Anstieg des Basiswiderstands des betroffenen Sensors.

Die von einem Chemosensor-Array erzeugten Rohsignale sind typischerweise zeitabhängige Kurven der entsprechenden elektrischen Messgrössen.

Diese Ausgangssignale müssen mit entsprechendem Aufwand weiterverarbeitet werden, um eine entsprechende „Geruchserkennung“ darzustellen.

4.13.3. Anwendung auf Bitumen

Zurzeit werden elektronische Nasen zur Erkennung und qualitativen Erfassung des Teergehalts (polyaromatische Kohlenwasserstoffen, PAK) im Bitumen resp. an Bohrmehlproben von Asphalt eingesetzt. [75]

Ev. könnten auch entsprechende Anwendungen zur Erkennung unterschiedlicher reiner Bitumensorten, also zur Erkennung der Provenienz erarbeitet werden.

Die folgende Tabelle gibt überblickend eine Zusammenstellung bezüglich dem Nutzen der besprochenen Methode für den Strassenbau:

Kernfragestellung f. bituminöse Bindemittel	Nutzen
Oxidative, destillative, strukturelle Alterung	nein
Thermische Überhitzung, nicht oxidativ	eventuell
Haftfestigkeit am Gestein	nein
Modifizierte Bindemittel (Haftmittel auf Aminbasis)	eventuell
Polymer modifizierte Bindemittel	nein

4.13.4. Anwendung elektronischer Nasen in der Schweiz

Elektronische Nasen werden zum Teil zur Qualitätskontrolle von Produkten aus dem Bereich der kosmetischen und pharmazeutischen Industrie eingesetzt. Andere Gebiete sind die Qualitätskontrolle in der Lebensmittelindustrie, Packmittelbereich, Medizinische Diagnostik, Umweltanalytik, Geruchstoff- und Aromenindustrie, Tabakindustrie, Kaffeeindustrie und Bewertung von Fahrzeuginnenräumen. Muss auf flüchtige Inhaltsstoffe geprüft werden, so lässt sich diese Aufgabe mit einer elektronischen Nase erledigen.

Vergleichbare Verfahren könnten entsprechend bei forschungsbasierten Aufgaben im Bereich der Bitumen- und PmB-Analytik eingesetzt werden. Es sind jedoch nur kleine resp. flüchtige Verbindung, wie allgemein mit der Headspace-Technik, erfassbar.

Die Gerätekosten der künstlichen Nasen sind vergleichbar mit Chromatographischen System wie HPLC resp. GC-MS. Sie bewegen sich im Bereich ab 100 kFr. - je nach zusätzlichem Aufbau.

5. Folgerungen

5.1. Bewertung, Beurteilung der Analyseverfahren

Wie aus den besprochenen Analyseverfahren ersichtlich wurde, konnten einige Möglichkeiten zur Analyse von Bitumen resp. polymermodifizierte Bitumen evaluiert werden. Die Literaturrecherche und die Besprechungen mit Fachleuten ergaben manchmal Anregungen resp. Ideen zur Ausgestaltung von möglichen Folgeprojekten, die ev. von wissenschaftlichem Nutzen für die Untersuchung von Bitumen, gealtert resp. polymermodifiziert und von bituminösen Baustoffen ganz allgemeiner Art sein könnten.

Im folgenden wird zu jeder zuvor besprochenen Analysetechnik ein kurzes bitumenbezogenes Stichwort gegeben:

TLC/FID:

Analytische Aufteilung des Bitumens in sog. Gesättigte (saturates), Aromaten (aromatics), Harze (resins) und Asphaltene (asphaltics) – SARA

Gaschromatographische Analyseverfahren:

Analyse flüchtiger Verbindungen

Pyrolyse-GC-MS, Analyse nichtflüchtiger Verbindungen durch pyr. Zerlegung

Gelpermeationschromatographie:

Analytische Aufteilung des Bitumens in molekulare Grössenfraktionen

FTIR-Spektrometrie:

Strukturgruppenerkennung in Bitumen

UV/VIS-Spektrometrie:

Phenolnachweis

NMR-Spektrometrie:

¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektrometrie zur aromatischen und aliphatischen Gruppenerkennung in Bitumen

Thermoanalytische Verfahren (TGA, DSC):

Gravimetrische und kalorimetrische Untersuchung von Oxidations- resp. Verbrennungsvorgängen von Bitumen- resp. PmB-Komponenten

Titrimetrische Verfahren:

Titrationen von Bitumen mittels nichtwässriger Titration

Ionen-Austausch-Chromatographie:

Präparativen Auftrennung von Bitumenproben in neutrale, basische, saure und amphotere Fraktionen

Kapillarelektrophorese:

Die Variante Micellare Elektrokinetische Chromatographie als potentielle Methode zur Analyse von Bitumen (Gruppenfraktionen)

MALDI-TOF-MS:

Mögliche Analysemethode für Bitumen mit Potential zur Analyse von zuge-setzten Polymeren resp. Studie von Alterungsvorgängen allgemeiner Art

Mikroskopische Verfahren:

Mögliche Anwendung zur Begutachtung der heterogenen Verteilung von Polymeren in Bitumen. Veränderungen durch Alterung resp. durch Überhitzung des Bitumens mit Bindungsbruch der Polymere beobachtbar

Elektronische Nasen:

Darstellende Analyse flüchtiger Verbindungen, polyaromatische Kohlenwasserstoffe etc.

5.2. Empfehlungen für mögliche Forschungsachsen

Im folgenden allgemeinen Ausblick wird kurz auf mögliche fortzuführende Arbeiten eingegangen; also auf mögliche künftige analytische Forschungsachsen im genannten Projektgebiet Analytik von bituminösen Bindemitteln.

Additivanalytik von Kunststoffen mit der Pyrolyse-GC-MS:

Die Identifizierung und Quantifizierung von Additiven in technischen Kunststoffen hat bei der Qualitäts- und Prozesskontrolle, wie auch bei der Beurteilung von Schadensfällen eine vorrangige Bedeutung. Die konventionelle Additivanalytik erfordert in der Regel eine zeit- und kostenintensive Auftrennung von Polymermatrix und Additiven. Im Gegensatz hierzu erlaubt die Pyrolyse-GC-MS eine Bestimmung ohne vorherige Abtrennung der Polymermatrix. Sie erlaubt zudem die Bestimmung von Additiven in schwer- bzw. unlöslichen Polymeren, welche durch konventionelle analytische Methoden sonst nur schwer zu analysieren sind.

Somit bildet diese Methode ev. auch die Möglichkeit mit Haftmitteln additivier- te oder polymermodifizierte Bitumen zu analysieren.

Micellare Elektrokinetische Chromatographie (MEKC):

Die Micellare Elektrokinetische Chromatographie (MEKC) könnte als spezielle Methode der Kapillarelektrophorese eventuell für Bitumen als Probe zugänglich gemacht werden. Voraussetzung ist aber, dass mit einer geeigneten Methode die Bitumenprobe im SDS-Puffer „gelöst“ werden kann und dann entsprechen aufgetragen werden. Das Resultat nach entsprechender Eignung wäre dann die Ausarbeitung eines neuen Forschungsantrages zur Analyse eines noch nicht bestimm- baren analytischen Auftrennung des Bitumens in „Bestandteile“ resp. Gruppen entsprechend der IATROSCAN-Methodik.

MALDI-TOF-MS:

MALDI-MS-Analysensysteme könnten für Verfahren bei entsprechend for- schungsbasierten Aufgaben im Bereich der Bitumen- und PmB-Analytik ein- gesetzt werden. Entsprechende Projekte müssten ausgearbeitet werden um die mögliche Analyse- methode für Bitumen resp. PmB zu adaptieren.

Je nach System der Detektion, MS resp. MS-MS, sind noch nicht weiter er- sichtliche Möglichkeiten zur Analytik grosser Moleküle des Bitumens Asphal- tene resp. der zugesetzten Polymere denkbar.

Literaturverzeichnis

- [1] W. Müller, Gestrata Asphalt Handbuch, Prikryl, Wien, **1991**.
- [2] D. Sybilski, Zonen der optimalen rheologischen Eigenschaften des Strassenbau-bitumens; Bitumen, 53, **1991**, 73-77.
- [3] British Rheologists Club: Classification of Rheological Properties; Nature, 149, **1942**, 702.
- [4] W. Meskat: Strukturviskoses Fliessen, 2. Inhomogene Medien; Ullmanns En-cyklopädie der technischen Chemie, München-Berlin, 3. Aufl. 1. Bd., **1951**, 67-85.
- [5] H.J. Neumann, I. Rahimian, Zur Rheologie des kolloidalen Systems Bitumen; Erdöl – Kohle – Erdgas – Petrochem., 45, **1992**, 41-44.
- [6] Asphaltenes – Fundamentals and Applications, E.Y. Sheu and O.C. Mullins, Ple-num Press, New York **1995**.
- [7] Structures and Dynamics of Asphaltenes, O.C. Mullins and E.Y. Sheu, Plenum Press, New York **1998**.
- [8] Asphaltenes and asphalts, 1; T.F. Yen and G.V. Chilingarian, Developments in petroleum science, 40 A, Elsevier Science, Amsterdam **1994**.
- [9] A. Hatke, Grundlagen der Aspaltenausfällung bei der Erdölgewinnung und Verar-beitung: "Ein Beitrag zur Dispergierung und Stabilisierung von Asphaltenen", Disser-tation Techn. Universität Clausthal **1992**.
- [10] D.H. Everett, Grundzüge der Kolloidwissenschaft, Steinkopff Darmstadt **1992**.
- [11] D.H. Everett, Colloids in the world around us, Chem. Ber., 17, **1981**, 377.
- [12] H.J. Neuman, I. Rahimian, Erdöl - Kohle - Erdgas – Petrochemie, 45, **1992**, 41-44.
- [13] H.J. Neumann, Erdöl - Kohle - Erdgas – Petrochemie, 34/8, **1981**, 336-342.
- [14] H.J. Neumann, Bitumen, 4, **1995**, 146-151.
- [15] W. Arand, Zur Alterung von Bitumen, Die Asphaltstrasse, 4, **1982**, 159-163.
- [16] H.J. Neuman, Bitumen, 4, **1995**, 146-151.
- [17] H.J. Neuman, I. Rahimian, B. Paczynska-Lahme, Bitumen, 2, **1992**, 54-56.
- [18] H.J. Neuman, Erdöl Ergas Kohle, 103, **1987**, 131-133.
- [19] T.B. Ha, I. Rahimian, Bitumen, 3, **1990**, 111-114.

- [20] G. Zenke, Bitumen, 6, **1977**, 175-184.
- [21] G. Zenke, Die Asphaltstrasse, 1, **1985**, 5-16; 4, **1985**, 170-182; 6, **1985**, 264-284.
- [22] B. Schillinger, M.-F. Morizur, N. Clavel, Revue générale des routes et aéroports, 707, **1993**, 29-31.
- [23] A. Ecker, "The application of iatrosan-technique for analysis of bitumen", Petroleum and Coal, 43, **2001**, 51-53.
- [24] W. Teugels, M. Zwijsen, Analysis of the generic composition - Appraisal of the iatrosan method, Int. symposium chemistry of bitumen, Rome **1991**.
- [25] M. Ranny, Thin-layer chromatography with flame ionisation detection, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, **2001**.
- [26] L. Raki, J-F. Masson, P. Collins, Energy & Fuels, 14, **2000**, 160-163.
- [27] S. Bharati, G.A. Rostum, R. Loberg, Adv. Org. Geochem. **1994**, 22, 835-862.
- [28] J-F. Masson, T. Price, P. Collins, Energy & Fuels, 15, **2001**, 955-960.
- [29] D. Todorovic, Haftvermittler für Bitumen, Dissertation, TU Wien, **2000**.
- [30] EP 0825440 C. Herrmann, P. Bickert, Method for assaying mixtures of bitumen and polymers, **1998**.
- [31] E. Kiran et al., J. Appl. Poly. Sci. 20, **1976**, 2045-2068.
- [32] G.J. Hunt, Size Exclusion Chromatography, Chapman & Hall, New York, **1979**.
- [33] W.W. Yau, J.J. Kirkland, D.D. Bly, Modern Size Exclusion Chromatography, J. Wiley & Sons, New York, **1979**.
- [34] S. Hean, W. Stünzi, Bestimmung des Bitumenanteils von Bitumen-Teer-Mischungen, FA 9/82, Eidg. Verkehrs- und Energiewirtschaftsdept., BA f. Strassenbau, **1989**.
- [35] M. Hugener, Bestimmung des Teergehaltes in alten Strassenbelägen, Euraspalt & Eurobitume Congress, E&E.3.046, **1996**.
- [36] J.C. Petersen, Transp.Res.Record 1096; TRB, National Research Council/Washington D.C., **1986**, S.1-11.
- [37] J.C. Petersen, H.Plancher, Analytical Chemistry, 53/6, **1981**, 786-789 & J.C. Petersen, ibid., 47/1, **1975**, 112-117.
- [38] C. Grimm, Autoroute N9 Sion, Caractérisation chimique du vieillissement des bitumes et bitumes-polymères par IRTF ; Jan. **2000**.

- [39] F.S. Choquet, E.J. Ista 'The Determination of SBS, EVA and APP Polymers in Modified Bitumens', Polymer Modified Asphalt Binders, ASTM STP 1108, K.R. Wardlaw and S. Shuler, Eds., Am. Soc. for Testing and Materials, **1992**, 35-49.
- [40] V. Mouillet, J. Lamontagne, F. Durrieu, J. Kister, D. Martin 'Development of a new methodology for characterisation of polymer modified bitumens ageing by infrared microspectrometry imaging', 6th RILEM Symposium PTEBM'03, Zürich, **2003**, S. 153-159.
- [41] N. Pieri, J.-P. Planche, D. Martin, L. Germanaud, J. Kister, A new approach to predict rheological properties of bitumens from their chemical composition by FTIR and synchronous UV fluorescence, Eurasphalt & Eurobitume Congress **1996** E&E.5.120.
- [42] W. Glet, J. Tiemann, Die UV-Absorption als Schnellmethode zum Nachweis phenolischer Verbindungen im Strassenausbaumaterial, Bitumen, 64, **2002**, 30-35.
- [43] H. Günther, NMR-Spektrometrie: Grundlagen, Konzepte und Anwendungen der Protonen- und Kohlenstoff-13-Kernresonanz-Spektrometrie in der Chemie, Stuttgart, Thieme, **1992**.
- [44] E. Pretsch, Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen, Berlin, Springer, **2001**.
- [45] H. Friebolin, Ein- und zweidimensionale NMR-Spektrometrie: Eine Einführung, Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft, **1988**.
- [46] L. Michon, D. Martin, J.-P. Planche, B. Hanquet, Estimation of average structural parameters of bitumens by ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy, Fuel, 76(1), **1997**, 9-15.
- [47] E.M. Dickinson, Structural comparison of petroleum fractions using proton and ¹³C n.m.r. spectroscopy, Fuel, 59(5), **1980**, 290-294.
- [48] L. Michon, O. Siri, B. Hanquet, and D. Martin, Qualitative and quantitative functional determination in bitumen acidic fractions by ²⁹Si NMR spectroscopy, Energy & Fuels, 10(5), **1996**, 1142-1146.
- [49] L. Rongbao, S. Zengmin, L. Bailing, Structural analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons derived from petroleum and coal by ¹³C- and ¹H-n.m.r spectroscopy, Fuel, 67, **1988**, 565-569.
- [50] H. Kopsch, Thermal methods in petroleum analysis, VCH, Weinheim, **1995**.
- [51] A. Adedeji, T. Grünfelder, F.-S. Bates, C.-W. Macosko, M. Stroup-Gardiner, D.-E. Newcomb, Asphalt Modified by SBS Triblock Copolymer: Structures and Properties, Polymer Engineering and Science, June **1996**, Vol. 36, n° 12.
- [52] J.-P. Planche, D. Martin, P. Claudy, J.-M. Létoffé, D. Lesueur, G.-N. King, Evaluation of the low temperature properties of bituminous binders using calorimetry and rheology, paper n° 42, Eurobitume, 5-7/4/**1995**.

- [53] G.-M. Memon, B.-H. Chollar, J. of Thermal Analysis, Vol. 49, **1997**, 601-607.
- [54] J.-M. Létoffé, L. Champion, D. Martin, J.-P. Planche, J.-F. Gérard, P. Claudy, Analyse thermique de bitumes routiers modifiés par des polymères, Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, 229, Nov-Dez-**2000**, p.13-20.
- [55] J.H. Caro, Acidity of Bitumen, J. of the Institute of Petroleum, 49, (471) **1963**, 85-88.
- [56] G. King, S.W. Bishara, G. Fager 'Acid/Base Chemistry for Asphalt Modification', Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists, Vol. 71, **2002**, 147-175.
- [57] K. Thomas, J. Branthaver, T. Pauli, The Utilization of Non-Aqueous Potentiometric Titration in the Study of Moisture Damage in 'Petersen Asphalt Research Conference', **2000**, Session 4.
- [58] B.M. Kiggundu, B. Nusser-Humphrey, D.M. Zallen, Recycling Agent Selection and Tentative Specification, USAF Report ESL-TR-84-47, **1994**.
- [59] Strategic Highway Research Programm: 'Binder Charakterisation and Evaluation' Vol.4: Test Methods, SHRP-A-370, Nat. Research Council, Washington DC, **1994**, 61-62.
- [60] J.J. Heithaus, Measurement and Significance of Asphaltene Peptization, Jour. Inst. Petrol., 48, **1962**, 45-53.
- [61] P.K. Dutta, R.J. Holland, Acid-Base Characteristics of Petroleum Asphaltenes as Studied by Nonaqueous Potentiometric Titrations, Fuel, 63, **1984**, 197-201.
- [62] L.W. Corbett, Analyt. Chem., 41, **1969**, 576.
- [63] M. Boduszynski, B.R. Chadha, H. Pineles, Investigations on Romashkino asphaltic bitumen 1, Fuel, 56, **1977**, 145-148.
- [64] M. Boduszynski, B.R. Chadha, T. Szkuta-Pochopien, Investigations on Romashkino asphaltic bitumen 3, Fuel, 56, **1977**, 432-436.
- [65] J.B. Green, R.J. Hoff, P.W. Woodward, L.L. Stevens, Separation of Liquid Fossil Fuels into Acid, Base and Neutral Concentrates - 1. An Improved Nonaqueous Ion Exchange Method, Fuel, 63, **1984**, 1290-1301.
- [66] Strategic Highway Research Programm: 'Binder Charakterisation and Evaluation' Vol.4: Test Methods, SHRP-A-370, Nat. Research Council, Washington DC, **1994**, 65-76.
- [67] K. Vogt, Kapillarelektrophorese, Nachr. Chem. Tech. Lab 46, **1998**, Nr.11.
- [68] F. von Heeren, W. Thormann, Capillary electrophoresis in clinical and forensic analysis, Electrophoresis, 18, **1997**, 2415.
- [69] J.F. Banks, Recent advances in capillary electrophoresis / electrospray / mass spectrometry, Electrophoresis, 18, **1997**, 2255.

[70] B. Valeur, New trends in fluorescence spectroscopy - applications to chemical and life sciences, Springer, Berlin **2001**.

[71] C.M. Prange, Untersuchung von Saarkohlen zur Charakterisierung des technologischen Verhaltens anhand kohlenpetrologischer, physikalischer und geochemischer Methoden unter besonderer Berücksichtigung der Fluoreszenzmikroskopie, Diss. Techn. HS Aachen, **1989**.

[72] C. Giavarini, Polymer-Modified Bitumen in Asphaltenes and asphalts, 1; ed. by T.F. Yen and G.V. Chilingarian, Developments in petroleum science, 40 A, Elsevier Science, Amsterdam **1994**.

[73] K. Takamura, SBR Latices for Asphalt Modification: Advantages of Fine Polymer Network Formation, 'Petersen Asphalt Research Conference', **2000**, Session 4 BASF Corporation, Charlotte Technical Center, Charlotte, NC 28273.

[74] L. Champion, A. Wilson, G. Fuchs, P. Martin, J.P. Planche, Energy & Fuels, 16, **2002**, 143-147.

[75] R. Bunge, Elektronische Nasen zur Teerbestimmung, Umtec Magazin, HSR Rapperswil, 2, **2004**, S.2, oder <http://www.umtec.ch/forschung/dokumente/factsheets/Factsheet%20PAKontrol.pdf>