

Kurzfassung

zur Dissertation von Dipl. Chem.-Ing. L. Thimm

„FT-IR und FT-NIR spektroskopische Untersuchungen in Kombination mit chemometrischen Auswertelgorithmen zur Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung von Straßenbaubitumen“

Im Rahmen der seit über etwa zwei Jahren laufenden Machbarkeitsstudien sowie Reklamationsbearbeitungen in Kooperation mit der Ingenieurgesellschaft für Technische Analytik (IFTA) in Essen, hat sich im Institut für Physikalische Chemie der Universität Duisburg-Essen die Fourier-Transform Infrarot (FT-IR) Spektroskopie in Kombination mit der abgeschwächten Totalreflexion (ATR) als hervorragende Methode zur raschen, qualitativen Bewertung von Bitumen sowie zur quantitativen Bestimmung von Additiven bewährt.

Die vorliegende Promotionsarbeit behandelt die Präparation und die Analyse von Straßenbaubitumen und dessen Mischungen mit Wachsadditiven im infraroten Spektralbereich. Die Arbeiten basieren auf einem Forschungsprojekt im Auftrag der Bundesanstalt für Straßenwesen (BAST, Bergisch-Gladbach) zu FT-IR-spektroskopischen Untersuchungen von Straßenbaubitumen und seinen Additiven in Kombination mit multivariater Datenauswertung. Ziel dieses Projektes war die Erarbeitung rascher quantitativer Bestimmungsverfahren von Bitumenadditiven sowie qualitativer Diskriminierungsmethoden von Bitumen verschiedener Provenienz auf Basis der FT-IR/ATR Spektroskopie. Dazu wurden Bitumenabmischungen mit verschiedenen Additiven in Konzentrationen von 0% bis 5% hergestellt, spektroskopisch untersucht und diese Daten mit Partial Least Squares (PLS) Kalibrationen sowie über Principal Component Analysis (PCA) und Soft Independent Modeling of Class Analogies (SIMCA) ausgewertet. Die FT-IR/ATR Spektren konnten nicht nur für die qualitative Interpretation und Identifizierung von Bitumen nach Herkunft und Typ eingesetzt werden, sondern ermöglichten auch die quantitative Bestimmung des Additivgehaltes und ausgewählter Eigenschaftsparameter mit Hilfe chemometrischer Verfahren.

Im Einzelnen wurden in der vorliegenden Arbeit die folgenden Themenkreise behandelt:

Anhand signifikanter Absorptionsbanden und bei Anwendung des Spektrensubtraktionsverfahrens ermöglicht die FT-IR/ATR Spektroskopie eine rasche qualitative Identifizierung der zugesetzten Additive und detektiert Strukturschwankungen und Inhomogenitäten in Bitumen und seinen Mischungen. Generell sollten Proben daher durch Mehrfachmessungen (nicht weniger als 5) charakterisiert werden.

Die Anwendung multivariater Auswertemethoden (PLS, PCA, SIMCA) liefert gute Ergebnisse bei der Qualifizierung und Quantifizierung der Ester-, Amid- und Paraffinkomponenten in Bitumenmischungen.

Es ist möglich, brauchbare und robuste PLS Kalibrationsmodelle für Paraffinadditive verschiedener Hersteller und Referenzbitumen unterschiedlicher Provenienz in Konzentrationen von 0% - 5% w/w zu entwickeln und diese zur Sicherung der festgelegten Spezifikationen (DIN EN 12591) einzusetzen. Additivkonzentrationen unbekannter Proben können dabei mit einem Vorhersageintervall (Unsicherheitsbereich) von ungefähr 0,5 % w/w bestimmt werden.

Die Anwendung der PCA/SIMCA-Methode liefert (für Bitumen unter konstanten Produktionsbedingungen) nicht nur eine zuverlässige Diskriminierung der Referenzkomponenten nach ihrer Provenienz und ihrem Herstellungsjahr, sondern kann Bitumenmischungen auch nach ihrer Additivsorte klassifizieren und unbekannte Proben zuordnen. Die entscheidenden Kriterien für die Diskriminierung von Bitumen und ihrer Additivmischungen sind ihre naturbedingten Strukturunterschiede.

Die untersuchten Bitumina (10-25, 30-45, 50-70, 70-100, 160-220) ließen sich mit Hilfe der FT-IR/ATR Spektroskopie in Kombination mit chemometrischen Auswerteverfahren gut diskriminieren.

Anhand der ermittelten Nadelpenetration (DIN EN 1426) ist es möglich, eine PLS-Kalibration für Penetrationswerte zu erstellen und diesen physikalischen Parameter unbekannter Proben (gleicher Provenienz und des gleichen Herstellers) vorherzusagen.

Mischungen von Asphamin und Bitumen liefern weder mit Hilfe von FT-IR/ATR Untersuchungen noch mit NIR Spektren im Modus der diffusen Reflexion oder mit FT-Raman-Spektren brauchbare Daten zur Erstellung von Kalibrationsmodellen für die Bestimmung des Asphamin-Gehaltes in den industriell gängigen Anwendungskonzentrationen von 0,2% - 0,3% w/w.

Zusammenfassend zeigen die Untersuchungen, dass die Technik der FT-IR/ATR Spektroskopie in Kombination mit chemometrischen Auswerteverfahren ein rasches, leistungsfähiges und innovatives Verfahren zur qualitativen Identifizierung und quantitativen Bestimmung von Additiven in Bitumen darstellt und auch zur Diskriminierung verschiedener Bitumen nach Provenienz, Herstellungsjahr und physikalischen Eigenschaften eingesetzt werden kann. Die mit Hilfe dieser Analysenmethode verfügbaren Daten ermöglichen ein wesentlich besseres Verständnis der Struktur/Eigenschafts-Korrelation von Bitumen und können damit in Folge zur Optimierung von Prozessschritten im Straßenbau beitragen.

Die Versuche zum Einsatz der NIR Spektroskopie in diffuser Reflexion und in Transmission haben gezeigt, dass es bei Einhaltung eines bestimmten Probenpräparationsverfahrens durchaus möglich ist, analoge analytische Untersuchungen auch im weniger selektiven NIR Spektralbereich durchzuführen. Im Hinblick auf die robustere Gerätetechnik bietet damit die NIR Spektroskopie ein weiteres Verfahren für die qualitative und quantitative Analytik von Bitumen/Additiv Mischungen.