

Schlussbericht vom 08.12.2022

zu IGF-Vorhaben Nr. 20860 N

Thema

Eignungsprüfung von Asphaltgranulat mittels FTIR-Spektroskopie für eine optimierte Wiederverwendung im Asphaltmischwerk

Berichtszeitraum

01.12.2019 bis 31.05.2022

Forschungsvereinigung

Deutsches Asphaltinstitut e.V. - DAI e. V.

Forschungseinrichtung(en)

Universität Kassel
Institut für Verkehrswesen
FG Bau & Erhaltung von Verkehrswegen

Gefördert durch:

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation, Ziel und Aufbau der Arbeit.....	3
2	Stand der Forschung und Technik.....	5
2.1	Stand der Technik zur PAK-Analytik.....	5
2.1.1	Polyzyklisch Aromatische Kohlenwasserstoffe	5
2.1.2	Grenzwerte	6
2.1.3	Probennahme	8
2.1.4	Qualitative PAK-Analyse mit HPLC / GC-MS	9
2.1.5	Probenanalyse Schnellverfahren.....	11
2.2	FTIR Analytik.....	12
2.2.1	Grundlagen der Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie	12
2.2.2	FTIR-Analyse von bitumenhaltigen Bindemitteln	15
3	Aufbau einer Spektrenbibliothek.....	17
3.1	Spektrenrecherche.....	17
3.1.1	Untersuchte Quellen	17
3.1.2	Importierte Spektren.....	17
3.2	Beschaffung und Untersuchung von Referenzmaterialien	18
3.2.1	Bitumen.....	18
3.2.2	Gesteinskörnungen	19
3.2.3	Referenzproben für PAK ₁₆ und Phenole	19
3.2.4	Additive	19
3.2.5	Ausbauasphalte mit bestimmten PAK-Gehalten.....	20
3.2.6	Asphaltgranulate	21
4	Entwicklung eines Verfahrens zur Vorbereitung von Asphaltgranulaten für die FTIR/ATR-Messung	22
4.1	Messungen an Asphaltgranulat	22
4.1.1	Probenaufbereitungsverfahren ohne lösen des Bindemittels.....	22
4.1.2	Messung einer gepressten Probe.....	23
4.1.3	Variation des Granulierverfahrens.....	24
4.1.4	Variation der Granulatfraktionen.....	24
4.2	Probenaufbereitungsverfahren durch Lösen des Bindemittels.....	26
4.2.1	Extraktion und Filtration.....	27
4.2.2	Schnell Extraktion	27
4.2.3	Kalkextraktion nach TP Asphalt-StB Teil 1&3.....	28
4.2.4	Ergebnisse der Messung mit Lösen des Bindemittels.....	29

4.3	Ausgewähltes Verfahren	31
5	Untersuchung im Labor hergestellter Proben	32
5.1	Auswahl der Zusätze	32
5.1.1	Umfrage	32
5.1.2	Auswahl der Zusätze für die im Labor hergestellten Proben.....	35
5.2	Probenherstellung und Untersuchung	35
5.2.1	Zusammensetzung.....	35
6	Entwicklung und Erprobung verschiedener Auswerteverfahren	37
6.1	Datenvorverarbeitung.....	37
6.1.1	Vektornormierung.....	37
6.1.2	Grundlinienkorrektur.....	37
6.2	Identifizierung existierender statistischer Auswertemethoden.....	37
6.2.1	Auswertung einzelner Peaks und Flächen.....	38
6.2.2	Ableitungen der Spektren.....	38
6.2.3	Verfahren nach Lamontagne (Lamontagne et al., 2001).....	39
6.2.4	Verfahren nach Weigel (Weigel, 2018).....	39
6.2.5	Machine Learning.....	40
6.3	Erprobung, Entwicklung, Optimierung und Verifizierung der identifizierten Auswertemethoden	40
6.3.1	Auswertung der Höhe einzelner Absorbanzpeaks	40
6.3.2	Flächenauswertung.....	60
6.3.3	Auswertung nach Lamontagne.....	79
6.3.4	Auswertung mittels Multivariater Analysemethoden (Weigel)	83
6.4	Zusammenfassung der Ergebnisse und Empfehlung einer geeigneten Auswertemethodik	83
7	Praxiserprobung des Verfahrens	86
7.1	Untersuchung von Ausbauproben in Labor der Universität Kassel	86
7.2	Anwendbarkeit in der Praxis.....	86
8	Zusammenfassung und Ausblick.....	87
9	Literaturverzeichnis	90

Anhänge:

Anhang 1 zu IGF-Vorhaben Nr. 20680 N – Ergebnistabelle Additividentifizierung

Anhang 2 zu IGF-Vorhaben Nr. 20680 N – Belastete Granulate

Anhang 3 zu IGF-Vorhaben Nr. 20680 N – Ergebnistransfer in die Bauwirtschaft

Anhang 4 zu IGF-Vorhaben Nr. 20680 N – Zusammenstellung der Ergebnisse und des Nutzens

1 Motivation, Ziel und Aufbau der Arbeit

Die Analyse von Bitumen und Asphalt ist ein zentraler Bestandteil der Qualitätsbewertungsanalytik im Asphaltstraßenbau. Nur mit einer fundierten Kenntnis der verwendeten Materialien und einer eindeutigen Bestimmung ihrer Zusammensetzung lassen sich qualitativ hochwertige Straßen bauen. In den letzten Jahren hat sich der Schwerpunkt des Straßenbaus in Deutschland vom Neubau auf die Erhaltung der Straßeninfrastruktur verlagert. Immer mehr Erhaltungsmaßnahmen haben zur Folge, dass immer mehr Straßenausbaustoffe in den Materialfluss gelangen und in neuen Befestigungen wiederverwertet werden. Der überwiegende Anteil des Ausbausphaltes wird als Asphaltgranulat bei der Herstellung von neuem Asphaltmischgut wiederverwendet. Zur Klassifikation des Asphaltgranulates wird bisher seine Zusammensetzung (Bitumengehalt und Korn-/Stückgrößenverteilung) und die Bindemittelviskosität mit "einfachen" Prüfmethode auf die physikalischen Eigenschaften (Erweichungspunkt, elastische Rückstellung) untersucht. Mit diesen herkömmlichen Methoden ist der Nachweis von Zusatzstoffen im Bitumen oder eine Bestimmung der Art(en) der verwendeten Gesteinskörnung(en) nicht möglich. Die Parameter Erweichungspunkt Ring und Kugel und Korngrößenverteilung bilden jedoch die Grundlage für eine mögliche Zugabe von Asphaltgranulat in neue Asphalte. Eine Bestimmung der rheologisch-physikalischen Bitumeneigenschaften (Komplexer Schermodul, Viskosität) oder der chemischen Zusammensetzung (Inhaltsstoffe/Moleküle/Zusatzstoffe) zum Nachweis von Zusatz- oder Schadstoffen findet dabei nicht statt.

Ein weiteres bekanntes Problem bei Straßenaufbruch aus bestehenden Befestigungen, ist deren Verunreinigung mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK). Diese krebserregenden Stoffe sind in Teer enthalten, der in Deutschland bis in die 1980er Jahre als Bindemittel im Straßenbau eingesetzt wurde. Sobald ein Grenzwert von > 25 ppm PAK im Feststoff erreicht ist, darf der betroffene Straßenaufbruch nicht mehr im Heißasphalt wiederverwendet werden. Die quantitative Bestimmung der PAK-Belastung ist bisher jedoch nur mit aufwändigen Verfahren (HLPC, GC) möglich, die in der Regel in spezialisierten Umweltlabors durchgeführt werden.

Um Schadstoffe (PAK) und Zusatzstoffe wie Wachse, Verjüngungsmittel, Polymere im Bitumen von Ausbauasphalt nachzuweisen, ist der Einsatz der Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) eine potentiell geeignete Methode. Die meisten der mit diesem Verfahren durchgeführten Untersuchungen zum Thema Bitumenanalyse beziehen sich auf die Untersuchung von Frischbitumen mit Additiven und/oder der Alterung des Bitumens (Lamontagne et al., 2001; Thimm, 2009; Weigel, 2018). Bisher gibt es keine Methode für eine schnelle und prozesssichere Untersuchung von Ausbauasphalt (RA) zum Nachweis von Verunreinigungen oder Zusatzstoffen. Die Entwicklung und Anwendung einer Methode, die eine schnelle Analyse von Ausbauasphalt auf verschiedene Zusatzstoffe und Schadstoffe ermöglicht, würde das Asphaltgranulatmanagement erleichtern. Die schnelle Analyse der angelieferten Ausbauasphalte würde die bisher angewendete Qualitätssicherung ergänzen und könnte bei der Zuteilung zu verschiedenen Halden helfen. Insbesondere für die Wiederverwendung ungeeignete oder problematische Asphaltkomponenten in den Ausbauasphalten könnten frühzeitig erkannt und berücksichtigt werden, bevor es zu einer Vermischung mit anderen Ausbauasphalten und Asphaltgranulaten kommt. Um in der Praxis anwendbar zu sein, wird ein Prüfverfahren benötigt, mit denen Ausbauasphalte bei Anlieferung am Asphaltmischwerk sowie aufbereitete

Asphaltgranulate durch die Qualitätssicherungslabore der Asphaltmischwerke untersucht werden können.

Durch eine solche Prüfsystematik zur gesicherten Bewertung der Straßenausbaustoffe könnte:

- Eine unbeabsichtigte Annahme von Straßenausbaustoffen mit pechtypischen Anteilen, welche der Beseitigung zugeführt werden müssen, vermieden werden,
- eine homogenere Zusammensetzung von Asphaltgranulat-Halden erreicht werden, sodass höhere Zugabemengen in Asphaltmischgut ermöglicht werden,
- die Verwendung von Asphaltgranulaten mit Inhaltsstoffen, welche für die Prozesssicherheit und Mischwerktechnik relevant sind (z. B. Gummigranulat), vereinfacht werden,
- das Management des Ausbausphaltes optimiert und flächenintensive Zwischenlagerungen vor Zuteilung zu passenden AG-Halden vermieden werden.

Mittels des vorgeschlagenen Verfahrens kann das Asphaltgranulatmanagement optimiert und ein wirtschaftlicher Umgang mit Ausbausphalt, sowie eine zielsichere Ausschleusung von schädlichen Fraktionen vorgenommen werden.

Zunächst wird in Kapitel 2 der Stand der Forschung und Technik wiedergegeben. Darin wird zunächst die bisher angewendete Analytik zur Bestimmung der PAK-Gehalte in Straßenausbauproben sowie geltende Grenzwerte wiedergegeben.

In Kapitel 3 ist der Aufbau einer Bibliothek beschrieben, in der für die Analyse von Asphalt relevante IR-Spektren aus bestehenden und öffentlich zugänglichen Datenbanken sowie bisher durchgeführten Forschungsprojekten zusammengestellt werden.

In Kapitel 4 wird die Entwicklung einer Probenahmeverfahrens erläutert, welches bei der Analyse von Straßenausbaustoffen angewendet werden kann.

Kapitel 5 behandelt die FTIR-Messung an Bitumen, Gesteinskörnungen, Additiven sowie an relevanten PAK-Referenzproben, welche für die Analyse von Straßenausbaustoffen als relevant eingestuft wurden.

In Kapitel 6 werden verschiedene Auswerteverfahren für die Bewertung der gemessenen IR-Spektren erprobt und deren Eignung zur Identifikation von PAKs sowie bestimmten Asphaltzusätze in Straßenaufbruchproben sowie der Identifikation der Bindemittelalterung in Ausbausphalten bewertet.

Kapitel 7 behandelt die Anwendbarkeit der vorgeschlagenen FTIR-Analytik in Asphaltmischanlagen.

In Kapitel 8 werden die Ergebnisse des Forschungsprojektes zusammengefasst.

2 Stand der Forschung und Technik

In diesem Kapitel wird der aktuelle Stand der Forschung und Technik dargelegt. Zunächst wird die derzeit an Straßenaufbruch angewendete PAK-Analytik beschrieben. Im Anschluss wird die FTIR-Analytik erläutert und deren Anwendungsbereiche beschrieben.

2.1 Stand der Technik zur PAK-Analytik

2.1.1 Polyzyklisch Aromatische Kohlenwasserstoffe

Mit der Entwicklung und der Eingliederung von Verbrennungsvorgängen in den Alltag gewann seit der Industrialisierung das Thema Schadstoffemissionen zunehmend an Relevanz. Zu diesen Emissionen zählt auch die Stoffgruppe der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK). Dabei handelt es sich um keine reine Substanz, sondern um ein Gemisch unterschiedlicher PAK-Verbindungen. Einige von ihnen gelten als karzinogen, toxisch, fortpflanzungs – und erbgutschädigend. (Umweltbundesamt, 2016)

PAK beinhalten Benzolringsysteme, die mindestens zwei Ringe aufweisen (Umweltbundesamt, 2016). Stoffe mit gleichen Anzahlen von Benzol-Ringen ähneln sich oft in ihren chemischen Eigenschaften und werden dementsprechend unterteilt. PAK mit bis zu drei Ringen gelten als flüchtig. Mit zunehmender Ringanzahl sinkt dagegen ihre Mobilität (Umweltbundesamt, 2010). Selbiges gilt für ihr Abbauverhalten. PAK mit weniger als fünf Ringen lassen sich unter bestimmten Bedingungen bedingt abbauen. Je mehr Ringe ihr Gerüst enthält, desto persistenter werden sie (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, 2002). Aufgrund dieser Persistenz sowie ihren starken lipophilen Tendenzen können PAK sich leicht im Fettgewebe von Organismen anreichern (Umweltbundesamt, 2016).

In der Natur sind PAK als Bestandteil von Kohle und Erdöl anzutreffen. Durch unvollständige Verbrennung bzw. aus den daraus folgenden Stoffen können diese in die Umwelt gelangen (Umweltbundesamt, 2010, 2016). Zu den PAK-enthaltenden Produkten zählen unter anderem Bindemittel die in der Vergangenheit im Straßenbau Anwendung fanden. So wurde aus Stein- und Braunkohle durch Pyrolyse und anschließender Destillation Pech erzeugt (Müller, 2018). Bitumen wird dagegen mittels Vakuumdestillation aus Rohöl gewonnen und enthält nahezu keine PAK. Anhand der PAK-Gehalte in Straßenausbaustoffen kann ermittelt werden, ob bei deren Herstellung ein Bitumen, teer-/ pechhaltiges Bindemittel oder ein Gemisch als beidem zum Einsatz kam (FGSV, 2001).

Während bitumenhaltige Schichten einen PAK-Gehalt zwischen 2,5 und 5 mg/kg aufweisen, liegt der Wert bei teer-/pechgebunden Straßen bei 2.500 bis hin zu 12.500 mg/kg. Seit 1987 der Nachweis der karzinogenen Eigenschaften von PAK erbracht wurde, wird Teerpech nicht mehr im Asphaltstraßenbau angewendet (Müller, 2018).

In der Luft an Ruß- und Staubpartikeln adsorbierte PAK können sich weiträumig in sämtlichen Umweltkompartimenten, einschließlich des Bodens (Umweltbundesamt, 2016) verteilen. In tiefere Schichten sind PAK unter früheren Standorten von Gaswerken und Kokereien aufzufinden. Dabei reichen die Verschmutzungen oft bis ins Grundwasser. Ebenso können Erdöllecks oder Unfälle, während Bearbeitungsvorgängen von Erdöl oder dessen Transport hohe Belastungen im Boden verursachen (Umweltbundesamt, 2016).

Von den 10.000 vermuteten Verbindungen werden für gewöhnlich nur 16 PAK getestet (Umweltbundesamt, 2016). Diese gelten als besonders giftig und relativ leicht nachweisbar und wurden entsprechend von der amerikanischen Umweltbehörde (US EPA) für den Nachweis ausgewählt (Umweltbundesamt, 2016). Diese ausgewählten PAK besitzen zwischen zwei und sieben Benzol-Ringe.

2.1.2 Grenzwerte

Um eine Ausbreitung von Schadstoffen zu vermeiden müssen diese in den zu verarbeitenden Materialien erfasst und identifiziert werden. Kann über eine vorherige Datenauswertung sowie weitere Hintergrundinformationen nicht sichergestellt werden, dass keine PAK-Belastung der Straßenausbauproben vorliegt, so sind Untersuchungsmaßnahmen einzuleiten. Auf die Entnahme, Bearbeitung und Untersuchung von Proben aus der Straßenbefestigung oder dem Straßenausbaustoff wird im Folgenden eingegangen. Gibt es keinen eindeutigen Verdacht auf einen bestimmten Schadstoff so ist das Mindestuntersuchungsprogramm der LAGA M20 umzusetzen. Teil des Mindestuntersuchungsprogramms sind PAK-Untersuchungen im Feststoff (LAGA M20 Teil 2, 2004). Der bestimmte Schadstoffgehalt im Ausbaustoff legt die Einteilung in die Einbauklasse des Material fest (LAGA M20 Teil 2, 2004). Einbauklassen geben den Rang an bei Verwertung oder Beseitigung vorzunehmenden Sicherheitsmaßnahmen an. Hinsichtlich der Verwertung wird zwischen drei Einbauklassen unterschieden. Bei der ersten Einbauklasse handelt es um Einbauklasse 0, auf die in dieser Arbeit nicht näher eingegangen wird. Einbauklasse 1 erlaubt den offenen Einbau. Die zugehörigen Zuordnungswerte sind für Baustoffe Z 1.1 und Z 1.2. Einbauklasse 2 verlangt dagegen Sicherheitsmaßnahmen. (LAGA M20 Teil 2, 2004). Hinsichtlich der PAK-Gehalte im Feststoff gelten folgende Grenzwerte für die Einteilung von Bauschutt in LAGA-Einbauklassen:

- Z1.1: $PAK_{EPA16} \leq 5 \text{ mg/kg}$
- Z1.2: $PAK_{EPA16} \leq 15 \text{ mg/kg}$
- Z2: $PAK_{EPA16} \leq 75 \text{ mg/kg}$

Gemäß der ab dem 01. August 2023 geltenden Ersatzbaustoffverordnung (Verordnung zur Einführung einer Ersatzbaustoffverordnung, zur Neufassung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung und zur Änderung der Deponieverordnung und der Gewerbeabfallverordnung, 2021/Teil 1 Nr. 43) gelten für die Einteilung von Recyclingbaustoffe folgende Grenzwerte an den PAK-Gehalt im Feststoff:

- RC-1: $PAK_{EPA16} \leq 10 \text{ mg/kg}$
- RC-2: $PAK_{EPA16} \leq 15 \text{ mg/kg}$
- RC-3: $PAK_{EPA16} \leq 20 \text{ mg/kg}$

Diese Bewertung gilt für mineralische Ersatzbaustoffe, jedoch nicht für Ausbausphalte. Obwohl PAK nachweislich umweltgefährdende Eigenschaften besitzen, stellen teer-/pechhaltig gebundene Straßenbefestigungen trotz hoher Konzentrationen kein Umweltrisiko dar, sofern sie sich in verbautem Zustand befinden (FGSV, 2001). Daher ist es ratsam diese Schichten nach Möglichkeit in bestehenden Befestigungen zu belassen und zu überbauen (Müller, 2018). Ist ein Ausbau unumgänglich sind bitumenhaltige Schichten von teer-/pechhaltigen weitestgehend separat zu entnehmen (FGSV, 2001).

Angesichts des deutlichen Unterschieds hinsichtlich der PAK-Gehalte und der damit in Verbindung stehenden Umweltauswirkungen von bitumen- und teer-/pechhaltigen Bindemitteln

ist es für eine geplante Verwertung notwendig das Bindemittel zu bestimmen. Bei Unklarheiten sind Untersuchungen einzuleiten. Dazu bieten sich Schnellverfahren an. Diese sind oft vor Ort einsetzbar, jedoch begrenzt sich deren Aussagekraft darauf das Vorhandensein von teer-/pechtypischen Bestandteilen zu bestätigen ohne die Nennung eine genaue Schadstoffkonzentration. Konkrete Auskünfte können nur über quantifizierende Methoden erlangt werden. (FGSV, 2001)

Als Grenzwert für die Einteilung in Verwertungsklasse A wird ein Gehalt an $PAK_{16} \leq 25$ mg/kg angesetzt. Ausbauasphalt der Verwertungsklasse A darf als Asphaltgranulat der Wiederverwendung in heiß hergestelltem Asphaltmischgut wiederverwendet werden.

Bei höheren PAK-Gehalten sowie Gehalten an eluierbaren Phenol-Indexwerten > 1 mg/l ist eine Wiederverwendung in Asphaltmischgut gemäß TL Asphalt-StB ausgeschlossen. Jedoch war die Verwertung der teerhaltigen Straßenausbaustoffe in Tragschichten unter dichten Asphaltbefestigungen zulässig, wenn die Stoffe mittels Kaltmischverfahren immobilisiert wurden. (FGSV, 2001)

Seit 2015 dürfen PAK-haltigen Straßenausbaustoffe aus Befestigungen von Bundesfernstraßen nicht mehr wiederverwertet werden. Das allgemeine Rundschreiben Straßenbau Nr. 16/2015 teilt zudem mit, dass diese Ausbaustoffe seit dem 01. Januar 2018 zu beseitigen sind. Zahlreiche Bundesländer haben sich dieser Regelung angeschlossen. (Krause, 2020)

Für die Beseitigung des PAK-haltigen Straßenaufbruchs wenden die Bundesländer unterschiedliche Grenzwerte für die Einstufung als gefährlicher Abfall an, siehe Tabelle 1. Die Einstufung als gefährlicher Abfall hat zur Folge, dass der PAK-haltige Straßenaufbruch nur auf besonders gesicherten Deponien gelagert oder der thermischen Beseitigung zugeführt werden muss. In einigen Bundesländern darf teerhaltiger Straßenaufbruch bis zum Erreichen des in Tabelle 1 angegeben Grenzwertes in kaltgebundenen Mischgut gemäß M KRC oder M VBK verwertet werden.

Tabelle 1: Grenzwerte zur Einteilung von teerhaltigem Straßenaufbruch als gefährlicher Abfall

Bundesland	Grenzwert PAK_{EPA16} [mg/kg]	Grenzwert Benzo(A)Pyren	Quelle
Bremen	25		(Bund/Länder- Arbeitsgemeinschaft Abfall [LAGA], 2021)
NRW	1000	50	
Hessen	400	50	
Sachsen	1000	50	
Rheinland-Pfalz	30		
Niedersachsen	25		
Bayern	1000	50	
Baden-Württemberg	200	50	
Brandenburg	25	50	
Ersatzbaustoffverordnung	20		Ersatzbaustoffverordnung (Verordnung zur Einführung einer Ersatzbaustoffverordnung, zur Neufassung der Bundes-

			Bodenschutz- und Altlastenverordnung und zur Änderung der Deponieverordnung und der Gewerbeabfallverordnung, 2021/Teil 1 Nr. 43)
--	--	--	--

Dadurch nimmt teer-/pechhaltiger Straßenaufbruch mit über 500.000 t (2017) die größte in Hessen anfallende Fraktion gefährlicher Abfälle ein.

In diesem Projekt wird ausschließlich die Feststoffanalyse von Straßenausbaustoffen behandelt. Die Einstufung als gefährlicher Abfall erfordert auch die Analyse von aus den Stoffen auslaugbare Umweltgifte. So werden Grenzwerte an Gehalte an Phenole sowie an 15 auslaugbare PAKs gestellt. Diese Untersuchungen sind Teil dieser Forschungsarbeit und werden daher im Folgende nicht weiter behandelt. (FGSV, 2001; Verordnung zur Einführung einer Ersatzbaustoffverordnung, zur Neufassung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung und zur Änderung der Deponieverordnung und der Gewerbeabfallverordnung, 2021/Teil 1 Nr. 43)

2.1.3 Probennahme

Die Probenahme bildet die Basis für die nachfolgenden Untersuchungsschritte. Daher ist auf die Ausführung ein besonderes Augenmerk zu legen. Hier entstandene Fehler beeinflussen den gesamten Anschlussprozess und führen damit zu verfälschten Ergebnissen. Ein entscheidender Punkt bei der Probenahme stellt die Ermittlung der Probenahmestellen dar. Eine mögliche Vorgehensweise zur Probenahme im Bestand zeigt DIN 19698-6 (Länderarbeitsgemeinschaft Abfall, 2001) auf:

Zur Untersuchung von Flächen- und Linienbauwerken werden zunächst regelmäßig verteilte Probeentnahmepunkte angelegt. Die rasterartigen Abstände von Flächenbauwerken dürfen sich hierbei auf bis zu 15 Meter erstrecken. Aufschlusspunkte von Linienbauwerken werden in Längsrichtung verteilt. Die Distanz zweier Probestellen darf bis zu 100 Meter betragen. Eine Erweiterung auf 200 Meter ist zulässig, sofern bestätigt ist, dass sich die Materialzusammensetzung über diese Strecke nicht ändert. Ebenso dürfen keine schadstoffbelasteten Flächen, Leitungsgräben, Ortsdurchfahrten oder andere Abweichungen auftreten. In solchen Fällen kann eine Verringerung der Abstände geboten sein. (DIN)

Im bereits ausgehobenen Zustand wird aus mehreren Mischproben eine Sammelprobe erstellt und anschließend eingengt um eine repräsentative Laborprobe zu erhalten.

Nach der Probennahme beginnt die Probenvorbereitung, welche zum Ziel hat die Laborprobe zu einer Prüfprobe aufzubereiten und zu teilen. Hierfür wird die Probe in einem Brecher oder einer Mühle zerkleinert, anschließend getrocknet und gesiebt bzw. fraktioniert. Die resultierende, aufbereitete Probe wird anschließend zu einer Messprobe eingengt.

2.1.4 Qualitative PAK-Analyse mit HPLC / GC-MS

Zur quantitativen Bestimmung des PAK-Gehaltes von Straßenaufbruch wird Gas-Chromatographie mit anschließender Massenspektrometrie (GC-MS) oder Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) angewendet. Die Verfahren sind in den DIN (DIN) und (DIN) beschrieben.

Für die Analysen werden Probenmengen zwischen 10 g und 25 g verwendet.

Im ersten Schritt wird die Probe extrahiert, dann folgt entweder eine Reinigung oder direkt die Einengung aus dem daraus gewonnenen Endextrakt auf die benötigte Analysegröße. Die Analyse selbst erfolgt mittels Gas-Chromatographie mit Massenspektrometrie GC-MS oder Hochleistungsflüssigkeitschromatographie HPLC. Die Vorbereitungen der Probe verlaufen für sowohl die GC-MS- als auch die HPLC-Analyse überwiegend gleich ab. Diese unterscheiden sich vor allem in den kalkulationsrelevanten Reagenzien. Die Analyse unterteilt sich in folgende Unterschritte:

2.1.4.1 Extraktion (Schüttelverfahren oder Soxhlet-Extraktion)

Die DIN (DIN) beschreibt zur Extraktion folgendes Schüttelverfahren für eine GC-MS-Analyse:

Zwischen 10 und 25 g der feldfeuchten Prüfprobe, 50ml Acton und die für diese Messung benötigten internen Standards (1 ml) werden in ein Gefäß (z.B. Zentrifugenglas mit PTFE Schraubkappe) gegeben und für eine Stunde in einer Schüttelapparatur extrahiert. Nachdem 50 ml Petrolether hinzugefügt worden sind wird die Probe weiterschüttelt und danach dekantiert. Dieser Schritt wird wiederholt. Anschließend werden die Acetonextrakte kombiniert. Dem Gefäß sind 400 ml Wasser zuzugeben. Durch zweimaliges Schütteln können durch das hinzugefügte Wasser sämtliche polare Komponenten (Aceton) entfernt werden. Nach der Phasentrennung wird die organische Phase des Extraktes mittels wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. In einem Anreicherungsgerät wird diese nach Zugabe eines Rückhaltemittels in einem 40°C warmen Wasserbad bei Unterdruck auf 10 ml eingeengt. Wahlweise kann mittels eines schwachen Stroms aus Stickstoff die eingeengte Lösung weiter eingeengt werden. Sollte keine Reinigung der Lösung notwendig sein, kann sie nun im GC-MS analysiert werden.

Das Schüttelverfahren ist in vielen Variationen wiederzufinden. Dabei kann, wie es in der DIN EN 16181 beschrieben steht, die Gesamtdauer des Schüttelvorgangs über 12 Stunden betragen. Neben dem Schütteln in horizontaler Lage, gibt es auch Methoden, wie in DIN EN 17503, in denen es zum Einsatz eines Überkopfschüttlers kommt. (DIN)

Ein weiteres Extraktionsverfahren beinhaltet die Extraktion über eine Ultraschallbehandlung und ist in der DIN EN 15527 für das GC-MS-Verfahren aufgeführt: (DIN)

In einen verschließbaren Kolben werden 10 g bis 25 g der Probe sowie 50 ml Aceton eingegeben. Zudem wird so viel der Extraktionsstandardlösung eingefüllt, dass im Endextrakt 1 µg/ml wiederzufinden sein wird. In einem Ultraschallbad wird das Gemisch 30 Minuten lang extrahiert. Im Anschluss erfolgen eine Eingabe von 50 ml Petrolether und eine Wiederholung der Extraktion. Nach der Phasentrennung ist die überstehende Flüssigkeit zu dekantieren. Die sich unten abgesetzten Feststoffe werden zum Waschen erneut mit 50 ml Petrolether versetzt und anschließend wieder dekantiert. Um das Aceton zu entfernen werden die Extrakte in einen Scheidetrichter mit einem Volumen von einem Liter überführt und mit 400 ml Wasser befüllt.

Daraufhin genügt ein zweimaliges Schütteln des Trichters um das Aceton zu eliminieren. Die Trocknung des Extraktes findet über wasserfreiem Natriumsulfat statt. Das Natriumsulfat wird mit 10 ml Petrolether gespült. Dieser Vorgang wiederholt sich dreimal. Die daraus entstandenen Spülflüssigkeiten werden dem Extrakt zugegeben. Anstelle des Ultraschallbads kann hier eine Schüttelvorrichtung eingesetzt werden.

In der DIN EN 16181 wird eine Soxhlet-Extraktion für die HPLC- sowie für die GC-Analyse beschrieben:

In eine Extraktionshülse wird die benötigte Größe der trockenen Probe eingewogen und mit 70 ml Toluol versetzt. Mit mindestens 100 Extraktionszyklen erfolgt die Extraktion im Soxhlet-Extraktor. Ist eine GC-MS-Analyse mit interner Kalibrierung vorgesehen, wird der Probe eine interne Standardlösung zugegeben. Für den Fall, dass eine HPLC-Analyse durchgeführt werden soll, ist der Probe eine Lösung an Surrogat hinzuzufügen.

Weitere Verfahren zum Extrahieren von Proben sind ebenso zulässig sofern sie nachweislich gleichwertige Ergebnisse erzielen (DIN). So ist es möglich, dass manche Labore ihre eigenen Methoden entwickelt haben und diese Anwenden. Beispiele für andere Extraktionstechniken wären Mikrowellenextraktion, Hochdruckextraktion (DIN) oder die Beschallung (DIN).

Heute eingesetzte Extraktionstechniken fanden bereits in den neunziger Jahren Anwendung. Darunter fällt das Ultraschallbad wie im (Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen) beschrieben oder das Schüttelverfahren von 1998 aus dem Handbuch Altlasten Band 7. Modifiziert wurden die Verfahren hinsichtlich der Lösemittelwahl bzw. –kombinationsmenge sowie die Ausführdauer der Geräte.

2.1.4.2 Einengung (Verdampfen)

Zum Einengen kann ein Verdampfer genutzt werden. Dadurch kann der Extrakt auf 10 ml eingengt werden. Für eine weitere Einengung kann mittels eines leichten Stickstoffstroms 1 ml erzielt werden. Die Einengung durch Gasströme ist bei Raumtemperatur durchzuführen. Niedermolekulare PAK können durch den Verdampfungsprozess mobilisiert werden, deshalb ist es zu vermeiden den Extrakt bis zur Trockne einzudampfen. Durch Zugabe eines hochsiedenden Lösemittels kann dieses Unterfangen verzögert werden (DIN).

Bei Verzicht auf eine Reinigung, ist der Endextrakt nach der Zugabe von internen Standards für eine GC-MS-Analyse aufbereitet (DIN).

Im Falle einer geplanten HPLC-Analyse muss auf ein Lösemittel umgestiegen werden, dass mit der Analyse verträglich ist. Dazu ist das vorhandene Lösemittel durch Acetonitril, Methanol oder ein ähnliches Lösemittel auszutauschen. Das kann erfolgen indem z.B. ein 1 ml Aliquot des Extraktes mit 0,8 ml Acetonitril vermischt und anschließend durch einen leichten Stickstoffstrom eingengt wird. Wenn das Gemisch ein Volumen von 0,8 ml erreicht, kann davon ausgegangen werden, dass der Lösemittelaustausch abgeschlossen ist. Im Anschluss wird der Extrakt durch Zugabe von Acetonitril wieder auf 1 ml aufgefüllt (DIN).

2.1.4.3 Reinigung (Abtrennen von Störsubstanzen)

Die Reinigungsmethode ist auf die Störsubstanzen abzustimmen. (DIN) beschreibt eine Kieselgel-Adsorptionschromatographie folgendermaßen:

Um eine Adsorptionssäule herzustellen wird ans untere Ende des Chromatographierohres ein kleiner Stopfen aus Glaswolle hineingelegt. Anschließend wird die Säule mit vier Gramm Kieselgel trockengepackt. An das obere Ende des Rohrs wird ein Zentimeter wasserfreies Natriumsulfat aufgetragen. Anschließend wird die Säule konditioniert indem diese mit 10 Milliliter Petrolether eluiert. Der eingeeengte Extrakt kann mit einer Pasteur-Pipette auf die Säule aufgetragen werden, sobald das Elutionslösemittel das obere Ende der Säulenpackung erreicht. Mit einem Milliliter Elutionslösemittel wird das Anreicherungsgerät gespült. Nach Wiederholung dieses Schrittes wird auch dieses in die Chromatographiesäule hineingegeben. 70 Milliliter Petrolether werden zum eluieren hinzugegeben. In einem spitz zulaufenden kalibrierten Reagenzglas wird dieses Eluat am unteren Ende der Säule aufgefangen. Es werden 100 Mikroliter Isooctan eingeführt. Im Anschluss folgt bei Raumtemperatur die Einengung mittels eines schwachen Stickstoffstroms. Sobald die Größe von 0,5 Millilitern erreicht wurde, wird die Lösung mit so viel Cyclohexan aufgefüllt, bis es das gewünschte Volumen erreicht hat.

2.1.4.4 Auswertung (GC – Massenanteile / HPLC – Durchflusszeitunterschied)

In einer Trennsäule herrschen zwei Phasen gleichzeitig. Eine stationäre Phase die sich am Rand der Säule befindet und aus einer festen oder flüssigen Substanz besteht sowie einer mobilen Phase, dabei kann es sich um ein Gas oder einer Flüssigkeit handeln. Über die mobile Phase gelangt das Stoffgemisch in die Trennsäule. Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften der einzelnen Substanzen bevorzugen einige der Stoffe die stationäre Phase, andere die mobile Phase. Substanzen die sich überwiegend in der mobilen Phase aufhalten passieren die Trennsäule zügiger. Dagegen verzögert sich die Durchflusszeit der Stoffe die in der stationären Phase verweilen. Diese zeitliche Varianz wird von einem Detektor gemessen und dient zur Identifizierung der jeweiligen PAK (Hessische Landesanstalt für Umwelt, 1998).

Zur Detektion können unter anderem für HPLC UV-, Diodenarray (DAD)- oder Fluoreszenz-Detektoren eingesetzt werden. Um die jeweiligen Nachteile der einzelnen Detektoren auszugleichen können diese auch in Kombination verwendet werden (DIN). Beispielsweise kann der PAK Acenaphthylen über die Fluoreszenz-Detektoren nicht erfasst werden (FGSV, 2000). Die Gaschromatographie wird oft zusammen mit einem Massenspektrometer (MS) eingesetzt.

Während das GC-Verfahren Gas als mobile Phase nutzt, kommt bei der HPLC-Methode eine Flüssigkeit zum Einsatz. Diese wird mit Hilfe einer Pumpe unter hohem Druck durch die Trennsäule gepresst. Stoffgemische müssen sich in gelöster Form befinden um dieses Verfahren anwenden zu können.

2.1.5 Probenanalyse Schnellverfahren

Im FGSV Arbeitspapier 27/2 sind verschiedenen Schnellverfahren beschrieben, mit welchen die Prüfung von Straßenbaumaterial auf carbostämmige Bindemittel möglich ist. Das Arbeitspapier beschreibt zwei qualitative Verfahren und drei halbquantitative Verfahren, diese sind:

- **Qualitativ:**
 - Lackansprühverfahren mit anschließender Fluoreszenz unter UV-Licht
 - Sublimationsverfahren
- Die Sensitivitätsgrenze der Verfahren wird im Arbeitspapier für Ausbauasphalt mit 50 mg/kg (Lackansprühverfahren) und 20 mg/kg (Sublimationsverfahren) angegeben.

Während das Lackansprühverfahren auch für Prüfungen außerhalb von Laboratorien geeignet, ist für das Sublimationsverfahren eine labortechnische Ausstattung erforderlich.

- Halbquantitativ:
 - Dünnschichtchromatographie (DC)
 - DC-Verfahren mit einmaliger Entwicklung
 - DC-Verfahren mit zweimaliger Entwicklung

Die dünn-schichtchromatographischen Verfahren erfordern eine geringe labortechnische Ausstattung jedoch eine sorgfältige Versuchsdurchführung und erfahrene Laboranten. Die Auswertung erfolgt anhand eines Fluoreszenzvergleiches verschiedener Chromatogramme unter UV-Licht. Das Verfahren lässt laut Arbeitspapier einen PAK-Nachweis mit einer Genauigkeit von 50 mg/kg bei einmaliger und 25 mg/kg bei zweimaliger Entwicklung im Ausbaustoff zu.

2.2 FTIR Analytik

2.2.1 Grundlagen der Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie

Spektroskopische Messungen werden zur Substanzanalyse eingesetzt. Die Funktion der IR-Spektroskopie geht auf das Michelson-Interferometer zurück, bei dem ein Lichtstrahl mit einer bestimmten Intensität von einer Strahlungsquelle ausgesandt, über bewegliche und unbewegliche Spiegel abgelenkt und an einem Detektor ausgewertet wird. Der bewegliche Spiegel erzeugt einen Gangunterschied, der am Detektor unterschiedliche Intensitäten verursacht. Ursprünglich war es lediglich möglich die Frequenzen einzeln zu erfassen, was in langen Messzeiten resultierte. Die Weiterentwicklung des Interferometers ermöglicht die simultane Erfassung aller Frequenzen durch Umwandlung in ein Interferogramm, welches eine Funktion der Zeit und nicht der Frequenz ist. Nachdem die Strahlung die Probe passiert hat, wird das Interferogramm durch die Fourier Transformation in ein Spektrum rückübersetzt. (Hesse et al., 2005)

Zur Identifizierung von Substanzen oder Zusammensetzungen ist es möglich, molekulare Schwingungen innerhalb der Probe zu detektieren, die eine Energieabsorption verursachen. Diese Absorptionen sind charakteristisch für bestimmte Substanzen, welche somit identifiziert werden können. Durch die Weiterentwicklung der FTIR-Spektroskopie in Verbindung mit der abgeschwächten Totalreflexion (ATR) ist es auch möglich, Feststoffe zu analysieren. Hier erfordert die Messung einen direkten Kontakt der Probe mit dem ATR-Kristall (siehe Abbildung 1). Diese Analyse-methode hat durch die einfache Probenvorbereitung und die schnelle Messung viele Vorteile und wird in der Substanzanalyse, aber auch in der Medizintechnik eingesetzt. (Gottwald & Heinrich, 1998)

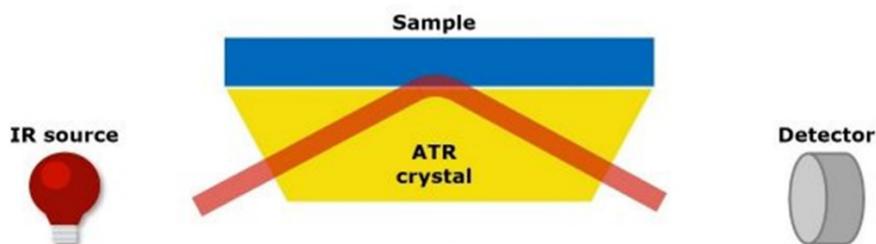


Abbildung 1: ATR Messtechnik (Quelle: ©Bruker.com)

Die durch die Lichtenergie angeregten Molekülschwingungen bei verschiedenen Lichtwellenlängen resultieren in Energieabsorption dieser Lichtwellenlängen, welche detektiert werden können. Im Wesentlichen lassen sich diese Schwingungsarten in zwei Gruppen unterteilen, vgl. Abbildung 2:

- Valenzschwingungen, bei welchen sich die Bindungslänge und somit das Dipolmoment ändert. Diese Schwingungen können sowohl symmetrisch, als auch asymmetrisch auftreten.
- Deformationsschwingungen, bei welchen sich der Winkel der Atome zueinander verändert, wodurch sich wiederum das Dipolmoment verändert.

Diese Schwingungen bestimmen die Form des Spektrums durch ihre Energieabsorption, können sich jedoch auch überlagern. Geschieht dies, ist die Identifikation einer spezifischen Schwingung und somit eines spezifischen Moleküls, oder Stoffes nicht mehr einfach möglich.

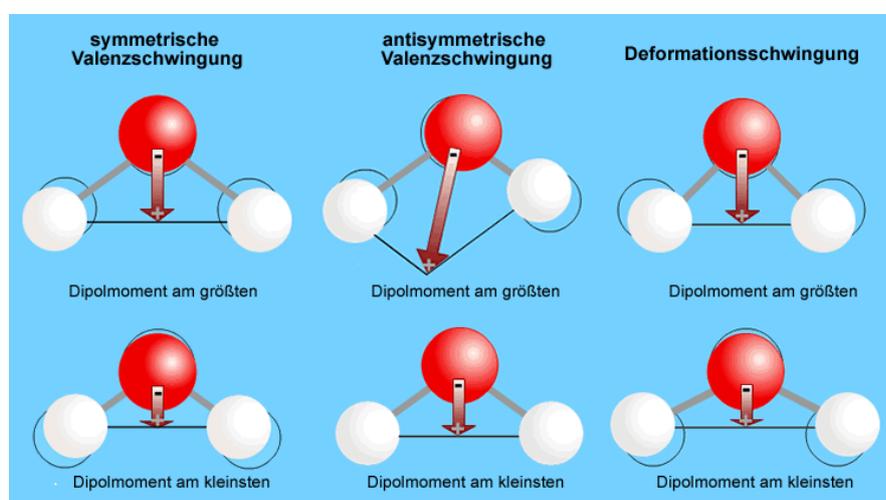


Abbildung 2: Schwingungsarten ©chemgapedia.de

In Abbildung 3 ist ein Transmissionsspektrum eines Bitumens dargestellt, in dem verschiedene im Bitumen vorkommende Stoffgruppen (Sauerstoffverbindungen, Aromaten und Aliphatische Kohlenwasserstoffe) gekennzeichnet sind. Ein solches Transmission Spektrum ist das Ergebnis der FTIR-Messung. Bei Wellenzahlen, an denen Energie des Lichtes durch die Probe absorbiert wird, wird ein geringerer Anteil der Energie detektiert. Da bei der FTIR-Spektroskopie Proben zunächst durchleuchtet wurden, wird das Ergebnis zunächst als Transmissionsspektrum angegeben. Bei der weiteren Auswertung wird dieses meist in ein Absorptionsspektrum (auch Extinktionsspektrum) umgeformt, vgl. Abbildung 4).

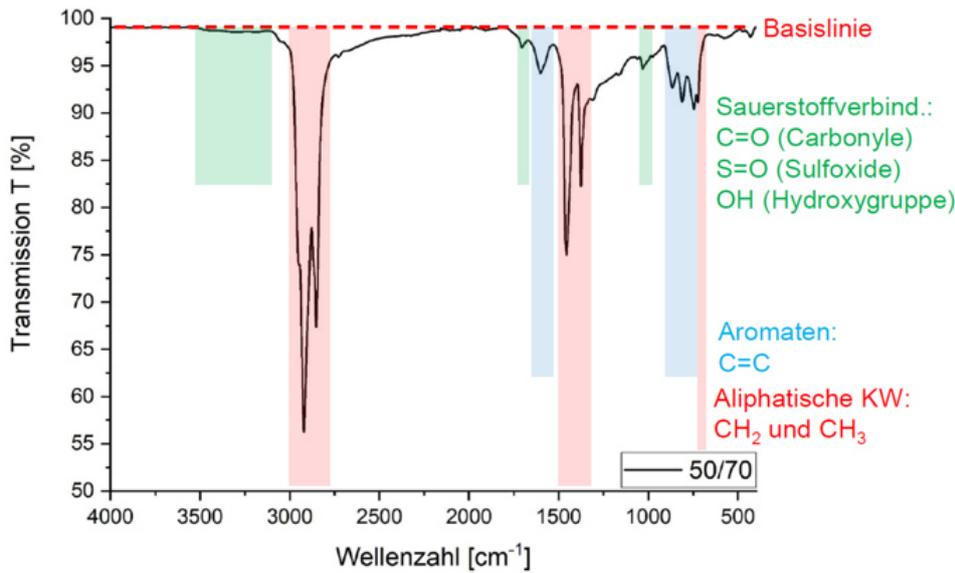


Abbildung 3. Beispiel für ein Transmissionsspektrum eines Bitumens (Weigel, 2018)

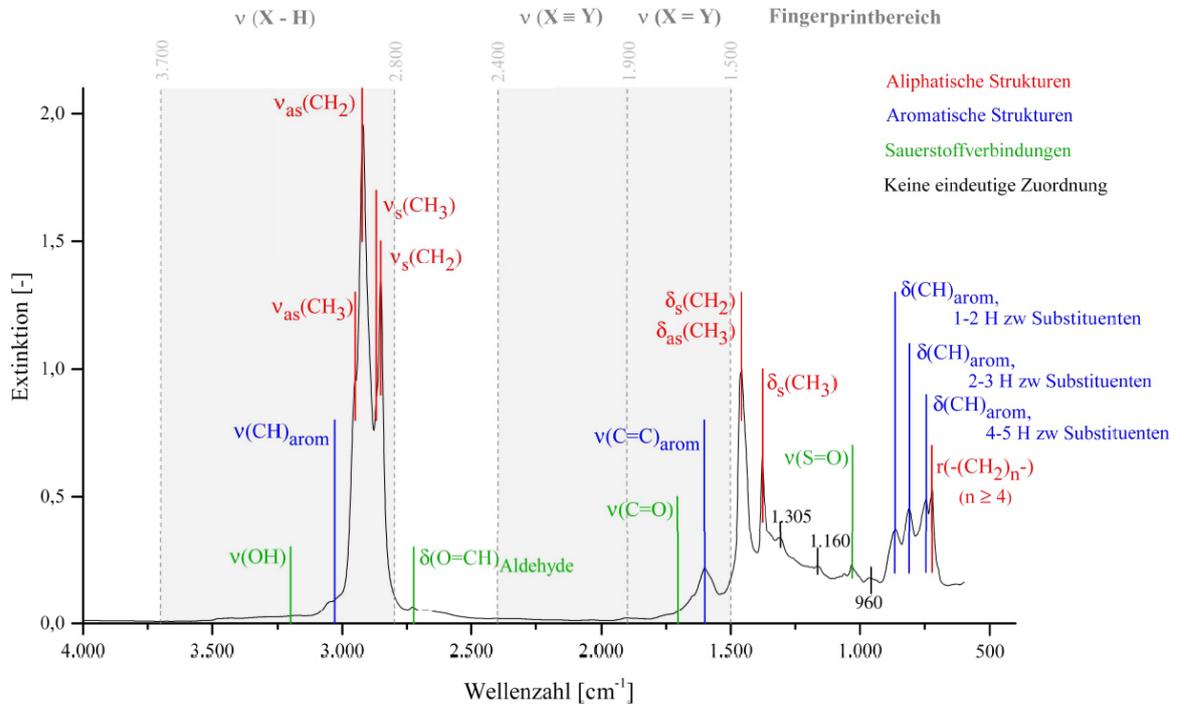


Abbildung 4. Beispiel für ein Absorptionsspektrum mit Identifikation für Bitumen relevanter Absorptionsbanden charakteristischer Spektrenbanden (Weigel, 2018)

Ein wesentlicher Vorteil der FTIR ist, dass nur ein kleines Volumen des untersuchten Materials benötigt wird, um in hoher Qualität zu messen. Dies ermöglicht die Anwendung eines modifizierten und schnellen Bitumenextraktionsverfahrens, das die benötigte Menge an Lösungsmitteln weiter reduziert.

2.2.2 FTIR-Analyse von bitumenhaltigen Bindemitteln

Die in der DIN 51451 „Prüfung von Mineralölerzeugnissen und verwandten Produkten – Infrarotspektrometrische Analyse – Allgemeine Arbeitsgrundlagen“ behandelten Messgrundlagen für die spektroskopische Messung und Auswertung können auch auf bituminöse Bindemittel angewendet werden. Ziel der DIN ist es das Erstellen von spezielleren Prüfnormen zu erleichtern und deren Umfang zu reduzieren. Außerdem sollen die Arbeitstechniken vereinheitlicht werden. Das Dokument beschreibt verschiedene Verfahren für Probenvorbereitung und Messung. Weiterhin werden Hinweise für die Auswertung und Präzision der Verfahren gegeben. Hierbei wird sowohl auf die konventionelle IR-Spektroskopie, als auch auf die „Attenuated Total Reflection“ (ATR) eingegangen. Das Dokument beinhaltet alle Grundlagen um die FTIR-Spektroskopie als Analysetechnik für Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel in die Praxis zu überführen. (DIN)

Die FTIR-Analytik ist weiterhin in mehreren FGSV-Regelwerken als Werkzeug der Qualitätssicherung verankert. So ist die Bestimmung der IR-Spektren Teil des Qualitätssicherungsverfahrens für Fahrbahnübergänge (FGSV, 2022b) und Temperaturabsenkung (FGSV, 2021). Weiterhin wird die Anwendung zur Bewertung der Bindemittelalterung (FGSV, 2022a) benannt.

Die FTIR-Untersuchung von Bitumen wurde bisher in mehreren Publikationen behandelt. So gibt es bereits ein umfangreiches Wissen über verschiedene Stoffe und enthaltene Molekülgruppen, die identifiziert werden können. Die prominentesten davon sind die Gruppe der Carbonyle und Sulfoxide, die als Alterungsprodukte interpretiert werden können und durch die Oxidation von Bitumen entstehen. Diese bilden sich auch bei den häufig für die Bitumenalterung verwendeten Verfahren, wie dem Rolling-Thin-Film-Oven-Test (RTFOT) und dem Pressure Aging Vessel (PAV). Außerdem kann das Vorhandensein von Polymeren im Bitumen nachgewiesen werden. Die am häufigsten verwendeten Bitumenadditive SBS können durch Styrol- und Butadien-Peaks in den FTIR-Spektren nachgewiesen werden. (Tarsi et al., 2018; Zofka et al., 2015)

In einer RILEM Ringuntersuchung wurden vier Bindemittel aus vier verschiedenen Provinzen mittels FTIR-ATR Messung im Labor auf ihr Alterungsverhalten untersucht. Die neun teilnehmenden Labore untersuchten jeweils dieselben Proben, welche im Anschluss zusammen ausgewertet werden konnten. Die Ergebnisse der Studie zeigten, dass FTIR-Untersuchungen in verschiedenen Laboratorien nur teilweise vergleichbare Ergebnisse hinsichtlich der Alterungspeaks Carbonyl- und Sulphoxid liefern, die Auswerteverfahren jedoch ebenfalls einen großen Einfluss besitzt. (Hofko et al., 2018)

Weigel führte in ihrer Dissertation Untersuchungen zu verschiedenen Bindemitteln, Modifizierungen und Alterungszuständen durch. An insgesamt 90 Bindemitteln wurden verschiedene Auswerteverfahren erprobt und Korrelationen ermittelt. Mit dem entwickelten Verfahren ist es möglich schnell relevante Eigenschaften und die Zusammensetzung eines Bindemittels zu bestimmen. (Weigel, 2018)

Die Aufbereitung von Ausbauasphalt für FTIR-Messungen beschränkte sich bisher auf die Untersuchung des Bitumens durch Extraktion mit einem Lösungsmittel und Rückgewinnung des Bitumens in einem Rotationsverdampfer. Es wird also nicht der Ausbauasphalt untersucht, sondern das darin enthaltene Bitumen, was im Prinzip kein Problem darstellt, da die Bitumeneigenschaften die Asphalteeigenschaften weitgehend beeinflussen.

Ab April 2023 darf in Deutschland eines der typischerweise verwendeten Lösungsmittel Trichlorethen (Tri) nicht mehr verwendet werden. Alternative Lösemittel sind ebenfalls als Gefahrstoff eingestuft. Ein großer Vorteil der FTIR ist, dass nur geringe Mengen an Bitumen benötigt werden, um in hoher Qualität zu messen. Das bedeutet, dass für die Probenextraktion ebenfalls nur geringe Mengen an Lösemitteln benötigt werden. So könnte die FTIR-Messung zu einer Vermeidung von Lösemitteln und mehr Nachhaltigkeit bei Asphaltuntersuchungen beitragen.

3 Aufbau einer Spektrenbibliothek

Spektrendatenbanken erlauben den Abgleich der an unbekanntem Proben gemessenen IR-Spektren mit Spektren bereits zuvor untersuchter Stoffe. Mit geeigneter Software können die gemessenen Spektren mit den in der Datenbank hinterlegten Spektren verglichen werden und entsprechend eine Identifikation des gemessenen Stoffes vorgenommen werden.

3.1 Spektrenrecherche

Die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie ist ein in der chemischen Analytik verbreitetes Verfahren, zu welchem einige Spektrendatenbanken existieren. In der Bindemittelanalytik ist es jedoch noch nicht verbreitet und wird in der Praxis nicht angewendet, wodurch nur sehr wenige Spektren öffentlich zugänglich sind.

3.1.1 Untersuchte Quellen

Folgende bestehende Spektren-Datenbanken wurden identifiziert und auf verwertbare Spektren untersucht:

- NIST (National Institute of Standards and Technology – US Department of Commerce) (*NIST Chemistry WebBook*, 2022)
- SpectraBase - John Wiley & Sons, Inc (Open access, fast text access to hundreds of thousands of NMR, IR, Raman, UV-Vis, and Mass Spectra) (*SpectraBase - Open Access Spectral Database*, 2022)
- Merck (*Tabelle IR-Spektrum*, 2022)
- RRUFF (Das RRUFF™-Projekt erstellt einen vollständigen Satz hochwertiger Spektraldaten von gut charakterisierten Mineralien und entwickelt die Technologie, um diese Informationen mit der Welt zu teilen. Unsere gesammelten Daten bieten Mineralogen, Geowissenschaftlern, Gemmologen und der breiten Öffentlichkeit einen Standard für die Identifizierung von Mineralien sowohl auf der Erde als auch für die Erforschung des Planeten). (885 Mineralspektren) (*Database of Raman Spectroscopy, X-Ray Diffraction and Chemistry of Minerals*, 2022)

Die Spektren variieren in Auswertungsgrad, Auflösung und Datenstruktur, wodurch eine Übertragung von Daten aus untersuchten Quellen schwierig ist und immer mit eigenen Messungen abgesichert werden muss. Zudem enthalten die Datenbanken keine Spektren von Bitumen und bitumenhaltigen Bindemitteln.

Neben den Spektrendatenbanken aus den Internetquellen wurden Spektren aus den Forschungsprojekten „Bindemitteldesign für Asphaltstraßen – Definition eines chemisch-rheologischen Anforderungsprofils“ (Bundesanstalt für Straßenwesen; Stephan & Weigel, 2018) und „Prüfsystematik zur Identifizierung der Bitumenart und der verwendeten Modifizierungsmittel“ (Gehrke et al.) aufbereitet und in eine Datenbank eingepflegt. Diese Spektren wurden mittels FTIR-Messungen und Mehrfachreflexion bestimmt und eignen sich für sehr gut als Vergleichsspektren.

3.1.2 Importierte Spektren

Insgesamt wurden 86 Spektren aus dem Projekt „Prüfsystematik zur Identifizierung der Bitumenart und der verwendeten Modifizierungsmittel“ (Gehrke et al.) und 34 Spektren aus dem

Projekt „Bindemitteldesign für Asphaltstraßen – Definition eines chemisch-rheologischen Anforderungsprofils“ (Stephan & Weigel, 2018), von welchen jeweils 7 Messungen vorlagen (insgesamt 840 Datensätze) aufbereitet und in die Datenbank eingepflegt. Diese insgesamt 120 Spektren setzen sich zusammen aus:

- 7 Additive
- 15 Straßenbaubitumen
- 2 Polymermodifizierte Bitumen
- 17 Bohrkernproben
- 79 Kombinationen aus additivierten und laborgealterten Proben

Neben diesen Spektren konnten 855 Spektren verschiedener Gesteinsarten und Mineralien aus dem RRUFF Projekt eingepflegt werden.

Ein Import weiterer Spektren ist aufgrund der inhomogenen Messverfahren und Voraussetzungen nicht zielführend.

3.2 Beschaffung und Untersuchung von Referenzmaterialien

Zum weiteren Aufbau der Datenbank wurden verschiedene weitere Proben beschafft, untersucht und eingepflegt.

3.2.1 Bitumen

Insgesamt wurden 32 modifizierte und nicht-modifizierte Bindemittel eingepflegt, siehe Tabelle 2.

Tabelle 2: Übersicht der mittels FTIR gemessenen Bindemittelproben

SüBit 20-30 NV Plus	Total 160/220 frisch
SüBit 30-45 NV Plus	Total 160/220 1xRTFOT
Nynas PmB 45	Total 160/220 3xRTFOT
Nypave PX25	Total 160/220 7xRTFOT
Nypave PX35	Total 50/70 + Genan+Vestanamer 16,6%
Nypol 47	Total 50/70-CTS-GRM
Nypol 47 A	Total 25/55-55-A-CTS-GRM
Shell 10-40-65 A RC	Total 25/55-55-A + Kalkhydrat
Shell 20-30	Total 50/70 + Kalkhydrat
Shell 30-45	Total 25/55-55-A rückgewonnen
Shell 50-70	Total 25/55-55-A+3%Licomont
Shell 160-220	Total 50/70 + 6% Licomont
Shell Cariphalte 25-55-55 A	Total 25-55-55-A+4%Sasobit
Shell Cariphalte 25-55-55 A+HM	Total 50-70+3%Sasobit
Shell Cmpact 25-45 VL	
Shell Cmpact 25-35 VL	
Shell Cmpact 35-45 VL	
Vohburg 50-70	

3.2.2 Gesteinskörnungen

Neben der importierten Gesteinsdatenbank wurden acht im Straßenbau in Deutschland eingesetzte Gesteinskörnungen gemessen und eingepflegt, vgl. Tabelle 3.

Tabelle 3: Übersicht der mittels FTIR gemessenen Gesteinsproben

Basalt
Diabas
Anorthosit
Grandodiorit
Rhyolith
Grauwacke
Kalkstein
Quarz

3.2.3 Referenzproben für PAK₁₆ und Phenole

Da die PAK₁₆ Indikatorstoffe und Phenole nicht aus einer vorhandenen Datenbank übernommen werden konnten, wurden diese als Proben (vgl. Tabelle 4) beschafft und gemessen. Der Reinheitsgrad aller Proben lag über 95 Prozent.

Tabelle 4: Übersicht der mittels FTIR gemessenen PAK und Phenolproben mit Angabe der Reinheit

PAK / Phenol	Reinheit	PAK / Phenol	Reinheit
4-Ethylphenol	99%	Dibenz[a,h]anthracene	99,44%
Acenaphthene	99%	Fluoranthene	98%
Acenaphthylene	98%	Fluorene	95%
Anthracene	97%	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	98%
Benz[a]anthracen	99%	Naphthalene	99%
Benzo[a]pyrene	96%	Phenanthrene	97%
Benzo[ghi]perylene	98%	Phenol	99%
Benzo[k]fluoranthene	98,95%	p-Kresol	99%
Chrysene	98%	Pyrene	97%

3.2.4 Additive

Inzwischen werden im Asphalt immer häufiger Additive unterschiedlichster Art verwendet. Um diese im Asphalt/Bitumen nach dem Mischvorgang wieder identifizieren zu können, wurden weitere 24 Additive beschafft, gemessen und in die Datenbank eingepflegt, siehe Tabelle 5.

Tabelle 5: Übersicht der mittels FTIR gemessenen Additive

Anova 1817 Cargill	Rediset LQ-1102
Bithaftin Bit Hydrior	Stardope 150RB
CTS 40-15	Sylvaroad RP 1000
CTS 40-15 RC	Trinidad Epure
CTS 40-20	Viscowax
Dunkles Rot - Farbpigmente	Wetfix AP17
Gilsonite	Wetfix BE CAS68910-93-0

Helles Rot - Farbpigmente	Wetfix BE CAS1224966-15
Impact 8100	GENAN Gummigranulat
Lucobit 1210A	Kraton D1101 AT SBS - Copolymer geschnitten
Naturasphalt M30 Iran	Kraton D1101 AT SBS - Copolymer
Naturasphalt Utha	Sasobit – FT Wachs

3.2.5 Ausbaupasphalte mit bestimmten PAK-Gehalten

Zur Bestimmung des PAK Gehaltes wurden verschiedenen Ausbaupasphalt beschafft, für die bereits Ergebnisse der konventionellen PAK-Analyse (quantitativ und halb-quantitativ) vorlagen . Insgesamt konnten 50 PAK-haltige Ausbaugranulate und Bohrkernproben mit angegebenen PAK-Gehalten in einem Bereich zwischen 23 mg/kg und 8.000 mg/kg organisiert werden (siehe Tabelle 6). Diese wurden mit dem in Kapitel 4 ausgewählten Verfahren untersucht und in die Spektrendatenbank eingepflegt.

Tabelle 6: Übersicht der mittels FTIR gemessenen PAK-belasteten Ausbaupasphaltproben mit Angabe des angegebenen PAK-Gehaltes

Bezugsquelle A - Granulat - PAK 25 1	Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK23
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 25 2	Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK37
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 25 3	Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK50
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 50 1	Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK29
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 50 2	Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK42
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 50 3	Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK63
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 100 1	Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK120
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 100 2	Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK60
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 100 3	Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK41
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 100 4	Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK32
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 500 1	Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK32
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 500 2	Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK55
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 1000 1	Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK38
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 1000 2	Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK1800
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 7000	Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK120
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 8000	Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK710
Bezugsquelle A - Granulat - PAK nn 1	Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK88
Bezugsquelle A - Granulat - PAK nn 2	Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK48
Bezugsquelle A - Granulat - PAK nn 3	Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK110
Bezugsquelle A - Granulat - PAK nn 4	Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK730
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK110	Bezugsquelle C - Granulat - Pak 249
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK470	Bezugsquelle C - Granulat - PAK 7000
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK170	Bezugsquelle D - Granulat - PAK 35,5
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK1700	Bezugsquelle D - Granulat - PAK 195
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK2100	Bezugsquelle D - Granulat - PAK 128

3.2.6 Asphaltgranulate

Zusätzlich zu den PAK-belasteten Straßenausbauproben wurden 16 weitere Asphaltgranulate unterschiedlicher Asphaltzusammensetzungen, zum Teil mit bestimmten mit PAK-Gehalten unter 25 mg/kg, beschafft um die Anwendbarkeit des entwickelten Verfahren zu validieren, siehe Tabelle 7.

Tabelle 7: Übersicht der mittels FTIR gemessenen unbelasteten Asphaltgranulate

Bezugsquelle D - Granulat - AC 11	Bezugsquelle E - Granulat - 11-22
Bezugsquelle D - Granulat - AC 22	Bezugsquelle E - Granulat - 0-16 - Adelebsen
Bezugsquelle D - Granulat - OPA	Bezugsquelle E - Granulat - 0-11 - Waldeck
Bezugsquelle D - Granulat - unbekannt	Bezugsquelle E - Granulat - gemischt
Bezugsquelle D - Granulat - unbekannte	Bezugsquelle E - Granulat - 0-16
Bezugsquelle D - Granulat - SMA 8	Bezugsquelle E - Granulat - 0-22
Bezugsquelle E - Granulat - 11-16 - Adelebsen	Bezugsquelle E - Granulat - 0-32
Bezugsquelle E - Granulat - 0-11 - Adelebsen	Bezugsquelle E - Granulat - 0-32

4 Entwicklung eines Verfahrens zur Vorbereitung von Asphaltgranulaten für die FTIR/ATR-Messung

Um FTIR/ATR-Messungen an Asphaltproben durchführen zu können, muss zunächst eine geeignete Messprobe gewonnen werden.

Für die FTIR/ATR-Messung ist der direkte und vollflächige Kontakt der Probe mit dem ATR-Kristall (ca. 2 x 2 mm²) erforderlich. Daher wurde ein Verfahren für die Aufbereitung einer Messprobe aus Asphaltgranulat entwickelt, an der die FTIR-Messung wiederholbar in praktikabler Prüfzeit durchgeführt werden kann.

Für die Messungen wurden eine Diamant ATR-Einheit und eine Germanium ATR-Einheit getestet. Es zeigte sich jedoch schnell, dass sich die Germanium ATR-Einheit für die Messungen aufgrund des empfindlichen Materials nicht eignet. Zudem werden im Vergleich zur Diamant ATR-Einheit keine Verbesserungen der Messergebnisse erreicht.

4.1 Messungen an Asphaltgranulat

Zunächst wurden Asphaltgranulatproben untersucht, die durch Granulieren aufbereitet wurden. Dabei wurde das Granulierverfahren variiert sowie unterschiedliche Fraktionen der FTIR-Messung unterzogen. An diese Proben erfolgte die Messung immer an Gemischen aus Bindemittel und Gesteinskomponenten.

Hierzu wurden drei Asphaltmischgutvarianten im Labor hergestellt und fünf Ausbauasphalte untersucht.

4.1.1 Probenaufbereitungsverfahren ohne lösen des Bindemittels

Im Folgenden werden die verschiedenen Probenaufbereitungsverfahren beschrieben und hinsichtlich ihrer Wiederholbarkeit und Gleichmäßigkeit bewertet.

4.1.1.1 Messung der Oberfläche von Granulatpartikeln

Bei der direkten Messung des Granulates werden optisch bindemittelreiche Oberflächen von einzelnen Körnern des Asphaltgranulates identifiziert. Dies ist je nach Granulat oft nicht einfach möglich und erfordert einige Erfahrung (vgl. Abbildung 5). Zudem kann die Oberfläche des Granulatkorns durch Staub bedeckt sein, der zunächst mit einem Spatel zu entfernen ist.

Für die Messung der bindemittelreiche Teil eines Granulatkorns auf dem ATR-Modul platziert, auf das Messkristall angedrückt und die Messung durchgeführt.



Abbildung 5. Messung der Oberflächen von Asphaltgranulat-Körnern

4.1.1.2 Messung von abgeseibten Granulatfraktionen

Fein abgeseibte Granulatfraktionen können ebenfalls mittels ATR-Modul gemessen werden. Dazu wird die aufbereitete und abgeseibte Probe auf den ATR-Kristall gegeben und mit Hilfe des Probestempels angepresst, siehe Abbildung 6.



Abbildung 6. Messung von fein abgeseibtem Asphaltgranulat

4.1.2 Messung einer gepressten Probe

Als weitere Probe wurde aus dem fein abgeseibtem Asphaltgranulat eine zylindrische Probe bei Umgebungstemperatur gepresst. Dadurch sollte auch die Oberfläche des Bindemittels an der Probenoberfläche vergrößert werden. Die gepresste Zylinder wurde dann auf das ATR-Kristall gesetzt und mit dem Probenhalter angepresst, vgl. Abbildung 7.



Abbildung 7: Messung gepresster Asphaltgranulatproben

4.1.3 Variation des Granulierverfahrens

Bei der Messung des Asphaltgranulates mittels ATR, wird das Gesteins-Bindemittel-Gemisch mit einem Stempel auf den ATR-Kristall aus Diamant gepresst, sodass eine möglichst großflächige Abdeckung des Diamanten mit der Probe erreicht wird. Aufgrund des in der Probe vorhandenen Gesteins ist es nicht möglich eine vollständige Benetzung des Diamanten zu erreichen, wodurch die Probe immer Lufteinschlüsse enthält. Zudem ist die Verteilung der Gesteinspartikel im Messbereich immer unterschiedlich, was zu größeren Messwertstreuungen führt.

Unter Berücksichtigung dieser Einflüsse werden Temperatur und Dauer des Granuliervorgangs variiert um die Messprobe zu gewinnen. Das Granulieren erfolgte jeweils bei Temperaturen von 0°C und 20°C und Dauern von 30, 60 und 120 Sekunden. Die Ergebnisse zeigten, dass bei Granulierzeiten von 30 und 60 Sekunden nur sehr geringe Probenmengen anfallen, daher wird eine Granulierdauer von 120 Sekunden empfohlen. Die Messergebnisse der Granulatproben zeigen, dass die Temperatur bei welcher granuliert wird keine Ergebnisveränderung hervorruft. (siehe Abbildung 8)

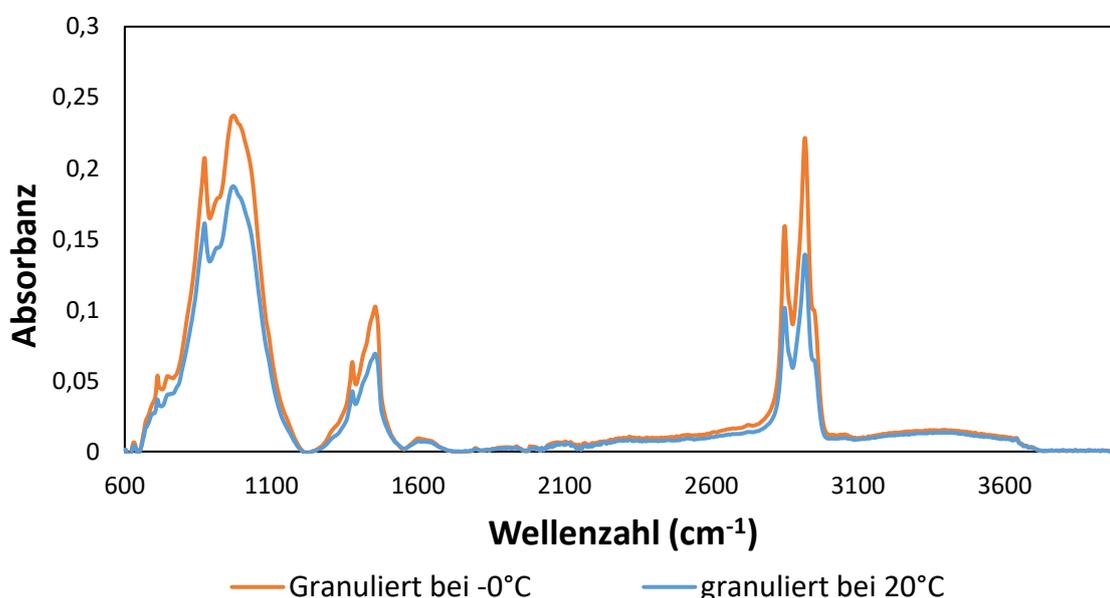


Abbildung 8: Ergebnis der FTIR-Spektroskopie bei Variation der Granuliertemperatur

4.1.4 Variation der Granulatfraktionen

Unterschiedliche Asphaltgranulatfraktionen bestehen zu verschiedenen Anteilen aus Gestein, bitumenhaltigen Bindemitteln und sind im durch Stückgrößen definiert. Messungen mittels FTIR-ATR Technik sind jedoch lediglich als direkte Messungen an einem Granulatstück auf einer bindemittelreichen Oberfläche oder an der Granulatfraktion < 2 mm, welche wiederum in verschiedenen Unterfraktionen aufteilbar ist, zielführend.

Die aus drei im Labor hergestellten Deckschichtasphalte, welche mit den Bitumen 20/30, 70/100 und 160/220 gemischt wurden, gewonnenen Granulatfraktionen wurden mittels Granulieren, Mörsern und Absieben in drei verschiedene Fraktionen (0/0,25 mm; 0,25/1,0 mm; 1/2 mm) aufgegliedert. Diese Fraktionen wurden anschließend mittels FTIR-ATR gemessen und auf die Messqualität hinsichtlich Vergleichbarkeit und Wiederholbarkeit der Ergebnisse evaluiert. Die fünf Ausbaumasphalte wurden ebenfalls mittels Granulieren, Mörsern und Absieben in drei

verschiedene Stückgrößenverteilungen (<0,063 mm; 0,063/0,25 mm; 0,25/1 mm) aufgegliedert. Die gewonnenen Erkenntnisse unterscheiden sich hinsichtlich des Einflusses der geprüften Fraktionen nicht, daher wird im Folgenden auf die Ergebnisse der im Labor hergestellten Asphaltte eingegangen.

Abbildung 9 zeigt die aus sieben Einzelmessungen gemittelten Absorptionsspektren der drei Stückgrößenverteilungen der aufbereiteten Asphaltproben mit Bitumen 70/100. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Messrauschen einen deutlichen Einfluss auf die Spektren aufweist und nicht alle Peakflächen und Einzelpeaks eindeutig identifizierbar sind.

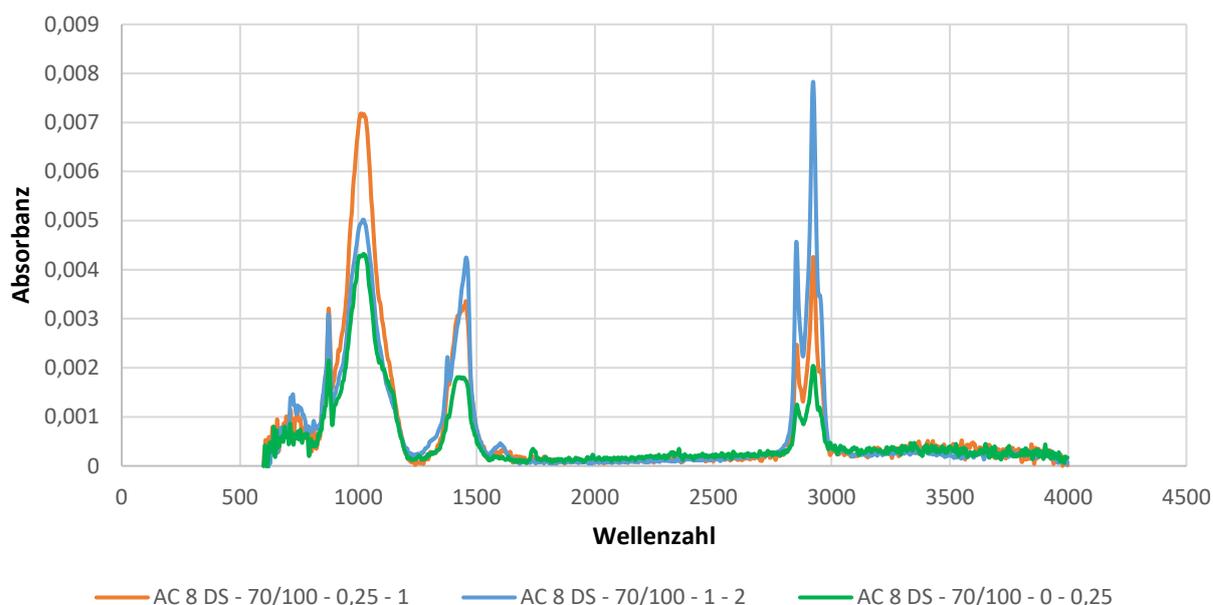


Abbildung 9: Mittelwertspektren der gemessenen Granulatfraktionen

In Abbildung 10 sind die in sieben Einzelmessungen bestimmten Standardabweichung der Absorbanzspektren dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass alle Granulatfraktionen bei ähnlichen Wellenzahlen hohe Standardabweichungen aufweisen, was auf eine große Messinhomogenität hindeutet. Der maximale Variationskoeffizient, der Quotient der Standardabweichung durch den Mittelwert, liegt für alle Granulatfraktionen über 140 %. Dies verdeutlicht, dass die Messung von Granulaten sehr große Messstreuungen hervorruft.

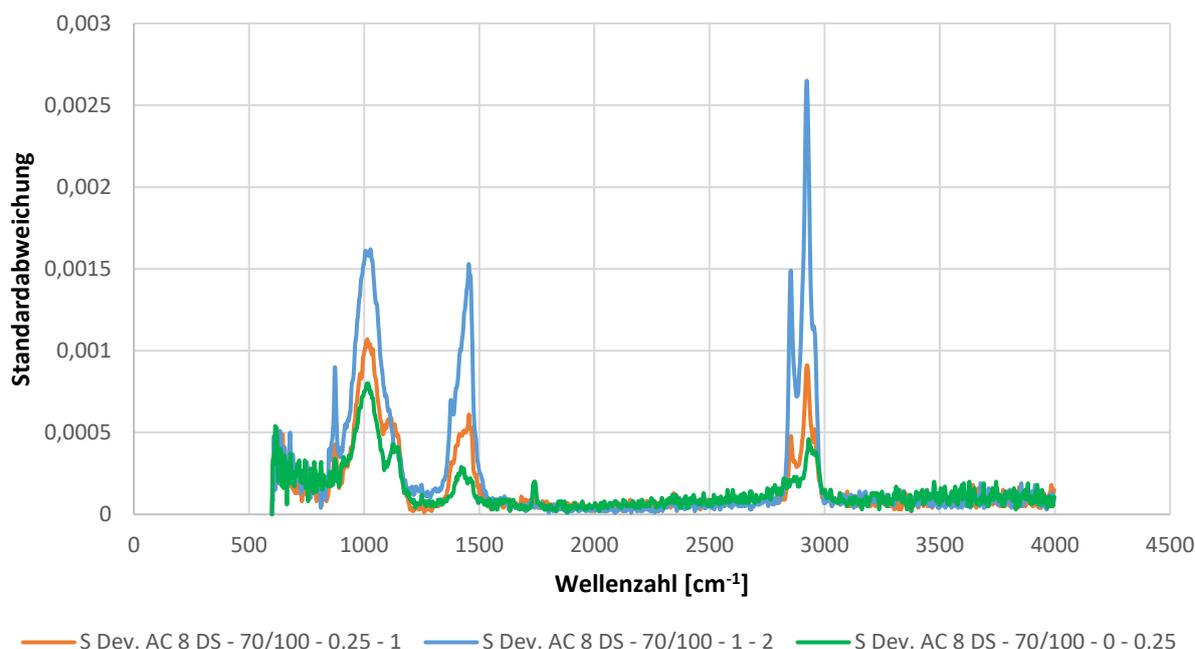


Abbildung 10: Standardabweichung der gemessenen Granulatfraktionen

Problematisch ist zudem, dass die Überlagerung der bindemittelspezifischen Banden durch die Gesteinspeaks in den Granulatfraktionen deutlich hervortritt. Dies beeinflusst die Identifikation von bindemittelspezifischen Inhaltsstoffen. Somit führt keine der Aufbereitungsmethoden zu einer ausreichenden Probenqualität um eine gezielte Auswertung der Messergebnisse zur Identifikation von Additiven, PAK's und der Bindemittelalterung durchzuführen.

Diese Problematik wurde sowohl bei allen frisch hergestellten untersuchten Asphaltproben als auch bei den Messungen an Asphaltgranulaten gleichermaßen beobachtet.

4.2 Probenaufbereitungsverfahren durch Lösen des Bindemittels

Aufgrund der unbefriedigenden Ergebnisse der direkten Messungen der Ausbauasphaltes und daraus abgesiebter Fraktionen ohne vorheriges Lösen des Bindemittels wurden verschiedenen Aufbereitungsverfahren untersucht, bei denen die Bindemittelkomponenten mittels Lösemittel abgetrennt wurden. Die Messprobe wurde dann aus den Bindemittellösungen gewonnen. Neben der Probenqualität wurde bei der Verfahrensentwicklung Wert auf einen möglichst hohen Arbeitsschutz durch eine Reduktion der eingesetzten Lösemittelmengen gelegt. Für die Gewinnung der Messprobe wird die Ausbauprobe mehrfach geteilt.

Grundsätzlich muss das Extraktionsverfahren mit verschiedenen, im praktischen Einsatz befindlichen Lösemitteln anwendbar sein. Alle im Folgenden erläuterten Verfahrensschritte, bei denen offen mit Lösemittel gearbeitet wird (Auffüllen von Probeflaschen, Filtrierung, Abdampfen) müssen unter Wahrung des Arbeits- und Gesundheitsschutzes unter einem Abzug durchgeführt werden.

Da für die Messung mittels FTIR-Spektroskopie lediglich geringe Probenmengen erforderlich sind, wurde sich bei der Entwicklung auf ein schnell durchführbares Verfahren, bei welchem lediglich geringe Probenmengen hergestellt werden, konzentriert. Als Referenzverfahren wurde

die Extraktion und Bindemittelrückgewinnung nach TP Asphalt-StB, Teile 1 und 3 durchgeführt um die Ergebnisse zu validieren.

4.2.1 Extraktion und Filtration

Für die Extraktion und Filtration werden etwa 10 Gramm Probenmaterial benötigt, welches aus der bereits geteilten Probe durch visuelle Auswahl unterschiedlicher Stückgrößen und Bindemittelumhüllungen, gewonnen wird. Dabei dürfen die ausgewählten Granulatstücke eine Korngröße von 8 Millimetern nicht überschreiten. Alternativ kann die Ausbauasphaltprobe durch Granulieren vor der Probenteilung zerkleinert werden, um repräsentative Messproben zu erhalten.

Für die Extraktion und Filtration, welche parallel erfolgt, wird zunächst ein Filter mit einer Porengröße von 10 μm in einen Glasrichter eingesetzt und anschließend mit dem gewählten Lösemittel benetzt. Für die Untersuchungen im Rahmen dieses Berichtes wurden Toluol und Tetrachlorethen als Lösemittel verwendet. Das Benetzen des Filters ist notwendig, da der Filter durch diesen Vorgang aktiviert wird und seine volle Leistungsfähigkeit gewährleistet ist. Zum Auffangen der extrahierten Proben wird eine Petrischale mit Backpapier ausgekleidet und unter dem Glasrichter auf einer Heizplatte, welche auf eine Temperatur von 60°C temperiert wird, platziert. So vorbereitet kann die Granulatmessprobe in den Filter gegeben und mit dem Lösemittel betropft werden. Durch das Auftropfen des Lösemittels wird das Bindemittel vom Gestein gelöst und kann als Lösemittel-Bindemittel-Gemisch durch den Filter in die Auffangschale gelangen. Sobald eine ausreichende Menge Lösemittel-Bindemittel-Gemisch aufgefangen wurde, muss das Lösemittel verdampfen. Die zurückbleibende Bindemittelprobe kann anschließend mittels FTIR-ATR Einheit gemessen werden. Insgesamt dauert der gesamte Prozess der Probenaufbereitung (Filterung, Abdampfen des Lösemittels, FTIR-Messung) etwa 30 bis 40 Minuten. (siehe Abbildung 11)



Abbildung 11. Filtration und Extraktion von Ausbauasphaltpartikeln zur Gewinnung von Bindemittelproben für die FTIR/ATR-Analytik

4.2.2 Schnell Extraktion

Für das Schnell-Extraktionsverfahren wird das Prinzip der Kaltextraktion gemäß TP Asphalt-StB, Teil 1 angewendet. Dabei wird jedoch eine Probenmenge von lediglich 2 g des granulierten Ausbauasphaltes benötigt, welche in eine kleine Glasflasche gegeben wird. Anschließend wird

die Glasflasche mit 10 ml Lösemittel aufgefüllt und für zwei Minuten bewegt, um das Bindemittel zu lösen. Das Bewegen der Glasflasche mit der Probe kann händisch oder maschinell durch Schütteln oder Rollen der Flasche erfolgen. Nachdem das Bindemittel gelöst wurde, befindet sich ein Bindemittel-Lösemittel-Gemisch mit Gesteinspartikeln in der Glasflasche. Die Gesteine werden durch Anwendung einer Laborzentrifuge für 2 min bei 2.000 U/min (Zentrifugalbeschleunigung: 500·g) zentrifugiert. Hierdurch setzen sich die schwereren Gesteinspartikel am unteren Rand der Glasflasche ab.

Für die FTIR/ATR-Messung wird nun eine Probe des Bindemittel-Lösemittel-Gemischs aus den oberen 10 mm der Flasche abpipettiert und direkt auf das ATR-Modul des Spektrometers getropft. Nachdem das Lösemittel verdampft ist, kann die Messung durchgeführt werden. Bei der Durchführung ist es entscheidend, eine nicht zu große Menge des Lösemittel-Bindemittel-Gemisches aufzutropfen um die Wartezeit für das Verdampfen bei etwa zwei Minuten zu erreichen.

Das Verfahren wurde sowohl mit Toluol als auch mit Tetrachlorethen durchgeführt, wobei sich bei der Durchführung lediglich die Wartezeit für das Verdampfen des Lösemittels bei Verwendung von Tetrachlorethen um etwa 30 % verlängert. Mit diesem Verfahren ist es möglich das FTIR Spektrum eines in einem Ausbaumasphalt befindlichen Bindemittels mittels FTIR-Spektroskopie in 15 Minuten zu bestimmen. (siehe Abbildung 12)



Abbildung 12. Probenaufbereitung für die Schnell-Extraktion: Einfüllen der Granulatpartikel, Auffüllen mit Lösemittel und Probe nach Zentrifugieren.

4.2.3 Kalkextraktion nach TP Asphalt-StB Teil 1&3

Für diese Extraktionsmethode muss eine Menge von mindestens 500 Gramm Asphaltgranulat bereitgestellt werden, die in eine Glasflasche eingewogen, mit Lösungsmittel gefüllt und zum Lösen einige Stunden stehen gelassen wird. Anschließend wird das Gemisch dekantiert.

Der Füller wird mittels Durchlaufzentrifuge aus dem Füller-Lösemittel-Bitumen-Mischung abgetrennt. Im letzten Schritt wird das Bindemittel aus dem Lösemittel-Bindemittel-Gemisch mittels Rotationsverdampfer gemäß TP Asphalt-StB, Teil 3 zurückgewonnen.

4.2.4 Ergebnisse der Messung mit Lösen des Bindemittels

Die Ergebnisse der Messungen mit vorherigem Lösen des Bindemittels zeigen, dass die Überlagerungen durch das Gestein deutlich reduziert oder gänzlich eliminiert werden konnten. Hierdurch ist eine erheblich bessere Interpretierbarkeit der Ergebnisse gewährleistet und es können mehr Informationen zum eingesetzten Bindemittel aus dem Spektrum gewonnen werden. Als Referenzspektren dienen die nach TP Asphalt-StB Teil 1 und 3 extrahierten und gemessenen Proben, bei welchen davon auszugehen ist, dass das Bindemittel nach dem Stand der Technik ohne Rückstände von Füllern oder Lösemittel rückgewonnen werden konnte.

Die Ergebnisspektren der **Extraktion und Filtration** (vgl. Beispiel in Abbildung 13) zeigen einen bitumentypischen Verlauf und eine geringe Streuung der Einzelmessungen, welche durch den über das Gesamtspektrum bestimmten maximalen Variationskoeffizienten von 3,9% belegt wird. Bei genauerer Betrachtung sind neben dem bitumentypischen Verlauf Gesteinspeaks (Banden des Kalksteinfüllers bei 875 cm^{-1}) zu erkennen. Diese resultieren aus Füllerbestandteilen, welche aufgrund ihrer sehr kleinen Partikelgröße den Filter passiert haben. Durch diesen vorhandenen gesteinspezifischen Peak, ist die Interpretierbarkeit des Spektrums erschwert und es kann nicht ausgeschlossen werden, dass weitere Überlagerungen die Messungen beeinflussen.

Neben der filtrierten Probe wurde auch der im Filter verbliebende Rückstände gemessen. Die Spektren zeigen ähnliche, jedoch weniger intensive Ergebnisse, zudem können spezifische Peaks des Filtermaterials erkannt werden, welche spezifische Bindemittelpeaks überlagern.

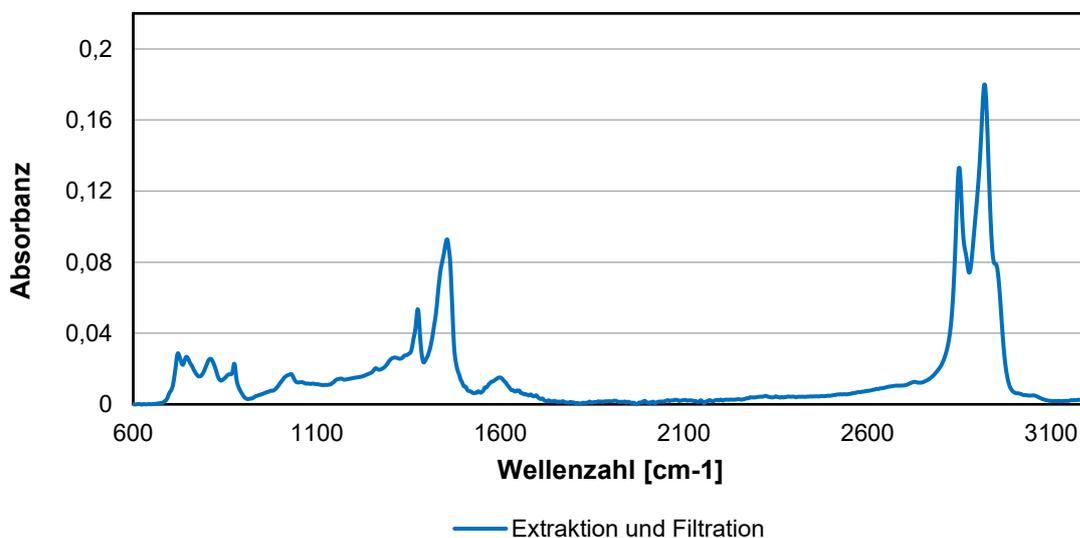


Abbildung 13. Beispielspektrum des durch Extraktion und Filtration gewonnenen Bindemittels der des Laborasphaltes AC 8 DS

Nach Herstellung der Proben durch **Schnellextraktion** zeigt das gemessene Absorbanzspektrum einen für Bitumen typischen Verlauf, siehe Abbildung 14. Die Spektren zeigen eine gute Wiederholbarkeit, welche durch einen Variationskoeffizienten von 5,8 % belegt wird. Peaks von Gesteinen sind in den Spektren nicht mehr zu erkennen, was durch das Zentrifugieren, welches eine gute Trennung des Bindemittel-Lösemittel-Gemisches ermöglicht,

zu erklären ist. Somit ist das Verfahren geeignet, um eine Bindemittelprobe aus einem Asphaltgranulat oder Asphaltmischgut für die FTIR-Analyse herzustellen.

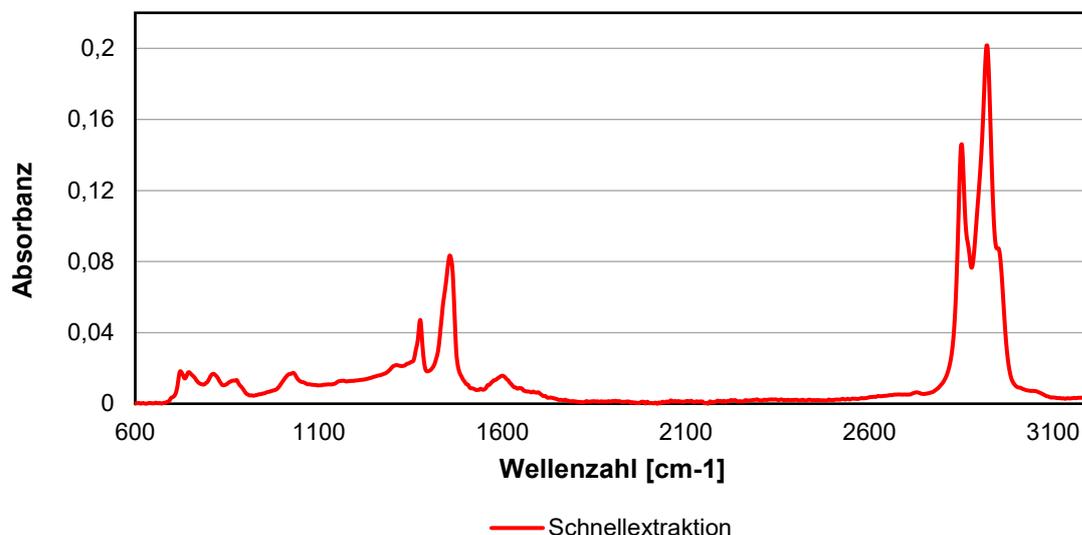


Abbildung 14. Beispielspektrum des durch Schnellextraktion gewonnenen Bindemittels des Laborasphaltes AC 8 DS

Die **Kaltextraktion** wurde als Referenzverfahren durchgeführt um einen Bewertungsbezug für die neu entwickelten Extraktionsverfahren zu bestimmen. Die Wiederholbarkeit der Messungen ist mit einem Variationskoeffizienten von 3,6% gut und zeigt, dass das Verfahren ebenfalls für die chemische Bindemittelcharakterisierung geeignet ist. Das Ergebnisspektrum ist in Abbildung 15 zu sehen.

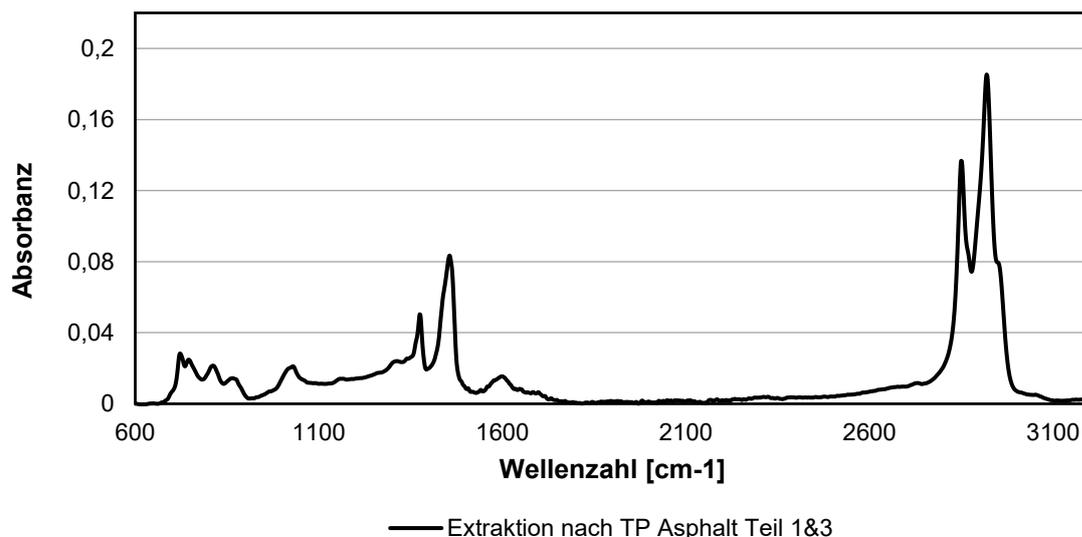


Abbildung 15. Beispielspektrum des durch Kaltextraktion gemäß TP Asphalt-StB, Teile 1 und 3 rückgewonnenen Bindemittels des Laborasphaltes AC 8 DS

4.3 Ausgewähltes Verfahren

Aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Granulatmessungen sind in unterschiedlichen Variationen möglich.
- Gesteinspeaks überlagern bei Granulatmessungen das Bindemittelspektrum.
- Die Vergleichbarkeit von Granulatmessungen ist deutlich schlechter, als bei Messung mittels Lösemittel extrahierter Proben.
- Die Interpretation der an Granulat gemessenen Spektren ist durch die Überlagerung der Gesteinspeaks schwierig und bestimmte Bereiche können nicht qualitativ evaluiert werden.
- Die Messung der gelösten Proben ist mit allen durchgeführten Verfahren möglich.
- Das Verfahren „Extraktion und Filtration“ eignet sich aufgrund der verbleibenden Füllpartikel nur bedingt für die Probenvorbereitung.
- Die Schnellextraktion eignet sich sehr gut für die Probenvorbereitung und liefert ein zufriedenstellendes Ergebnis.
- Die Probengewinnung durch Schnellextraktion ist innerhalb von 20 Minuten möglich.

Nach Abwägung aller Einflüsse und unter Berücksichtigung des Projektziels wird für die weiteren Untersuchungen, das Verfahren der Schnellextraktion gewählt.

5 Untersuchung im Labor hergestellter Proben

Zusätzlich zu den FTIR-Messungen an einzelnen Bindemitteln, Gesteinskörnungen Additiven (vgl. Kapitel 3.2), wurden Asphaltmischgutvarianten im Labor hergestellt und untersucht um die Identifikation der eingesetzten Asphaltkomponenten mittels FTIR-Spektroskopie zu untersuchen.

5.1 Auswahl der Zusätze

Um eine repräsentative Auswahl der wichtigsten in der Praxis verwendeten Zusätze in dieses Untersuchungsprogramm aufzunehmen wurde eine Umfrage unter Anwendern durchgeführt. Auf Grundlage der Umfrageergebnisse wurden im Anschluss relevante Additive ausgewählt und für die Laborasphaltmischungen verwendet.

5.1.1 Umfrage

Die Umfrage gliedert sich in sieben Fragen und Antwortmöglichkeiten und wurde jeweils für Guss- und Walzasphalte durchgeführt und von 38 Teilnehmern beantwortet, in deren Verantwortungsbereich insgesamt 125 Asphaltmischwerke in Deutschland fallen. Dabei wurde die Anwendung verschiedener viskositätsverändernder Zusätze, haftverbessernde Zusätze, Zusätze zur Gummimodifizierung sowie Rejuvenatoren erfragt.

Die Auswertung der Antworten sind in den folgenden Abbildungen zusammengestellt. Dies führte zu den im Folgenden beschriebenen Ergebnissen für Walzasphalte. Für Gussasphalte zeigen die Ergebnisse ein sehr ähnliches Bild, wobei weniger Zusätze verwendet werden. Die Umfrage wurde im Herbst 2021 durchgeführt und bildet diesen Zeitpunkt ab.

Abbildung 16 zeigt die jeweils eingegangenen Antworten zur Verwendung von Zusätzen zur Reduzierung der Herstellungstemperatur von Asphalt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Zusätze Sasobit und Viatop mit über 20 Nennungen am häufigsten eingesetzt werden. Mit neun Nennungen folgt das Additiv aspha-min. Alle weiteren Zusätze wurden nicht häufiger als fünf Mal genannt und kommen somit nur selten zur Anwendung. Dennoch sind Zusätzen wie Asphaltan, EvoTherm, Romonta, B2Last oder Anova WMA in der Praxis im Einsatz.

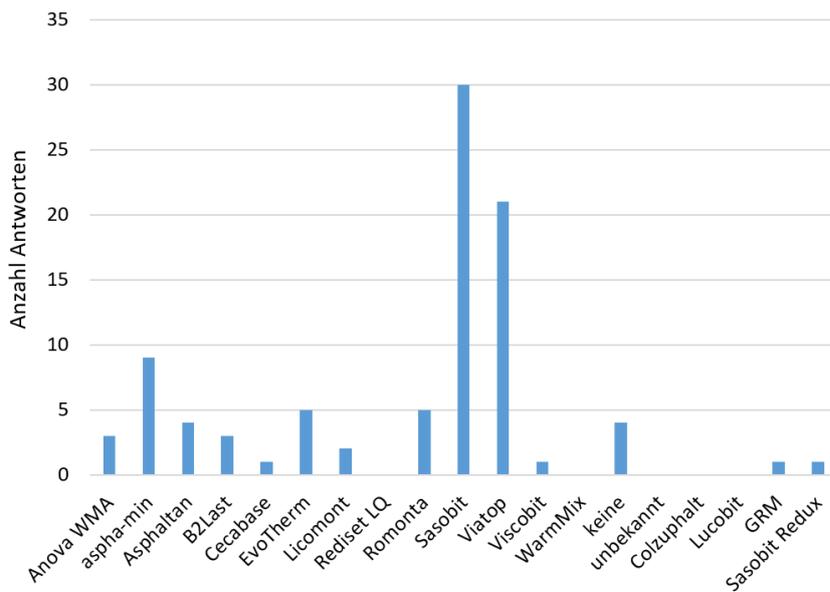


Abbildung 16: Verwendung von Zusätzen zur Verringerung der Herstellungstemperatur von Asphalt

Bei den haftverbessernden Zusätzen kommen im Wesentlichen zwei Zusätze (Kalkhydrat und Wefix) zur Anwendung.

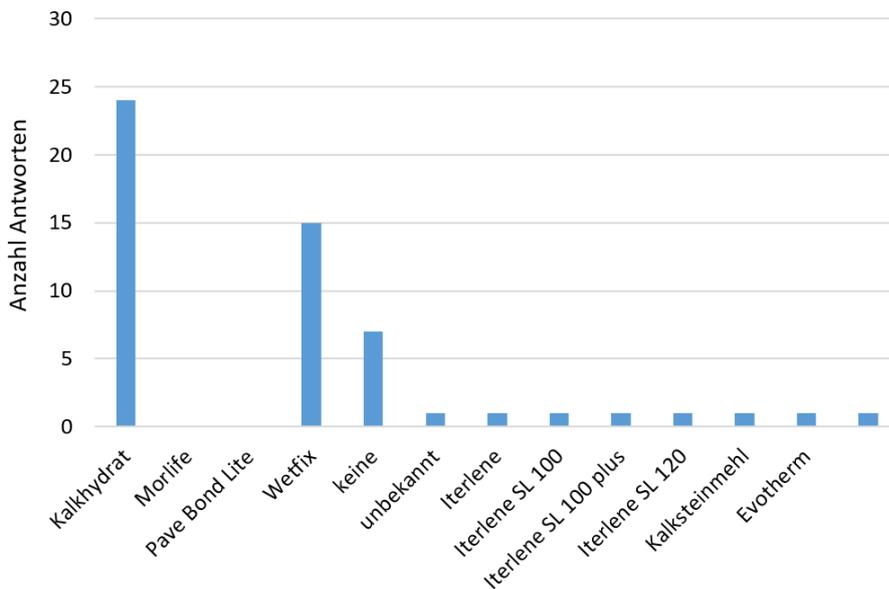


Abbildung 17: Verwendung von haftverbessernden Zusätzen

Bei den verwendeten Gummimodifizierungen zeigt sich, dass CTS-GRM Gummi häufiger eingesetzt wird als die Zusätze „Genan Gummi“, „Storelastic“ und „Vestenamer“, siehe Abbildung 18.

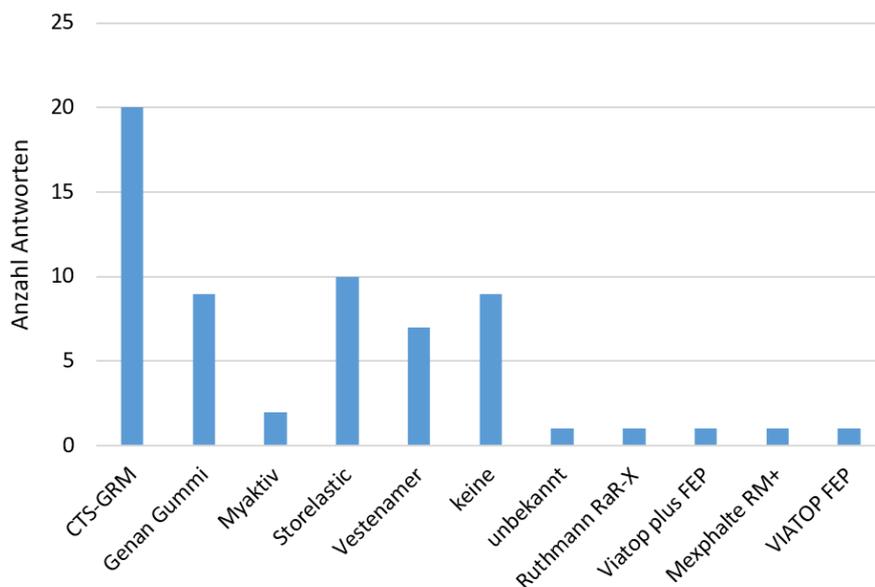


Abbildung 18: Verwendung von Gummimodifikation

Bei den verwendeten Rejuvenatoren sind lediglich zwei Produkte von größerer Bedeutung, diese sind Stroflux/Storbit und Sylvaroad, siehe Abbildung 19.

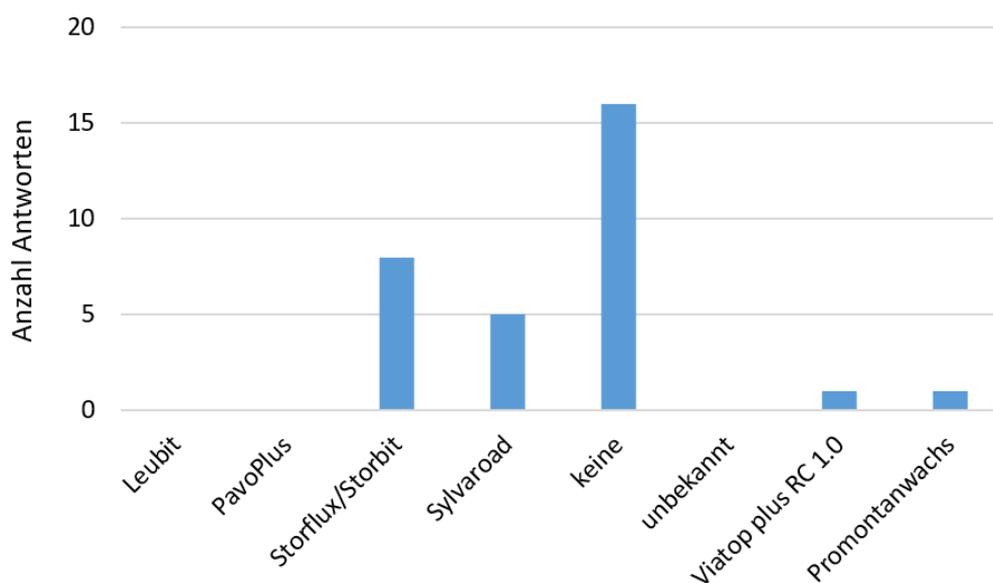


Abbildung 19: Verwendung von Rejuvenatoren

Naturasphalte werden in der Praxis regelmäßig verwendet, siehe Abbildung 20. Die Produkte unter der Bezeichnung „Trinidad“ kommen dabei häufiger zur Anwendung als der Naturasphalt „Gilsonit“.

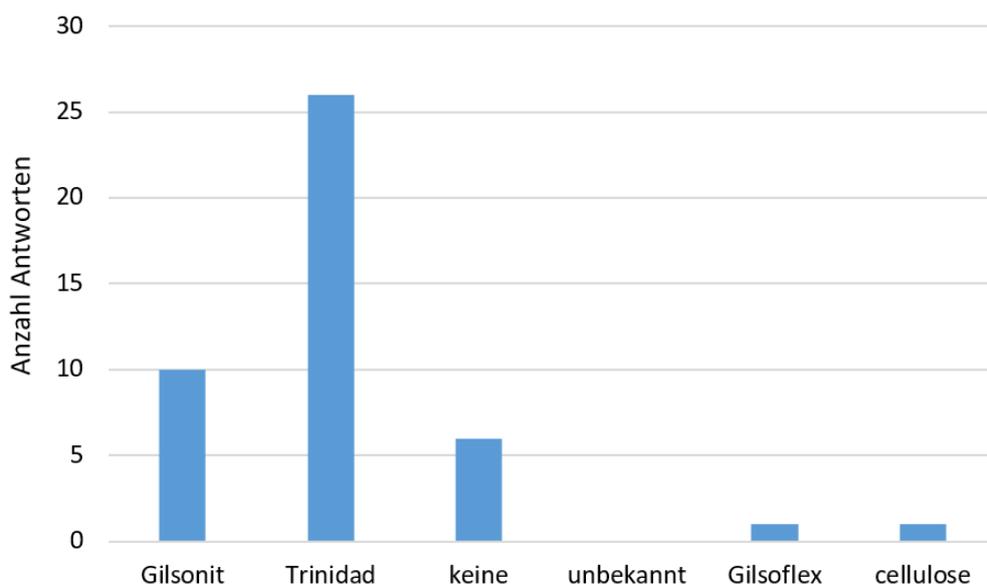


Abbildung 20: Verwendung von Naturasphalt

5.1.2 Auswahl der Zusätze für die im Labor hergestellten Proben

Ausgehend von den Untersuchungsergebnissen wurden die folgenden Zusätze für die Herstellung von Asphaltmischgutproben im Labor ausgewählt.

Die Ausgewählten Produkte sind:

- Aspha-min
- Licomont BS 100
- Sasobit
- Kalkhydrat
- Wetfix BE
- CTS-GRM
- Genan Gummi
- Vestanamer
- Gilsonit
- Trinidad Epuré

5.2 Probenherstellung und Untersuchung

Die Probenherstellung erfolgt nach Herstellerangaben und unterscheidet sich im Wesentlichen durch die Zugabe der Additive bereits zum Bindemittel oder der Zugabe beim Asphaltmischvorgang.

5.2.1 Zusammensetzung

Für die Laborproben wurde ein AC 8 DS mit einem Straßenbaubitumen 50/70 (AC 8 DS) und ein SMA 8 S mit einem polymodifizierten Bitumen 25/55-55 (SMA 8 S) hergestellt. Als feine und grobe Gesteinskörnung wurde Basalt, als Füller wurde Kalkstein gewählt. Die Zusammensetzung der Asphalte ist Tabelle 8 und Tabelle 9 zu entnehmen.

Da für die Untersuchungen lediglich geringe Probenmengen benötigt werden, wurden die je Asphaltvariante lediglich 2 kg von Hand gemischt.

Das Hinzufügen der Additive zum Bindemittel erfolgte durch Einrühren in das jeweilige Bindemittel bei der vom Additivhersteller vorgegebenen Temperatur. Anschließend wurde das Bindemittel-Additivgemisch mit der abgewogenen Gesteinskörnung und einem Spatel in einer Metallschale bei konstanter Temperatur von 150°C gemischt.

Additive für die Asphaltmodifikation, wurden während des Mischens hinzugegeben.

Tabelle 8: Zugabemengen der Additive zu den Asphalten

	Zugabemenge [%]	
	AC 8 DS	SMA 8 S
Asphamin	0,03 %	0,03 %
Licomont BS 100	6 %	3 %
Sasobit	3 %	4 %
Wetfix BE	0,5 %	0,3 %
Kalkhydrat	30% vom Füller	30% vom Füller
CTS-GRM	16,6%	16,6%
Genan Gummi + Vestanamer	16,6%	16,6%
Gilsonit	10 %	10 %
Trinidad Epure	10 %	10 %

Tabelle 9: Asphaltzusammensetzung der Laborasphalte

AC 8 DS			SMA 8 S		
Korngröße	Siebdurchgang [%]	Anteil [%]	Korngröße	Siebdurchgang [%]	Anteil [%]
8 mm	90 - 100	-	8 mm	90 - 100	-
5,6 mm	65 - 85	25	5,6 mm	65 - 85	55
2 mm	40 - 55	27	2 mm	40 - 55	20
0,063 mm	6 - 12	39	0,063 mm	6 - 12	15
Füller		9	Füller		10
Bindemittelgehalt:	5,9 %		Bindemittelgehalt:	6,6 %	

Die an diesen Proben gemessenen Ergebnisse dienen zur Validierung des entwickelten Verfahrens. Die Ergebnisse der daran bestimmten IR-Spektren sind in Kapitel 6.3 enthalten.

6 Entwicklung und Erprobung verschiedener Auswerteverfahren

Das Ergebnis einer FTIR-Messung ist ein Absorbanzspektrum über einen Wellenzahlbereich von 400 cm^{-1} bis 4.000 cm^{-1} . Neben der rein visuell-qualitativen Auswertung des einzelnen Spektrums auf das Vorhandensein bestimmter Banden, welche auf für einzelne Stoffe charakteristische chemische Bindungen hindeuten, können quantitative Auswertungen vorgenommen werden.

In diesem Kapitel wird die Entwicklung verschiedener Auswerteverfahren beschrieben und das optimale Verfahren für die Analyse ausgewählt.

6.1 Datenvorverarbeitung

Aufgrund der, aus der Messmethodik resultierenden, Messinhomogenitäten und zum Teil in der Grundlinie verschobenen, im Verlauf jedoch gleichen Spektren, muss eine Datenvorbehandlung vorgenommen werden. Durch diese Datenoperationen können verschobene Verläufe angeglichen werden, ohne die Aussagekraft der Daten zu verändern. Hierzu existieren viele verschiedene Möglichkeiten, welche unterschiedliche Vor- und Nachteile besitzen. Zunächst werden jedoch die gemessenen Spektren auf die für die Asphaltanalyse relevanten Wellenzahlenbereich zwischen 600 cm^{-1} bis 4.000 cm^{-1} gekürzt und eine Mittelwertbildung der einzelnen gemessenen Spektren durchgeführt.

Die weiteren erprobten Datenvorbehandlungsmethoden sind im Folgenden beschrieben.

6.1.1 Vektornormierung

Um systematische Unterschiede, welche aus verschiedenen Eindringtiefen des Lichtes sowie Schichtdicken der Probe resultieren, auszugleichen wurden alle gemessenen Spektren zunächst vektornormiert. Durch die Vektornormierung wird jeder bei einer einzelnen Wellenzahl bestimmte Absorbanzwert durch die Summe aller Absorbanzen des Gesamtspektrums dividiert (Gleichung 1). Hierbei bleibt die Spektrenform erhalten und es gehen keine Informationen verloren, die Vergleichbarkeit der Spektren ist jedoch deutlich verbessert. (Kessler, 2007)

$$a_k^{norm} = \frac{a_k}{\sqrt{\sum_{k=1}^M a_k^2}}$$

Gleichung 1

6.1.2 Grundlinienkorrektur

Eine Grundlinienkorrektur, auch als Basislinienkorrektur bezeichnet, ist notwendig, wenn Spektren von der horizontalen Basislinie abweichen. Diese Abweichung resultieren meist aus Streuverlusten oder aus systematische Verschiebungen der Messkonfiguration. Durch die Basislinienkorrektur werden spektrale Bereiche, welche eine Verschiebung der Basislinie erfahren haben, auf das Niveau der Basislinie korrigiert werden. (Bruker Optics)(Kessler, 2007)

6.2 Identifizierung existierender statistischer Auswertemethoden

Einige der in Kapitel 6.2 angewendeten Methoden wurden für die Auswertung der gemessenen Proben herangezogen, um die Anwendbarkeit dieser zur Analyse der generierten Daten, vor dem Hintergrund der PAK Bestimmung und Additividentifizierung, zu überprüfen.

6.2.1 Auswertung einzelner Peaks und Flächen

Zur Auswertung können im ersten Schritt die Absorbanzpeaks des Spektrums analysiert werden. Hierzu werden die gemessenen Absorbanzen betrachtet und ein Schwellenwert festgelegt, durch welchen ausgehend vom maximalen Absorbanzpeak alle Peaks identifiziert werden können, welche eine höhere Intensität aufweisen als der definierte Schwellenwert. Als Ergebnis können alle deutlich hervortretenden Peaks identifiziert und analysiert werden.

Neben der jeweiligen Absorbanz eines Einzelpeaks, kann, wie in der DIN 51451 beschrieben, auch die Peakfläche ausgewertet werden. Sowohl eine Auswertung nach dem Basislinienverfahren, als auch eine Flächenauswertung mit Bezugskurve oder Bezugslinie ist möglich, vgl. Abbildung 21. Die einzelnen Peaks oder Flächen können zudem miteinander zu Indexwerten verrechnet werden, was eine Addition, Subtraktion oder Gewichtung einzelner Auswertebausteine ermöglicht.

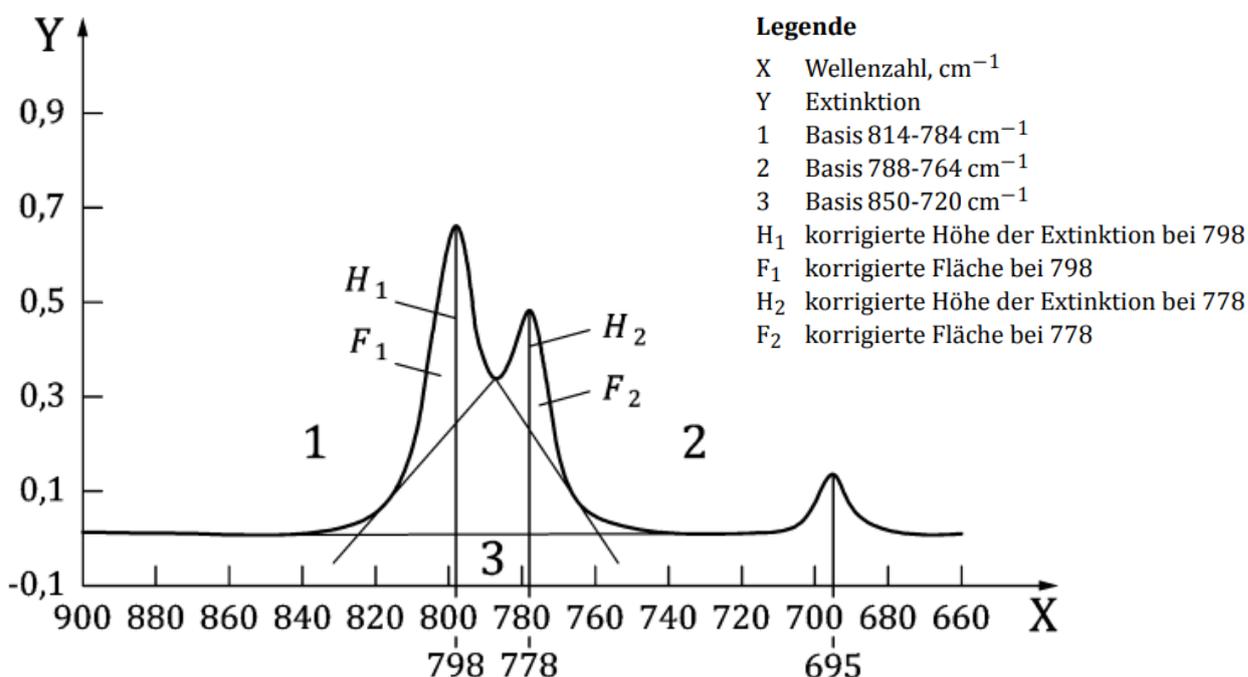


Abbildung 21. Auswertung von der Höhe und Fläche von Absorbanz-(Extinktions-)Peaks nach dem Basis- und Bezugslinienverfahren (DIN 51451)

6.2.2 Ableitungen der Spektren

Eine Ableitung der Spektren erlaubt es spezielle Punkte des Spektrums zu identifizieren und so weitere Informationen aus einem Spektrum zu extrahieren. Mit der 1. Ableitung können Hoch- und Tiefpunkte, mit der 2. Ableitung Wendepunkte identifiziert werden. Die Anwendung von Ableitungen zur Auswertung von Spektren ist ein in der Medizintechnik verbreitetes Verfahren und wird dort unter anderem zur Strukturuntersuchung von Proteinen eingesetzt (Baldassarre et al., 2015). Auch auf Bitumenebene wurden Ableitungen bereits eingesetzt um Spektren zu untersuchen und Informationen aus den Spektren zu extrahieren (Weigel, 2018).

Ein Nachteil der Ableitung von Spektren ist, dass die ursprüngliche Form der Spektren verloren geht, was die Interpretation erschwert. Vorteilhaft ist jedoch, dass Intensitätsunterschiede die Form der Spektren nicht mehr beeinflussen.

6.2.3 Verfahren nach Lamontagne (Lamontagne et al., 2001)

Zur Charakterisierung verschiedener Bindemittleigenschaften anhand FTIR-spektroskopischer Messungen, wie beispielsweise oxidativer, aromatischer oder aliphatischer und weiterer Strukturen, entwickelte Lamontagne (Lamontagne et al., 2001) eine Auswertemethodik, welche es ermöglicht durch die Bestimmung der Flächen A_i unter verschiedenen Absorbanzpeaks bei repräsentativen Wellenzahlbanden i diese Strukturen zu quantifizieren. Hierzu werden sogenannte Indexwerte wie folgt berechnet (beispielhafte Indizes):

- Aromatizitätsindex: $\frac{A_{1600}}{\sum A}$
- aliphatischer Index: $\frac{A_{1460} + A_{1376}}{\sum A}$
- Carbonyl-Index: $\frac{A_{1700}}{\sum A}$
- Sulphoxid-Index: $\frac{A_{1030}}{\sum A}$
- $\sum A = A_{1700} + A_{1600} + A_{1460} + A_{1376} + A_{1030} + A_{864} + A_{814} + A_{743} + A_{724} + A_{(2953,2923,2862)}$

Die hier beschriebenen Flächen repräsentieren einen großen Teil des Gesamtspektrums, worüber eine Quantifizierung des gemessenen Stoffes möglich wird. Ohne den Vergleich der Einzelflächen mit dem nahezu gesamten spektralen Integral könnten lediglich Indizes, welche eine qualitative Aussagekraft besitzen, bestimmt werden.

6.2.4 Verfahren nach Weigel (Weigel, 2018)

Eine weitere Auswertemethodik, welche verschiedene multivariate Analysemethoden anwendet und kombiniert, wurde von Weigel entwickelt. Hier werden die Spektren zunächst aufbereitet und anschließend folgende multivariaten Analysemethoden durchgeführt:

- Faktorenanalyse (FA)
- Lineare Diskriminanzanalyse (LDA)
- Partial Least Square Regression (PLSR)
- Clusteranalyse (CA)

Als Ergebnis dieser Analyse konnten aus den Absorbanzspektren verschiedene Bindemittleigenschaften, wie Provenienz, Sorte oder Alterungsstatus abgeleitet werden. Ein Überblick hierzu gibt Abbildung 22.

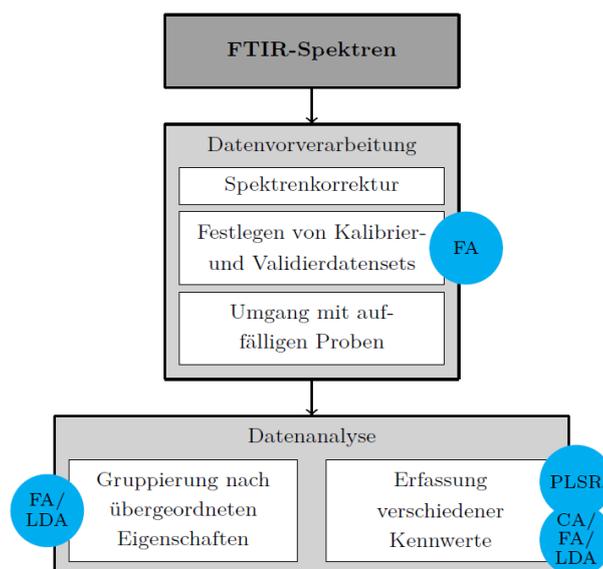


Abbildung 22: Überblick zur statistischen Auswertung (Weigel, 2018)

6.2.5 Machine Learning

Das Thema Machine Learning ist für die Datenanalyse in verschiedenen Industrien und der Forschung bereits verbreitet. Für die Datenanalyse mittels Machine Learning werden jedoch meist sehr viele Datensätze benötigt um ein zufriedenstellendes Ergebnis zu erzielen. Zudem ist bei den Verfahren oft nicht klar welche Parameter und Faktoren für die Klassifizierung verwendet werden, wodurch es möglich ist Unterschiede zwischen einzelnen Proben zu bestimmen, die Ursache der Unterschiede (Parameter/Faktoren) jedoch nicht bestimmt werden. Dies begrenzt den Erkenntnisgewinn deutlich. (Mainzer & Kahle, 2022)

6.3 Erprobung, Entwicklung, Optimierung und Verifizierung der identifizierten Auswertemethoden

Mit den in Kapitel 6.2 beschriebenen Auswertemöglichkeiten wurden die gewonnenen spektroskopischen Messdaten ausgewertet und hinsichtlich der Identifizierung von PAK's und Bindemittelzusätzen optimiert.

6.3.1 Auswertung der Höhe einzelner Absorbanzpeaks

Die Auswertung einzelner Peaks der Spektren ermöglicht es, schnell und gezielt bestimmte Stoffe qualitativ zu identifizieren. So können mit dieser Methode zuverlässig verschiedene Additive, welche eindeutige Peaks im Bindemittel besitzen, identifiziert werden. Eine Quantifizierung ist mittel der Peakanalyse jedoch nur bedingt möglich, da die Intensität des gemessenen Spektrums von der Benetzung der ATR-Einheit, sowie der Schichtdicke der Messprobe abhängig ist.

Für alle Einzelpeaks wurden Grundlinien anhand des Verlaufs der Absorption vor und nach dem auszuwertenden Peaks definiert (siehe Abbildung 23).

Als Ergebnisparameter zur Quantifizierung bestimmter chemischer Stoffe in einer Probe wird die Höhe des Absorbanzpeaks H_A der für den Stoff charakteristischen Bande angegeben. Zum Ausgleich von geräte- und probenspezifischen Einflüssen wird an einer bekannten Probe, die den zu untersuchenden Stoff bekanntermaßen nicht enthält ein Kalibrierwert K_i bestimmt. Für jeden

untersuchten Peak sowie für die verwendeten Geräte und Probenaufbereitungsverfahren wird dieser Kalibrierwert ermittelt.

Die zur Analyse des Vorhandenseins bestimmter Stoffe berechnete Prüfwert P_i ist die Höhe des entsprechenden Absorbanzpeaks von dem der Kalibrierwert subtrahiert wird.

$$P_i = H_{A,i} - K_i$$

Gleichung 2

Im Folgenden werden die Auswertergebnisse für verschiedene zu identifizierende Moleküle und Substanzen im Bitumen vorgestellt und diskutiert.

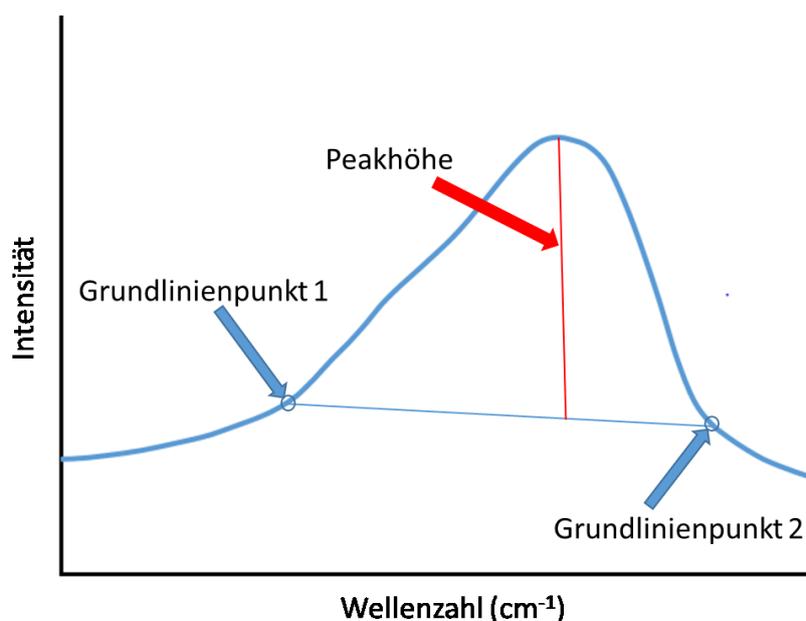


Abbildung 23. Definition der Peakhöhe mittels linearer Grundlinienkorrektur

6.3.1.1 PAK Analyse

Zur PAK-Analyse von Ausbauasphalten wurde zunächst das Absorbanzspektrum einer anhand quantitativer Voruntersuchung als hoch mit PAK-belastet (8.000 mg/kg) (vgl. Abbildung 24) identifizierten Ausbauasphaltprobe bewertet. Nach einem Vergleich der auffälligen Banden mit den Spektren der 16 PAK-Referenzproben wurden 27 Einzelpeaks für die PAK-Analyse der weiteren Ausbauasphaltproben identifiziert.

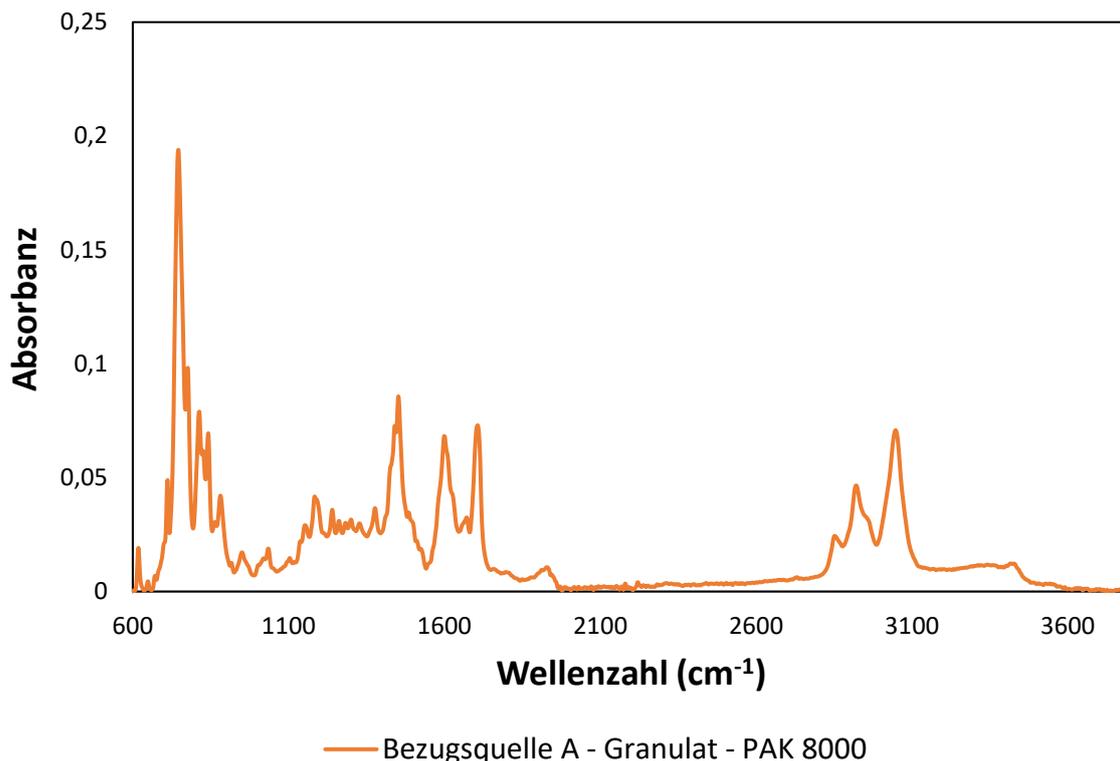
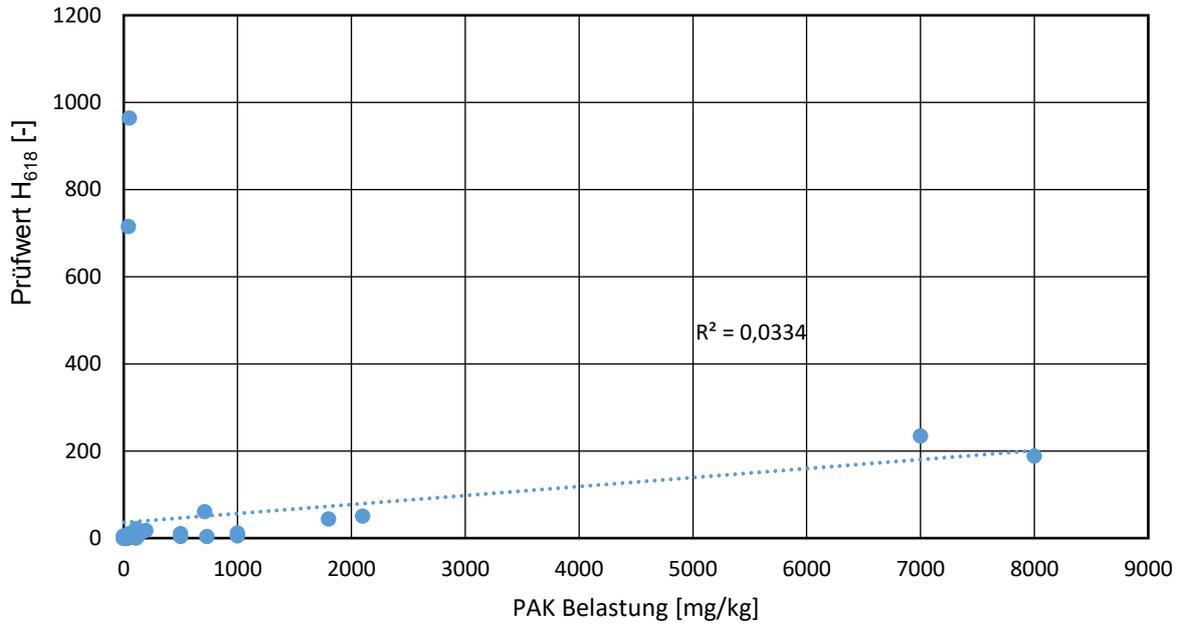


Abbildung 24. Absorbanzspektrum der Asphaltgranulatprobe mit hoher PAK-Belastung, an der die auszuwertenden PAK-charakterisierenden Peaks bestimmt wurden

Für diese 27 Banden wurden die Höhen der Absorbanzpeaks an 56 Ausbauasphaltproben, für die die PAK-Belastung zuvor anhand quantitativer oder halb-quantitativer Analyse als Vorinformation vorlagen, bestimmt.

Zur weiteren Eingrenzung der als PAK-Indikatoren zu verwendenden Banden, wurden die Höhen der einzelnen Absorbanzpeaks jeweils auf Korrelation zu den PAK-Gehalten aus der Vorinformation untersucht. Im Folgenden sind die Korrelationen ausgewählter Peaks mit den PAK-Belastungen dargestellt und bewertet:

Abbildung 25 zeigt die Korrelationen zwischen den Peakhöhen H_{618} des Peaks bei einer Wellenzahl von 618 cm^{-1} mit den angegebenen PAK-Belastungen. Insbesondere aufgrund zweier Proben, welche trotz hoher Absorbanzwerte anhand der Vorinformation keine kritische PAK-Belastung aufweisen sollten, wird nur ein sehr geringes Bestimmtheitsmaß erreicht, das auf einen fehlenden Zusammenhang zwischen den verglichenen Größen hindeutet.



Für die 27 als Kandidaten zur PAK-Identifikation ausgewählten Banden wurden entsprechend die Korrelationen zu den aus den Vorinformationen entnommenen PAK-Belastungen bestimmt. Die Banden mit Angaben der Wellenzahlen der ausgewählten Peaks, der Wellenzahlpunkte für die Grundlinienkorrektur sowie die resultierenden Bestimmtheitsmaße mit und ohne Berücksichtigung der Proben mit PAK-Belastungen > 200 mg/kg sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10: Ergebnisse der Korrelationsuntersuchungen zwischen den PAK-Belastungen anhand von Vorinformationen mit den Höhen einzelner Absorbanzpeaks, welche als mögliche Kandidaten für PAK-Verbindungen identifiziert worden sind.

Einzelpeak (cm ⁻¹)	Grundlinienpunkt 1 (cm ⁻¹)	Grundlinienpunkt 2 (cm ⁻¹)	Korrelation mit PAK-Belastung (R ²) alle Proben / ohne 4 hochbelastete Proben
618	605	638	0,0334 / 0,0028
712	680	718	0,9250 / 0,1185
747	720	769	0,9238 / 0,1952
777	768	791	0,9476 / 0,1990
815	795	821	0,8445 / 0,1024
826	822	833	0,9058 / 0,1185
843	833	855	0,3743 / 0,0000
860	855	870	0,7703 / 0,0000
881	869	910	0,7944 / 0,1331
916	911	925	0,0001 / 0,0138
950	927	987	0,9121 / 0,0000
1003	991	1006	0,7840 / 0,0000
1020	1008	1025	0,4992 / 0,0103
1035	1024	1061	0,6539 / 0,0149
1103	1068	1114	0,0226 / 0,2751
1138	1128	1143	0,0057 / 0,0670
1152	1141	1167	0,9128 / 0,2601
1183	1166	1223	0,0467 / 0,0047
1240	1224	1251	0,0936 / 0,0046
1263	1251	1273	0,9128 / 0,1095
1283	1273	1291	0,9319 / 0,1185
1301	1290	1313	0,6905 / 0,0325
1328	1316	1348	0,0006 / 0,0041
1441	1438	1446	0,8837 / 0,0000
1672	1647	1681	0,6854 / 0,0144
2850	2815	2879	0,3565 / 0,0445
2921	2878	2987	0,4723 / 0,0240
3100	2986	3126	0,9268 / 0,1185

Hinsichtlich der schwach mit PAK-belasteten Proben ergibt sich kein Bestimmtheitsmaß > 0,5, was darauf hindeutet, dass die Höhe einzelner Absorbanzpeaks nicht als Indikator für PAK-Belastung angewendet werden kann.

6.3.1.2 Polymermodifizierung

Die in Deutschland am häufigsten zur Modifizierung von Bitumen eingesetzten Polymere sind Styrol-Butadien-Styrol-Copolymere, welche aus Ketten von Styrol- und Butadien-Molekülen aufgebaut sind.

Styrol weist bei der Wellenzahl 699 cm^{-1} einen charakteristischen Absorbanzpeak auf, vgl. Abbildung 29. Dazu wurde die Peakhöhe im Wellenzahlbereich zwischen (685 cm^{-1} und 708 cm^{-1}) nach linearer Grundlinienkorrektur bestimmt.

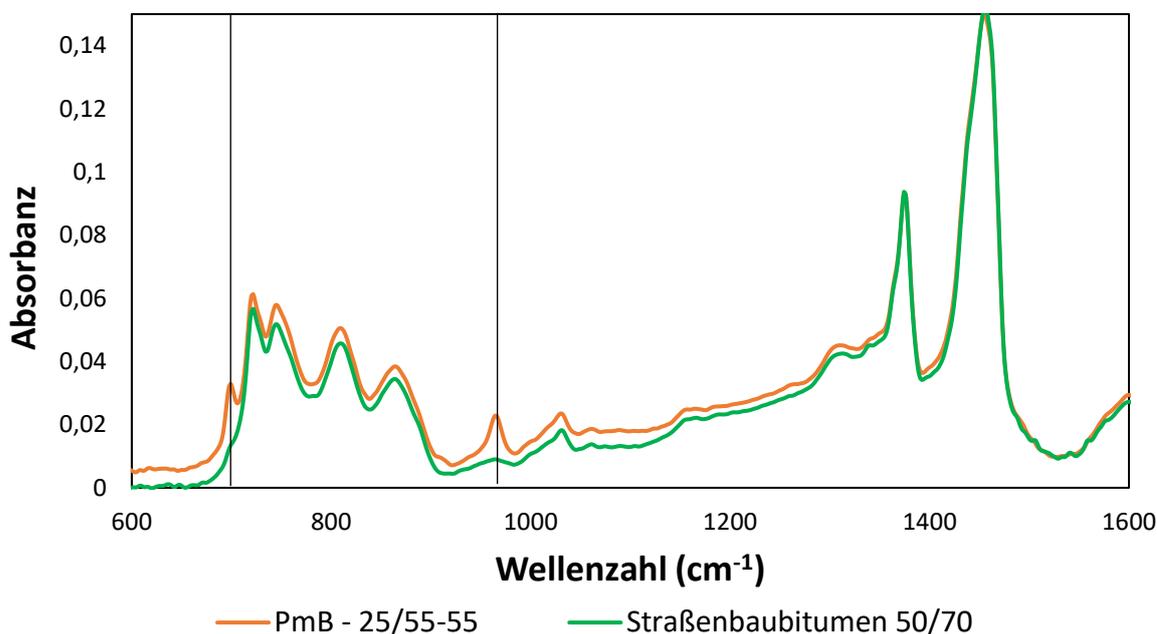


Abbildung 29. Absorbanzspektrum von jeweils einem Straßenbaubitumen und SBS-modifiziertem Bitumen

Für die Untersuchung der im Rahmen des Projektes gemessenen 18 Bindemittelproben sowie der in die Datenbank eingepflegten Bindemittelspektren aus (Gehrke et al.) wurden Kalibrierwerte von $K_i = 0,011$ bzw. $K_i = 0,003$ angewendet.

Die Prüfwerte zur Identifizierung von Styrol sind an den im Rahmen des Projektes gemessenen 18 Bindemittelproben in Abbildung 30 sowie für die in die Spektrenbibliothek eingepflegten Bindemittelspektren aus (Gehrke et al.) in Abbildung 31 dargestellt.

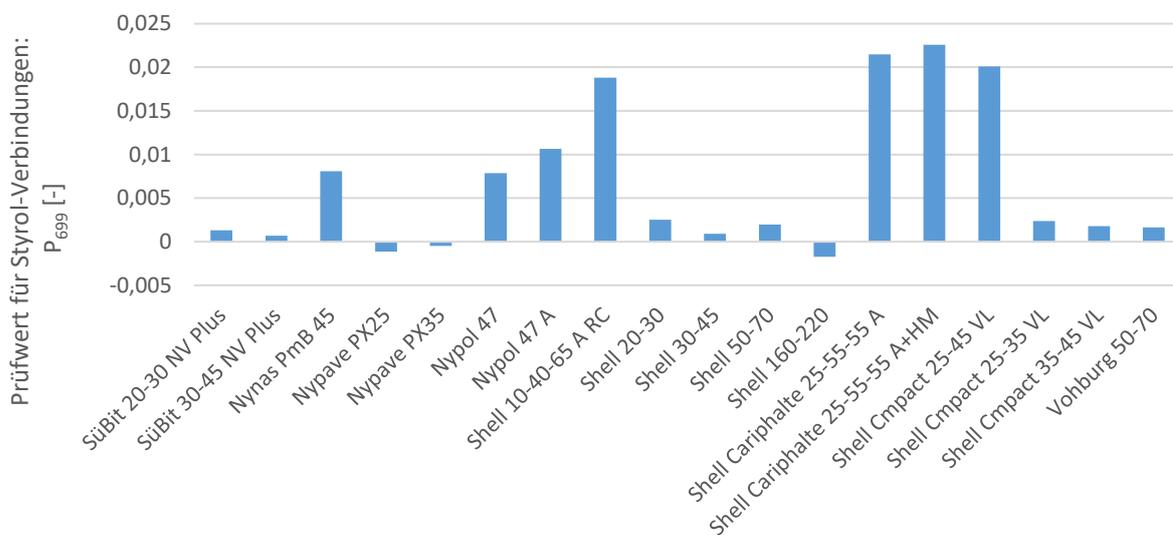


Abbildung 30: Absorbanz-Prüfwert für Styrolverbindungen der untersuchten Bindemittelproben

Es ist deutlich zu erkennen, dass alle SBS-modifizierten Bitumen einen deutlich höheren Styrol-Prüfwert aufweisen, als die Bindemittel ohne SBS-Modifikation. Eine Identifikation der Bindemittelsorte und somit des Modifizierungsgrades ist jedoch anhand der bestimmten Prüfwerte nicht möglich.

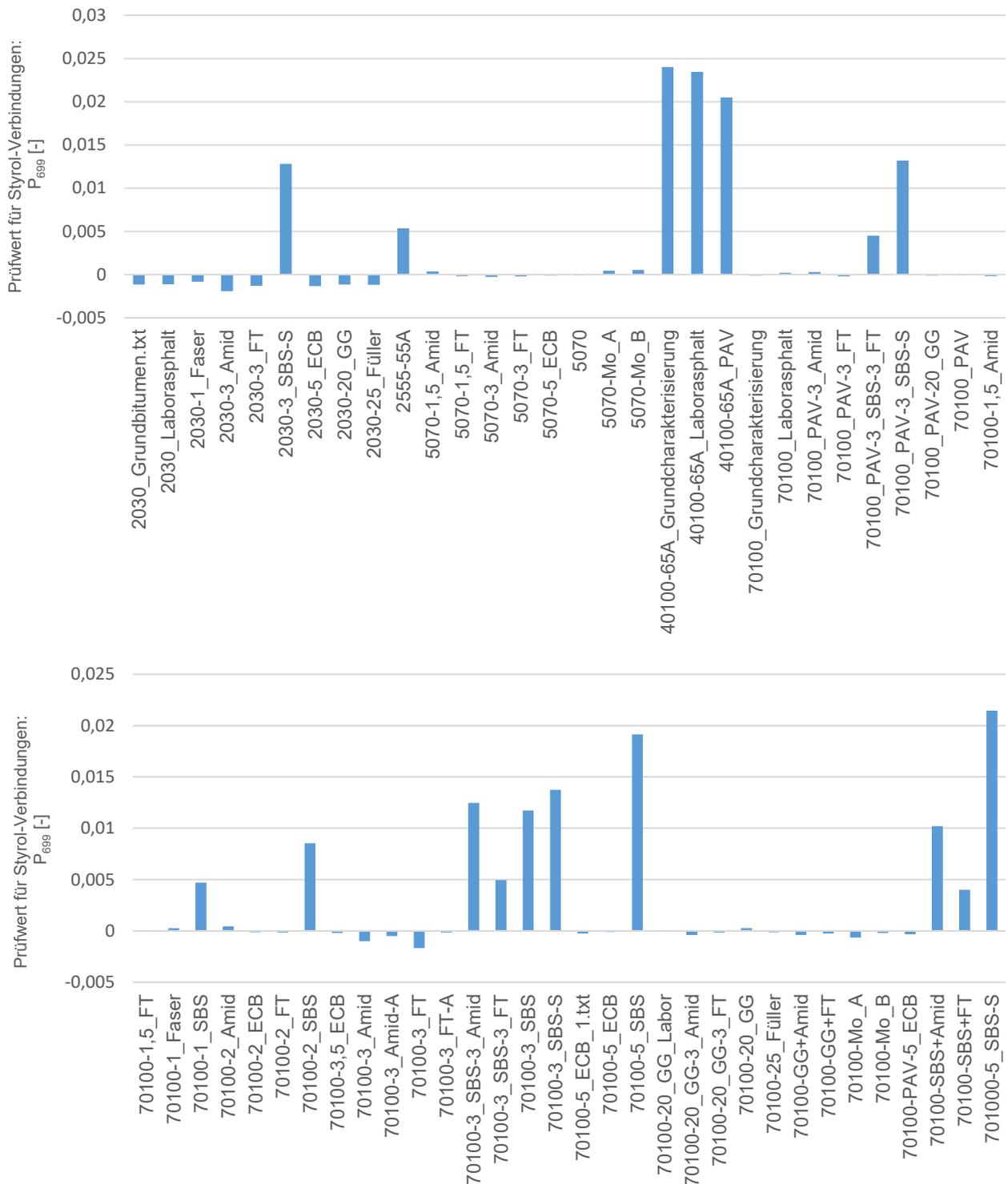


Abbildung 31: Absorbanz-Prüfwert für Styrolverbindungen für die in die Spektrenbibliothek eingepflegten Spektren aus Vorstudien (Gehrke et al.)

Eine analoge Auswertung des Prüfwertes für Butadien P_{968} anhand der charakteristischen Absorbanzpeaks zwischen Wellenzahl 942 cm^{-1} und 985 cm^{-1} (vgl. Abbildung 29) zeigt ebenfalls, dass damit die SBS-modifizierten Bindemittel sich klar von den nicht modifizierten Bitumen abgrenzen lassen, vgl. Abbildung 32 und Abbildung 33. Eine quantitative Bestimmung ist insbesondere schwierig, wenn weitere Additive wie Wache dem Bindemittel zugesetzt sind.

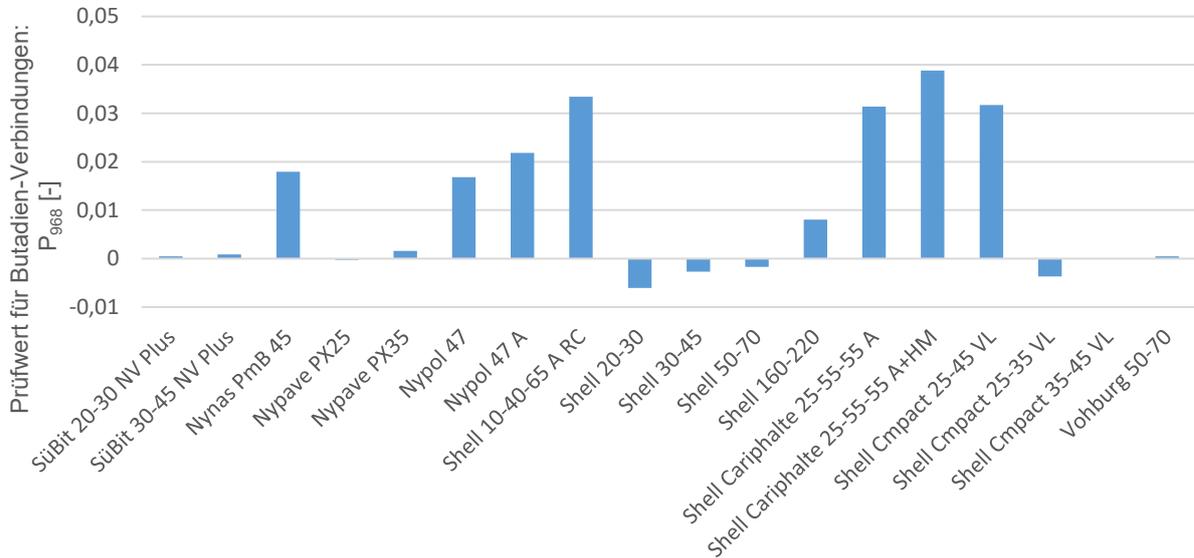
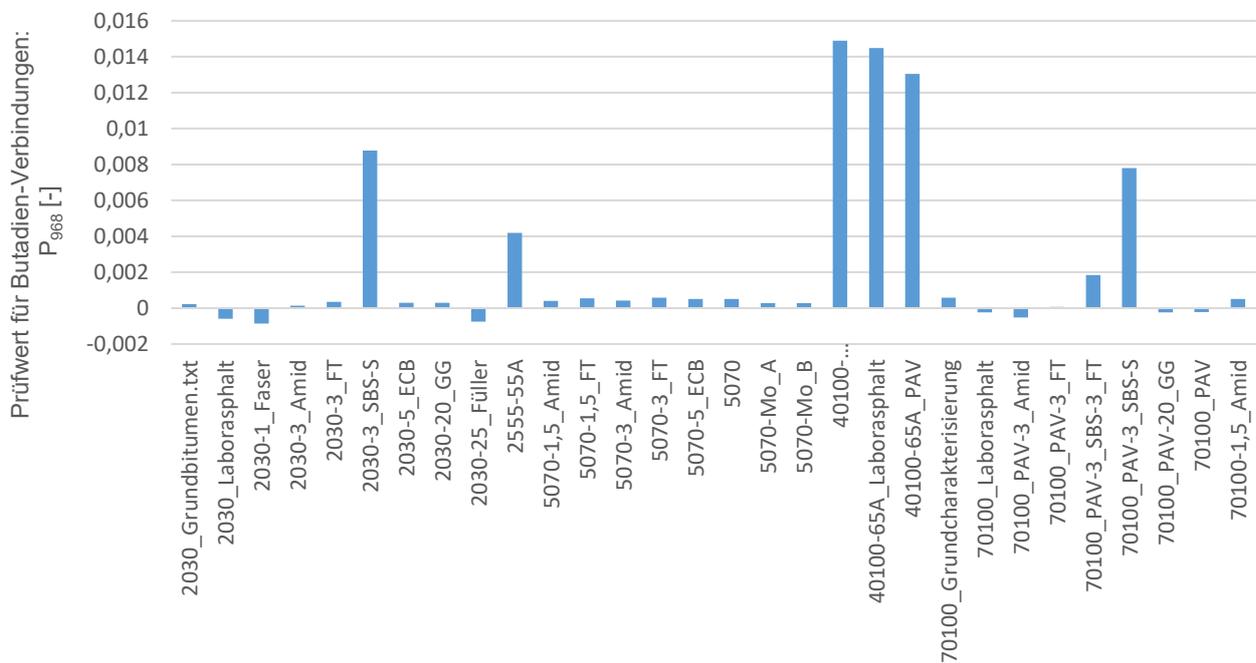


Abbildung 32: Absorbanz-Prüfwerte für Butadienverbindungen der untersuchten Bindemittelproben



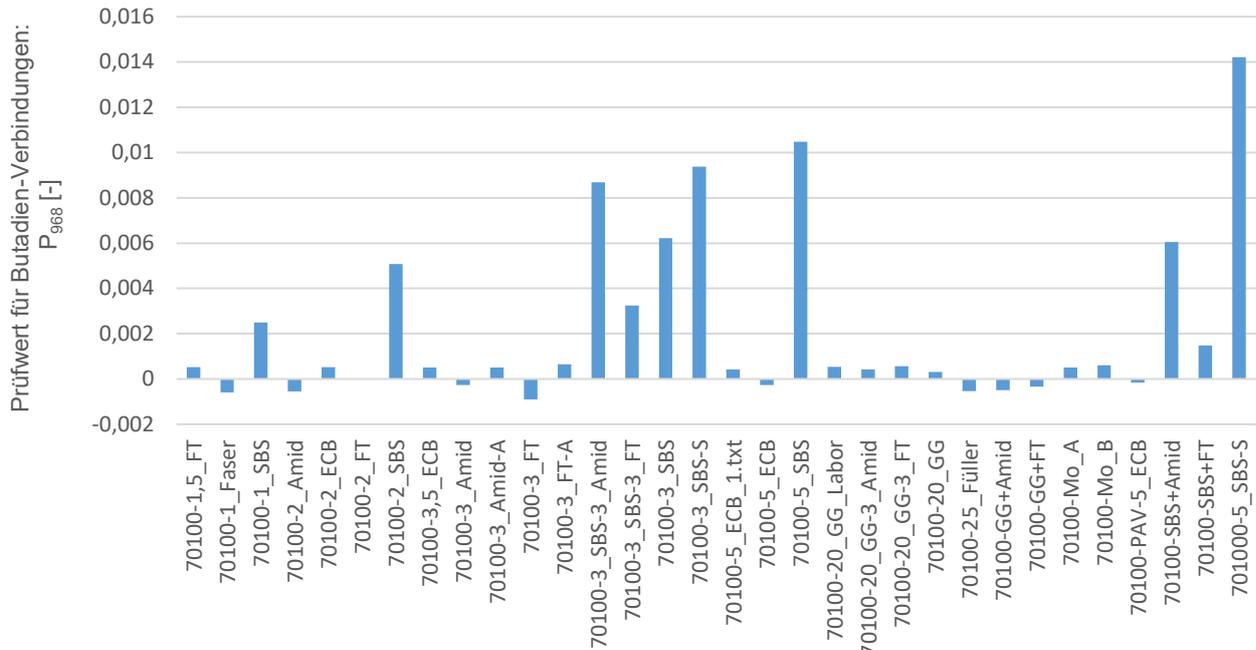


Abbildung 33: Absorbanz-Prüfwert für Butadienverbindungen für die in die Spektrenbibliothek eingepflegten Spektren aus Vorstudien (Gehrke et al.)

Auch die mittels Schnellextraktion rückgewonnenen Proben wurden mit dem entwickelten Verfahren untersucht. Die Ergebnisse für die Identifikation von Styrol zeigen, dass die PAK-Belastung die Ergebnisse beeinflusst, wobei davon ausgegangen werden kann, dass polymermodifizierte Bindemittel nicht PAK belastet sind. Bei zwei Granulaten ist die Polymermodifizierung bekannt, dieses sind die zwei unbelasteten Proben aus Bezugsquelle D („Bezugsquelle D – Granulat – PAK 0“). Beide Proben würden mit dem entwickelten Verfahren als polymermodifiziert eingestuft. (vgl. Abbildung 34)

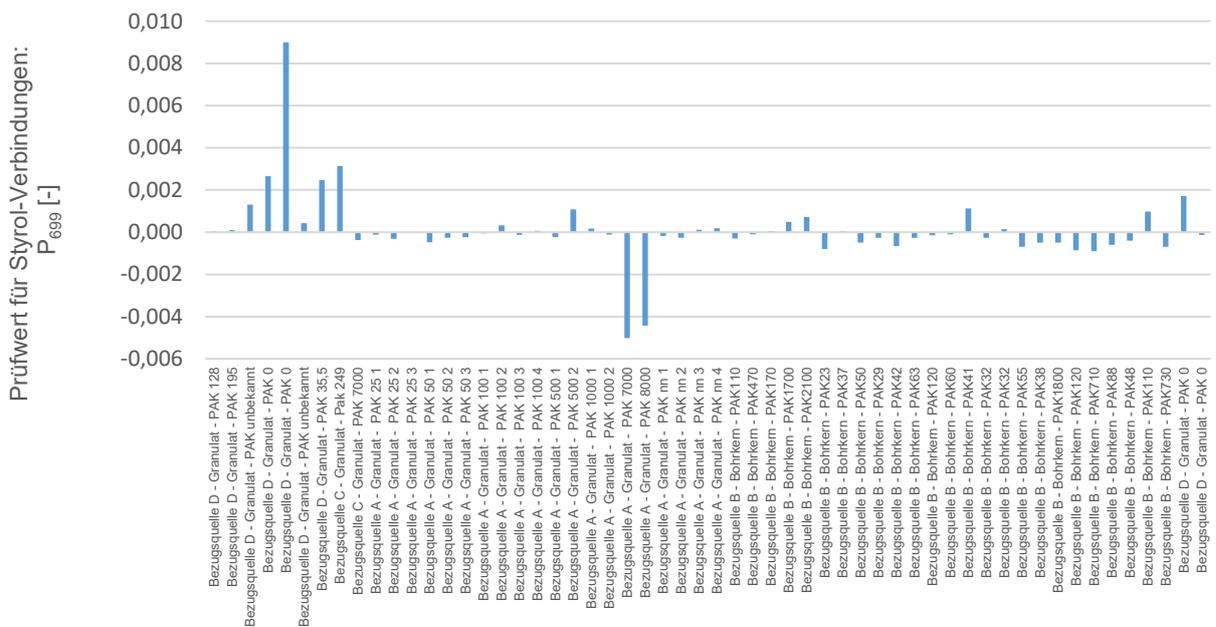


Abbildung 34: Absorbanz-Prüfwert für Styrolverbindungen für die Spektren aus Granulatmessungen

Bei der Auswertung des Butadienpeaks ist es nicht möglich eine eindeutige Klassifizierung vorzunehmen, hier wird lediglich eines der beiden modifizierten Bindemittel als solches identifiziert. (vgl. Abbildung 35).

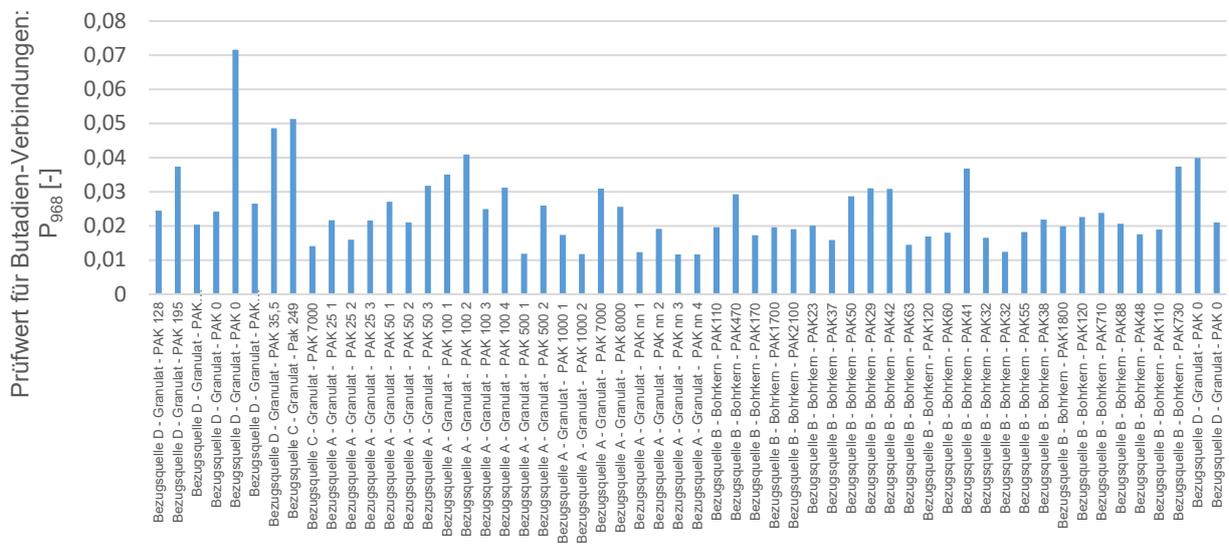


Abbildung 35: Absorbanz-Prüfwert für Butadienverbindungen für die Spektren aus Granulatsmessungen

6.3.1.3 Alterungsstatus

Aus der Literatur ist hinlänglich bekannt, dass aus der oxidativen Alterung resultierende Sauerstoffverbindungen in Bitumen mittels FTIR-Analytik nachgewiesen werden können. Hierbei sind insbesondere die Carbonyl-Verbindungen (C=O) sowie Schwefeloxide (S=O) von Bedeutung.

Zur Auswertung des Carbonylpeaks wurde die Peakhöhe, bei einer Wellenzahl von 1696 cm^{-1} , bestimmt. Abbildung 36 zeigt die Ergebnisse der Auswertung eines mehrfach RTFOT gealterten Bindemittels. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Peakhöhe zunimmt, je öfter das Alterungsverfahren (RTFOT) durchgeführt wird. Bei kontrollierten Alterungsbedingungen und Analysen einzelner Bindemittel im Labor ist es somit möglich, auch quantitativ einen Alterungseinfluss nachzuweisen. Auch für die Analyse des Sulphoxidpeaks bei einer Wellenzahl von 1031 cm^{-1} kann der Alterungsfortschritt nachvollzogen werden (vgl. Abbildung 37). In Abbildung 38 sind die spektralen Unterschiede auch optisch ersichtlicher.

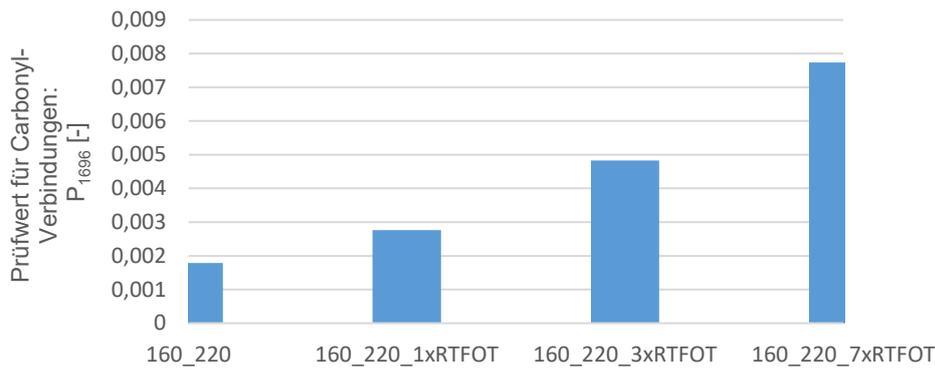


Abbildung 36: Absorbanz-Prüfwerte für Carbonylverbindungen der untersuchten Bindemittelproben

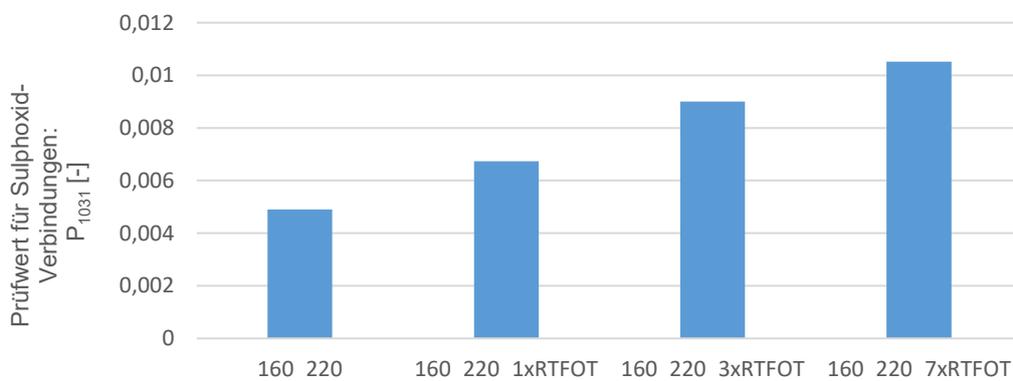


Abbildung 37: Absorbanz-Prüfwerte für Sulphoxidverbindungen der untersuchten Bindemittelproben

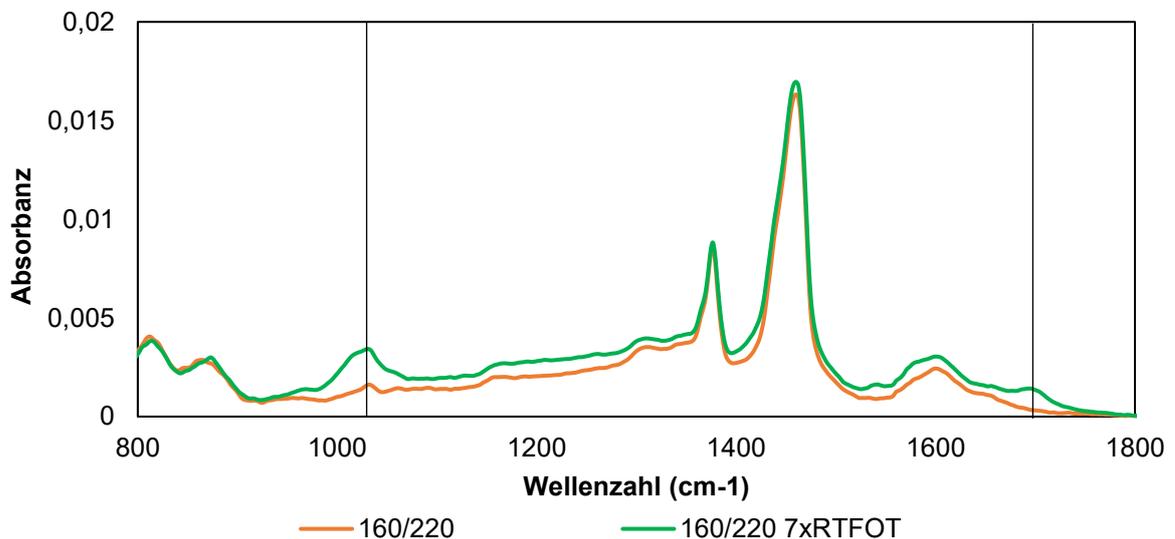


Abbildung 38: Absorbanzspektrum von Wellenzahl 800 bis 1.800 cm⁻¹ für ein ungealtertes und ein laborgealtertes Bindemittel

Bei den in die Bibliothek überführten Spektrendaten aus (Weigel & Stephan, 2015) kann der Einfluss der Alterung ebenfalls nachgewiesen werden, jedoch nur für PAV-gealterte Proben. Die

mittels RTFOT kurzzeitgealterten Proben heben sich weder bei den Carbonyl- noch bei den Sulphoxidpeaks systematisch von den ungealterten Proben ab. (vgl. Abbildung 39)

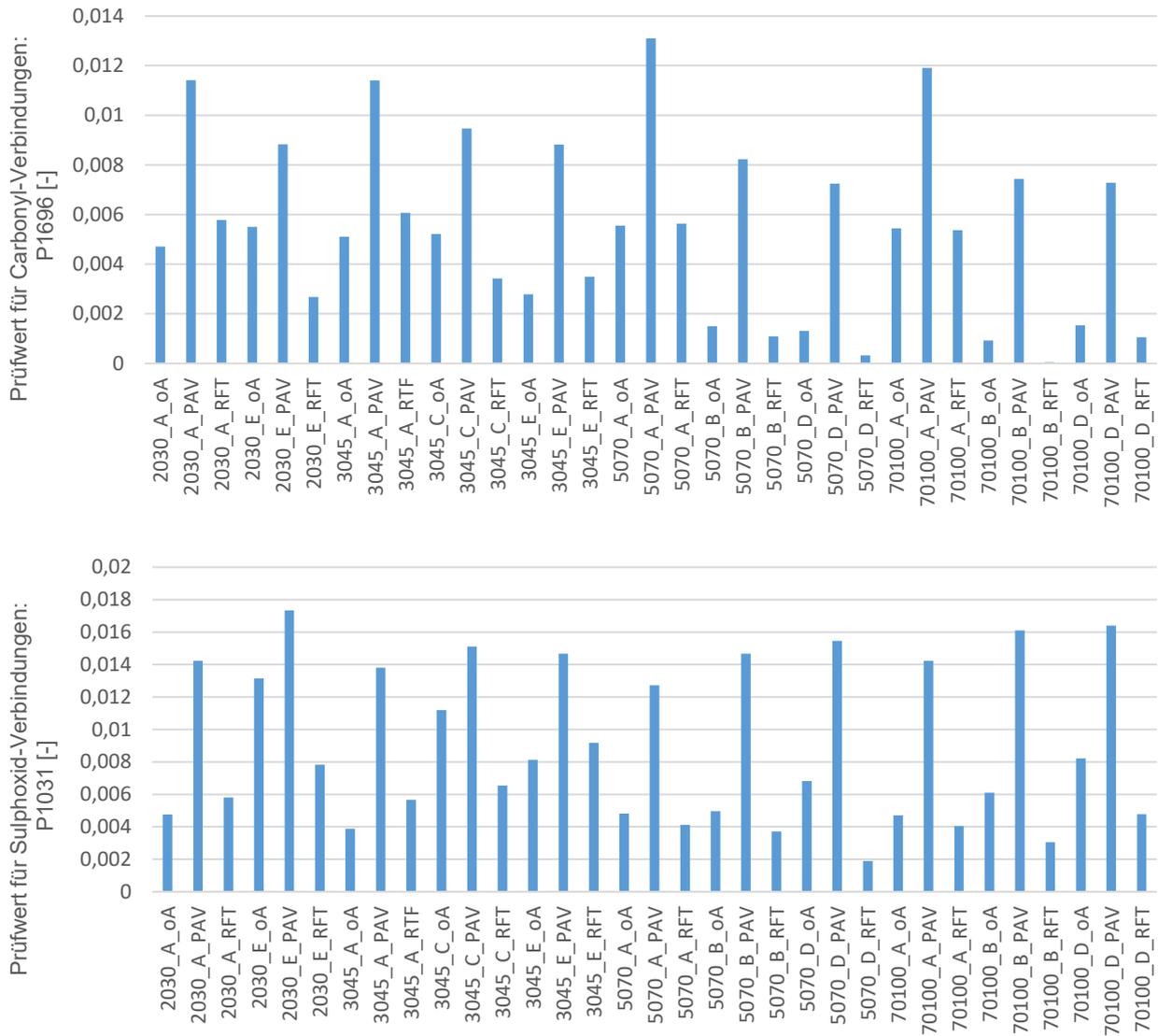


Abbildung 39: Absorbanz-Prüfwert für Carbonyl- und Sulphoxidverbindungen für die in die Spektrenbibliothek eingepflegten Spektren aus Vorstudien (Weigel & Stephan, 2015)

Bei den mittels Schnellextraktion rückgewonnenen Proben zeigt sich, dass alle Proben erhöhte Alterungspeaks aufweisen, eine Bewertung ist jedoch nur vergleichend möglich. (vgl. Abbildung 40)

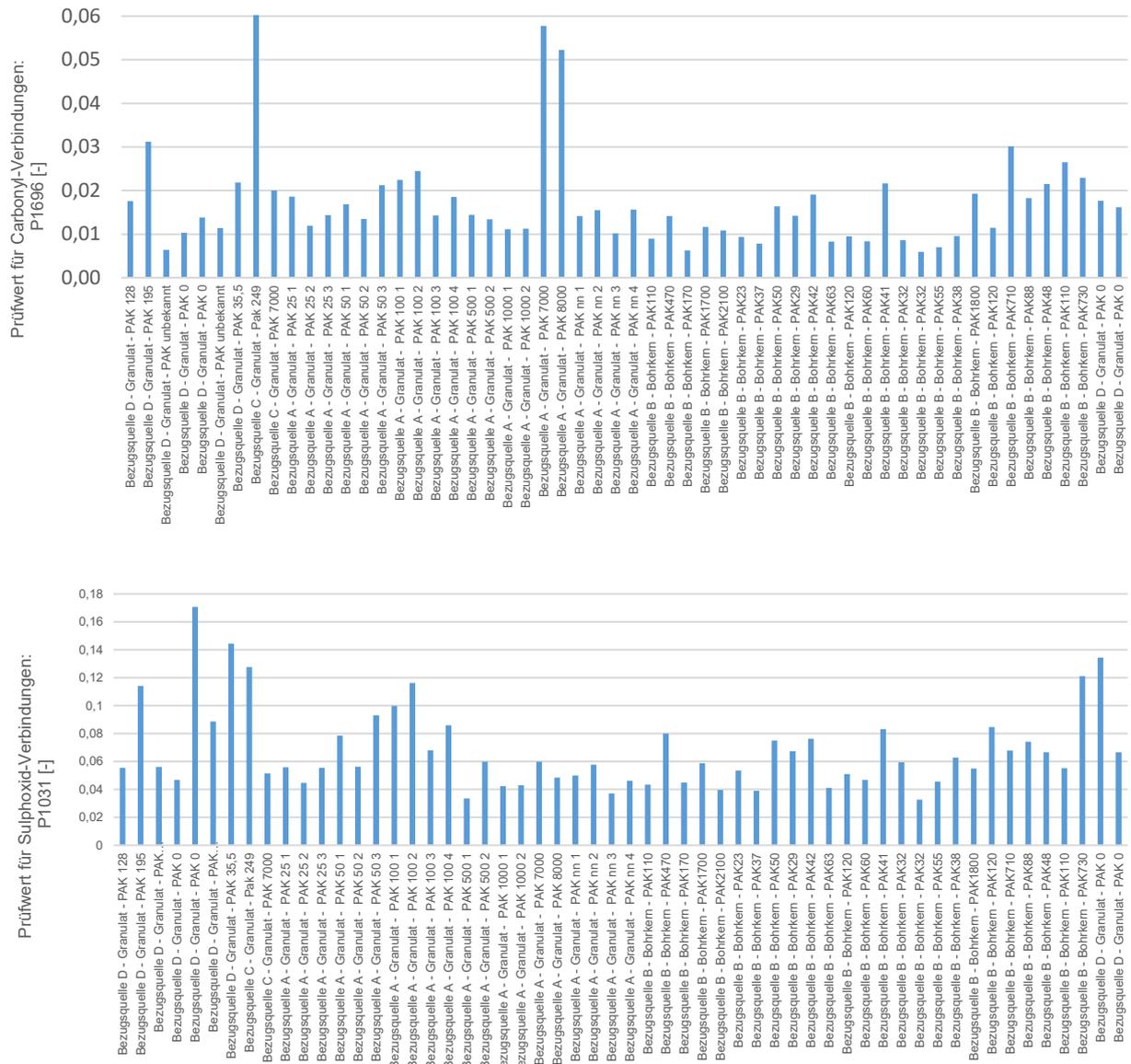


Abbildung 40: Absorbanz-Prüfwert für Carbonyl- und Sulphoxidverbindungen für die in die Spektrenbibliothek eingepflegten Spektren aus Granulatsmessungen

6.3.1.4 Viskositätsverändernde Additive

In den letzten Jahren wurden immer mehr viskositätsverändernde Additive, welche die Misch- und Einbautemperatur reduzieren im Asphaltstraßenbau eingesetzt. Eine Identifikation dieser Additive in Asphaltgranulaten ist derzeit nicht vorgesehen, jedoch für die Interpretation der Kennwerte von aus den Granulaten rückgewonnenen Bindemittel relevant. Um eine Möglichkeit der Identifikation zu schaffen, wurden Bitumen, die mit verschiedenen viskositätsverändernden Additiven modifiziert wurden, mittels FTIR untersucht.

Zur Identifikation von Fischer-Tropsch-Wachs (Sasobit) konnte ein Peak bei einer Wellenzahl von 728cm^{-1} identifiziert werden. Als Grundlinienpunkte wurden Wellenzahlen von $725,6\text{cm}^{-1}$ und 732cm^{-1} definiert. Genau in diesem Wellenzahlbereich befindet sich jedoch auch ein Peak des

zur Probenvorbereitung eingesetzten Lösemittels Toluols. Daher ist bei den Messungen darauf zu achten, dass das Lösemittel sich vollständig verflüchtigt.

Abbildung 41 zeigt die Spektren von einem Straßenbaubitumen und einem mit SBS-modifiziertem Bitumen mit und ohne FT-Additivierung.

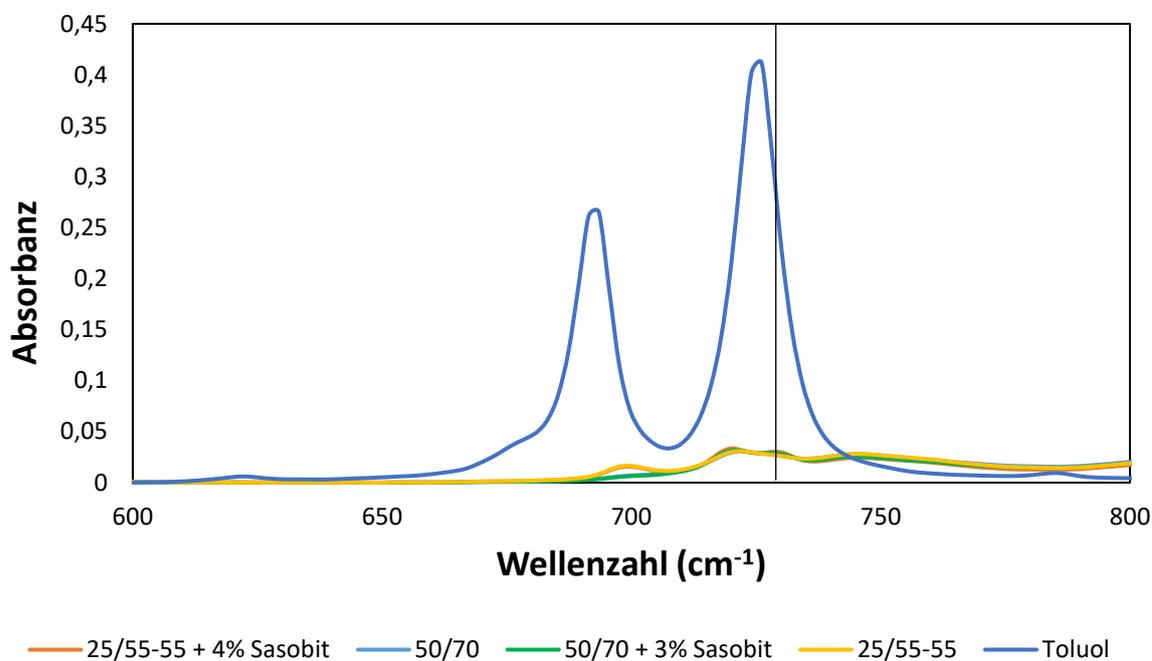


Abbildung 41. Spektren von Bitumen, welche mit FT-Wachs modifiziert wurden, im Vergleich zu Vergleichsspektren unmodifizierter Bindemittel sowie des Lösemittels Toluol.

Wird die Höhe des Absorbanzpeaks H_{728} auf die in die Spektrenbibliothek überführten Datensätze angewendet, können 10 von 13 mit F-T-Wachs modifizierte Proben identifiziert werden.

Bei zwei weiteren Spektren deuten die Absorbanzhöhen fälschlicherweise auf das Vorhandensein von F-T-Wachs hin. Bei einer mit Montanwachses additivierten Probe erscheint die Identifikation des anderen Wachses als möglich. Bei einer zweiten Probe (ein Ethylen-Copolymer-Bitumen - ECB) besteht die Möglichkeit, dass nicht vollständig verflüchtigtes Lösemittel die Absorbanzpeak verursacht hat. (vgl. Abbildung 42)

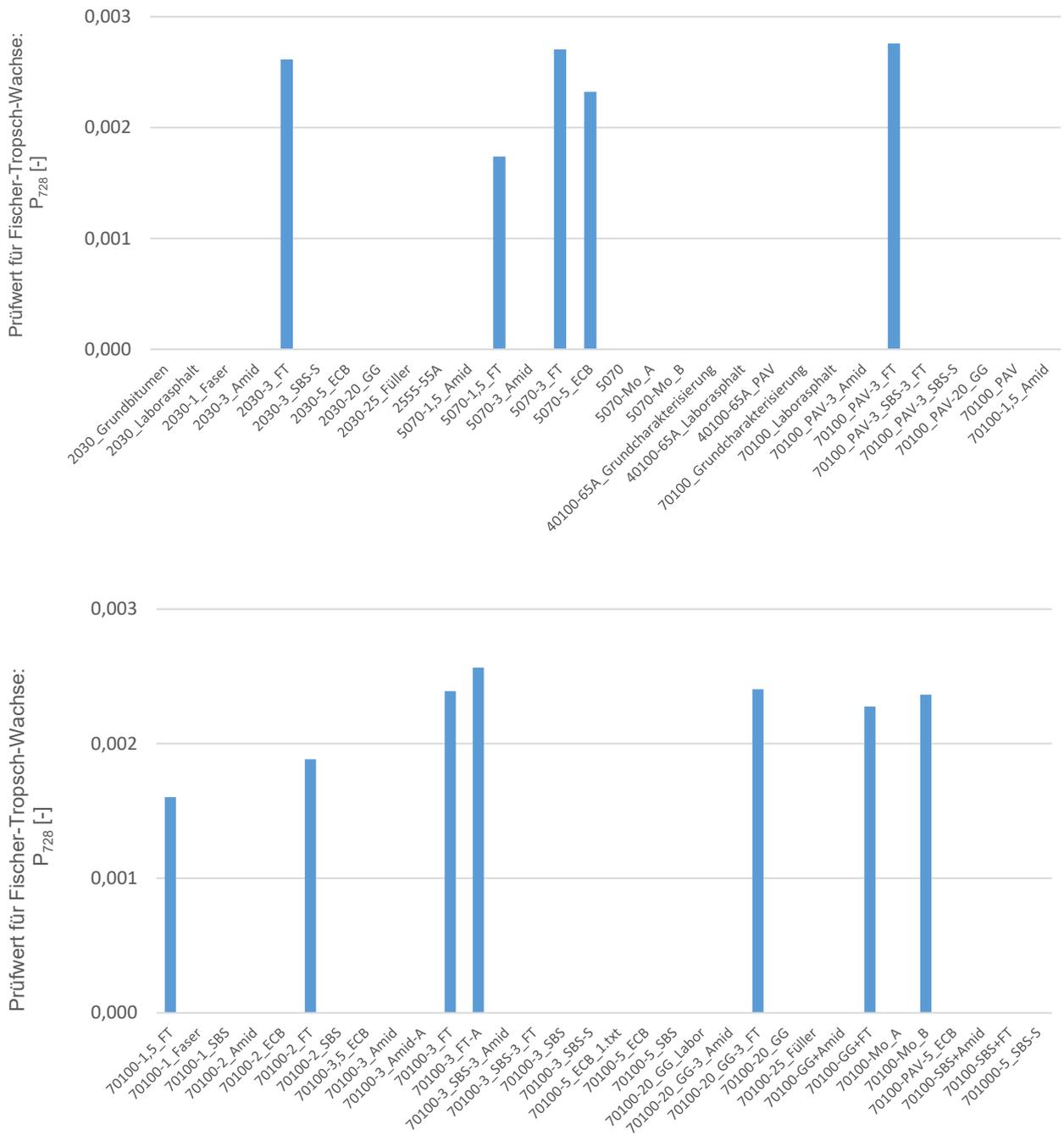


Abbildung 42: Absorbanz-Prüfwert für Fischer-Tropsch-Wachse für die in die Spektrenbibliothek eingepflegten Spektren aus Vorstudien (Gehrke et al.)

Für Amid-Wachse (Licomont) kann der Absorbanzpeak bei der Wellenzahl 3350 cm^{-1} angesetzt werden, siehe Abbildung 43. Die Höhe des Peaks kann mittels linearer Grundlinienkorrektur zwischen den Wellenzahlen 3320 cm^{-1} und 3370 cm^{-1} bestimmt werden.

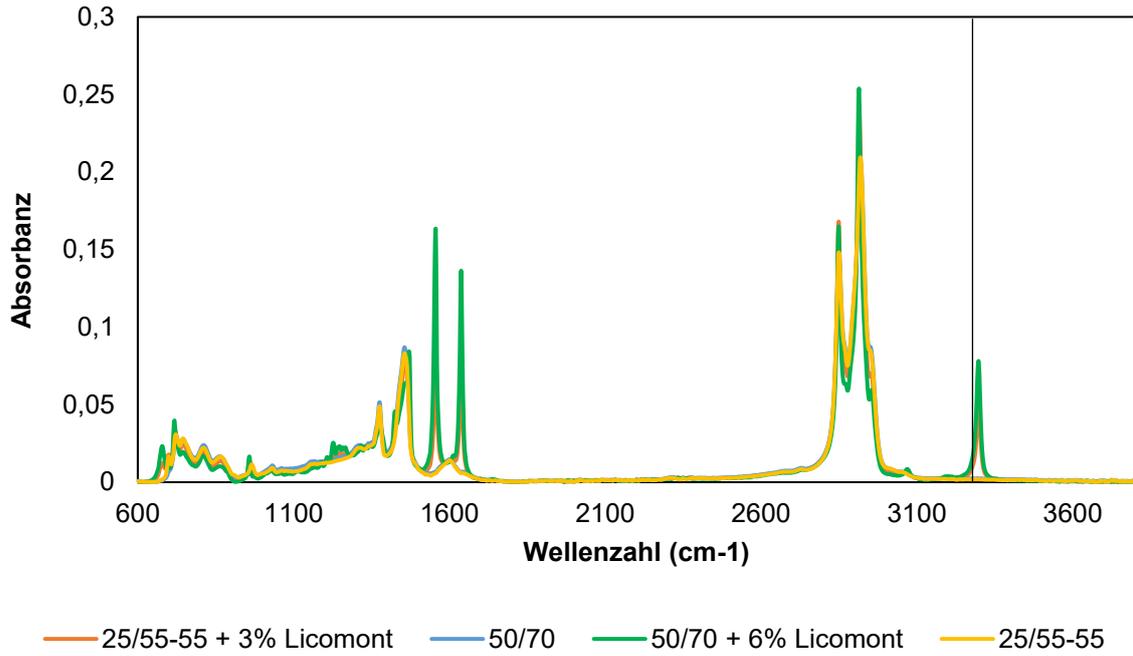
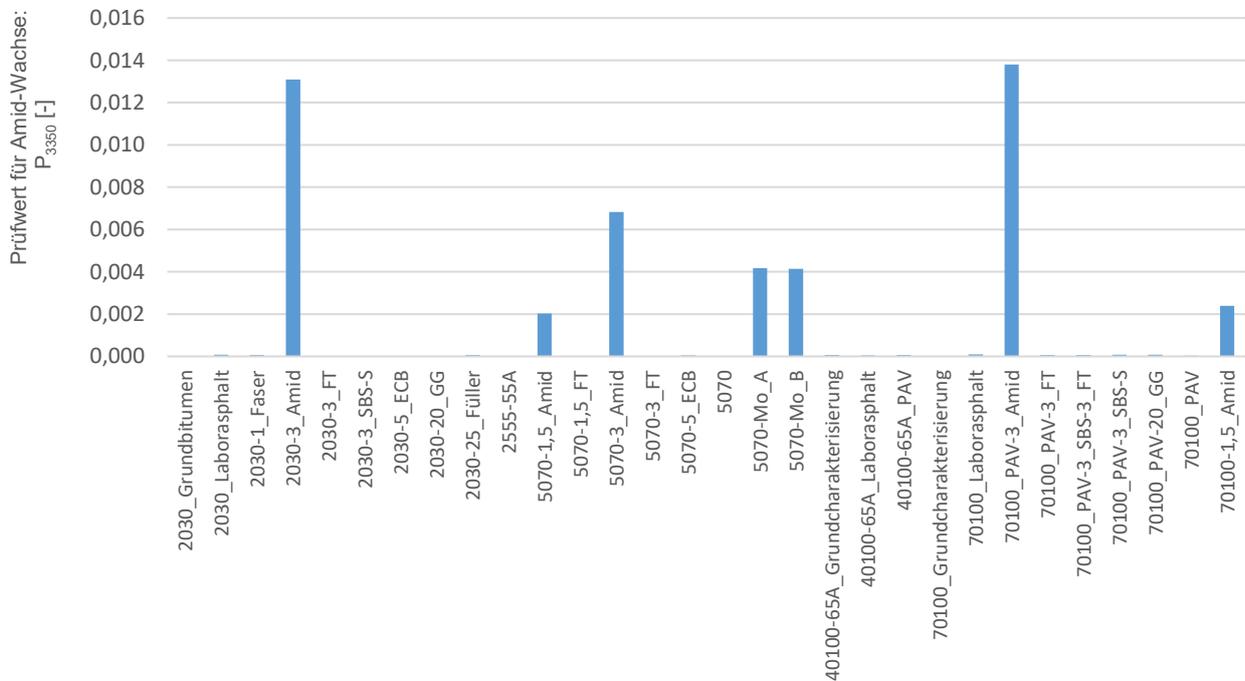


Abbildung 43. Spektren von Bitumen, welche mit Amidwachs modifiziert wurden, im Vergleich zu Vergleichsspektren unmodifizierter Bindemittel

An den in die Spektrenbibliothek überführten Datensätzen können so alle mit Amidwachs modifizierten Proben identifiziert werden. Ein mit Montanwachs modifiziertes Bitumen zeigt jedoch auch einen hohen Wert für P_{3350} (vgl. Abbildung 44)



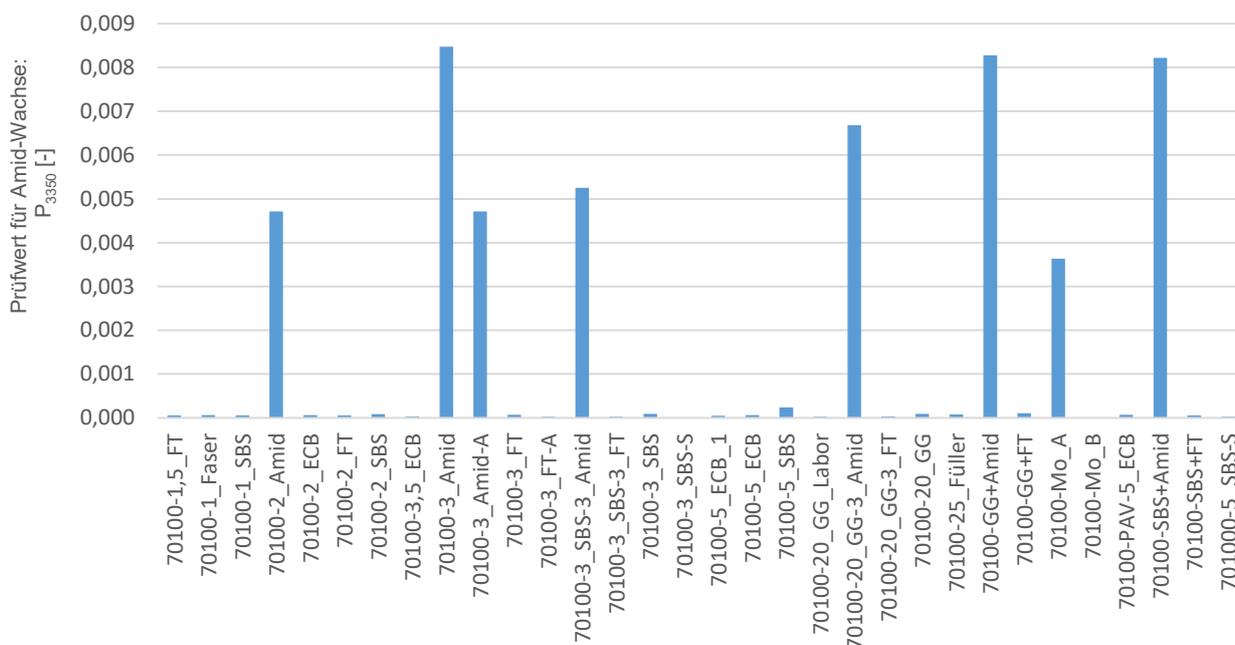


Abbildung 44: Absorbanz-Prüfwert für Amid-Wachse für die in die Spektrenbibliothek eingepflegten Spektren aus Vorstudien (Gehrke et al.)

Mineralische Zusätze zur Verringerung der Herstellungstemperatur von Asphalt, welche zum Aufschäumen des Bindemittels führen, sind nicht mit der hier beschriebenen FTIR-Analyse an rückgewonnenen Bindemitteln identifizierbar. Durch das Lösen des Bindemittels und anschließendem Zentrifugieren sind die im Ausbauasphalt enthaltenen Gesteinsfraktionen wie Zheolithe nicht Teil der analysierten Probe. Hier wäre eine FTIR-Analyse der rückgewonnenen Gesteinsanteile denkbar, die jedoch nicht im Rahmen des Projektes untersucht wurde.

6.3.1.5 Gummimodifizierung

Auch zur Modifizierung von Asphalt eingesetztes Gummi wird nicht bei dem eingesetzten Schnellextraktionsverfahren bei Umgebungstemperatur gelöst. So können auch keine auf Gummianteile hindeutende Absorbanzpeaks in den Bindemittelspektren identifiziert werden. Jedoch weist Vestenamer, welches als weiteres Additiv bei gummimodifizierten Bindemitteln bzw. zur Gummimodifizierung von Asphalt zugegeben werden kann, einen Absorbanzpeak bei einer Wellenzahl von 966 cm^{-1} auf. Dieser Peak befindet sich direkt neben dem Butadienpeak, (968 cm^{-1}), wodurch eine eindeutige Identifizierung erschwert wird.

In Abbildung 45 ist zu erkennen, dass an den mittels Schnellextraktion rückgewonnenen Bindemitteln der für Vestenamer charakteristische Peak identifiziert werden kann, die mit einem Gummigranulat CTS ohne das Additiv modifizierten Bindemittel jedoch nicht von den Bindemitteln ohne Gummianteile unterscheidbar sind.

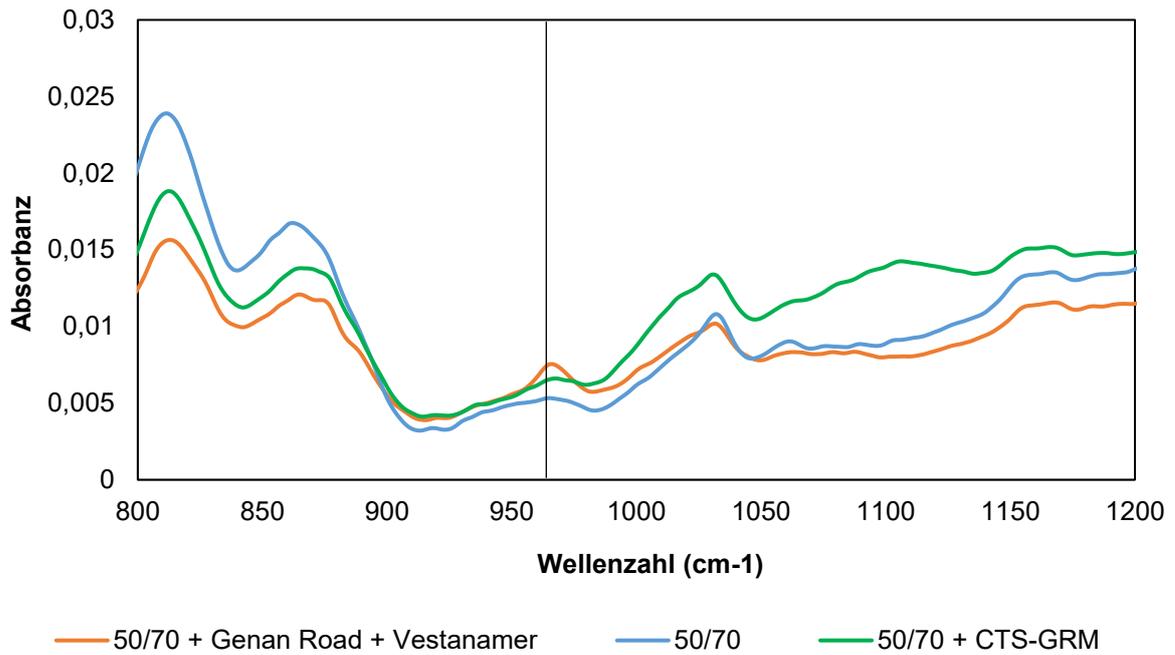


Abbildung 45. IR-Spektren von gummi-modifizierten Bindemitteln im Vergleich zu nicht-modifizierten Bitumen im Wellenzahlbereich von 800 bis 1.200 cm^{-1}

Das Ergebnis vom Messungen an einem Bindemittel in Abbildung 46 zeigt, dass eine Identifizierung hier möglich ist. Auch eine Abgrenzung zu nicht modifizierten Bindemittel mit und ohne Alterung kann erfolgen, was ein der Vergleich mit den Bitumen aus dem Projekt Bindemitteldesign zeigt.

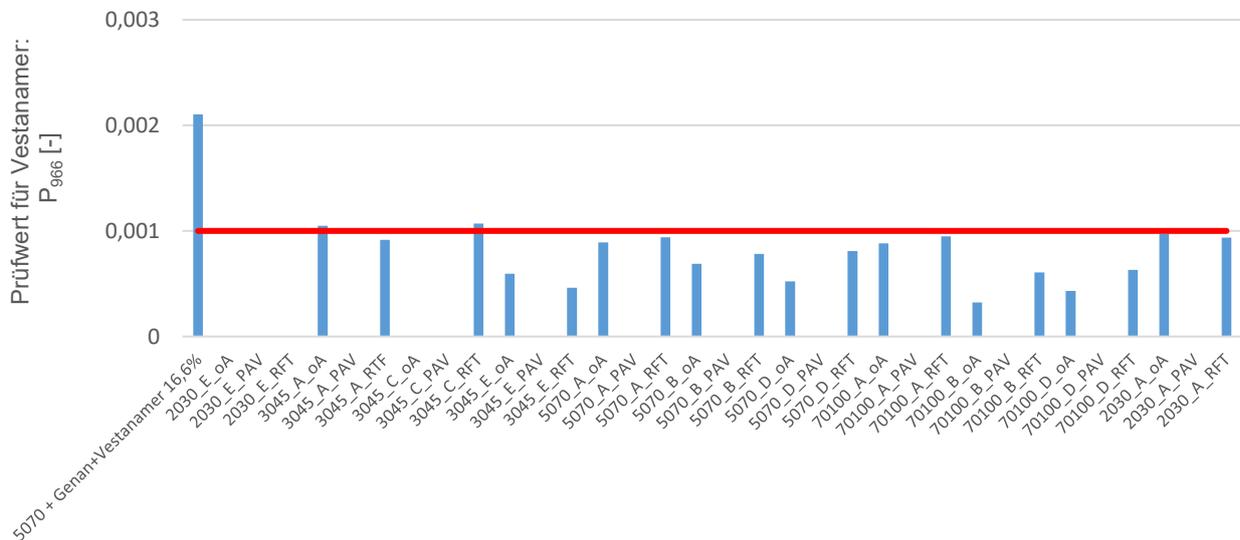


Abbildung 46: Absorbanz-Prüfwert für Gummi-modifizierungen für die in die Spektrenbibliothek eingepflegten Spektren aus Vorstudien (Weigel und Stephan 2015)

6.3.1.6 Naturasphalt

Als Naturasphalte kommen Zusätze wie Trinidad Epuré oder Gilsonit als Asphaltadditive zum Einsatz. Wie Abbildung 47 zeigt, ist keine Veränderung des Bindemittelspektrums nach Zugabe von Naturasphalt zu erkennen. Dies kann damit erklärt werden, dass die Naturasphalte auch den gleichen natürlichen Ursprung haben wie Bitumen, welche nach der Destillation von Rohöl zurückbleiben. Dadurch weisen beide Stoffe die gleichen Absorbanzen auf und eine chemische Differenzierung zu Bitumen war nicht möglich.

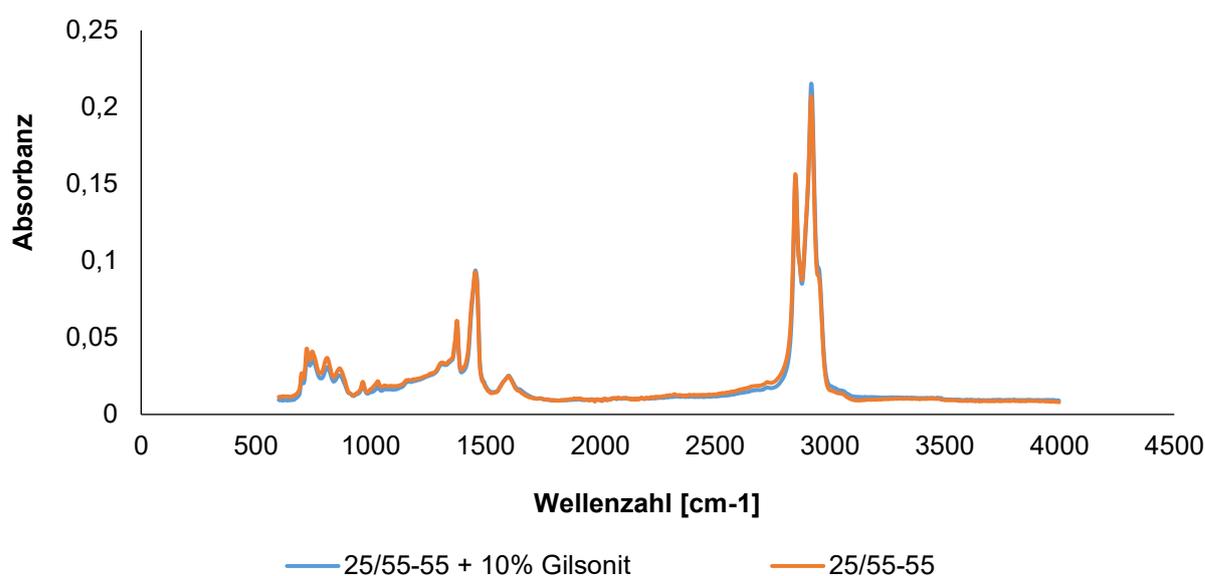


Abbildung 47. IR-Spektren von mit Gilsonit additivierten Bindemittel

6.3.1.7 Haftverbesserer

Die untersuchten Haftverbesserer Wetfix und Kalkhydrat wurden im Falle des Wetfix direkt in das Bindemittel eingemischt und im frischen Zustand untersucht, um zu überprüfen, ob eine Identifikation unter optimalen Bedingungen möglich ist.

In Abbildung 48 ist zu erkennen, dass in den Spektren keine vom Bindemittel abweichenden Peaks auftauchen. Daher ist eine Identifikation des Haftverbesserers Wetfix nicht möglich.

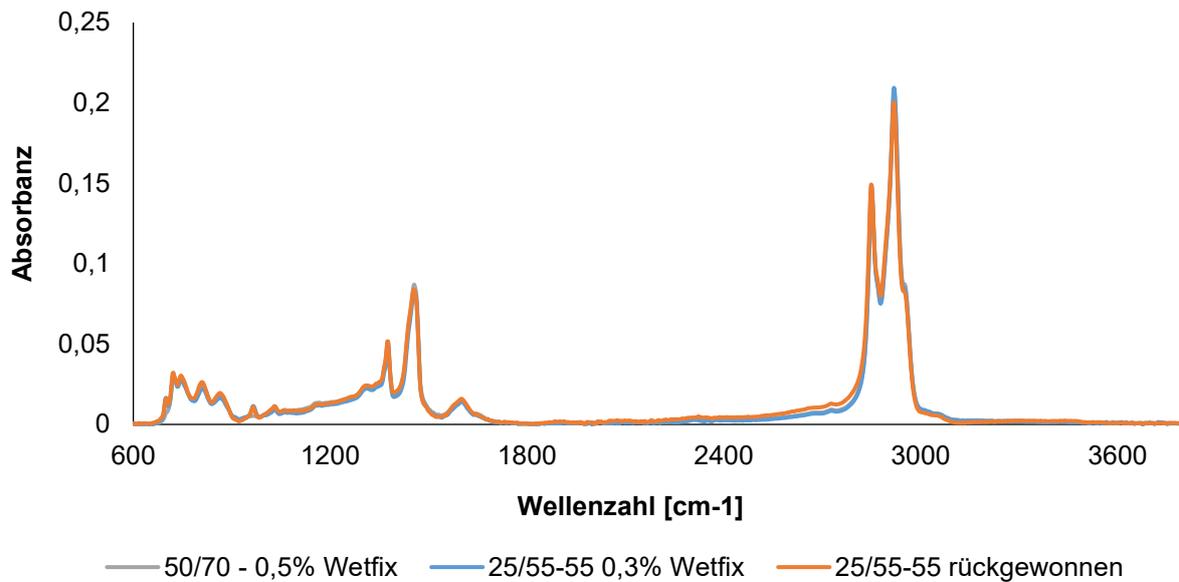


Abbildung 48: IR-Spektren von mit Wetfix additivierten Bindemittel

Für die Identifizierung des Kalkhydrats wurde ein Peak bei einer Wellenzahl von 875 cm^{-1} identifiziert. Bei dieser Wellenzahl besitzen sowohl der reine Kalkstein, als auch das reine Kalkhydrat deutliche Peaks. Die Ergebnisse der Peakauswertung im Bereich zwischen 840 cm^{-1} und 895 cm^{-1} sind in Abbildung 49 dargestellt. Eine Identifikation ist auch hier nicht möglich.

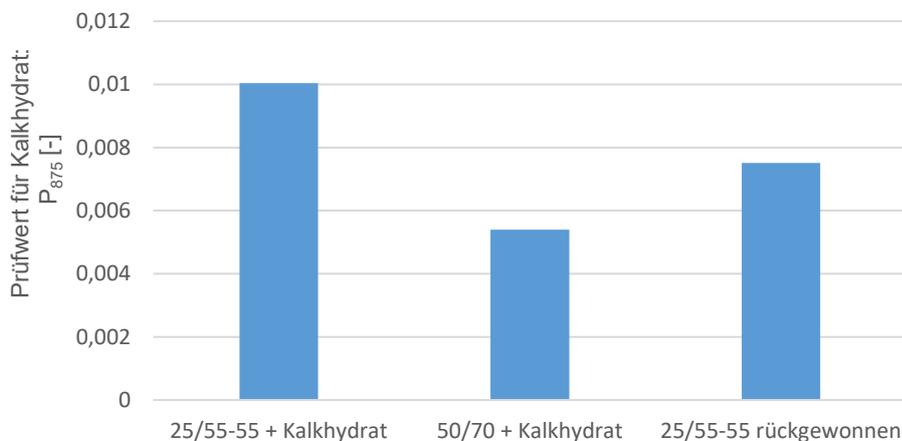


Abbildung 49: Absorbanz-Prüfwerte für Kalkhydrat der untersuchten Bindemittelproben

6.3.2 Flächenauswertung

Die Flächenauswertung berücksichtigt einen größeren Bereich der charakteristischen Absorbanzpeaks. Die Peakhöhe an einer einzelnen Wellenzahl. Der Integrationsbereich kann angepasst werden, wodurch gerade breitere Peaks teilweise besser identifiziert und quantifiziert werden können. Neben der Basislinienintegration, bei welcher die Flächen ausgehend von der Nulllinie der Spektren berechnet werden, können Grundlinien für eine lineare Integration verwendet werden (vgl. Abbildung 50). Durch diese lineare Integration werden Basislinieneffekte eliminiert, was zu einer besseren Vergleichbarkeit der Auswertung beiträgt.

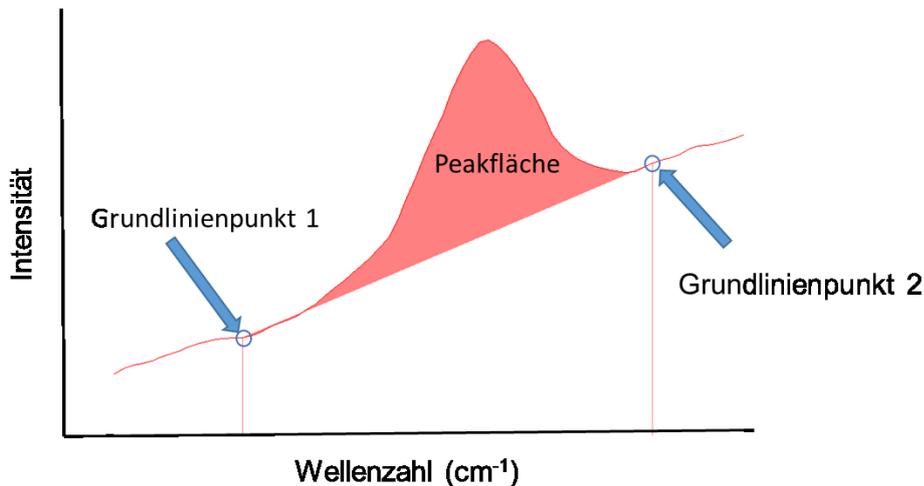


Abbildung 50: Definition der Peakfläche mittels linearer Grundlinienkorrektur

Die Fläche des Absorbanzpeaks kann durch Integration nach Gleichung 3 berechnet werden.

$$A_A = \int_{i_{GLP1}}^{i_{GLP2}} (A_i) - \frac{(i_{GLP2} - i_{GLP1}) * (A_{GLP1} + A_{GLP2})}{2} \quad \text{Gleichung 3}$$

mit $A(i)$: Absorbanz bei Wellenzahl i , i_{GLP1} , i_{GLP2} : Wellenzahlen der als Integrationsgrenzen verwendeten Grundlinienpunkte 1 und 2

6.3.2.1 PAK Analyse

Die PAK Analyse mittels Flächenauswertung wurde nicht analog mit Auswertung der Flächen der einzelnen Peaks durchgeführt. Zunächst wurden anhand der an den PAK- Referenzproben sowie der beschafften Phenolproben (vgl. Kapitel 3.2) die charakteristischen Wellenzahlen identifiziert. Diese sind in Tabelle 11 zusammengestellt. Für diese 44 Peaks wurden an allen aus Ausbauproben extrahierten Bindemitteln die Integrationsflächen zwischen den in Tabelle 11 angegebenen Grundlinienpunkten bestimmt. Die Korrelationsanalyse der einzelnen Flächen mit den aus Vorinformationen vorliegenden PAK-Gehalten ergab bei keinem der untersuchten Peaks zufriedenstellende Bestimmtheitsmaße $> 0,5$. Um die Wirkung hoch belasteter Proben zu vermeiden, wurden lediglich die Proben mit einer PAK-Belastung unter 200 mg/kg berücksichtigt.

Tabelle 11. Wellenzahlen, bei denen an den PAK-Referenzproben charakteristische Peaks identifiziert wurden

PAK (cm ⁻¹)	Grundlinienpunkt 1 (cm ⁻¹)	Grundlinienpunkt 2 (cm ⁻¹)	Integrationsgrenze 1	Integrationsgrenze 2	Korrelation mit PAK-Belastung (R ²) ohne Proben größer 200 mg/kg
Acenaphthene	815	851	820	850	0,0003
	680	810	755	805	0,0086
	680	810	730	755	0,2193
Anthracene	620	891	860	890	0,0338
	630	750	730	890	0,2397
Antraphthylene	795	842	810	840	0,0861
	744	789	790	745	0,0271
	630	741	690	740	0,4307
Benzoanthracen	830	910	858	910	0,0676
	768	830	790	822	0,0075
	697	768	700	760	0,2376
	660	695	675	693	0,037
Benzoapyrene	854	880	854	880	0,0179
	780	880	800	854	0,0221
	696	770	705	765	0,1675
	610	770	650	693	0,183
Benzo-flouranthene	840	895	860	895	0,0024
	789	830	790	831	0,1289
	650	830	755	785	0,2216
	650	830	710	755	0,1416
Benzoghi-pyrene	780	860	858	819	0,0604
	780	860	785	819	0,0004
	730	780	735	779	0,2633
	610	655	630	655	0,0251
Chysene	780	830	790	822	0,0025
	771	610	740	770	0,1713
	660	686	670	685	0,0501
Dibenzo-anthracene	860	900	865	898	0,0435
	780	825	790	822	0,0053
	705	760	720	758	0,222
	610	677	655	670	0,0024
Flourene	660	749	670	750	0,4316
Flouranthene	810	831	815	830	0,0428
	640	791	720	790	0,2444
	601	623	602	622	0,0743
Indenopyrene	779	843	780	840	0,0165
	650	732	710	730	0,3357
Naphtalene	625	805	630	800	0,017
	600	623	601	620	0,0488
Phenanthrene	760	831	790	830	0,0003
	640	742	698	740	0,4149
Pyrene	610	851	800	850	0,2492
	717	850	718	760	0,3672
	660	712	678	710	0,1893

Für die weitere Analyse wurden die Wellenzahlbereiche, bei denen die Einzelkorrelation Bestimmtheitsmaße > 0,24 erreichten ausgewählt, und aufsummiert.

$$P_{A,PAK} = \sum(A_j)$$

mit $P_{A,PAK}$: Prüfwert für die Identifikation von PAK anhand der Flächenauswertung, A_j : Peakfläche bei der Wellenzahl j , vgl. Tabelle 11.

Wie in Abbildung 51 ersichtlich, kann ein allgemeiner Zusammenhang des ermittelten Prüfwertes mit der aus der Vorinformation stammenden PAK-Belastung festgestellt werden, der ein Bestimmtheitsmaß von 0,42 aufweist. Dieser Zusammenhang erlaubt aber noch keine zielführende Einteilung der Ausbauproben hinsichtlich des Grenzwertes von 25 mg/kg PAK₁₆.

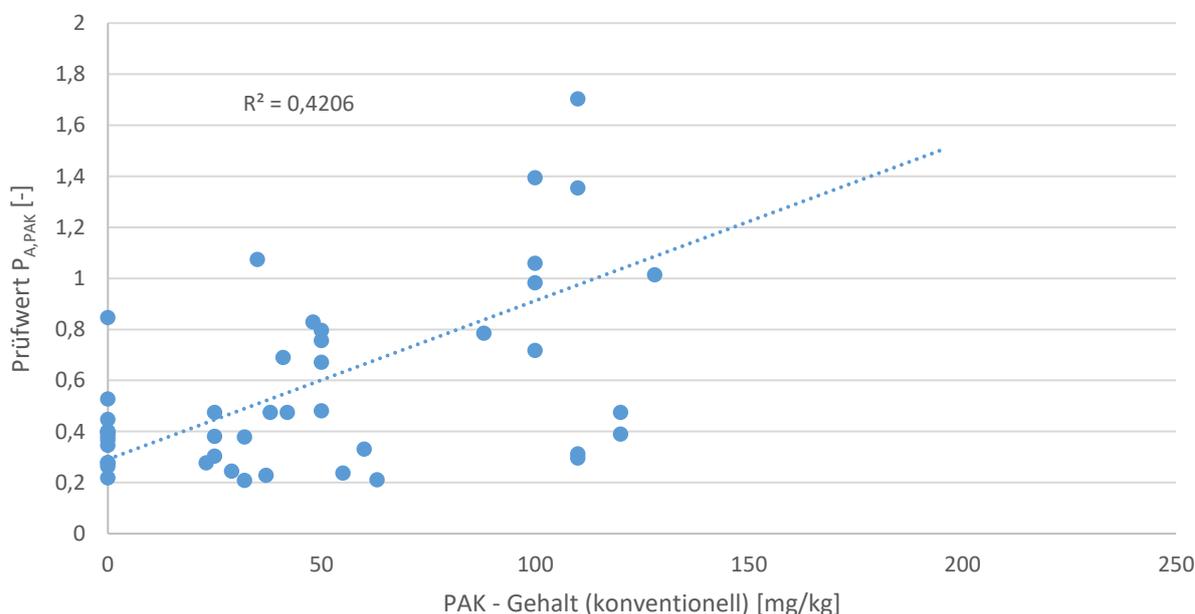


Abbildung 51. Korrelation der Prüfwerte aus der Flächenauswertung mit dem aus Vorinformationen stammenden PAK-Belastung

Zur Überprüfung der Probenhomogenität aus den verschiedenen Bezugsquellen wurde überprüft, ob diese deutliche Abweichungen durch die Auswertung zeigen. In Abbildung 52 sind gleichen Wertepaare getrennt nach Probenart und Analyseverfahren der Voruntersuchung ausgewertet. Bei den Proben, welche bereits in granulierter Form vorlagen, kann ein vergleichsweise guter Zusammenhang ($R^2 = 0,7$) zwischen dem Prüfwert aus der FTIR-Analyse und dem mittels Dünnschichtchromatographie halbquantitativ bestimmten PAK-Gehalt aufgezeigt werden. Hingegen weist die Korrelation für die anderen Probengruppe einen erheblich schlechteren Zusammenhang auf. Hierbei handelt es sich um Bohrkernproben, von denen bereits Abschnitte der quantitativen PAK-Analyse unterzogen worden sind. (vgl. Abbildung 53)

Offensichtlich enthielten die zur FTIR-Analyse der Bohrkernproben aufbereiteten Proben andere Probenteile als die Proben, welche zuvor aus en Abschnitten durch eine externe Prüf stelle an ein Umweltlabor zur quantitativen PAK-Bestimmung versendet wurden. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass es sich bei den untersuchten Ausbauasphaltproben um Rückstellproben aus bereits durch mehrere Prüf stellen durchgeführte PAK-Analysen handelte.

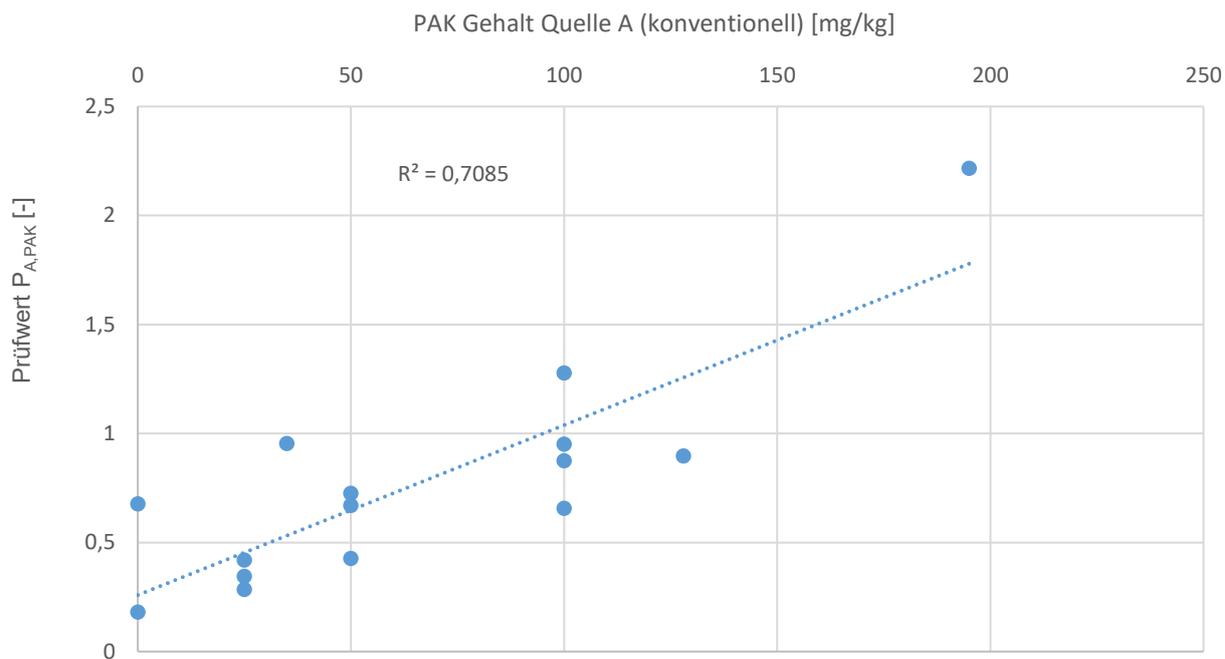


Abbildung 52: Korrelation der Prüfwerte aus der Flächenauswertung mit dem aus Vorinformationen stammenden PAK-Belastung für alle Proben aus Bezugsquelle A

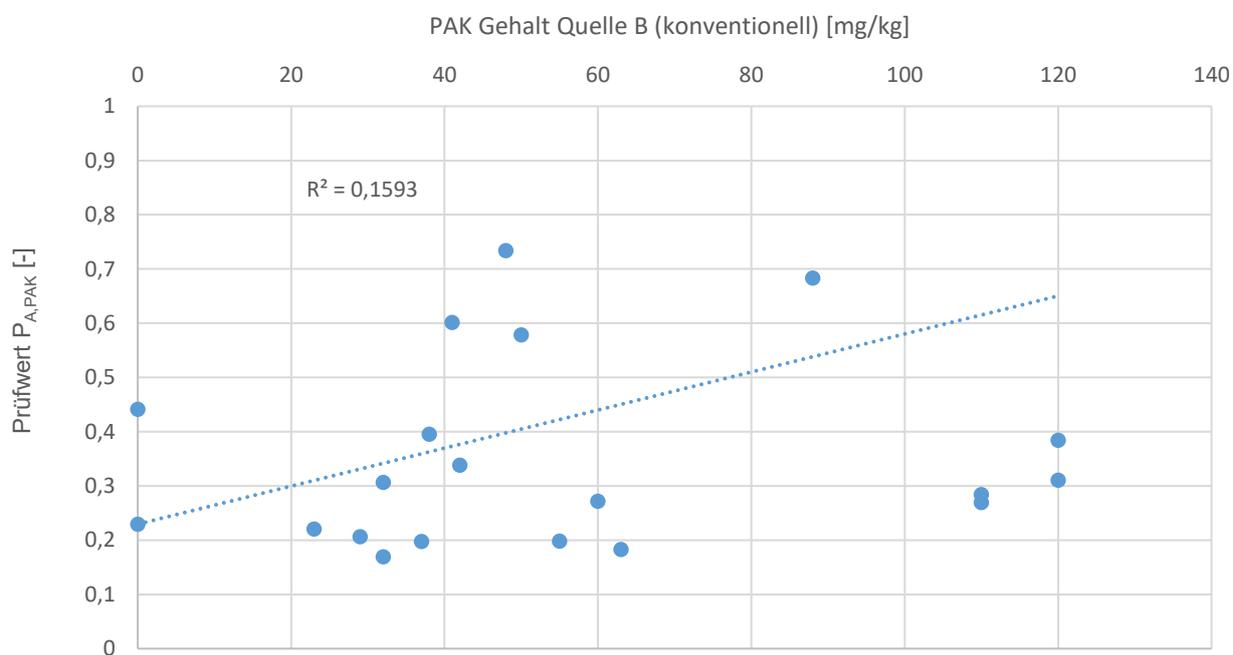


Abbildung 53. Korrelation der Prüfwerte aus der Flächenauswertung mit dem aus Vorinformationen stammenden PAK-Belastung für alle Proben aus Bezugsquelle B

Als weitere Auswerteverfahren wurden anhand der aus den Vorinformationen angegebene PAK-Gehalte drei Gruppen gebildet. Gruppe 0 umfasst alle Proben mit PAK-Belastungen ≤ 25 mg/kg,

die Gruppe 1 alle Proben zwischen 25 mg/kg und 200 mg/kg und die Gruppe 2 alle Proben mit PAK-Gehalten > 200 mg/kg. In Abbildung 54 sind die an den Proben bestimmten Prüfwerte zusammengestellt. Eine Differenzierung anhand der Prüfwerte, welche der Gruppeneinteilung anhand der Vorinformation entspricht, ist nicht möglich.

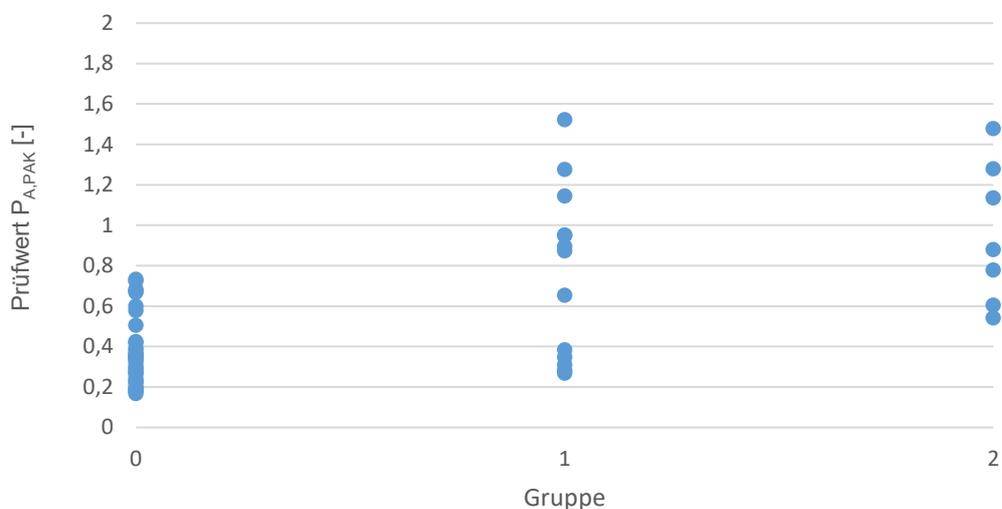


Abbildung 54: Einteilung aller Proben nach PAK Gehalten aus Vorinformationen und Prüfwert $P_{A,PAK}$

Unter Einbeziehung der aus der Korrelationsanalyse gewonnenen Erkenntnisse wurden Ergebniswerte der Bohrkernproben aus der Auswertung eliminiert. Die verbleibenden 34 Prüfwerte sind in Abbildung 55 dargestellt. Zunächst ist ersichtlich, dass eine Unterscheidung zwischen Gruppe 1 und 2, entsprechend größerer oder geringerer Belastung als 200 mg/kg PAK nicht möglich ist. Jedoch kann unter Anwendung einer Grenze von 0,5 für den Prüfwert $P_{A,PAK}$ die der Gruppe 0 zugeordneten Proben von den Proben mit einer vorbestimmten PAK-Belastung > 25 mg/kg differenziert werden, wobei jeweils eine Probe abweichend zugeordnet wurde.

Die anhand der IR-Analyse falsch negative Probe, die in einen Prüfwert $P_{A,PAK}$ von 0,43 erreicht hat, weist anhand der Vorinformation einen mittels Dünnschichtchromatographie bestimmten PAK-Gehalt von 50 mg/kg. Hier könnte die Abweichung auch durch inhomogene Proben sowie der Ungenauigkeit beider Verfahren erklärt werden.

Die falsch positiv eingestufte Probe in Gruppe 0 weist einen Prüfwert $P_{A,PAK} = 0,68$ auf, während die Vorinformation anhand der quantitativen Analyse einen Wert von 0,8 mg/kg PAK₁₆ ergeben hat. Bei dieser Probe handelt es sich um ein Fräsgut aus einer Offenporigen Asphaltdeckschicht. Diese ist mit großer Sicherheit mit einem polymermodifizierten Bindemittel nach 1980 hergestellt worden. Die zur Bestimmung der PAK-Prüfwerte berücksichtigten Wellenzahlbereich beinhalten auch die Peaks bei den Wellenzahlen 699 cm^{-1} und 968 cm^{-1} , welche charakteristisch für SBS-Polymere sind. Für eine sichere Identifizierung der PAK-Belastung mittels FTIR-Analytik sollten somit an allen Bindemitteln zunächst eine Überprüfung des Vorhandenseins von SBS-Polymeren (vgl. Kapitel 6.3.1.2) durchgeführt werden und erst anschließend eine PAK Analyse.

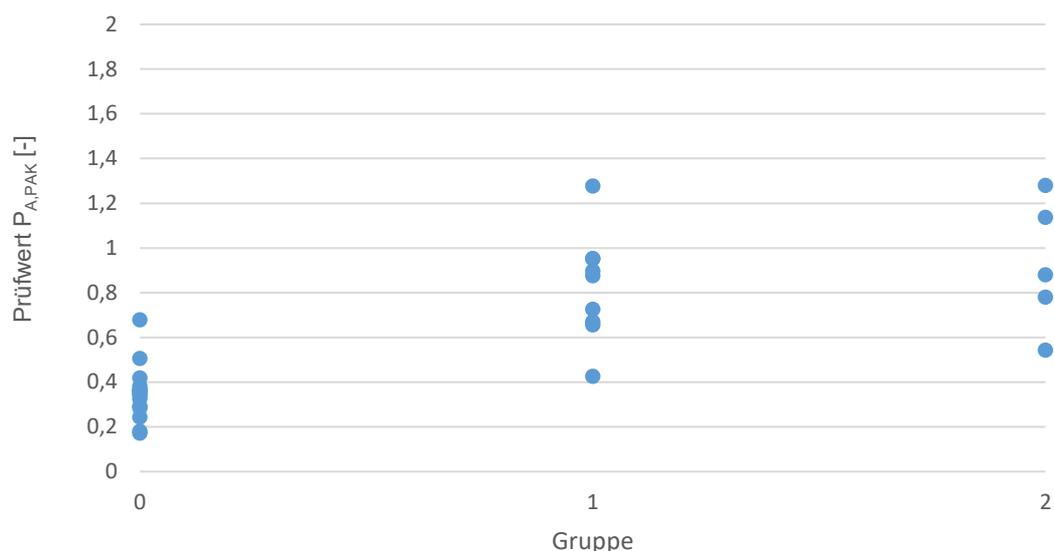


Abbildung 55: Einteilung der Proben ohne Bezugsquelle B (Bohrkerne) Proben nach PAK Gehalten aus Vorinformationen und Prüfwert $P_{A,PAK}$

Zur weiteren Überprüfung wurden insgesamt elf der Ausbauproben (fünf Proben mit halbquantitativer Voruntersuchung, fünf Bohrkernproben mit qualitativ ermittelter Vorinformation der PAK-belastung sowie eine Probe, welche anhand des Geruchs eine hohe PAK-Belastung vermuten ließ) einer Probenteilung gemäß TP BF-StB A 2 unterzogen. Jeweils eine Teilprobe wurden mittels FTIR-Analyse untersucht, während weitere Teilproben für die quantitative Analyse mittels GC- und/oder HPLC-Analytik an Umweltlabore versendet wurden. Sieben dieser Proben wurden dabei beiden quantitativen Analysen unterzogen.

Die an diesen elf Proben bestimmten PAK-gehalte sowie die Prüfwerte aus der IR-Analytik sind in Tabelle 12 zusammengestellt. Bei den Proben aus Bohrkernabschnitten (Proben 1 bis 5) können zum Teil große Abweichungen zwischen den Analyseergebnissen der beiden Umweltlabore festgestellt werden. Diese Abweichungen können auf eine unzureichende Homogenisierung der Teilproben vor dem Versand an die Umweltlabore oder die dort weiter erfolgte Probenteilung zurückgeführt werden. Lediglich bei Probe 5 beträgt die Abweichung ein Vielfaches eines Einzelwertes. Bei Proben 2 und 4 resultieren die Ergebniswerte in abweichender Einstufung hinsichtlich der Wiederverwendbarkeit des Straßenausbaustoffes. Bei diesen Proben sowie bei Probe 9 kommt es auch zu teilweise von dem Wert der Vorinformation abweichenden Einstufungen hinsichtlich des Grenzwertes von 25 mg/kg.

Tabelle 12: PAK-Gehalte und Prüfwerte an elf Proben, welche mehrfachen Referenzbestimmungen unterzogen wurden

Proben	PAK-Belastung [mg/kg]		Prüfwert $P_{A,PAK}$	
	Vorinformation	Ergebnis [mg/kg]		
		Labor A		Labor B
1	470	161	285	2,01
2	48	35	19,9	0,733
3	730	332	454	1,48
4	41	19,9	47,09	0,60
5	128	47,6	222,8	0,90
6	500*	125	-	1,14
7	50*	46,6	-	0,80
8	100*	115	-	1,39
9	25*	8,27	-	0,30
10	Nicht untersucht	7900	6582	1,28
11	250*	140	157	1,41

In Abbildung 56 sind die Korrelationen zwischen den anhand der FTIR-Analyse bestimmten Prüfwerten und den neu in Umweltlaboren quantitativ bestimmten PAK-Gehalten dargestellt. Für beide Wertepaare kann ein Bestimmtheitsmaß $R^2 > 0,7$ erreicht werden. Weiterhin ist ersichtlich, dass die Probe 9, welche anhand der quantitativen Analyse eine PAK-Belastung < 25 mg/kg aufweist auch einen Prüfwert $< 0,5$ erreicht. Weiterhin weisen alle anderen Proben mit einem Prüfwert $> 0,5$ PAK-Gehalte über 25 mg/kg auf.

Anhand dieser Auswertung kann somit das Auswerteverfahren zur Unterscheidung von Ausbaus asphalten anhand eines PAK-Gehaltes von 25 mg/kg auch mittels FTIR-Analytik bei Anwendung eines Grenzwertes für den Prüfwert $P_{A,PAK}$ von 0,5 bestätigt werden.

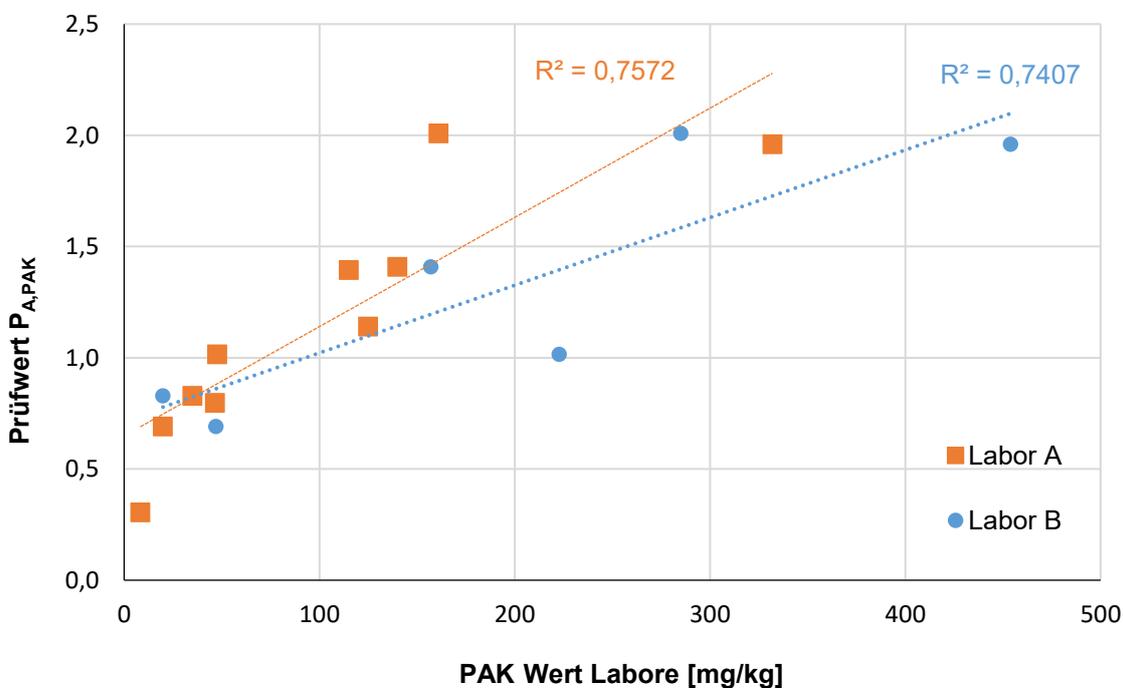


Abbildung 56: Korrelation zwischen dem Prüfwert $P_{A,PAK}$ und den Ergebnissen der Mehrfachbestimmungen durch Labor A und Labor B

6.3.2.2 Polymermodifizierung

Für die Identifikation der SBS-Polymere können bei der Flächenauswertung die Integrationsgrenzen verwendet werden, welche bereits als Grundlinienpunkte für die Höhengauswertung der Absorbanzpeaks angewendet wurden (vgl. Abschnitt 6.3.1.2). Die Flächen wurden somit für Styrol im Bereich von 695 cm^{-1} bis 708 cm^{-1} und für Butadien im Bereich von 942 cm^{-1} bis 985 cm^{-1} ermittelt und ausgewertet. Abbildung 57 zeigt die Ergebnisse der Auswertung für Styrol, es ist zu erkennen, dass alle SBS-modifizierten Bindemittel identifiziert werden können.

Negative Flächenwerte können auftreten, wenn der entsprechende Absorbanzpeak fehlt und zwischen betrachteten Grundlinienpunkten ein konkaver Verlauf des Spektrums vorliegt.

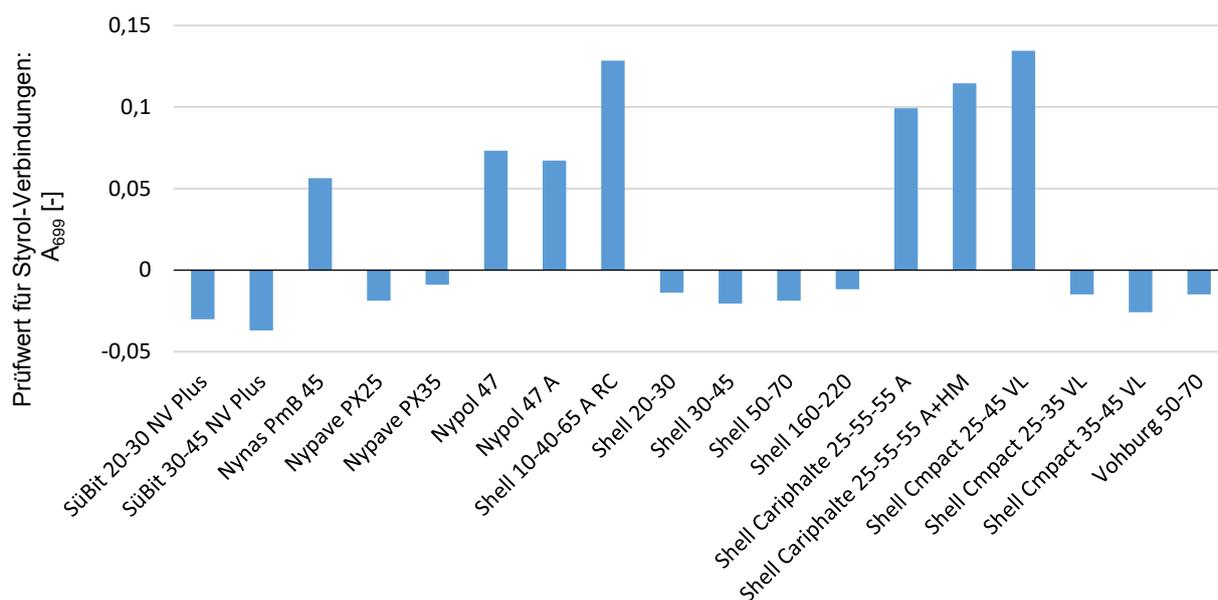


Abbildung 57: Absorbanz-Prüfwert (Flächenauswertung) für Styrolverbindungen der untersuchten Bindemittelproben

Die in der Spektrenbibliothek enthaltenen Bindemittel wurden mit derselben Auswertemethodik analysiert und zeigen für Styrol, dass alle modifizierten Bindemittel identifiziert werden können und somit mit dieser Auswertemethodik Styrol im Bindemittel nachgewiesen werden kann. (vgl. Abbildung 58)

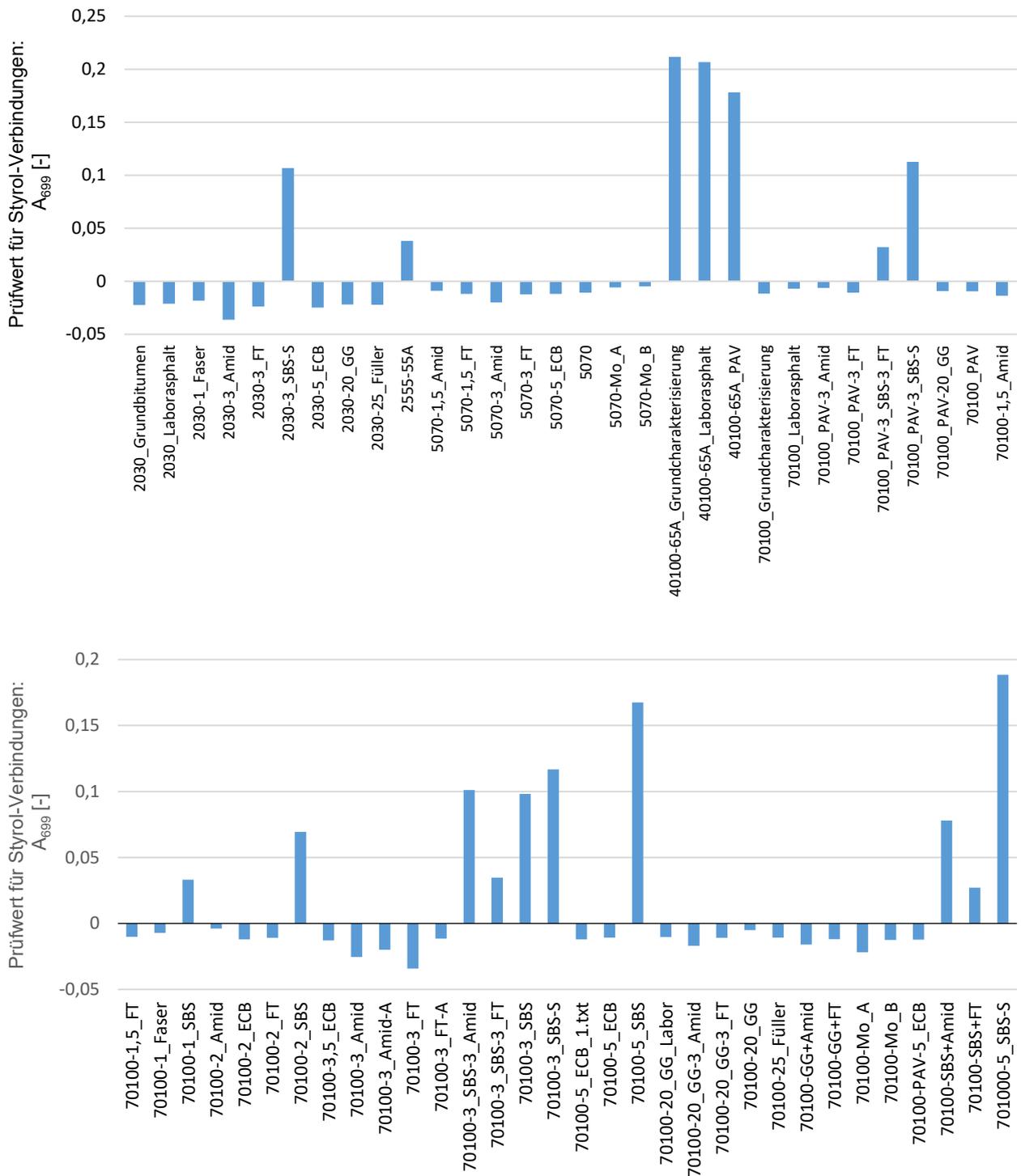


Abbildung 58: Absorbanz-Prüfwert (Flächenauswertung) für Styrolverbindungen für die in die Spektrenbibliothek eingepflegten Spektren aus Vorstudien (Gehrke et al.)

Für die ermittelten Peakflächen des für Butadien charakteristischen Peaks wurde ein Kalibrierwert von 0,03 angewendet. Die Ergebnisse in Abbildung 59 zeigen, dass alle SBS-modifizierten Bindemittel identifiziert werden konnten. Jedoch weist auch das ein Bitumen 160/220 jedoch auch in dem Absorbanzbereich von Butadien einen Peak auf.

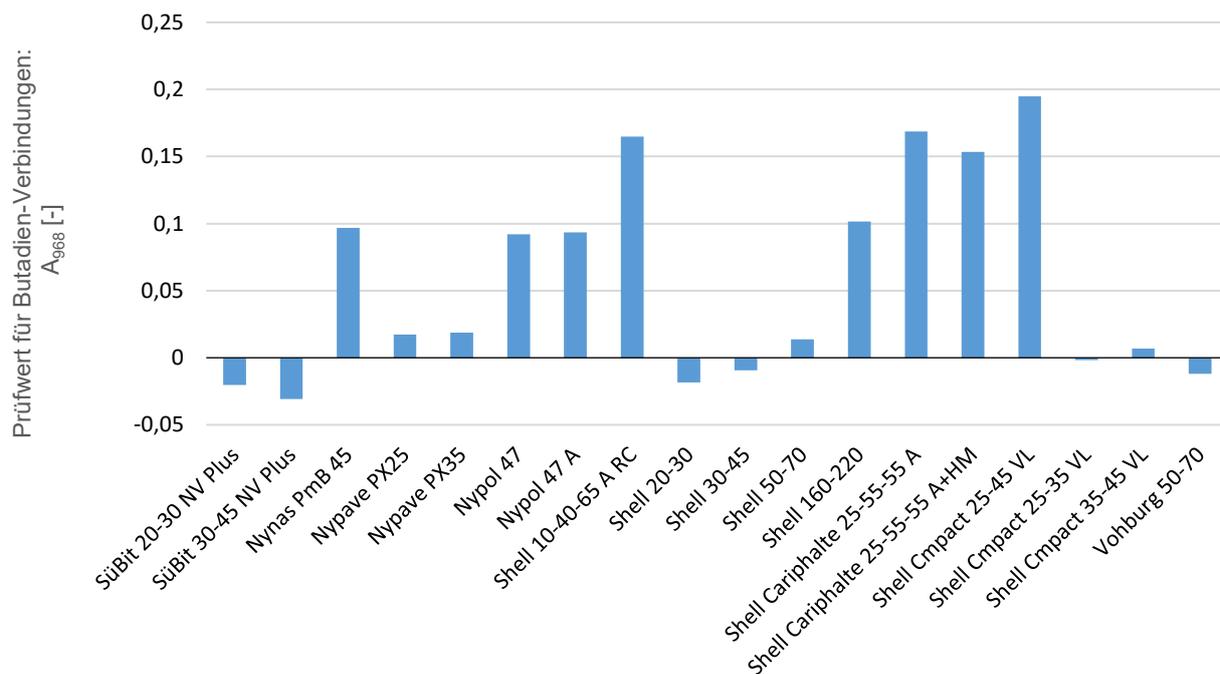


Abbildung 59: Absorbanz-Prüfwert (Flächenauswertung) für Butadienverbindungen der untersuchten Bindemittelproben

Für den Butadienpeak, welcher mit einem Korrekturwert von -0,03 modifiziert wurde, wurden ebenfalls alle Verifikationsspektren ausgewertet. Die in Abbildung 60 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass eine Identifikation von Butadien in Bindemittel möglich ist, es wurden jedoch drei modifizierte Bindemittel nicht erkannt.

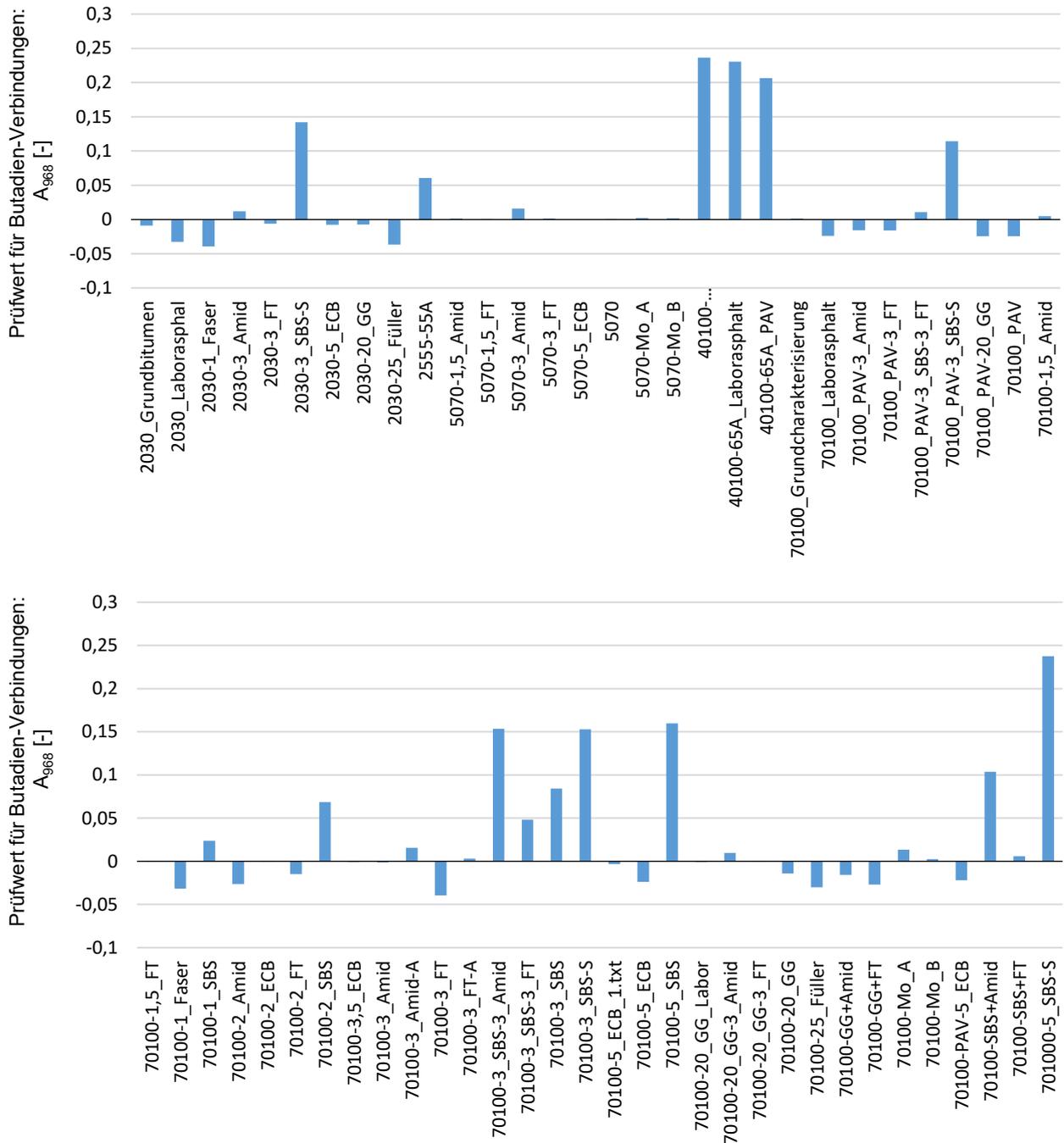


Abbildung 60: Absorbanz-Prüfwert (Flächenauswertung) für Butadienverbindungen für die in die Spektrenbibliothek eingepflegten Spektren aus Vorstudien (Gehrke et al.)

In Kombination des Styrol- und Butadienpeaks ist mittels der Flächenauswertung eine SBS Modifizierung des Bindemittel eindeutig nachweisbar.

Für die mittels Schnellextraktion rückgewonnenen Granulate ergeben sich die gleichen Erkenntnisse wie bei der Peakauswertung. (vgl. Abbildung 61)

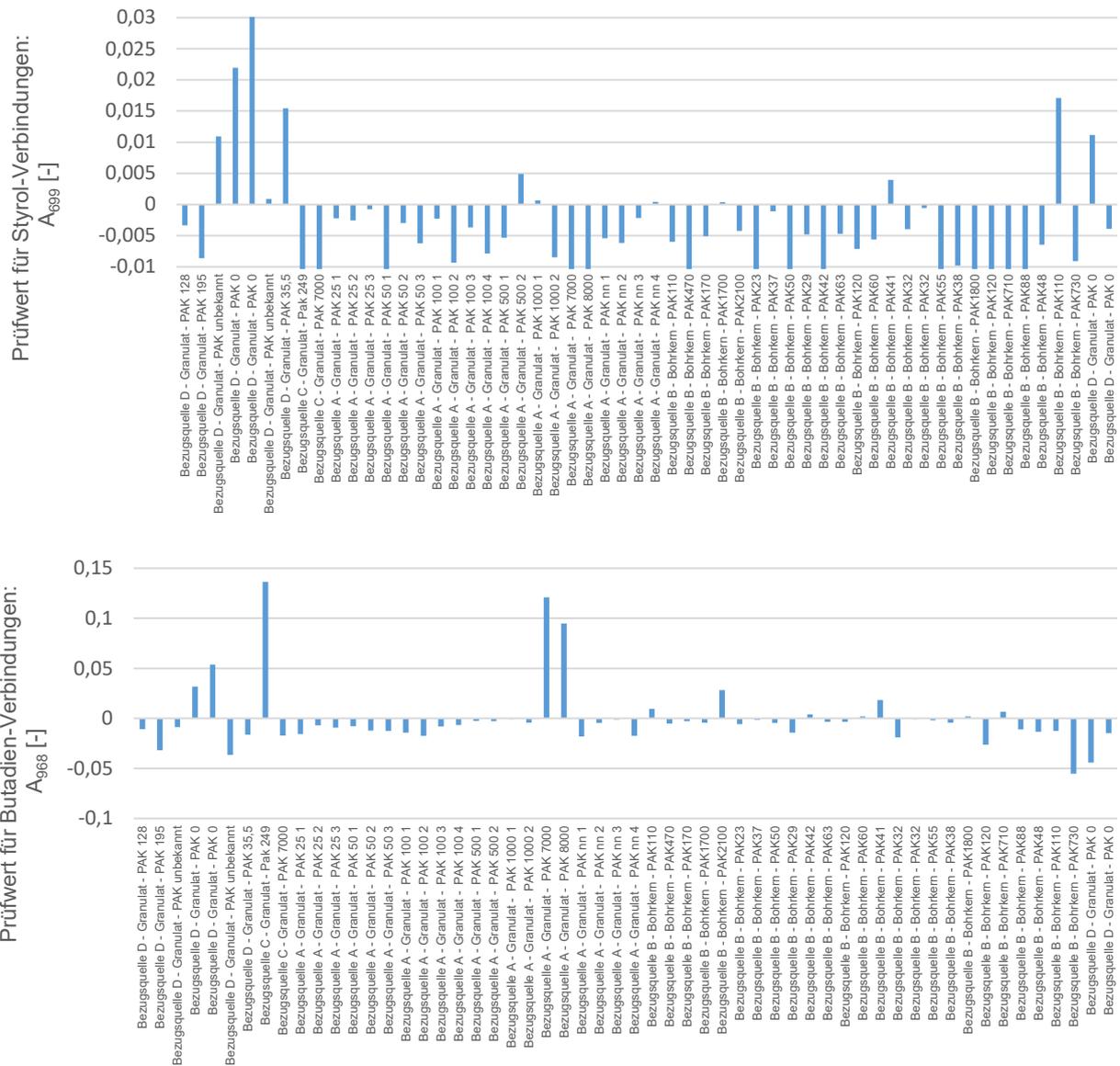


Abbildung 61: Absorbanz-Prüfwert für Styrol und Butadienverbindungen für die Spektren aus Granulatmessungen

6.3.2.3 Alterungsstatus

Für die Ermittlung der Bindemittelalterung wurden ebenfalls die gleichen Integrationsgrenzen wie bei der Peakauswertung gewählt. Die Integrationsergebnisse der Carbonyl- und Sulphoxidpeaks für die laborgealterten Bindemittelproben zeigen, dass die im Labor angewendete Bindemittelalterung systematisch anhand der Flächen beider Oxidationspeaks nachvollzogen werden kann. (vgl. Abbildung 62 und Abbildung 63) Für den für Sulphoxide charakteristischen Peaks wurde ein Kalibrierwert von 0,01 und für den für Carbonyle ein Kalibrierwertwert von 0,018 angewendet.

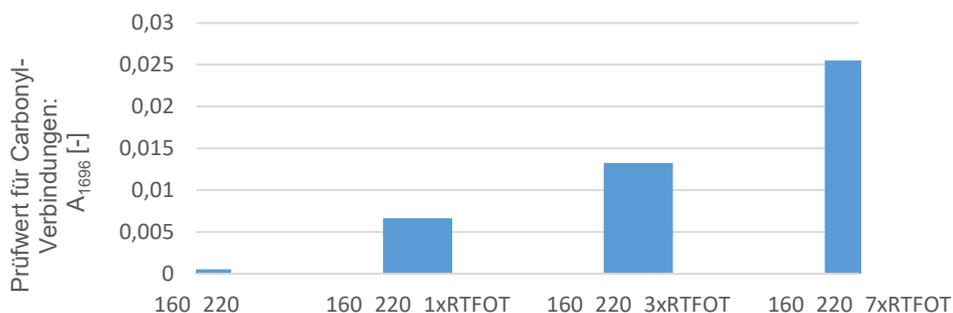


Abbildung 62: Absorbanz-Prüfwerte (Flächenauswertung) für Carbonylverbindungen der untersuchten Bindemittelproben

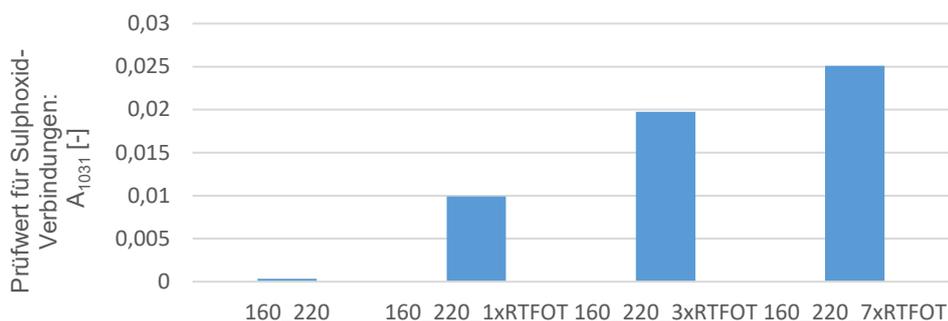


Abbildung 63: Absorbanz-Prüfwerte (Flächenauswertung) für Sulphoxidverbindungen der untersuchten Bindemittelproben

Bei Betrachtung verschiedener Bindemittel ist eine alleinige Bestimmung des Alterungszustandes anhand der für Carbonylverbindungen charakteristischen Peakflächen nicht möglich. So sind keine Grenzwerte ableitbar, welche eine durchgehende Identifizierung von ungealterten, RTFOT-gealterten oder PAV-gealterten Proben erlauben (vgl. Abbildung 64).

Für die Flächen der für Sulphoxidverbindungen charakteristischen Peaks können die PAV-gealterten Proben von den weniger gealterten Proben differenziert werden. Eine Unterscheidung der RTFOT-gealterten und der frischen Bindemittelproben ist nicht möglich. (vgl. Abbildung 64)

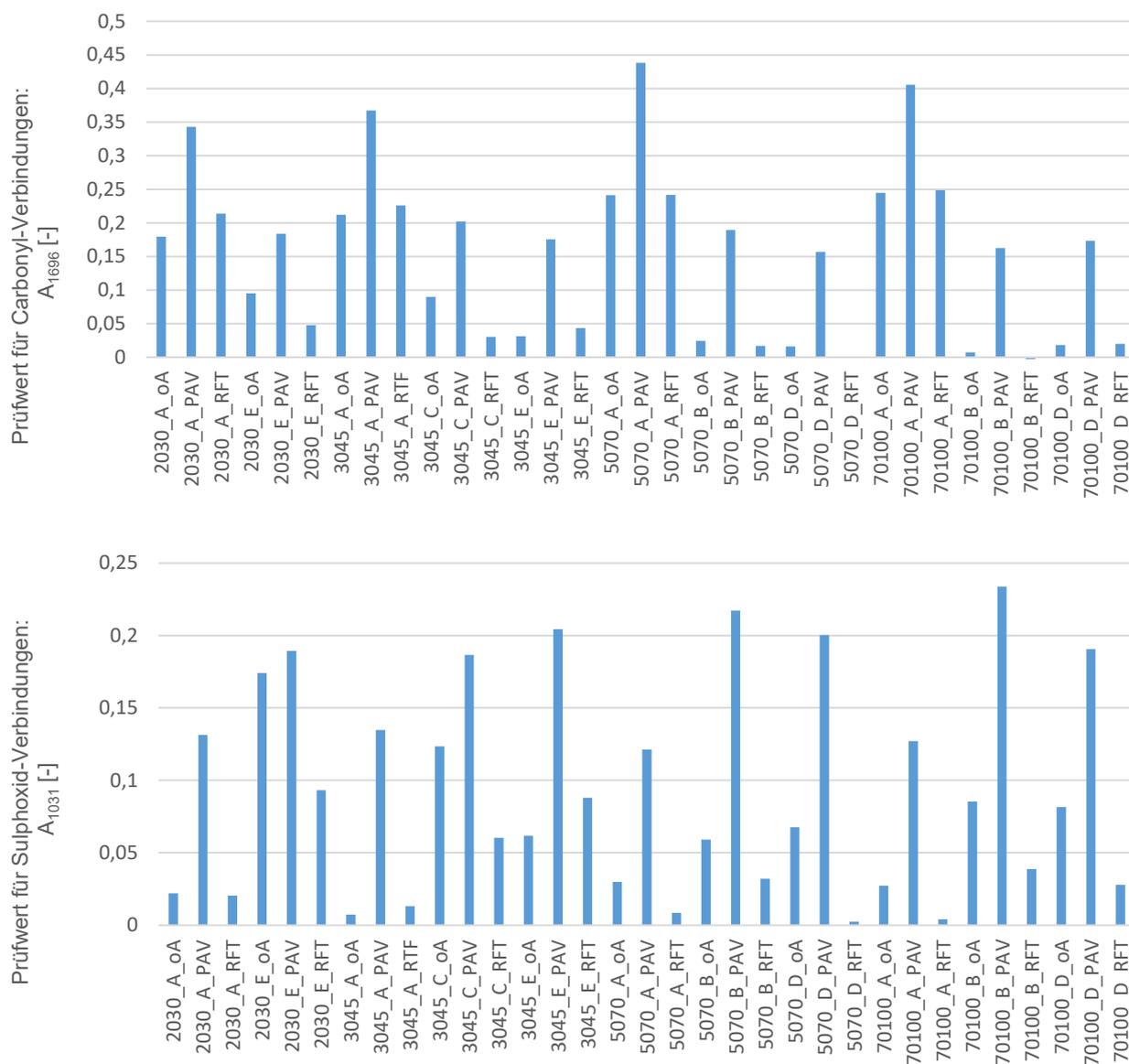


Abbildung 64: Absorbanz-Prüfwert (Flächenauswertung) für Carbonyl- und Sulphoxidverbindungen für die in die Spektrenbibliothek eingepflegten Spektren aus Vorstudien (Weigel und Stephan 2015)

Für die mittels Schnellextraktion rückgewonnenen Granulate ergeben sich die gleichen Erkenntnisse wie bei der Peakauswertung. (vgl. Abbildung 65)

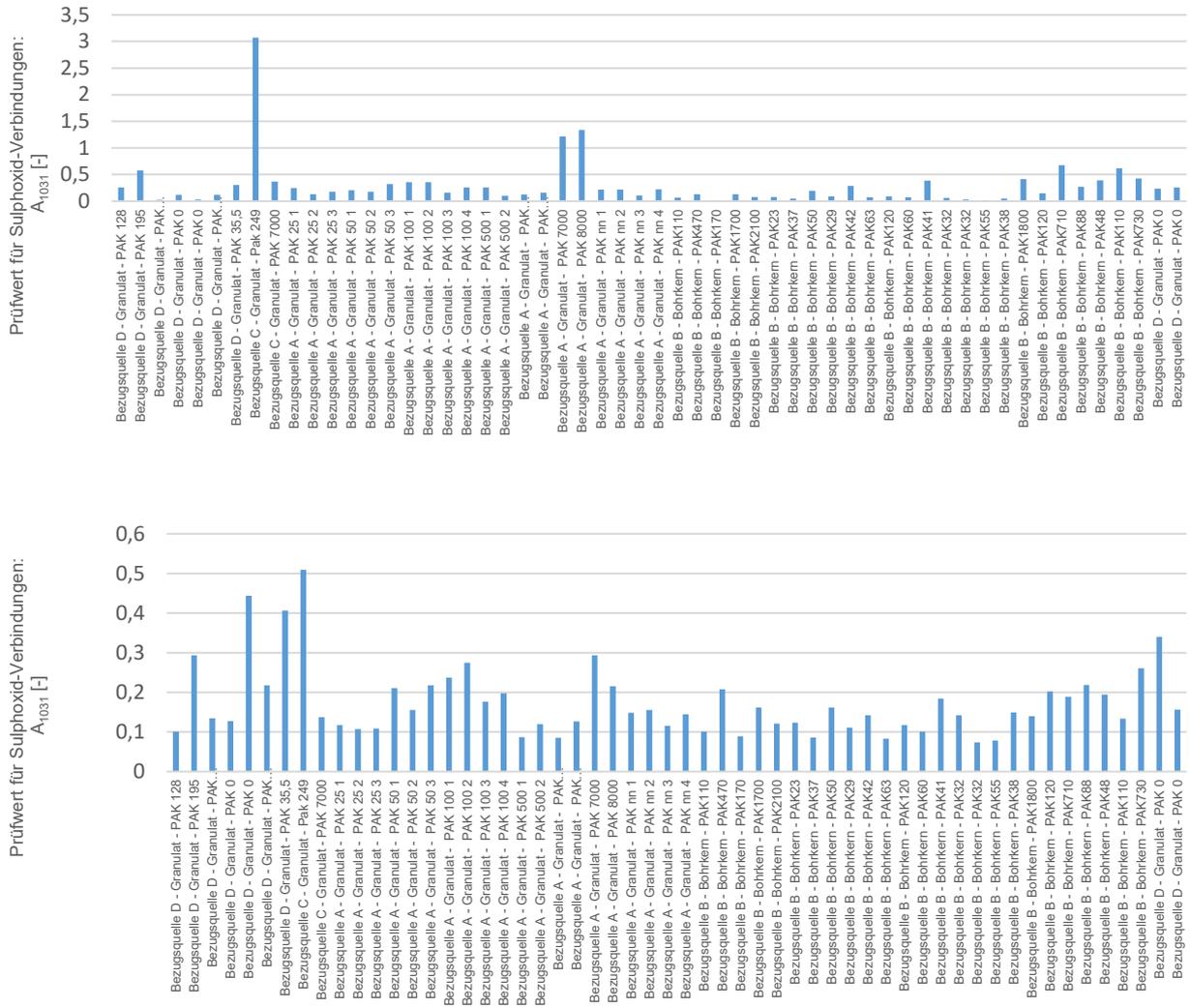


Abbildung 65: Absorbanz-Prüfwert (Flächenauswertung) für Carbonyl- und Sulphoxidverbindungen für die in die Spektrenbibliothek eingepflegten Spektren aus Granulatmessungen

6.3.2.4 Viskositätsverändernde Additive

Für die Flächenauswertung der viskositätsverändernden Fischer-Tropsch-Wachse und Amidwachse wurden dieselben Grundlinien verwendet, wie bei der Peakauswertung, vgl. Abschnitt 6.3.1.4. Die Ergebnisse der untersuchten Bindemittelproben zeigen, dass eine Identifikation der Wachse Sasobit und Licomont mit der Flächenauswertung möglich ist. Auch eine Quantifizierung erscheint möglich, der Probenumfang ist jedoch deutlich zu gering. (vgl. Abbildung 66 und Abbildung 67)

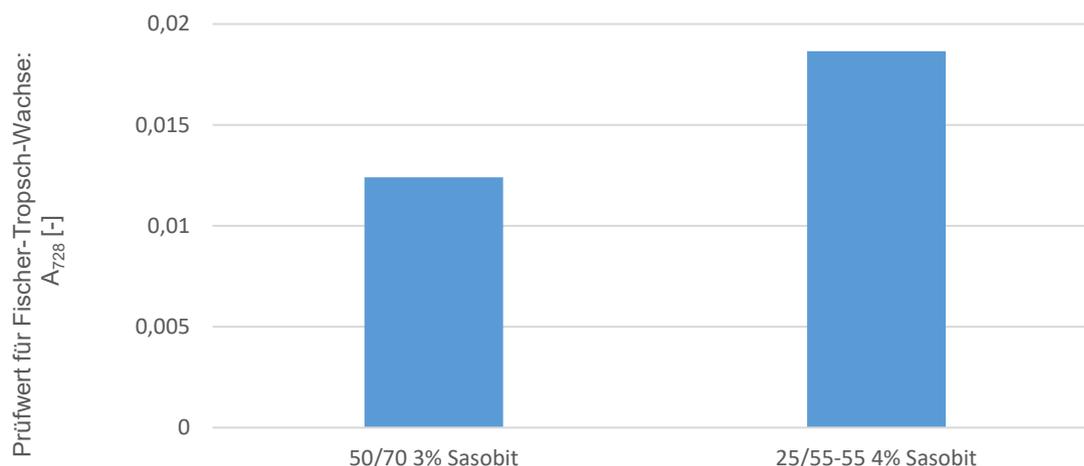


Abbildung 66: Absorbanz-Prüfwerte (Flächenauswertung) für Fischer-Tropsch-Wachse der untersuchten Bindemittelproben

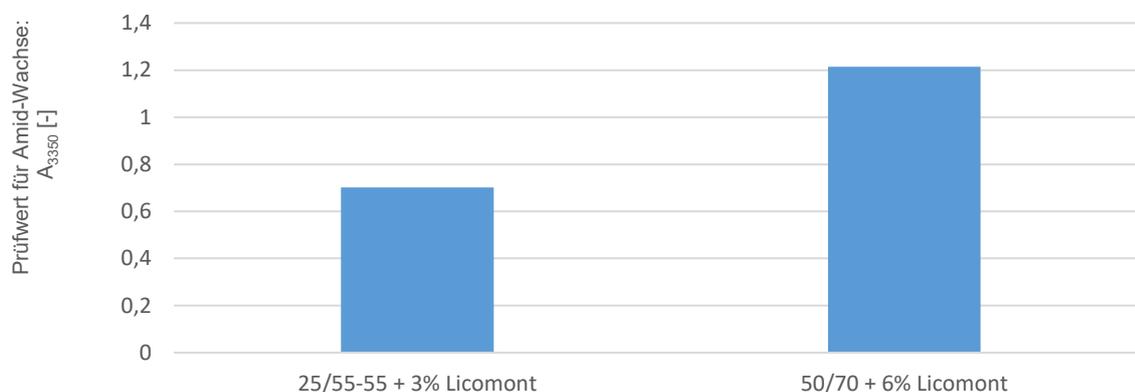


Abbildung 67: Absorbanz-Prüfwerte (Flächenauswertung) für Amid-Wachse der untersuchten Bindemittelproben

Die in der Spektrenbibliothek eingepflegte Bindemittel zur Verifikation des Verfahrens genutzt. Die Daten wurden zur besseren Auswertbarkeit mit einem Kalibrierwert von 0,002 modifiziert. Abbildung 68 zeigt, dass alle Bindemittel mit Fischer-Tropsch-Wachs identifiziert werden können. Zusätzlich besitzen noch weitere Proben in diesem Bandenbereich einen Flächenpeak. So werden Bitumen, welche Ethylen-Copolymerisat (ECB) beinhalten ebenfalls als FT-wachsmodifiziert identifiziert. Auch manche Amid- und Montan Wachse besitzen in diesem Wellenzahlbereich eine Peakfläche. So ist die Auswertung zwar nicht eindeutig, da das ECB jedoch bei einer Wellenzahl von 1735 cm^{-1} einen Peak aufweist und die Amidwachse durch einen Peak bei einer Wellenzahl von 3350 cm^{-1} identifiziert werden können, bei denen FT-Wachs keine charakteristischen Absorbanzen aufweist, erscheint eine Identifikation von Fischer-Tropsch-Wachsen möglich.

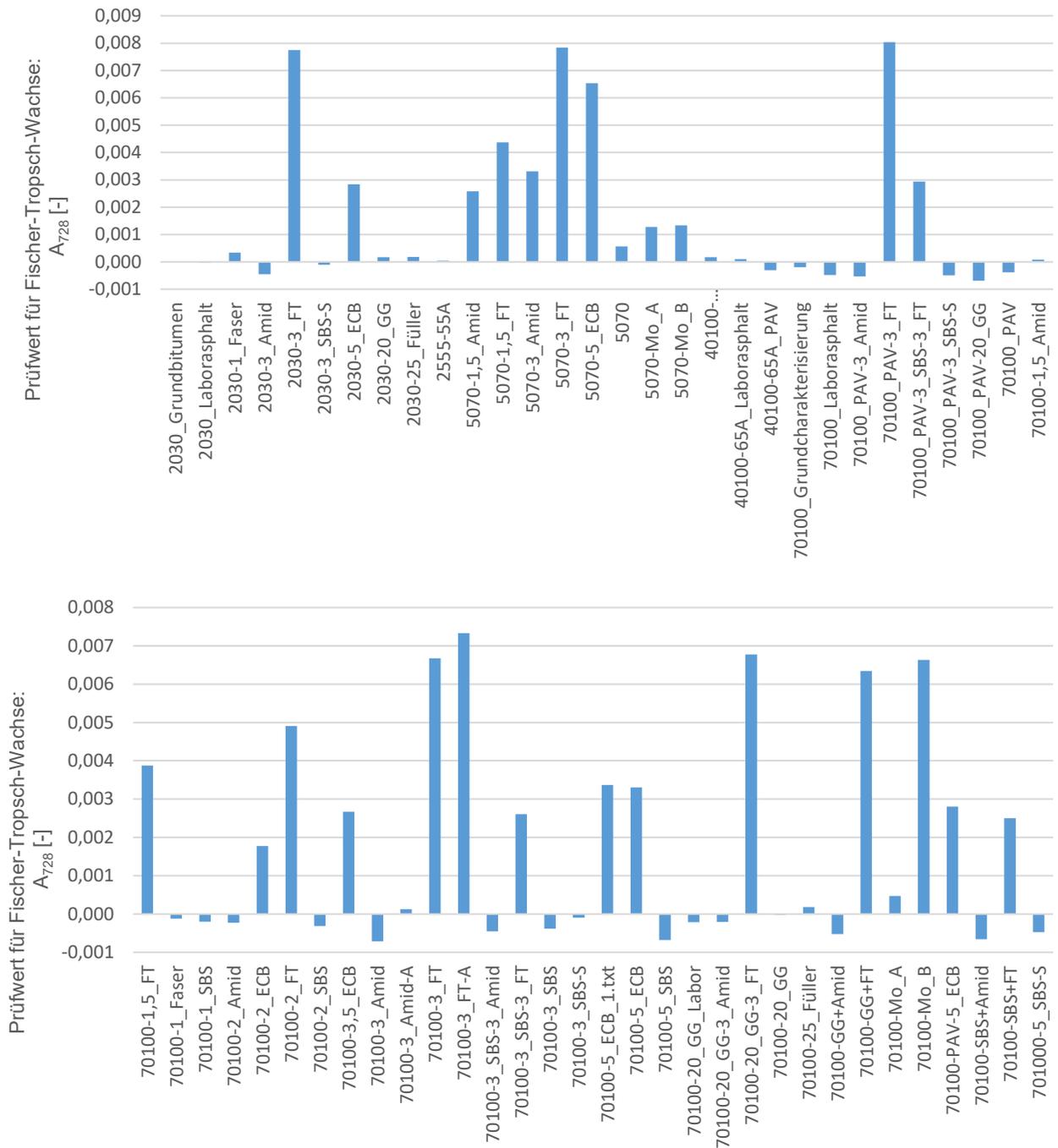


Abbildung 68: Absorbanz-Prüfwert (Flächenauswertung) für Fischer-Tropsch-Wachse für die in die Spektrenbibliothek eingepflegten Spektren aus Vorstudien (Gehrke et al.)

Ebenfalls können an den Verifikationsspektren alle mit Amidwachs modifizierten Proben identifiziert werden. Neben den Amidwachsen werden bei drei Proben auch Montanwachse identifiziert, wobei der Spektrale Verlauf der Proben 70/100-Mo_B deutlich auf ein Fischer-Tropsch-Wachs hinweist, was auch die Identifikation in der vorherigen Analyse erklären würde. Eine Unterscheidung zwischen Amid- und Montanwachs ist jedoch nicht möglich (vgl. Abbildung 69)

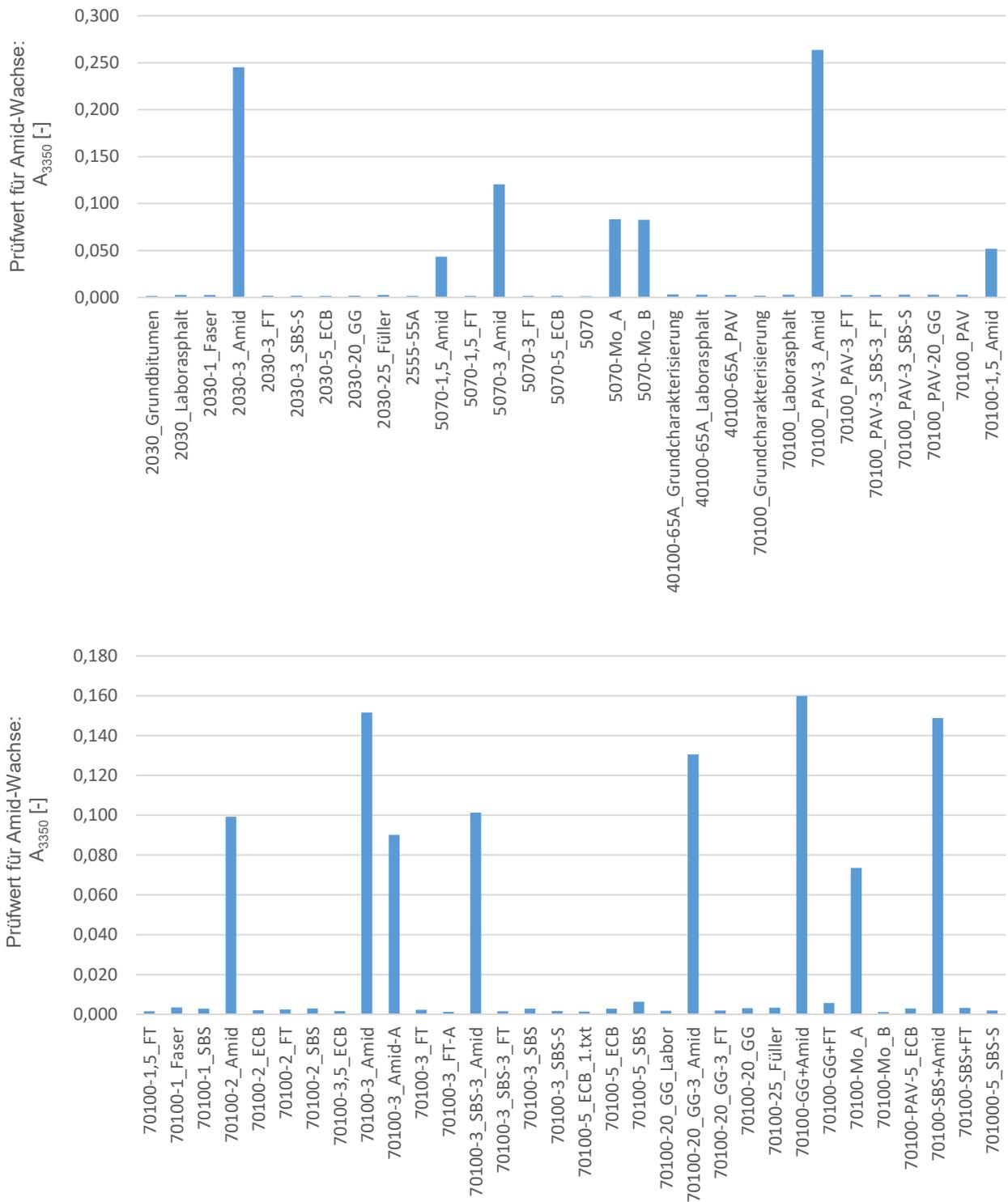


Abbildung 69: Absorbanz-Prüfwert (Flächenauswertung) für Amid-Wachse für die in die Spektrenbibliothek eingepflegten Spektren aus Vorstudien (Gehrke et al.)

6.3.2.5 Gummimodifizierung

Die Flächenauswertung der gummimodifizierten Proben zeigt ähnliche Ergebnisse wie die Peakauswertung in Kapitel 6.3.1.5. Es ist somit möglich den Zusatz Vestanamer in frischem Bindemitteln zu detektieren, eine Quantifizierung ist jedoch noch nicht möglich. Die

Gummipartikel können mittels FTIR nicht identifiziert werden, da Sie bei der Probenaufbereitung durch Extraktionsanalyse, nicht mehr in der Bindemittelprobe enthalten sind. Eine Identifikation im granularen Extraktionsrückstand wurde nicht untersucht.

6.3.2.6 Haftverbesserer

Die Flächenauswertung der Haftverbesserer Wefix und Kalkhydrat zeigt ähnliche Ergebnisse wie die Peakauswertung in Kapitel 6.3.1.7. Eine Identifizierung ist somit nicht möglich.

6.3.3 Auswertung nach Lamontagne

Für die Auswertung nach Lamontagne wurden die in Kapitel 6.2.3 beschriebenen Indexwerte mittels Basislinien- und Linearer-Methode ausgewertet. Die beschriebenen und dargestellten Ergebnisse beziehen sich auf die Basislinienauswertung, die lineare Auswertung ergibt gleiche Tendenzen. Abbildung 70 bis Abbildung 73 stellen die Ergebnisse der gemessenen Bindemittel dar.

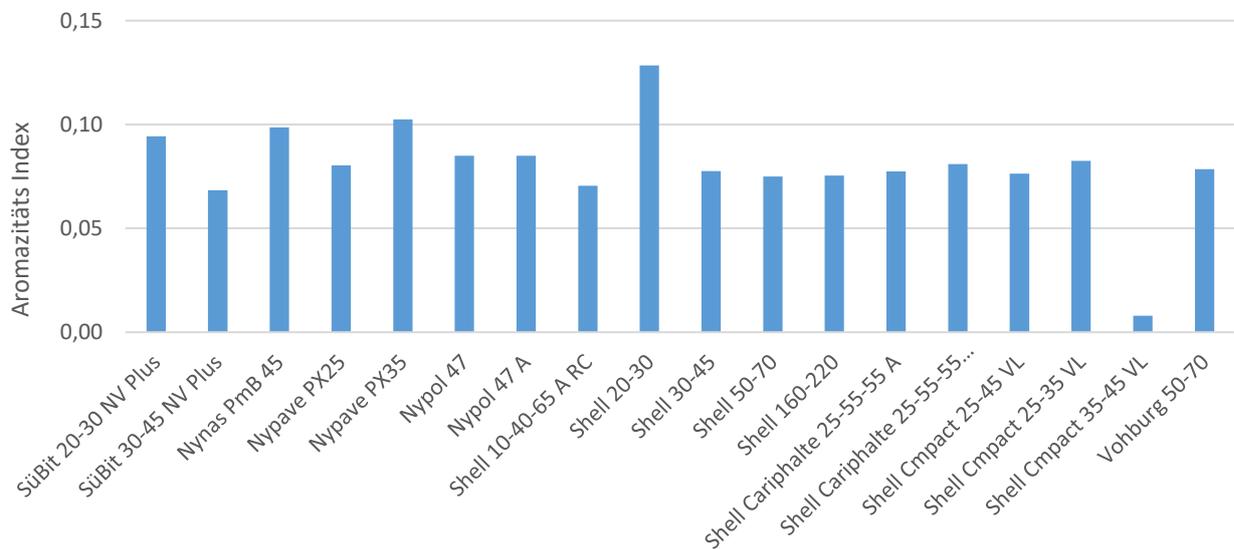


Abbildung 70: Aromazitäts-Index der gemessenen Bindemittel Berechnet nach Lamontagne

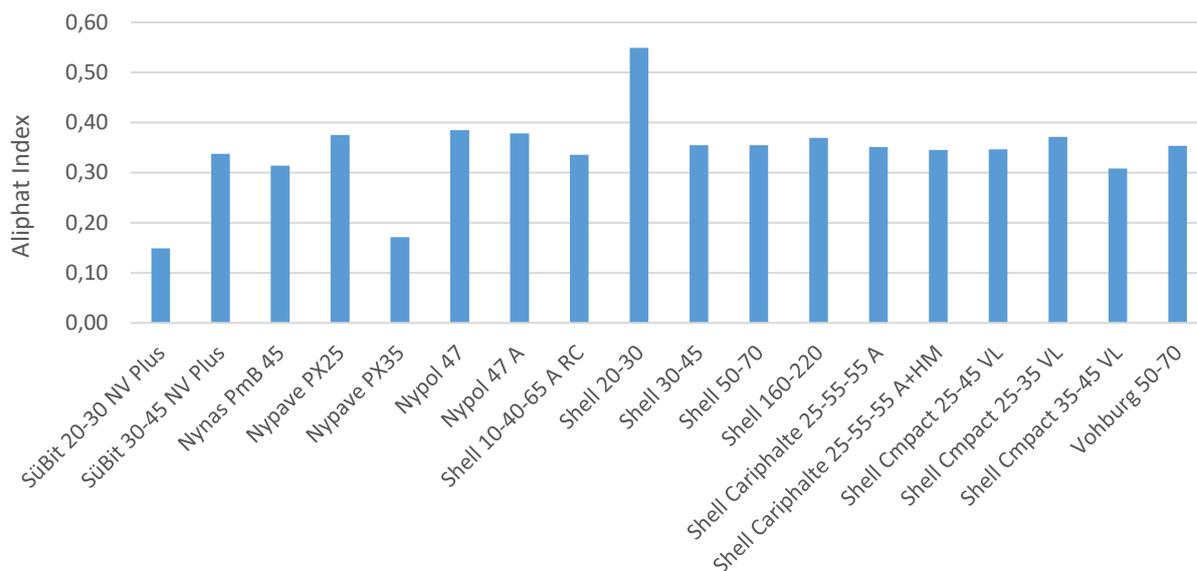


Abbildung 71: Aliphatic-Index der gemessenen Bindemittel Berechnet nach Lamontagne

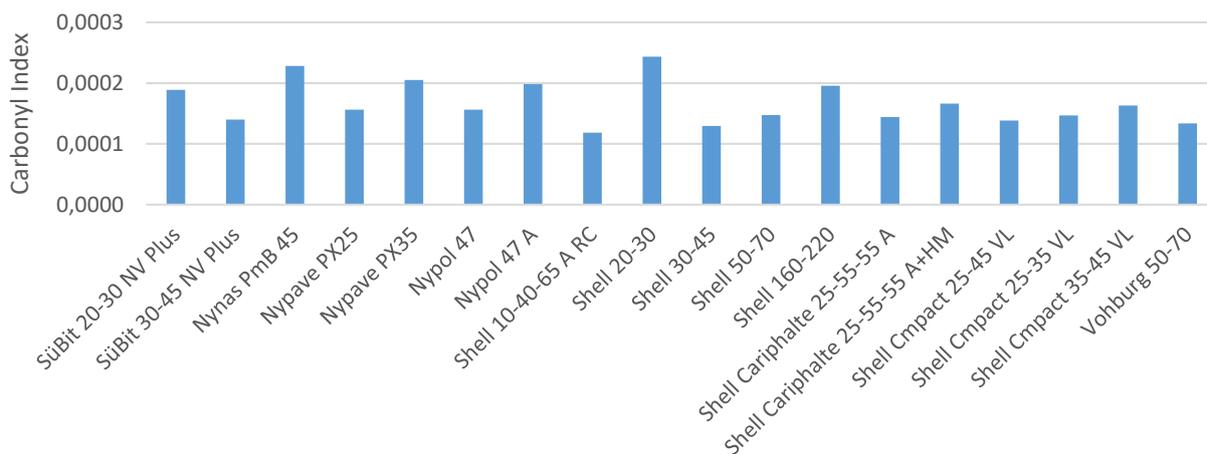


Abbildung 72: Carbonyl-Index der gemessenen Bindemittel Berechnet nach Lamontagne

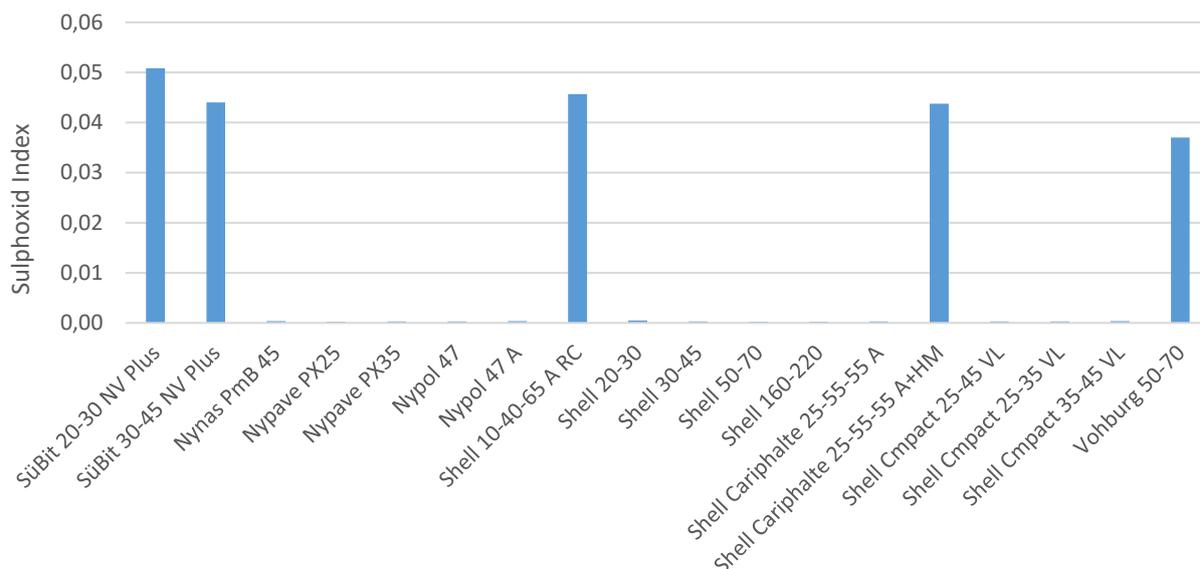


Abbildung 73: Sulphoxid-Index der gemessenen Bindemittel Berechnet nach Lamontagne

Alle Indexwerte weisen Unterschiede auf, eine Analyse dieser ergibt jedoch keine Zusammenhänge zwischen den Proben. Für die betrachteten Bindemittel resultiert aus dieser Auswertung somit kein Mehrwert.

Die Anwendung des Auswerteverfahrens auf die in die Spektrenbibliothek eingepflegten Bindemittel sind in Abbildung 74 bis Abbildung 77 dargestellt.

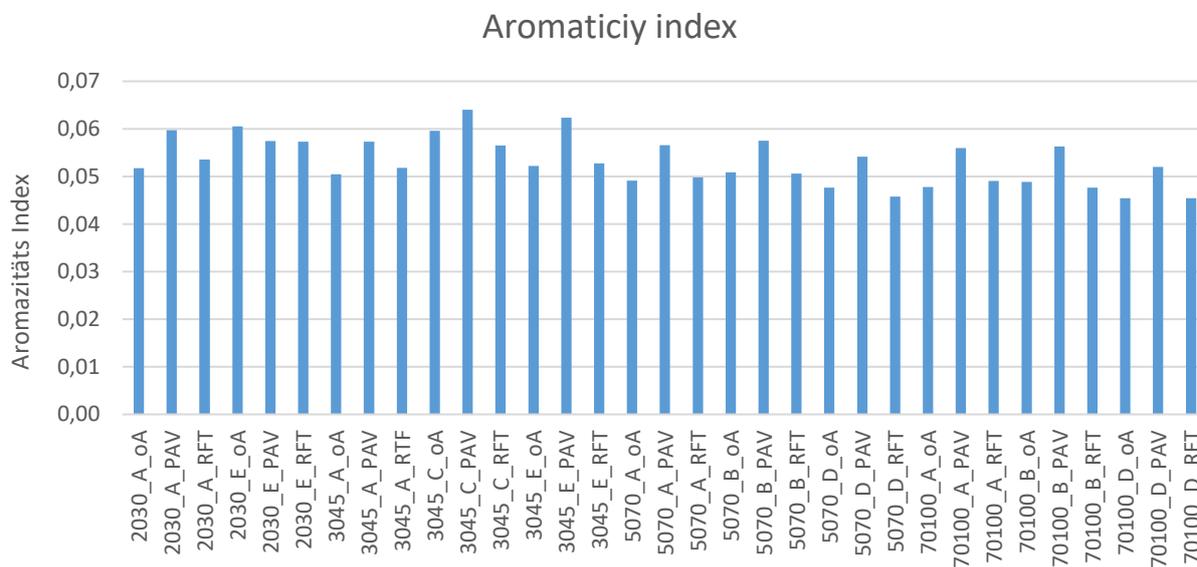


Abbildung 74: Aromazitäts Index für die in die Spektrenbibliothek eingepflegten Spektren aus Vorstudien (Weigel und Stephan 2015)

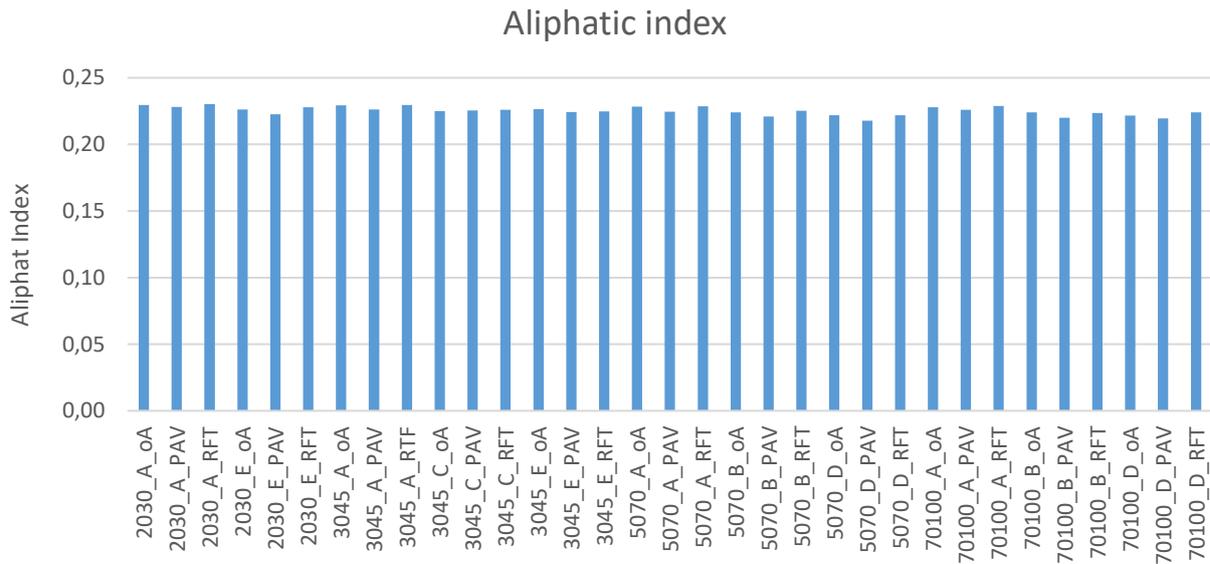


Abbildung 75: Aliphatic Index für die in die Spektrenbibliothek eingepflegten Spektren aus Vorstudien (Weigel und Stephan 2015)

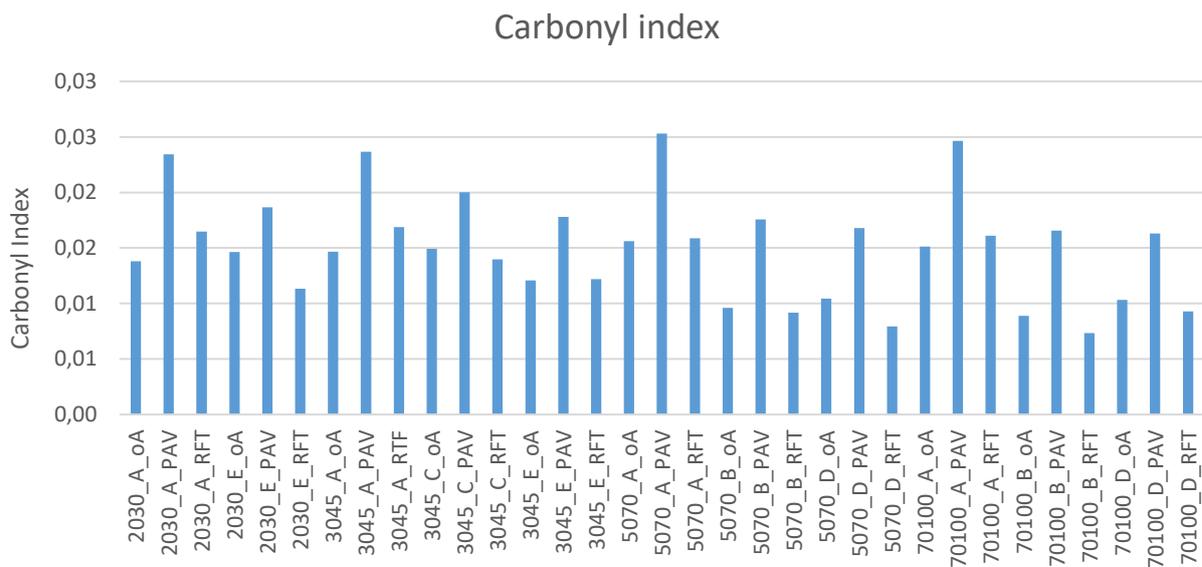


Abbildung 76: Carbonyl Index für die in die Spektrenbibliothek eingepflegten Spektren aus Vorstudien (Weigel und Stephan 2015)

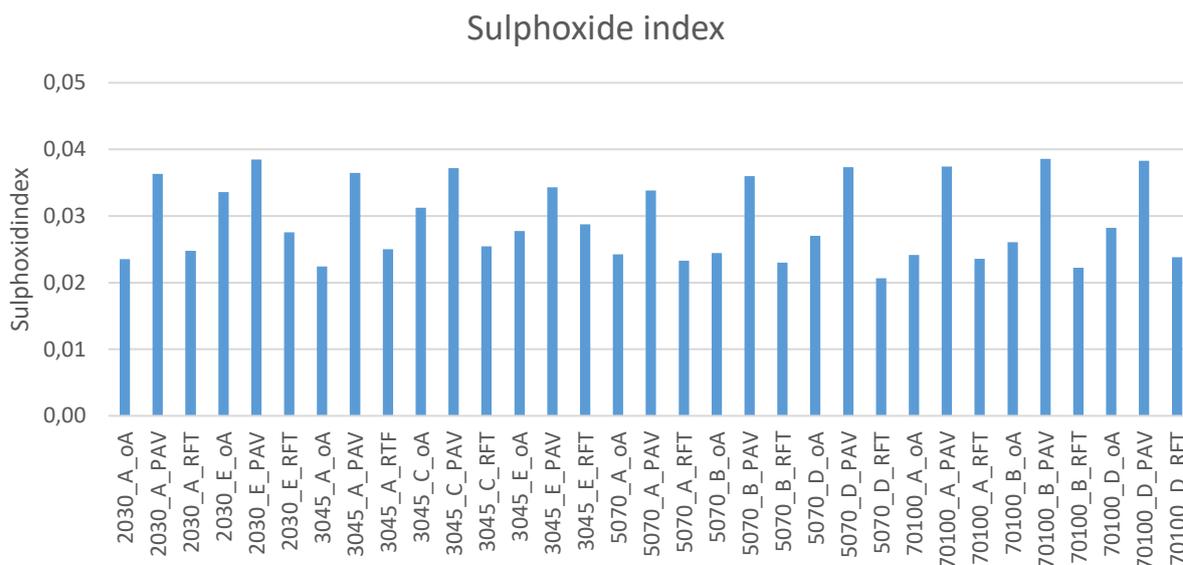


Abbildung 77: Sulphoxid Index für die in die Spektrenbibliothek eingepflegten Spektren aus Vorstudien (Weigel und Stephan 2015)

Die Auswertung der verschieden gealterten Proben zeigt, dass eine Identifikation des Alterungsstatus möglich ist. Sowohl mit dem Sulphoxidindex, als auch mit dem Carbonylindex ist es möglich zuverlässig PAV-gealterte Proben zu identifizieren. Zumeist können auch die RTFOT gealterten Proben von frischen Bindemitteln anhand der beiden Indexwerte differenziert werden.

6.3.4 Auswertung mittels Multivariater Analysemethoden (Weigel)

Die im Rahmen dieses Projektes gemessenen Ausbausphalte wurden einer Multivariaten Auswertung der Daten durch die Bundesanstalt für Materialforschung- und prüfung (BAM) unterzogen. Die Ergebnisse werden im zur Veröffentlichung angenommen Artikel von (Weigel et al., 2023) veröffentlicht. Nach Vorverarbeitung mittels Standard Normal Variate Transformation, 1. Ableitung und einer Kombination aus Faktorenanalyse und linearer Diskriminanzanalyse konnte gezeigt werden, dass in den rückgewonnenen Bindemitteln verschiedene PAK-Gruppen mit unterschiedlich ausgeprägten aromatischen Strukturen vorhanden sind. Mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie in Kombination mit den multivariaten Methoden konnte ein statistisches Modell entwickelt werden, das eine Differenzierung zwischen den PAK-Gruppen und auch eine Unterscheidung zwischen PAK-Gehalten unter bzw. über dem in Deutschland gültigen Grenzwert von 25 mg/kg ermöglicht. (Weigel et al., 2023)

6.4 Zusammenfassung der Ergebnisse und Empfehlung einer geeigneten Auswertemethodik

Ausgehend von allen im Kapitel 6.3 gewonnenen Erkenntnissen wird eine geeignete Auswertemethodik ausgewählt, um das Ziel der Identifikation verschiedener Zusätze im Asphalt, Bindemittel und Asphaltgranulat zu erreichen.

Die Benutzung der Höhe charakteristischer Absorbanzpeaks hat sich zur Identifikation verschiedener Zusätze als geeignet herausgestellt. So kann die Modifizierung des Bitumens mit SBS-Copolymeren eindeutig identifiziert werden. Im Labor mittels PAV gealterte Proben können ebenfalls von frischen und RTFOT gealterten Bitumen differenziert werden. Amid- und F-T-

Wachs kann ebenfalls identifiziert werden. Eine Quantifizierung des jeweiligen Zusatzes ist mit der Peakauswertung zum jetzigen Stand anhand der hier untersuchten Proben nicht zuverlässig möglich. Naturasphalte wie Gilsonit oder Trinidad Epuré, sowie eine Modifizierung mit Gummigranulat können nicht detektiert werden. Die Peakauswertung eignet sich daher zur Überprüfung der oben aufgeführten Eigenschaften und Zusätze eines Bindemittels, kann jedoch noch nicht zuverlässig zur Quantifizierung eingesetzt werden.

Die **Flächenauswertung** liefert für die SBS-Modifikation ein zuverlässiges Werkzeug um die Modifikation zu erkennen und zu quantifizieren. Zur quantitativen Bestimmung sollte zukünftig ein Erfahrungshintergrund aufgebaut werden, durch welchen verschiedene Proben verglichen und so Zielwerte für Modifizierungsgrade festgelegt werden können. Der Alterungsstatus einer Probe kann mittels Flächenauswertung – bei PAV gealterten Proben – eindeutig bestimmt werden. RTFOT gealterte Proben können im Labor ebenfalls identifiziert werden.

Die Flächenauswertung ist für die PAK-Bestimmung besser geeignet, als die Peakauswertung. Durch die Modifizierung des Verfahrens und der Berücksichtigung zahlreicher Banden konnten die homogen vorliegenden Proben nach PAK Gehalten in Gruppen größer und kleiner 25 mg/kg differenziert werden. Das Verfahren eignet sich somit für die PAK Identifizierung von Ausbauproben. Da der Untersuchungsumfang in dieser Arbeit begrenzt war, ist es auch hier notwendig einen größeren Erfahrungshintergrund aufzubauen und die Ergebnisse zu verifizieren. Zudem hat die Probennahme und Probenaufbereitung einen sehr großen Einfluss auf das Ergebnis, dies konnte auch durch Kontrollmessungen bestätigt werden.

Eine Bestimmung von Wachsen erscheint mittels Flächenauswertung ebenfalls möglich, wobei für die Identifizierung von Fischer-Tropsch-Wachsen weitere Parameter verschiedener Zusätze einbezogen werden müssen. Eine Quantifizierung der Fischer-Tropsch-Wachse kann nur vor einem großen Erfahrungshintergrund gelingen, da verschiedene weitere Modifizierungen ebenfalls Peakflächen im Bereiche der Banden des FT-Wachs besitzen. Laborproben haben jedoch gezeigt, dass eine Quantifizierung möglich ist. Die Amidwachse lassen sich eindeutig mittels Flächenauswertung identifizieren, auch eine Quantifizierung erscheint möglich, wobei auch hier ein größerer Erfahrungshintergrund benötigt wird.

Die Identifizierung von Gummimodifizierung ist nicht direkt möglich. Jedoch kann der häufig eingesetzte Zusatz Vestanamer identifiziert werden, sodass indirekt auf das Vorhandensein von Gummigranulat in Ausbauasphalten geschlossen werden kann.

Das **Auswerteverfahren nach Lamontagne** ist prinzipiell eine Flächenauswertung, aus welcher Index-Werte berechnet werden. Durch die festgelegten Bereiche können Verschiebungen der Banden jedoch nicht aufgefangen werden und beeinflussen das Ergebnis deutlich. Zudem werden einige Index-Werte ermittelt, welche bisher keine Praxisrelevanz besitzen, was die Interpretation erschwert. Eine Bestimmung des Alterungszustandes der Bindemittelprobe erscheint jedoch auch mit diesem Verfahren möglich.

Das **Auswerteverfahren nach Weigel** (Multivariate Analyse) erscheint geeignet um die PAK-Belastung verschiedener Proben zu bestimmen. Doch auch hier ist die Probenhomogenität von entscheidender Bedeutung, wodurch lediglich 34 von 56 Proben in die Auswertung einfließen konnten. Diese Proben konnten jedoch identifiziert und anhand der PAK Belastung eingruppiert werden.

Die **Machine Learning Methoden**, zu denen auch die Multivariate Analyse zählt, besitzen viele Vorteile, wenn sehr viele Daten analysiert werden müssen und Muster in diesen Daten erkannt werden sollen. Der Nachteil dieser Auswerteverfahren ist jedoch, dass die Parameter bzw. Faktoren, welche ausgewertet werden und auf welcher Grundlage schließlich ein Ergebnis ermittelt wird, oft nicht bekannt sind. Diese Problematik wiederum erschwert das Verständnis und die Interpretation der Ergebnisse, was für eine Praxisanwendung problematisch ist. Die multivariaten Verfahren und andere Machine Learning Analysen sind daher zum heutigen Stand nicht für eine Praxisanwendung geeignet.

7 Praxiserprobung des Verfahrens

Die Praxiserprobung der Verfahren war auf einer Mischanlage im laufenden Betrieb geplant um die Abläufe und den Arbeitsaufwand abschätzen zu können. Leider konnte dies pandemiebedingt nicht durchgeführt werden. Um den Arbeitsaufwand und die Praktikabilität dennoch abschätzen zu können wurden Ausbauproben von verschiedenen Laboren an der Universität Kassel untersucht.

7.1 Untersuchung von Ausbauproben in Labor der Universität Kassel

Die Untersuchungen wurden hinsichtlich der Verfahrenspraktikabilität und des zeitlichen Aufwandes untersucht. Zudem müssen die Voraussetzungen hinsichtlich Arbeitsschutz und Arbeitssicherheit beachtet und eingehalten werden.

Die Granulatproben wurden von einem Haufwerk an der Mischanlage entnommen und in Metalleimern angeliefert. Aus diesen Eimern wurden mittels Probenteilung Messproben entnommen, welche in nach dem in Kapitel 4.3 beschriebenen Verfahren aufbereitet und geprüft wurden. Eine Probenaufbereitung nach den in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Verfahren würde an der Mischanlage einen zusätzlichen Zeitaufwand von etwa 15 Minuten bedeuten.

Im Qualitätssicherungslabor einer Asphaltmischanlage ist die Integration der Probennahme, Probenaufbereitung und Messung in den Arbeitsablauf unproblematisch, da die erforderlichen Abzüge vorhanden sind. Zusätzlich zur üblichen Ausstattung ist lediglich eine Standard-Laborzentrifuge und evtl. ein Probenschüttler erforderlich. Mit dieser Ausstattung und den vorliegenden kurzen Wegen vergehen von der Probenentnahme und Einwaage bis zur fertigen Messprobe lediglich ca. 10 Minuten. Die Messung der Proben nimmt bei Messung von drei Einzelproben mit vier Wiederholungsmessungen etwa eine Zeit von weiteren 10 Minuten in Anspruch, sodass nach etwa 20 Minuten ein Ergebnis vorliegt.

7.2 Anwendbarkeit in der Praxis

In der Praxis auf der Mischanlage müssten die Probenaufbereitungsprozesse in den Arbeitsalltag integriert werden. Die Kapazitäten der Anlagen und der zeitliche Aufwand der Untersuchungen stellen hierbei neben den notwendigen Mitarbeiterschulungen und dem zusätzlichen Dokumentationsaufwand die größten Herausforderungen dar. Zudem müssten die erforderlichen Geräte zum Teil angeschafft werden, bauliche Veränderungen sollten nicht erforderlich sein. Wenn alle Voraussetzungen geschaffen sind, kann die Probenuntersuchung in den Laboralltag integriert und die Ergebnisse genutzt werden.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Um Schadstoffe (PAK) und Zusatzstoffe wie Wachse, Verjüngungsmittel, Polymere im Bitumen von Ausbauasphalt nachzuweisen, ist der Einsatz der Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) eine potentiell geeignete Methode. Die Entwicklung und Anwendung einer Methode, die eine schnelle Analyse von Ausbauasphalt auf verschiedene Zusatzstoffe und Schadstoffe ermöglicht, würde das Asphaltgranulatmanagement erleichtern. Die schnelle Analyse der angelieferten Ausbauasphalte kann die bisher angewendete Qualitätssicherung ergänzen und bei der Zuteilung des angelieferten Straßenausbaustoffes zu verschiedenen Halden helfen. Insbesondere für die Wiederverwendung ungeeignete oder problematische Asphaltkomponenten in den Ausbauasphalten können frühzeitig erkannt und berücksichtigt werden, bevor es zu einer Vermischung mit anderen Ausbauasphalten und Asphaltgranulaten kommt.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurde zunächst die zurzeit angewendete PAK-Analytik betrachtet. Insbesondere die quantitativen Verfahren sind hier sehr aufwendig und zeitintensiv. Zudem beeinflusst die Probennahme und Probenaufbereitung das spätere Ergebnis bereits signifikant.

Die FTIR-Analyse beschränkt sich bisher zumeist auf die Untersuchung von Frischbindemittel und es existiert kein Verfahren, mit welchem eine schnelle Analyse von Asphaltgranulat möglich ist. Aus diesem Grund wurde zunächst ein Verfahren entwickelt, welches die Untersuchung von in Asphaltgranulat enthaltenen Bindemitteln in etwa 20 Minuten erlaubt.

Zunächst wurden Asphaltgranulate in verschiedenen Kornklassen untersucht und ausgewertet. Diese Untersuchungen waren, da die Gesteinspeaks relevante Bindemittelpeaks überlagern, nicht zielführend. Zudem streuen die Messungen stark.

Da Granulatmessungen keine zufriedenstellenden Ergebnisse lieferten, muss das Bindemittel extrahiert werden. Hierzu wurden zwei Verfahren entwickelt, von welchen sich die „Schnellextraktion“ als geeignet für die Gewinnung von Bindemittelproben aus Asphaltmischgut und Asphaltgranulat für spektroskopische Untersuchung herausstellte. Für dieses Verfahren wird eine Probenmenge von 2 g des granulierten Asphalt benötigt, welche in eine kleine Glasflasche gegeben wird. Anschließend wird die Glasflasche mit 10 ml Lösemittel aufgefüllt und für zwei Minuten bewegt, um das Bindemittel zu lösen. Nachdem das Bindemittel gelöst wurde, befindet sich ein Bindemittel-Lösemittel-Gemisch mit Gesteinspartikeln in der Glasflasche. Die Gesteine werden durch Anwendung einer Laborzentrifuge für 2 min bei 2.000 U/min (Zentrifugalbeschleunigung: 500·g) zentrifugiert. Hierdurch setzen sich die schwereren Gesteinspartikel am unteren Rand der Glasflasche ab. Anschließend kann nach Abpipettieren des Bindemittel-Lösemittel-Gemisches, Auftropfen auf die ATR-Einheit und Verdampfen des Lösemittels die Probe gemessen werden.

Die Ergebnisse der Messungen zeigen zufriedenstellende Wiederholbarkeiten. Insgesamt wurden im Rahmen des Projektes 65 Ausbauasphalte mit diesem Verfahren untersucht. Die Gesamtzahl der gemessenen Proben beläuft sich auf 165 Bindemittel, Ausbauasphalte, Additive, Gesteine, PAK's und Laborasphalte mit verschiedenen Aufbereitungsverfahren. Insgesamt wurden so mehr 1.000 Einzelmessungen durchgeführt. Zudem wurden 120 Spektren aus zwei bereits abgeschlossenen Projekten in die Auswertung einbezogen.

Zur Identifikation von in der Praxis verwendeten Zusätzen wurde eine Umfrage durchgeführt, welche 38 Teilnehmer beantworteten, in deren Verantwortungsbereich insgesamt 125 Asphaltmischwerke in Deutschland fallen. Als Ergebnis konnten relevante Additive identifiziert werden, welche Laborasphalten zugegeben und mittels FTIR-ATR untersucht wurden.

Die Auswertung der Messergebnisse mit verschiedenen Verfahren ergab folgende Erkenntnisse:

- Die Benutzung der **Höhe charakteristischer Absorbanzpeaks** hat sich zur Identifikation verschiedener Zusätze als geeignet herausgestellt. So kann die Modifizierung des Bitumens mit SBS-Copolymeren eindeutig identifiziert werden. Im Labor mittels PAV gealterte Proben können ebenfalls von frischen und RTFOT-gealterten Bitumen differenziert werden. Amid- und F-T-Wachs kann ebenfalls identifiziert werden. Eine Quantifizierung des jeweiligen Zusatzes ist mit der Peakauswertung jedoch nicht zuverlässig möglich. Naturasphalte wie Gilsonit oder Trinidad Epuré, sowie eine Modifizierung mit Gummigranulat können nicht detektiert werden. Die Peakauswertung eignet sich daher zur Überprüfung der oben aufgeführten Eigenschaften und Zusätze eines Bindemittels, kann jedoch nicht zuverlässig zur Quantifizierung eingesetzt werden.
- Die **Flächenauswertung** liefert für die SBS Modifikation ein zuverlässiges Werkzeug um die Modifikation zu erkennen und zu quantifizieren. Der Alterungsstatus einer Probe kann mittels Flächenauswertung – bei PAV gealterten Proben – eindeutig bestimmt werden. RTFOT gealterte Proben können im Labor ebenfalls identifiziert werden.
- Die Flächenauswertung ist für die PAK-Bestimmung besser geeignet, als die Peakauswertung. Durch die Modifizierung des Verfahren und der Berücksichtigung zahlreicher Peakbereiche konnten die vorliegenden Proben nach PAK-Gehalten in Gruppen größer und kleiner 25 mg/kg differenziert werden. Das Verfahren eignet sich somit für die PAK-Identifizierung von Ausbauproben.
- Eine Bestimmung von Wachsen erscheint mittels Flächenauswertung ebenfalls möglich, wobei für die Identifizierung von Fischer-Tropsch-Wachsen weitere Parameter verschiedener Zusätze einbezogen werden müssen. Die Amidwachse lassen sich eindeutig mittels Flächenauswertung identifizieren, auch eine Quantifizierung erscheint möglich, wobei auch hier ein größerer Erfahrungshintergrund benötigt wird.
- Die Identifizierung von Gummimodifizierung ist nicht direkt möglich. Jedoch kann der häufig eingesetzte Zusatz Vestenamer identifiziert werden, sodass indirekt auf das Vorhandensein von Gummigranulat in Ausbauasphalten geschlossen werden kann.
- Das **Auswerteverfahren nach Lamontagne** ist prinzipiell eine Flächenauswertung, aus welcher Index-Werte berechnet werden. Durch die festgelegten Bereiche können Verschiebungen der Banden jedoch nicht aufgefangen werden und beeinflussen das Ergebnis deutlich. Eine Bestimmung des Alterungszustandes der Bindemittelprobe erscheint jedoch auch mit diesem Verfahren möglich.
- Das **Auswerteverfahren nach Weigel** (Multivariate Analyse) erscheint geeignet um die PAK Belastung verschiedener Proben zu bestimmen. Doch auch hier ist die Probenhomogenität von entscheidender Bedeutung, wodurch lediglich 34 von 56 Proben in die Auswertung einfließen konnten. Diese Proben konnten jedoch identifiziert und anhand der PAK Belastung eingruppiert werden.
- Die **Machine Learning Methoden**, zu denen auch die Multivariate Analyse zählt, besitzen viele Vorteile, wenn sehr viele Daten analysiert werden müssen und Muster in diesen Daten erkannt werden sollen. Der Nachteil dieser Auswerteverfahren ist jedoch, dass die Parameter bzw. Faktoren, welche ausgewertet werden und auf welcher Grundlage

schließlich ein Ergebnis ermittelt wird, oft nicht bekannt sind. Diese Problematik wiederum erschwert das Verständnis und die Interpretation der Ergebnisse, was für eine Praxisanwendung problematisch ist. Die multivariaten Verfahren und andere Machine Learning Analysen sind daher zum heutigen Stand nicht für eine Praxisanwendung geeignet.

Vor der Berücksichtigung der Verfahren im Technischen Regelwerkes ist die Untersuchung einer größeren Probenanzahl auch von verschiedenen Prüflaboratorien erforderlich, um die Verfahrenssicherheit zu validieren. Zur quantitativen Bestimmung sollte zukünftig ein Erfahrungshintergrund aufgebaut werden, durch welchen verschiedene Proben verglichen und so Zielwerte für Modifizierungsgrade festgelegt werden können. Eine Untersuchung von Warm- und Kaltasphalten wäre ebenfalls in der Zukunft denkbar, hierzu müsste die Anwendbarkeit jedoch zunächst erforscht werden.

Für die Praxisanwendung sollte das Verfahren an einer Mischanlage getestet werden. So können mögliche Hindernisse in der Praxisanwendung identifiziert und das Verfahren für die Anwendung an der Mischanlage optimiert werden.

Der Ergebnistransfer in die Bauwirtschaft erfolgte und erfolgt wie in Anlage 3 angegeben. Zusätzlich zu den geplanten Maßnahmen wurden drei englischsprachige Veröffentlichungen, davon zwei bei Konferenzen und eine in einer Zeitschrift, angefertigt. Neben den Veröffentlichungen konnten, auch durch die Projektergebnisse und Erfahrungen, die Gründung einer Bearbeitergruppe zur Erstellung einer Arbeitsanleitung in der FGSV vorbereitet werden. Somit besteht die Möglichkeit, dass chemische Untersuchungen zukünftig in das technische Regelwerk aufgenommen werden.

9 Literaturverzeichnis

- Baldassarre, M., Li, C., Eremina, N., Goormaghtigh, E., & Barth, A. (2015). Simultaneous Fitting of Absorption Spectra and Their Second Derivatives for an Improved Analysis of Protein Infrared Spectra. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 20(7), 12599–12622. <https://doi.org/10.3390/molecules200712599>
- Bruker Optics. *OPUS* (Version 8.2) [Computer software]. Bruker.
- Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall (Ed.). (2021). *Publikationen / Mitteilungen - Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA)*. Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA). <https://www.laga-online.de/Publikationen-50-Mitteilungen.html>
- Bundesanstalt für Straßenwesen. Bindemitteldesign für Asphaltstraßen – Definition eines chemisch-rheologischen Anforderungsprofils.
- Verordnung zur Einführung einer Ersatzbaustoffverordnung, zur Neufassung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung und zur Änderung der Deponieverordnung und der Gewerbeabfallverordnung, 2021 Bundesgesetzblatt (2021 & rev. Teil 1 Nr. 43).
- Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals*. (2022, December 5). <https://rruff.info/>
- DIN. *Boden, behandelter Bioabfall und Schlamm*. (DIN EN, 16181).
- DIN. *Boden, Schlamm, behandelter Bioabfall und Abfall*. (DIN EN, 17503).
- DIN. *Bodenbeschaffenheit – Bestimmung der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK)*. (ISO, 18287).
- DIN. *Bodenbeschaffenheit – Bestimmung der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK)*. (DIN ISO, 18287).
- DIN. *Charakterisierung von Abfällen*. (DIN EN, 15527).
- DIN. *DIN 51451, Prüfung von Mineralölerzeugnissen und verwandten Produkten – Infrarotspektrometrische Analyse*. (DIN, 51451).
- DIN. *Untersuchung von Feststoffen - Probenname von festen und stichfesten Materialien*. (DIN, 19698-6).
- FGSV (2000). *Prüfung von Straßenausbaumaterial auf carbostämmige Bindemittel*. (Arbeitspapier, 27-2).
- FGSV (2001, November 1). *Richtlinien für die umweltverträgliche Verwertung von Ausbaustoffen mit tee-/pechtypischen Bestandteilen sowie für die Verwertung von Ausbauasphalt im Straßenbau*. (Richtlinie, 795). Köln. FGSV Verlag.
- FGSV (08.2021). *Merkblatt für die Temperaturabsenkung von Asphalt (MTA)*. (Richtlinie, 766). Köln. FGSV Verlag.
- FGSV (04.2022a). *Arbeitspapier Alterung von Asphalt im Laboratorium (AP AAL)*. (Arbeitspapier, 716). Köln. FGSV Verlag.
- FGSV (09.2022b). *Technische Prüfvorschriften für Fahrbahnübergänge aus Asphalt (TP BEL-FÜ)*. (Richtlinie, 780/3). Köln. FGSV Verlag.
- Gehrke, M., Stephan, D., & Weigel, S. Entwicklung einer Prüfsystematik zur Identifizierung der Bitumenart und der verwendeten Modifizierungsmittel in einem Ausbauasphalt.
- Gottwald, W., & Heinrich, K. H. (1998). *UV/VIS-Spektroskopie für Anwender. Die Praxis der instrumentellen Analytik*. Wiley-VCH.

- Hesse, M., Meier, H., & Zeeh, B. (2005). *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie (2005 - 7. Auflage)* (7th ed.). Georg Thieme.
- Hessische Landesanstalt für Umwelt. (1998). *Handbuch Altlasten Band 7: Bestimmung von Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen in Feststoffen aus dem Altlastenbereich* [Press release]. Wiesbaden.
- Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie. (2002). *Untersuchung und Beurteilung des Wirkungspfades Boden - Grundwasser* (2., überarb. Aufl.). *Handbuch Altlasten / Hessische Landesanstalt für Umwelt: Vol. 3,3*. Hess. Landesanst. für Umwelt.
- Hofko, B., Porot, L., Falchetto Cannone, A., Poulikakos, L., Huber, L., Lu, X., Mollenhauer, K [K.], & Grothe, H. (2018). FTIR spectral analysis of bituminous binders: reproducibility and impact of ageing temperature. *Materials and Structures*, 51(2).
<https://doi.org/10.1617/s11527-018-1170-7>
- Kessler, W. (2007). *Multivariate Datenanalyse: für die Pharma, Bio und Prozessanalytik*. Ein Lehrbuch. Wiley-VCH.
- Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur. (2020, November 1). *Allgemeines Rundschreiben Straßenbau Nr. 16/2015: Regelungen zur Verwertung von Straßenbaustoffen mit teer-/pechtypischen Bestandteilen in Bundesfernstraßen* [Press release].
- Lamontagne, J., Dumas, P., Mouillet, V., & Kister, J. (2001). Comparison by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens. *Fuel*, 80(4), 483–488. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00121-6](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00121-6)
- Länderarbeitsgemeinschaft Abfall. (12.2001). *LAGA PN: 98Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen und chemischen Untersuchungen im Zusammenhang mit der Verwertung/Beseitigung von Abfällen* [Press release].
- Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen. *Analysenverfahren und Parameter zur Untersuchung von Abfällen, Altlasten und schädlichen Bodenveränderungen*. (Merkblatt, 38).
- Mainzer, K., & Kahle, R. (2022). *Grenzen der KI – theoretisch, praktisch, ethisch*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-65011-0>
- Müller, A. (2018). *Baustoffrecycling: Entstehung - Aufbereitung - Verwertung*. Springer Vieweg.
- NIST Chemistry WebBook*. (2022, January 2). <https://webbook.nist.gov/chemistry/#>
- SpectraBase - Open Access Spectral Database*. (2022, December 5). <https://spectrabase.com/>
- Stephan, D. A., & Weigel, S. (Juli 2018). *Bindemitteldesign für Asphaltstraßen: Definition eines chemisch-rheologischen Anforderungsprofils* (Berichte der Bundesanstalt für Strassenwesen). Bergisch Gladbach. Bundesanstalt für Straßenwesen.
- Tabelle IR-Spektrum*. (2022, December 5). <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table>
- Tarsi, G., Varveri, A., Lantieri, C., Scarpas, A., & Sangiorgi, C. (2018). Effects of Different Aging Methods on Chemical and Rheological Properties of Bitumen. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 30(3), 4018009. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002206](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002206)
- Thimm, L. (2009). *FT-IR und FT-NIR spektroskopische Untersuchungen in Kombination mit chemometrischen Auswertalgorithmen zur Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung von Straßenbaubitumen* [Dissertation]. Universität Duisburg-Essen.
- Umweltbundesamt. (2010, August 23). *Was sind Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), wie kann ich belastete Produkte erkennen?* [Press release].

Umweltbundesamt (2016). Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe: Umweltschädlich! Giftig! Unvermeidbar?, 2016.

Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Abfällen: Teil II: Technische Regeln für die Verwertung (2004).

Weigel, S. (2018). *Bitumen und Chemometrie - Innovative Wege der Bitumencharakterisierung mittels FTIR-Spektroskopie und multivariater Analysemethoden* [Dissertationsschrift]. TU Berlin, Berlin.

Weigel, S., & Stephan, D. A. (2015, November 30). *Bindemitteldesign für Asphaltstraßen: Definition eines chemisch-rheologischen Anforderungsprofils*. Berlin. Fachgebiet Baustoffe und Bauchemie - Technische Universität Berlin.

Weigel, S., Wetekam, J., & Mollenhauer, K [Konrad] (2023). Identification and classification of PAH in asphalt binders with FTIR spectroscopy and multivariate analysis methods. *Fuel*, 2023 (zur Veröffentlichung angenommen).

Zofka, A., Dominika, M., Maciej, M., & Jacek, B. (2015). Application of FTIR ATR method to examine the polymer content in the modified bitumen and to assess susceptibility of bitumen to aging. *Roads and Bridges*, 163–174.

Anhang 1 zu IGF-Vorhaben Nr. 20680 N – Ergebnistabelle Additividentifizierung

Probenname	Peak- und Integralwerte							
	Styrol Flächen- auswertung	Styrol Peak- auswertung	Butadien Flächen- auswertung	Butadien Peak- auswertung	Carbonyl Flächen- auswertung	Carbonyl Peak- auswertung	Sulphoxid Flächen- auswertung	Sulphoxid Peak- auswertung
SüBit 20-30 NV Plus	-0,0300472	0,0122951	0,0097846	0,0214438				
SüBit 30-45 NV Plus	-0,0370005	0,0116861	-0,00069334	0,0219001				
Nynas PmB 45	0,0563738	0,019082	0,126703	0,0389639				
Nypave PX25	-0,0188059	0,00986956	0,0473571	0,0207787				
Nypave PX35	-0,00897378	0,010531	0,0487948	0,0225804				
Nypol 47	0,0732363	0,018859	0,122099	0,0378244				
Nypol 47 A	0,067181	0,0216557	0,123398	0,0428219				
Shell 10-40-65 A RC	0,128538	0,0298189	0,194852	0,0544158				
Shell 20-30	-0,0137976	0,0135039	0,0114977	0,0149313				
Shell 30-45	-0,0204866	0,0119059	0,0207719	0,0183046				
Shell 50-70	-0,0186673	0,01297	0,043678	0,0192974				
Shell 160-220	-0,0117979	0,00928225	0,131613	0,0290524				
Shell Cariphalte 25-55-55 A	0,0992824	0,0324719	0,198651	0,0523683				
Shell Cariphalte 25-55-55 A+HM	0,114548	0,0335779	0,183431	0,0598298				
Shell Cmpact 25-45 VL	0,134578	0,0310958	0,224725	0,052734				
Shell Cmpact 25-35 VL	-0,0149371	0,0133898	0,0283309	0,0173444				
Shell Cmpact 35-45 VL	-0,0257931	0,0127942	0,0368122	0,0210959				
Vohburg 50-70	-0,0148876	0,0126322	0,018031	0,021495				
160/220 frisch					-0,0174687	0,00178866	0,0103247	0,0048984
160/220 1xRTFOT					-0,0113531	0,00276232	0,0199249	0,00673379
160/220 3xRTFOT					-0,00475106	0,00482832	0,0297462	0,00899727
160/220 7xRTFOT					0,00752415	0,00773747	0,0351006	0,0105165

50/70 + Genan+Vestanamer 16,6%								
50/70-CTS-GRM								
25/55-55-CTS-GRM								
25/55-55 + Kalkhydrat								
50/70 + Kalkhydrat								
25/55-55 rückgewonnen								
25/55-55+3%Licomont								
50/70 + 6% Licomont								
25-55-55+4%Sasobit								
50-70+3%Sasobit								
20/30_Grundbitumen	-0,0224128	0,00085799	0,0212719	0,000716622				
20/30_Laborasphalt	-0,021064	0,00082332	-0,00251582	-9,72E-05				
20/30-1_Faser	-0,0182528	0,00054501	-0,00926468	-0,00036363				
20/30-3_Amid	-0,0363212	0,00164149	0,0420996	0,000635075				
20/30-3_FT	-0,0239307	0,00101092	0,0237991	0,000843532				
20/30-3_SBS-S	0,106727	0,0131107	0,1722	0,0092729				
20/30-5_ECB	-0,02479	0,00102362	0,0221853	0,000787846				
20/30-20_GG	-0,0219641	0,00085137	0,0225073	0,000787675				
20/30-25_Füller	-0,0221604	0,00089063	-0,00645099	-0,00025417				
25/55-55A	0,0380677	0,00564836	0,0906337	0,00469228				
50/70-1,5_Amid	-0,00895765	0,00063913	0,0311979	0,00089504				
50/70-1,5_FT	-0,0118372	0,00010548	0,0302779	0,00104972				

50/70-3_Amid	-0,0198718	4,17E-05	0,0460578	0,000917265				
50/70-3_FT	-0,0123223	0,00010226	0,0314664	0,00108609				
50/70-5_ECB	-0,0118635	0,0001788	0,0296381	0,00101135				
50/70	-0,010638	0,00019898	0,0300149	0,00101218				
50/70-Mo_A	-0,00583512	0,00074429	0,0320868	0,00078206				
50/70-Mo_B	-0,00474975	0,00081501	0,0315859	0,000775137				
40/100-65A_Grundcharakterisierung	0,211624	0,0243214	0,266457	0,0153971				
40/100-65A_Laborasphalt	0,206618	0,0237591	0,260664	0,0149784				
40/100-65A_PAV	0,178232	0,0207937	0,236321	0,0135547				
70/100_Grundcharakterisierung	-0,0116872	0,00016341	0,0315129	0,00107734				
70/100_Laborasphalt	-0,00705174	0,00050349	0,00627663	0,000259048				
70/100_PAV-3_Amid	-0,00635394	0,00060078	0,0144519	-2,33E-05				
70/100_PAV-3_FT	-0,0108238	9,24E-05	0,0141653	0,000571688				
70/100_PAV-3_SBS-3_FT	0,0321003	0,00479675	0,0408683	0,00234548				
70/100_PAV-3_SBS-S	0,112535	0,0134943	0,14449	0,00829554				
70/100_PAV-20_GG	-0,0092892	0,00017608	0,00554298	0,000270663				
70/100_PAV	-0,00947645	0,00019587	0,00580972	0,000287513				
70/100-1,5_Amid	-0,0136983	0,00012833	0,0349639	0,00100866				
70/100-1,5_FT	-0,0101878	0,00022563	0,0295718	0,00101808				
70/100-1_Faser	-0,0071112	0,00057809	-0,00158709	-9,12E-05				
70/100-1_SBS	0,0331847	0,0050056	0,0539243	0,0029987				
70/100-2_Amid	-0,0038063	0,00074157	0,00375933	-5,41E-05				
70/100-2_ECB	-0,0121478	0,0001725	0,0299828	0,00102866				
70/100-2_FT	-0,0109601	0,00014504	0,015257	0,000503807				
70/100-2_SBS	0,0693833	0,00882567	0,0984725	0,00557081				
70/100-3,5_ECB	-0,0127598	8,81E-05	0,0293856	0,00101457				
70/100-3_Amid	-0,0253361	0,00070262	0,0287452	0,000231747				

70/100-3_Amid-A	-0,0199644	0,00019666	-	0,0455336	0,0010052				
70/100-3_FT	-0,034263	0,00137749	-	-0,00938455	-0,00040531				
70/100-3_FT-A	-0,011444	0,00015857		0,0331036	0,001143				
70/100-3_SBS-3_Amid	0,101078	0,0127687		0,183445	0,00919284				
70/100-3_SBS-3_FT	0,0348141	0,00526326		0,0781268	0,00373816				
70/100-3_SBS	0,0982549	0,0120286		0,114349	0,00671946				
70100-3_SBS-S	0,11674	0,0140434		0,182813	0,00987539				
70/100-5_ECB_1.txt	-0,0119866	4,07E-05		0,0269752	0,000928717				
70/100-5_ECB	-0,010604	0,00019685		0,00608027	0,000237042				
70/100-5_SBS	0,16743	0,0194389		0,189799	0,0109756				
70/100-20_GG_Labor	-0,0102328	0,00022019		0,0292523	0,00103273				
70/100-20_GG-3_Amid	-0,0169533	-9,86E-05		0,0397133	0,000922392				
70/100-20_GG-3_FT	-0,0109554	0,00015868		0,0297096	0,00107018				
70/100-20_GG	-0,0050657	0,00057307		0,0158818	0,000811901				
70/100-25_Füller	-0,010761	0,000173		-3,90E-05	-3,50E-05				
70/100-GG+Amid	-0,0160095	-9,56E-05		0,0144062	1,34E-05				
70/100-GG+FT	-0,011817	5,18E-05		0,00305126	0,000155753				
70/100-Mo_A	-0,0219131	0,00036124	-	0,0433683	0,00100648				
70/100-Mo_B	-0,0124714	0,00010753		0,0325753	0,00110977				
70/100-PAV-5_ECB	-0,0122779	-2,02E-05		0,00792841	0,000347015				
70/100-SBS+Amid	0,0779224	0,0104973		0,133596	0,00655134				
70/100-SBS+FT	0,027039	0,00429438		0,0357693	0,00197908				
70/1000-5_SBS-S	0,188426	0,0217481		0,267402	0,0147072				
20/30_A_oA						0,1795057	0,00770899	0,122136	0,0197672
20/30_A_PAV						0,342816	0,0144172	0,231396	0,0292321

20/30_A_RFT					0,213852	0,00877354	0,120377	0,0208155
20/30_E_oA					0,09522481	0,00849704	0,274014	0,0281391
20/30_E_PAV					0,1838672	0,0118312	0,289448	0,0323342
20/30_E_RFT					0,0476207	0,00567669	0,193282	0,0228328
30/45_A_oA					0,212018	0,00810393	0,107369	0,0188752
30/45_A_PAV					0,367179	0,0144024	0,234869	0,0288103
30/45_A_RTF					0,226094	0,00906818	0,113286	0,02067
30/45_C_oA					0,0898026	0,00821487	0,223516	0,0261928
30/45_C_PAV					0,202266	0,0124745	0,286668	0,0301029
30/45_C_RFT					0,0303007	0,00642908	0,160364	0,0215471
30/45_E_oA					0,0313377	0,00578522	0,161772	0,0231238
30/45_E_PAV					0,17566	0,0118236	0,304346	0,0296592
30/45_E_RFT					0,0435535	0,00649328	0,188023	0,0241769
50/70_A_oA					0,241042	0,00855614	0,129847	0,0198159
50/70_A_PAV					0,438142	0,0160974	0,221192	0,0277165
50/70_A_RFT					0,241557	0,00863731	0,108482	0,0191143
50/70_B_oA					0,0242018	0,00449806	0,159255	0,0199652
50/70_B_PAV					0,1896001	0,0112368	0,317338	0,0296645
50/70_B_RFT					0,0167821	0,00409472	0,132155	0,0187083
50/70_D_oA					0,0161786	0,00430397	0,167544	0,0218287
50/70_D_PAV					0,1569336	0,0102484	0,300389	0,030466
50/70_D_RFT					-0,000734	0,00332627	0,102463	0,0169009
70/100_A_oA					0,244875	0,00843697	0,127349	0,0196988
70/100_A_PAV					0,405341	0,0149047	0,227052	0,02922
70/100_A_RFT					0,248754	0,00837024	0,104216	0,0190535
70/100_B_oA					0,0073588	0,00391887	0,185345	0,0211067
70/100_B_PAV					0,162677	0,0104435	0,333712	0,0310941
70/100_B_RFT					-0,009273	0,00304896	0,138839	0,0180532
70/100_D_oA					0,0181437	0,00453741	0,181485	0,0232149

160/220 3xRTFOT										
160/220 7xRTFOT										
50/70 + Genan+ Vestanamer 16,6%					0,0330588	0,00210548	0,027765 8	0,001858		
50/70-CTS-GRM							0,012028 1	0,000738		
25/55-55-CTS-GRM							0,078188 2	0,005431		
25/55-55 + Kalkhydrat									0,222117	0,0100396
50/70 + Kalkhydrat									0,15461	0,0053913 5
25/55-55 rückgewonnen									0,191425	0,0075126 6
25/55-55+3%Licomont	0,70239	0,0397459								
50/70 + 6% Licomont	1,21436	0,0696682								
25-55-55+4%Sasobit			0,0186528	0,0040111						
50-70+3%Sasobit			0,0124032	0,0026773						
20/30_Grundbitumen	0,001491	0		0						
20/30_Laborasphalt	0,0025307	8,75E-05		0						
20/30-1_Faser	0,0026966	7,04E-05		0						
20/30-3_Amid	0,24521	0,0130935		0						
20/30-3_FT	0,0018532	2,67E-05		0,0026143						
20/30-3_SBS-S	0,0017177	1,82E-05		0						
20/30-5_ECB	0,0015599	0		0						
20/30-20_GG	0,0018643	1,59E-05		0						
20/30-25_Füller	0,0027061	6,64E-05		0						
25/55-55A	0,0015205	0		0						
50/70-1,5_Amid	0,0433195	0,0020264		0						
50/70-1,5_FT	0,0015397	2,57E-05		0,0017395						

50/70-3_Amid	0,120567	0,0068226		0					
50/70-3_FT	0,0015926	2,18E-05		0,0027046					
50/70-5_ECB	0,0018168	4,50E-05		0,002323					
50/70	0,0012599	5,85E-06		0					
50/70-Mo_A	0,0832255	0,0041777		0					
50/70-Mo_B	0,0828451	0,0041401		0					
40/100-65A_ Grundcharakterisierung	0,0030685	6,80E-05		0					
40/100-65A_Laborasphalt	0,0029549	5,53E-05		0					
40/100-65A_PAV	0,0025398	6,21E-05		0					
70/100_Grundcharakterisierung	0,001762	2,66E-05		0					
70/100_Laborasphalt	0,0030422	9,81E-05		0					
70/100_PAV-3_Amid	0,26358	1,38E-02		0,00E+00					
70/100_PAV-3_FT	0,0027135	6,90E-05		0,0027591					
70/100_PAV-3_SBS-3_FT	0,0026619	7,06E-05		0					
70/100_PAV-3_SBS-S	0,0029729	8,27E-05		0					
70/100_PAV-20_GG	0,0029614	8,11E-05		0					
70/100_PAV	0,0029878	2,78E-05		0					
70/100-1,5_Amid	0,0519133	0,0023835		0					
70/100-1,5_FT	0,0015695	5,54E-05		0,0016032					
70/100-1_Faser	0,0034142	6,52E-05		0					
70/100-1_SBS	0,0028133	5,86E-05		0					
70/100-2_Amid	0,0992252	0,0047154		0					
70/100-2_ECB	0,0020688	6,48E-05		0					
70/100-2_FT	0,002405	5,76E-05		0,0018834					
70/100-2_SBS	0,0029053	8,56E-05		0					
70/100-3,5_ECB	0,0015849	3,06E-05		0					
70/100-3_Amid	0,151563	0,0084732		0					
70/100-3_Amid-A	0,0901785	0,0047128		0					

70/100-3_FT	0,0022614	7,19E-05		0,0023897					
70/100-3_FT-A	0,0013097	2,98E-05		0,0025659					
70/100-3_SBS-3_Amid	0,101345	0,0052501		0					
70/100-3_SBS-3_FT	0,0015623	2,44E-05		0					
70/100-3_SBS	0,0028732	9,54E-05		0					
70100-3_SBS-S	0,0016569	9,91E-06		0					
70/100-5_ECB_1.txt	0,0014117	5,05E-05		0					
70/100-5_ECB	0,002847	6,32E-05		0					
70/100-5_SBS	0,0063739	0,0002364		0					
70/100-20_GG_Labor	0,001749	2,56E-05		0					
70/100-20_GG-3_Amid	0,130537	0,0066793		0					
70/100-20_GG-3_FT	0,0018878	3,29E-05		0,0024054					
70/100-20_GG	0,0030243	8,94E-05		0					
70/100-25_Füller	0,003272	7,67E-05		0					
70/100-GG+Amid	0,159892	0,0082795		0					
70/100-GG+FT	0,0056629	0,0001066		0,0022768					
70/100-Mo_A	0,0735469	0,0036381		0					
70/100-Mo_B	0,0011451	3,88E-06		0,0023642					
70/100-PAV-5_ECB	0,0029244	7,36E-05		0					
70/100-SBS+Amid	0,148885	0,0082227		0					
70/100-SBS+FT	0,0032393	5,50E-05		0					
70/1000-5_SBS-S	0,0018365	2,32E-05		0					
20/30_A_oA					0,0156383	0			
20/30_A_PAV					-0,00114793	0			
20/30_A_RFT					0,0136296	0			
20/30_E_oA					0,00386014	0,00104733			
20/30_E_PAV					0,00392775	0			

					0,0103526	0,00091588				
20/30_E_RFT						7				
30/45_A_oA					0,0174558	0				
30/45_A_PAV					-0,00240121	0				
30/45_A_RTF					0,0148403	0,0010697				
						0,00059356				
30/45_C_oA					0,011946	1				
30/45_C_PAV					0,00463614	0				
						0,00046056				
30/45_C_RFT					0,0170646	5				
						0,00089028				
30/45_E_oA					0,0140291	5				
30/45_E_PAV					0,00491078	0				
30/45_E_RFT					0,0114885	0,0009392				
50/70_A_oA					0,0138415	0,00068896				
50/70_A_PAV					0,00253868	0				
50/70_A_RFT					0,0158805	0,00078293				
						0,00052299				
50/70_B_oA					0,0126311	5				
50/70_B_PAV					0,0022124	0				
						0,00081049				
50/70_B_RFT					0,0146613	1				
50/70_D_oA					0,0131642	0,00088071				
					0,00065861					
50/70_D_PAV					2	0				
						0,00094855				
50/70_D_RFT					0,0166577	9				
						0,00032249				
70/100_A_oA					0,0141337	8				
70/100_A_PAV					-0,00177393	0				

70/100_A_RFT					0,0158306	0,00060776 8				
70/100_B_oA					0,00970953	0,00043034 6				
70/100_B_PAV					-0,00253654	0				
70/100_B_RFT					0,0129095	0,00063256 1				
70/100_D_oA					0,0109417	0,00097112 2				
70/100_D_PAV					- 0,00013874 8	0				
70/100_D_RFT					0,0134428	0,00093740 5				

Anhang 2 zu IGF-Vorhaben Nr. 20680 N – Belastete Granulate

Probe	Integralwerte							
	Styrol Flächen- auswertung	Styrol Peak- auswertung	Butadien Flächen- auswertung	Butadien Peak- auswertung	Carbonyl Flächen- auswertung	Carbonyl Peak- auswertung	Sulphoxid Flächen- auswertung	Sulphoxid Peak- auswertung
Bezugsquelle D - Granulat - PAK 128	-0,00335912	2,79E-05	-0,0108119	0,0244276	0,260204	1,76E-02	0,101222	0,055403
Bezugsquelle D - Granulat - PAK 195	-0,00861627	0,00010135	-0,0318565	0,0374042	0,576944	0,0311986	0,293216	0,114171
Bezugsquelle D - Granulat - PAK unbekannt	0,0109179	0,00130066	-0,00852969	0,0203573	0,0283265	0,00638226	0,134254	0,0559753
Bezugsquelle D - Granulat - PAK 0	0,0219521	0,00265282	0,0316406	0,0242098	0,120126	0,0103376	0,127605	0,0468563
Bezugsquelle D - Granulat - PAK 0	0,0761445	0,00898773	0,0536882	0,0716199	0,0348465	0,0138437	0,443478	0,170811
Bezugsquelle D - Granulat - PAK unbekannt	0,00090437 5	0,00042993 3	-0,0364681	0,0264885	0,117288	0,0114115	0,217839	0,08868
Bezugsquelle D - Granulat - PAK 35,5	0,015445	0,00247495	-0,0164327	0,0485562	0,30623	0,0218128	0,406348	0,144486
Bezugsquelle C - Granulat - Pak 249	-0,0578777	0,00314074	0,136292	0,0512676	3,07149	0,131797	0,509085	0,127534
Bezugsquelle C - Granulat - PAK 7000	-0,0114983	-0,0003743	-0,0172424	0,0140657	0,370128	0,0200067	0,137638	0,0514298
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 25 1	-0,0022163	-0,000121	-0,0157776	0,0216219	0,250298	0,0185764	0,117627	0,0557492
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 25 2	-0,00256644	-0,0003111	-0,00704057	0,0159572	0,133834	0,0119136	0,1073	0,0446542
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 25 3	-0,0007441	-3,95E-05	-0,00928272	0,0215676	0,178912	1,44E-02	0,109049	0,0553984
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 50 1	-0,0115941	-0,00048117	-0,00775454	0,0270628	0,207924	0,0168249	0,210626	0,0785932
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 50 2	-0,00299333	-0,00026938	-0,0122089	0,0210036	0,177325	0,0134546	0,15531	0,0563456
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 50 3	-0,00622542	-0,0002404	-0,0125682	0,0317566	0,325901	0,0212405	0,217688	0,0930977
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 100 1	-0,00227357	-5,96E-05	-0,0141685	0,0350402	0,358898	2,25E-02	0,237316	0,0998902
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 100 2	-0,00934122	0,00031614	-0,0173512	0,0409235	0,360619	0,024444	0,274736	0,116237
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 100 3	-0,00368707	-0,0001323	-0,00804383	0,0249251	0,16063	0,0142988	0,176604	0,0680694
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 100 4	-0,00788951	6,22E-05	-0,00655423	0,0311886	0,260756	1,85E-02	0,197369	0,0858905
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 500 1	-0,00533513	-0,00024266	-0,00243344	0,0118084	0,259438	0,0144069	0,0868795	0,0334466
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 500 2	0,00487237	0,00107257	-0,0028481	0,0259914	0,101234	0,0134207	0,119724	0,0597418

Bezugsquelle A - Granulat - PAK 1000 1	0,00066332 4	0,00016659 4	-0,00084531	0,0173788	0,124631	0,0110951	0,0854339	0,0423891
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 1000 2	-0,00847494	-0,00012172	-0,00439725	0,0117887	0,159758	0,011224	0,126658	0,0429764
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 7000	-0,117709	-0,00501755	0,121016	0,0309498	1,21846	0,0577659	0,29335	0,0598886
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 8000	-0,0947647	-0,00442782	0,0948018	0,0256254	1,34049	0,0522247	0,215336	0,0484233
Bezugsquelle A - Granulat - PAK nn 1	-0,00541011	-0,00017454	-0,0181533	0,0123118	0,217211	0,0141172	0,14828	0,0498619
Bezugsquelle A - Granulat - PAK nn 2	-0,00618801	-0,00026696	-0,00465608	0,0191285	0,220276	0,0154754	0,155748	0,0577623
Bezugsquelle A - Granulat - PAK nn 3	-0,00216312	0,00011041 3	-0,00119191	0,0117013	0,108833	0,0101856	0,116059	0,0371774
Bezugsquelle A - Granulat - PAK nn 4	0,00043963 7	0,00019145 3	-0,0173948	0,0117001	0,223825	0,0156388	0,144579	0,0462106
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK110	-0,00597334	-0,00030354	0,00941995	0,0195821	0,0658709	0,00892436	0,100747	0,0433411
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK470	-0,0123715	-0,00010271	-0,00501862	0,0292276	0,131091	0,0141419	0,207845	0,079931
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK170	-0,00507033	5,27E-05	-0,00285395	0,0172577	0,0109773	6,28E-03	0,0892535	0,0448814
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK1700	0,00035838 8	0,00049172 6	-0,00434933	0,0195825	0,128727	0,0116813	0,161429	0,0587025
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK2100	-0,00426351	0,00072132 1	0,0282673	0,0190876	0,0818781	0,0108213	0,120999	0,0395553
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK23	-0,0138998	-0,00079025	-0,00588064	0,0200729	0,0786994	0,00934654	0,123709	0,0534071
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK37	-0,00107248	5,28E-05	-0,00137852	0,0158363	0,047872	7,81E-03	0,0857456	0,0389241
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK50	-0,0125269	-0,0004939	-0,00448591	0,0287014	0,1973	0,0163956	0,161374	0,0749527
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK29	-0,00480894	-0,00026719	-0,0141003	0,030969	0,0889613	0,0142103	0,111307	0,0674667
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK42	-0,0119712	-0,00066451	0,00398144	0,0308028	0,289626	0,0190723	0,142209	0,0762591
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK63	-0,00472432	-0,00026584	-0,00342747	0,0144361	0,0734624	0,00827203	0,0828248	0,041092
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK120	-0,00710137	-0,00015012	-0,00342419	0,0168782	0,0891917	0,00948574	0,116968	0,0509542
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK60	-0,00560646	-9,80E-05	0,00176792	0,0180394	0,0709104	8,37E-03	0,100759	0,0467815
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK41	0,003964	0,00111899	0,0182713	0,0368235	0,385747	0,0216644	0,184519	0,0831261
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK32	-0,00394254	-0,00027308	-0,0188741	0,0165273	0,0647338	0,00861549	0,142517	0,0594825
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK32	-0,00054931	0,00013854 5	-0,00073767	0,0124114	0,0346382	0,00592258	0,0734676	0,0327369

Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK55	-0,0129218	-0,00069824	-0,00189993	0,0182481	0,0146629	0,00698437	0,0780407	0,0454833
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK38	-0,00978719	-0,00049378	-0,00439939	0,0218203	0,0527721	0,00954632	0,148954	0,0627571
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK1800	-0,0191321	-0,00048714	0,00189555	0,0198866	0,418554	0,0193003	0,140101	0,0549092
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK120	-0,0140454	-0,0008638	-0,0263504	0,0225866	0,148202	0,0114532	0,202153	0,0845504
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK710	-0,0289201	-0,00089621	0,00650926	0,023823	0,67394	0,0301116	0,189134	0,0678793
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK88	-0,0107078	-0,00059944	-0,0108752	0,020608	0,271542	0,0182747	0,218418	0,0741797
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK48	-0,00644771	-0,00039636	-0,0133828	0,017568	0,394332	0,0215053	0,194312	0,0666568
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK110	0,0170921	0,00097217 1	-0,0123436	0,018994	0,61959	0,0265076	0,133759	0,0551218
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK730	-0,00907508	-0,00069196	-0,0552779	0,0373886	0,428244	0,0228851	0,26068	0,121079
Bezugsquelle D - Granulat - PAK 0	0,0111401	0,00171858	-0,0441929	0,0399241	0,236507	0,017626	0,339849	0,134338
Bezugsquelle D - Granulat - PAK 0	-0,00389107	-0,00012481	-0,0148728	0,0210397	0,257601	0,016158	0,155855	0,0665397
Bezugsquelle E - Granulat 11-16 Adelebsen	0,00512352	0,00094864 9	0,0103139	0,0344448	0,20112	0,0153064	0,167352	0,0767483
Bezugsquelle E - Granulat -0-11 Adelebsen	0,00660897	0,00135275	-0,00891021	0,0491991	0,179738	0,0140436	0,212042	0,111829
Bezugsquelle E - Granulat - 11-22	0,00290798	0,00072439 4	-0,0231662	0,0330486	0,189182	0,016976	0,263728	0,0991095
Bezugsquelle E - Granulat - 0-16 - Adelebsen	-0,00232851	0,00050898 3	-0,00649375	0,0324329	0,197959	0,0160962	0,216437	0,0882799
Bezugsquelle E - Granulat - 0-11 - Waldeck	0,032445	0,00377944	-0,0173409	0,0514862	0,167253	0,0156728	0,361799	0,144127
Bezugsquelle E - Granulat - gemischt	-0,0045219	-0,00018362	-0,0449288	0,0365956	0,350132	0,0232936	0,325673	0,126664
Bezugsquelle E - Granulat - 0-16	-0,00530303	-2,66E+00	-0,0155773	0,0209733	0,122087	0,0110611	0,134126	0,0584985
Bezugsquelle E - Granulat - 0-22	-0,00124115	0,00012758 4	-0,020984	0,0292285	0,153916	0,0136882	0,186566	0,0852064
Bezugsquelle E - Granulat - 0-32	0,00374975	0,00039856 2	-0,0459054	0,0366378	0,272202	0,0176703	0,282821	0,116862

Probe	PAK Analyse - Flächen- auswertung	PAK Peak- auswertung 777 cm-1	PAK Peakaus- wertung 618 cm-1
Bezugsquelle D - Granulat - PAK 128	0,897	13,920	6,033
Bezugsquelle D - Granulat - PAK 195	2,215	26,930	17,600
Bezugsquelle D - Granulat - PAK unbekannt	0,171	1,109	1,239
Bezugsquelle D - Granulat - PAK 0	0,180	0,000	3,814
Bezugsquelle D - Granulat - PAK 0	0,677	0,000	725,800
Bezugsquelle D - Granulat - PAK unbekannt	0,364	0,000	0,000
Bezugsquelle D - Granulat - PAK 35,5	0,953	0,000	0,000
Bezugsquelle C - Granulat - Pak 249	14,221	357,600	253,600
Bezugsquelle C - Granulat - PAK 7000	1,280	15,270	12,730
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 25 1	0,344	0,000	2,502
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 25 2	0,506	0,000	0,000
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 25 3	0,419	0,000	0,000
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 50 1	0,726	0,000	964,100
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 50 2	0,426	0,000	4,990
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 50 3	0,669	0,000	3,420
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 100 1	0,875	0,000	7,583
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 100 2	1,277	0,000	4,056
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 100 3	0,656	0,000	3,316
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 100 4	0,951	0,000	4,066
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 500 1	0,780	5,678	10,390
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 500 2	0,880	0,000	3,729
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 1000 1	0,542	9,839	4,889
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 1000 2	1,137	17,310	11,610
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 7000	16,294	413,300	234,300
Bezugsquelle A - Granulat - PAK 8000	9,266	380,000	187,900

Bezugsquelle A - Granulat - PAK nn 1	0,319	0,000	0,000
Bezugsquelle A - Granulat - PAK nn 2	0,551	0,000	8,960
Bezugsquelle A - Granulat - PAK nn 3	0,416	0,000	693,800
Bezugsquelle A - Granulat - PAK nn 4	0,403	0,000	1,528
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK110	0,284	0,000	8,142
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK470	0,606	31,860	10,460
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK170	0,269	0,000	0,000
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK1700	1,523	23,230	21,610
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK2100	2,746	91,000	50,340
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK23	0,221	0,000	3,752
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK37	0,198	0,000	4,491
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK50	0,578	0,000	1,803
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK29	0,348	0,000	2,358
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK42	0,338	0,000	0,000
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK63	0,183	0,000	4,915
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK120	0,311	0,000	7,260
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK60	0,272	0,000	2,163
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK41	0,602	0,000	715,100
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK32	0,306	0,000	6,504
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK32	0,169	0,000	0,000
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK55	0,198	0,000	1,756
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK38	0,395	0,000	5,203
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK1800	3,255	85,210	44,100
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK120	0,384	0,000	6,009
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK710	4,107	112,200	60,800
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK88	0,683	0,000	5,817
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK48	0,734	0,000	10,280
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK110	1,146	0,000	6,848
Bezugsquelle B - Bohrkern - PAK730	1,479	0,000	3,289

Bezugsquelle D - Granulat - PAK 0	0,267	0,000	3,637
Bezugsquelle D - Granulat - PAK 0	0,229	0,000	0,000
Bezugsquelle E - Granulat 11-16 Adelebsen	0,361	0,000	-0,160
Bezugsquelle E - Granulat -0-11 Adelebsen	0,363	0,000	-0,643
Bezugsquelle E - Granulat - 11-22	0,354	0,000	-0,193
Bezugsquelle E - Granulat - 0-16 - Adelebsen	0,326	0,000	-0,376
Bezugsquelle E - Granulat - 0-11 - Waldeck	0,381	0,000	-0,429
Bezugsquelle E - Granulat - gemischt	0,347	0,000	-0,345
Bezugsquelle E - Granulat - 0-16	0,243	0,000	-0,215
Bezugsquelle E - Granulat - 0-22	0,291	0,000	-0,277
Bezugsquelle E - Granulat - 0-32	0,284	0,000	-0,478