

Bestimmen des Bitumengehaltes von Bitumen-Teer-Mischungen

**Entwickeln einer gut brauchbaren und
normierungswürdigen Prüfmethode mittels
Gelpermeationschromatographie**

Eidgenössisches Departement des Innern, Bern
Forschungsauftrag 9 / 82

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	2.1
1. THEMA	3
2. EINLEITUNG	4
2.1 Allgemeines zur Gelpermeationschromatographie	4
2.2 Aufgabenstellung	4
3. ERARBEITEN DER UNTERSUCHUNGSMETHODIK	5
3.1 Chemische Unterschiede zwischen Teer und Bitumen	5
3.2 Sulfonierungsmethode	8
3.3 Gelpermeationschromatographie	9
3.3.1 Bestimmen des Bitumenanteils mit Gelpermeationschromatographie nach englischer Prüfmethode	9
3.3.2 Apparative Weiterentwicklung der gelpermeationschromatographischen Methode	13
3.3.3 Optimieren des Auswertungsverfahrens und Ueberprüfen der Methode	16
4. RESULTATE DER UNTERSUCHUNGEN	22
4.1 Vergleich der Genauigkeit zwischen der Sulfonierung und der Gelpermeationschromatographie gemäss englischer Methode	22
4.1.1 Standardisieren der Kolonne und Korrekturformel	22
4.1.2 Vergleich mit der Sulfonierung	24
4.1.3 Beurteilung	28
4.2 Apparative Weiterentwicklung der Gelpermeationschromatographie	29

	Seite
4.3 Optimieren der Auswertungsmethode für die Bitumenanteilsbestimmung von Teerbitumen, Bitumes-Goudron und Bitumenteer	35
4.3.1 Messresultate zur Wahl der Auswertungsparameter	35
4.3.2 Eichkurven	40
4.3.3 Ueberprüfen der ausgewählten Methoden	44
4.3.4 Uebereinstimmung der Methode	51
4.3.5 Einfluss des Säulenalters	52
5. ARBEITSVORSCHRIFT FÜR DIE GELPERMEATIONS-CHROMATOGRAPHISCHE BITUMENANTEILSBESTIMMUNG VON BITUMEN-TEER-MISCHUNGEN	55
6. SCHLUSSFOLGERUNGEN	64
6.1 Verhalten von Teer und Bitumen bei Gelpermeationschromatographie	64
6.2 Methodenbewertung	64
6.3 Grenzen der Methode beim Venezuelabitumen	65
6.4 Anwendungsbereiche	66
6.5 Ziele des Forschungsvorhabens	66

ZUSAMMENFASSUNG

Der Bitumenanteil von Bitumen-Teer-Mischungen kann mit der Sulfonierungsmethode nicht zuverlässig bestimmt werden. Diese arbeitsintensive Methode ist in der zur Zeit gültigen Schweizer Norm 671'854 beschrieben. Es muss mit stark toxischen Chemikalien gearbeitet werden: mit pulverförmigem und (daher kanzerogenem) Asbest, sowie mit Chloroform (Giftklasse 1) und konzentrierter Schwefelsäure (Giftklasse 1). Aus diesen Gründen wurden gelpermeationschromatographische Methoden zum Bestimmen des Bitumenanteils von Teerbitumen, Bitumes-Goudron und Bitumenteeeren entwickelt.

In der englischen Prüfvorschrift "Standard Methods for Testing Tar and its Products" [5] ist eine gelpermeationschromatographische Methode zur Bitumenanteilsbestimmung beschrieben. Bei dieser Methode werden der Verlauf des Chromatogramms von Auge und der Bitumenanteil gravimetrisch bestimmt. Als Lösungsmittel wird das toxische und explosionsgefährliche Tetrahydrofuran verwendet.

Das Tetrahydrofuran konnte in dieser Arbeit durch das unbrennbare und weniger gesundheitsgefährdende Methylenchlorid ersetzt werden. Als weitere Verbesserung wurde der Bitumenanteil mit einem UV-Detektor sowie einem Integrator qualitativ und quantitativ bestimmt. Mit den ermittelten Werten wurden Eichkurven für das Bestimmen des Bitumenanteils in Teerbitumen, Bitumes-Goudron und Bitumenteeeren ohne Kenntnis der Provenienzen und Sorten der verwendeten Bindemittel dargestellt.

Für das Ueberprüfen der entwickelten Methode sowie der erstellten Eichkurven wurde der Bitumengehalt von je 10 Mischungen in Teerbitumen, Bitumes-Goudron und Bitumenteeeren mit verschiedenen Bitumenprovenienzen und -sorten bestimmt. Sofern die Komponenten vorliegen und spezifische Eichkurven erstellt werden, beträgt die Abweichung vom effektiven Bitumenanteil für alle Bitumen-Teer-Mischungen höchstens 1 Masse-%.

Falls die Komponenten nicht vorliegen, betragen die maximalen Abweichungen vom effektiven Bitumenanteil für

- Teerbitumen ± 2 Masse-%
- Bitumes-Goudron ± 3 Masse-%
- Bitumenteeeren ± 3 Masse-%

Die Uebereinstimmung der Methode, bestimmt durch eine Person mit einem Gerät und in einem Labor, ist gut. Die Streuungen sind klein und überschreiten 0.5 Masse-% nie wesentlich. Die Standardabweichung von 10 Analysenresultaten aus gleicher Mischung ist bei

- Teerbitumen 0.11 Masse-%
- Bitumes-Goudron 0.15 Masse-%
- Bitumenteeeren 0.13 Masse-%

Die Methode ist für Bindemittel im Anlieferungszustand entwickelt worden. Grundsätzlich kann diese Methode auch für Bindemittel aus Belagsmaterialien Anwendung finden. Allerdings sind dazu weitere Abklärungen und Erarbeiten spezifischer Eichkurven nötig. Damit liefert die Methode für die Kontrollen des verwendeten Bindemittels bei Baumassnahmen sowie bei Unterhalts-, Erhaltungs- und Recyclingsmassnahmen (Wiederverwenden von Ausbruchmaterialien) nützliche Resultate und ermöglichte wertvolle Ergänzungen.

Aufgrund der Untersuchungsergebnisse sind die Ziele des Forschungsvorhabens erfüllt. Das Bestimmen des Bitumenanteils in Bitumen-Teer-Mischungen ist mit der entwickelten gelpermeationschromatographischen Methode einfacher, rascher und genauer als mit der Sulfonierungsmethode durchzuführen. Damit kann sie problemlos die bisherige Sulfonierungsmethode ersetzen. Allerdings ist die Reproduzierbarkeit der Methode mit einer Ringanalyse abzuklären.

RESUME

La méthode de détermination par sulfonation de la teneur en bitume des mélanges de bitume et de goudron fournit pas des résultats fiables. Cette méthode, qui demande un travail important, est décrite dans la norme suisse SN 671'854. Elle utilise en outre des produits chimiques hautement toxiques: de l'amiante en poudre (donc cancérigène) ainsi que du chloroforme (classe de toxiques 1) et de l'acide sulfurique concentré (la classe de toxiques 1). C'est la raison pour laquelle on a développé des méthodes de détermination de la teneur en bitume des bitumes-goudron et des goudrons-bitume utilisant la chromatographie par perméation sur gel.

Les prescriptions d'essai anglaises (Standards Methods for Testing Tar and its Products) [5] décrivent une méthode de détermination de la teneur en bitume utilisant la chromatographie par perméation sur gel. Avec cette méthode, on contrôle visuellement le déroulement du chromatogramme et la détermination de la teneur en bitume s'effectue par gravimétrie. Le solvant utilisé est du tétrahydrofurane, un produit toxique et explosif.

Dans le présent travail, le tétrahydrofurane a pu être remplacé par du chlorure de méthylène qui est incombustible et moins toxique. Comme autre amélioration, la fraction de bitume est déterminée qualitativement et quantitativement à l'aide d'un détecteur UV et d'un intégrateur. Avec les valeurs déterminées on a établi des courbes d'étalonnage pour la détermination de la teneur en bitume des bitumes-goudron et des goudrons-bitume contenant des liants de types et de provenances inconnus. Pour vérifier la méthode et les courbes d'étalonnages, on a déterminé la teneur en bitume de 10 mélanges de bitumes-goudron et de goudrons-bitume confectionnés avec des bitumes de différents types et différentes provenances.

Si l'on dispose des différents composants du mélange à l'état isolé et que l'on peut ainsi établir des courbes d'étalonnage spécifiques, les écarts par rapport à la teneur effective en bitume de tous les mélanges de bitume-goudron atteignent au maximum 1 % en masse.

La concordance de cette méthode, appliquée par une personne, sur un appareil et dans un laboratoire, est bonne. Les dispersions sont faibles et ne dépassent jamais de beaucoup 0,5 % en masse.

Les écarts maximaux par rapport aux teneurs en bitume effectives des valeurs déterminées sur 10 différents mélanges et l'écart-type de 10 résultats d'analyse du même mélange sont les suivants

Liants bitumineux	Ecarts maximaux (% en masse)	Concordance:	Ecart-type (% en masse)
-------------------	---------------------------------	--------------	----------------------------

Bitumes-goudrons

teneur en bitume:

75 - 95 % en masse	± 2	0.11
55 - 65 % en masse	± 3	0.15

Goudrons-bitume

teneur en bitume:

10 - 20 % en masse	± 3	0.13
--------------------	-----	------

Cette méthode a été développée pour les liants bitumineux à l'état de livraison mais elle peut en principe aussi s'utiliser pour les liants extraits de matériaux de revêtement. Toutefois cette extension de son utilisation nécessite encore des vérifications et l'établissement de courbes d'étalonnage spécifiques. Ainsi cette méthode fournit des résultats utiles et permet de tirer des conclusions précieuses pour le contrôle des liants utilisés en construction routière ainsi que pour les mesures d'entretien, de conservation et de recyclage (réutilisation des matériaux de démolition).

Au vu des résultats obtenus, on peut estimer que les objectifs de ce projet de recherche ont été remplis. Avec cette méthode utilisant la chromatographie par perméation sur gel, la détermination de la teneur en bitume des mélanges de bitume et de goudron est plus simple, plus aisée et plus précise qu'avec la méthode par sulfonation utilisée jusqu'ici. Elle peut ainsi la remplacer sans problème. Toutefois la reproductibilité de cette méthode reste encore à vérifier par des analyses interlaboratoires.

1. THEMA

Mischungen aus Bitumen und Teer werden als Bindemittel im bituminösen Strassenbau seit jeher mit Erfolg angewendet. Die Bedeutung dieser Bindemittel stagniert, während die damit verbundenen, spezifischen Ausführungsarten in Zukunft, speziell im Zusammenhang mit Unterhalts- und Erhaltungsarbeiten, zunehmen werden. Das Einhalten des Bitumenanteils von Bitumen-Teer-Mischungen ist aus bestimmten Gründen wichtig und deshalb ist der Anteil in den entsprechenden Qualitätsvorschriften der verschiedenen Bindemittelarten und -sorten vorgeschrieben. Solche Qualitätsvorschriften bestehen für folgende Bitumen-Teer-Mischungen: Teerbitumen, Bitumenteere und Bitumes-Goudron. Die gestellten Anforderungen sind mit einer gut brauchbaren und unbestrittenen Analysenmethode zu überprüfen.

Die in der Schweizer Norm (SN) 671'854 vorgeschriebene, alte Prüfmethode (Solfonierungsmethode) [4] zum Bestimmen des Bitumenanteils von Bitumen-Teer-Mischungen liefert keine zuverlässigen Resultate und ist sehr arbeitsintensiv. Es muss zudem mit stark toxischen Chemikalien gearbeitet werden (Chloroform, konzentrierte Schwefelsäure, beide Giftklasse 1, sowie Asbest). Aus diesen Gründen wurde mittels Gelpermeationschromatographie eine zuverlässige und weniger aufwendige Methode zum Bestimmen des Bitumenanteils in Bitumen-Teer-Mischungen entwickelt.

2. EINLEITUNG

2.1 Allgemeines zur Gelpermeationschromatographie

Prinzip der Trennung

Die Gelpermeationschromatographie ist eine Säulenchromatographie, bei der die verwendete stationäre Phase, gequollenes Gel, als Molekularsieb wirkt. Bei der Gelpermeationschromatographie werden Substanzen aufgrund der Molekulargrösse bzw. -masse getrennt. Kleine Moleküle dringen tiefer in die Poren der Gele ein und werden bei der Chromatographierung länger im Gel zurückgehalten als die grösseren Moleküle. Solche Moleküle, die grösser als die grössten Poren des gequollenen Gels sind, können die Gelkörner nicht durchdringen und wandern an diesen vorbei. Sie verlassen dementsprechend die Chromatographiesäule zuerst.

Qualitative und quantitative Erfassung

Die getrennten Komponenten werden nach dem Austritt aus der Chromatographiesäule mit einem Detektor qualitativ und quantitativ erfasst. Je nach chemischen und physikalischen Eigenschaften des zu bestimmenden Stoffes können Detektoren nach verschiedenen Messprinzipien ausgewählt werden, z.B. UV-VIS-Photometer, Refraktometer, Zelle zum Messen der elektrischen Leitfähigkeit etc. ...

2.2 Aufgabenstellung

Einführen der Gelpermeationschromatographie zum Bestimmen des Bitumenanteils in Bitumen-Teer-Mischungen.

Vorgehen:

- Vergleich der Genauigkeiten der Bestimmungen des Bitumenanteils mit der Gelpermeationschromatographie nach der englischen Prüfvorschrift [5] und mit der Sulfonierungsmethode nach der SN 671'854
- Apparative Weiterentwicklung der Gelpermeationsmethode
- Optimieren und Ueberprüfen der Methode

3. ERARBEITEN DER UNTERSUCHUNGSMETHODIK

3.1 Chemische Unterschiede zwischen Teer und Bitumen

Herkunft

Bitumen werden bei der schonenden Verarbeitung von Erdölen in Raffinerien als Destillationsrückstand gewonnen, oder stammen aus Naturasphalten. Teere sind Produkte, die bei thermischer Zersetzung organischer Stoffe entstehen. Nach schonender Destillation der Rohteere aus Steinkohle werden im Strassenbau Steinkohlenteere verwendet. Diese werden kurz Teere genannt.

Molekülgrösse

Bitumen und Teere sind Gemische von hochmolekularen Kohlenwasserstoffen. Die Moleküle der Bitumen sind durchschnittlich wesentlich grösser als die Moleküle der Teere.

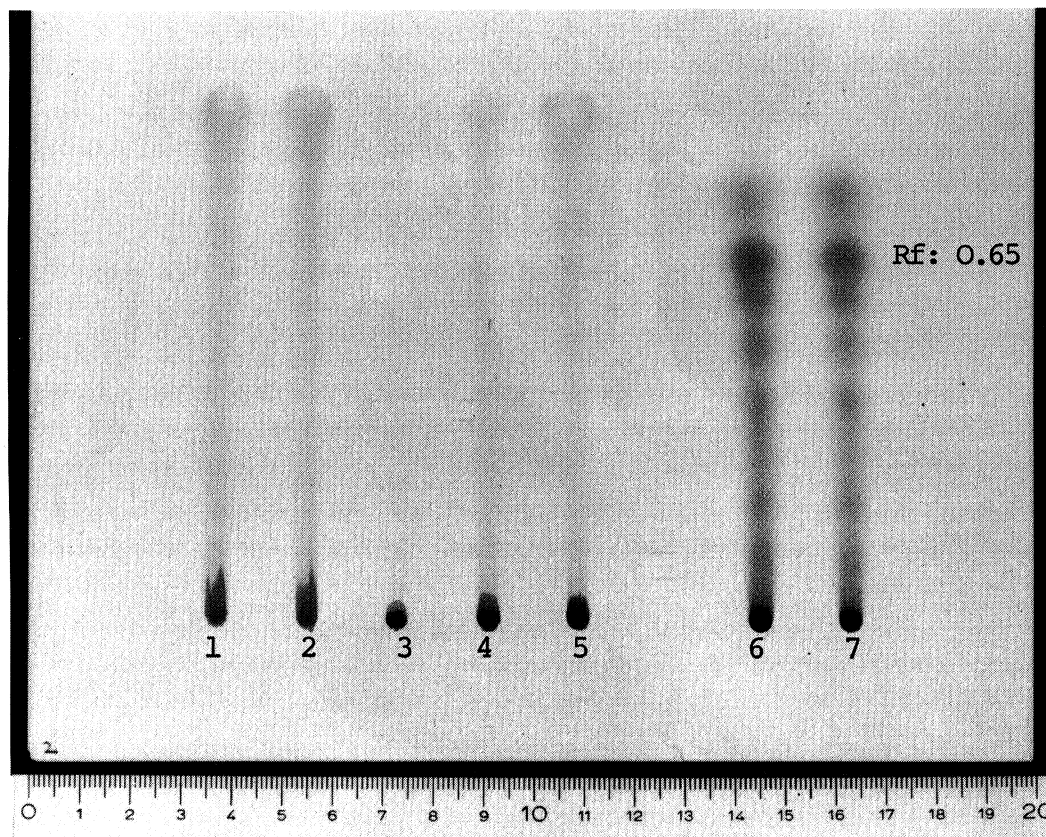
Verhalten im Massenspektrum

Die Massenspektren von Teeren haben sehr ausgeprägte Massenpeaks von polyaromatischen Kohlenwasserstoffen. Im Gegensatz dazu sind diese Massenpeaks bei Spektren von Bitumen nur unbedeutend.

Verhalten in der Dünnschichtchromatographie

Dünnschichtchromatogramme von Teeren und Bitumen unterscheiden sich deutlich voneinander (siehe Fig. 1 und Fig. 2). Gezeigt sind die DC-Chromatogramme, welche unter folgenden Bedingungen aufgenommen wurden:

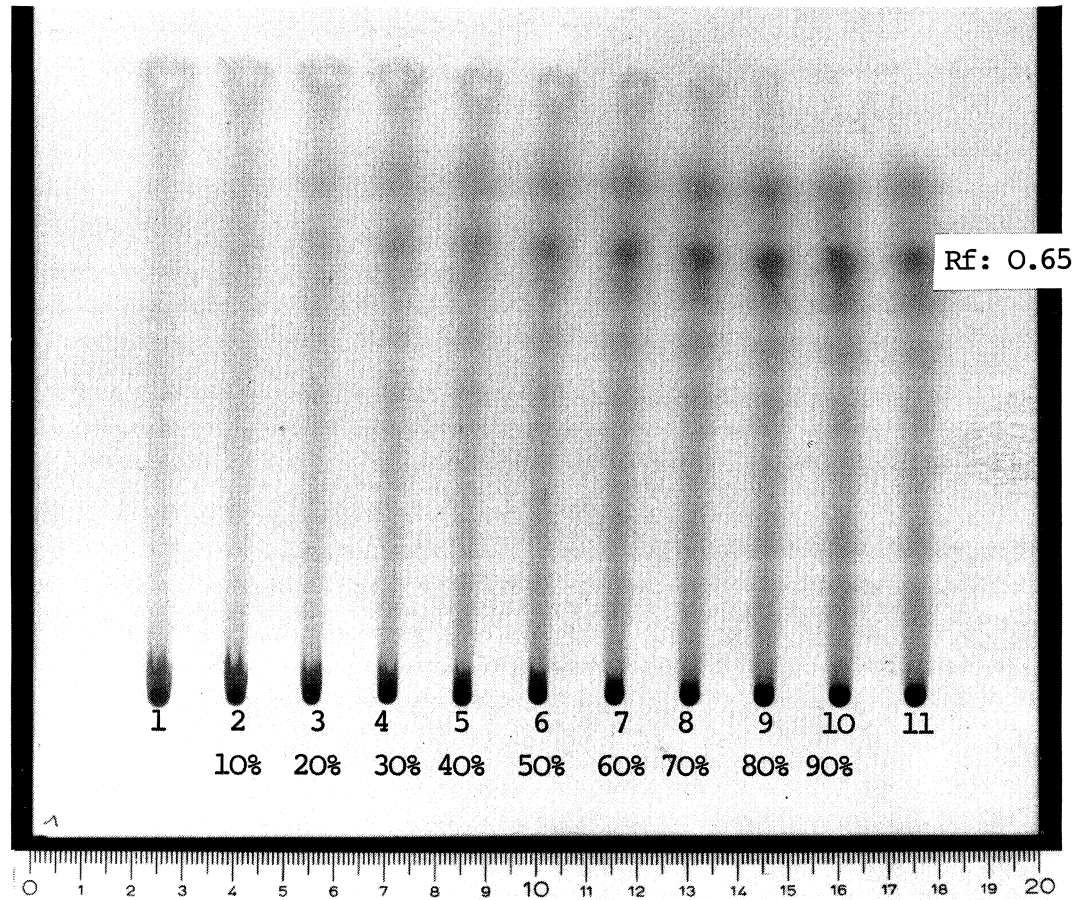
Stationäre Phase	Alox
Mobile Phase	Toluol : Isooctan 1:1
Aufgetragene Menge	6 µl einer 5%-igen Lösung in CH ₂ Cl ₂
sichtbar gemacht	mit Jod

Fig. 1 DC-Chromatogramme von Bitumen und Teeren

- | | |
|--------------------------|------------------------------|
| 1: B 60/70 | 5: Geblasene Bitumen B 85/40 |
| 2: B 80/100 | 6: Thv 54 |
| 3: Naturbitumen Travers | 7: Weichpech |
| 4: Naturbitumen Trinidad | |

Aufgrund dieser Tatsache wurde an der EMPA eine Kurzprüfung zur halbquantitativen Bestimmung des Teeranteils in Bitumen-Teer-Mischungen entwickelt.

Fig. 2 DC-Chromatogramme von Bitumen und Teeren für die halb-quantitative Bestimmung des Teeranteils in Bitumen-Teer-Mischungen



- 1: Bitumen B 60/70 SH
2 bis 10: Proben mit Teeranteil von 10 bis 90 Masse-% in Bitumen-Teer-Mischungen
11: Thv 54

3.2 Sulfonierungsmethode (SN 671'854) siehe [4]

Zur Bestimmung des Bitumenanteils in Bitumen-Teer-Mischungen ist die Sulfonierung gemäss SN 671'854 heute noch gültig.

Prinzip

Das zu untersuchende bituminöse Bindemittel wird von den in Chloroform unlöslichen Bestandteilen befreit. Die in Chloroform löslichen Bestandteile werden mit konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme behandelt. Während die Teerbestandteile in wasserlösliche Sulfonsäuren überführt werden, bleibt das Bitumen ungelöst. Der Rückstand, der aus dem Bitumen besteht, wird abfiltriert und gewogen.

Durchführen der Methode

1. Etwa 3 g Bitumen-Teer-Mischung wird in Chloroform während 15 min. rückflusiert
2. Abnütschen mit 3G4, den Rückstand mit Chloroform spülen
3. Chloroform im Filtrat wird auf Sandbad abdestilliert, dann mit Luftstrom bis zur Erscheinung von Teerölnebel ausgeblasen
4. Den Rückstand mit 6 ml konz. Schwefelsäure versetzen, während 45 min im kochenden Wasserbad mit einem Glasstab rühren
5. Abkühlen, mit 600 ml H₂O spülen, Klumpen zerdrücken, weitere 500 mm H₂O zugeben und über Nacht stehen lassen
6. Mit tariertem Asbestfilter filtrieren, Rückstand mit etwa 2 l heissem destilliertem Wasser spülen
7. Asbestfilternutsche während 6 h bei 110°C im Trockenschrank trocknen, im Exsikkator 1 h abkühlen, auswägen

Auswertung

Die ermittelte Gewichtszunahme der Asbestfilternutsche ergibt in bezug auf die Einwaage den unkorrigierten Bitumenanteil des Bindemittels.

3.3 Gelpermeationschromatographie

3.3.1 Bestimmen des Bitumenanteils mit Gelpermeationschromatographie nach englischer Prüfmethode

Prinzip der Gelpermeationsmethode

Eine Lösung aus Bitumen-Teer-Mischung in Tetrahydrofuran wird mit einer Spritze in eine Gel enthaltene Kolonne gegeben. Flussrate des Laufmittels, Tetrahydrofuran, wird mittels Stickstoffdruck grob eingestellt. Das als Gel verwendete Sephadex LH20 ist ein modifiziertes Dextrangel. Moleküle, die eine grössere Molekularmasse als ca. 4'000 haben, werden vom Sephadex LH20 nicht mehr zurückgehalten. Der grösste Teil des Bitumens geht also ungehindert durch die Säule und wird als Front eluiert. Die im allgemeinen kleineren Teerbestandteile werden, nach ihrer Molekularmasse verteilt, nach dem Bitumen eluiert. Der Verlauf des Chromatogramms wird von Auge bestimmt: die Bitumenzone ist dunkelbraun und die Teerzone gelblich. Die Trennung von Bitumen und Teer ist nicht vollständig; es gibt eine Ueberlappungszone. Das Eluat der dunkelbraunen Zone wird aufgefangen, eingeeengt und gewogen.

Durchführen der Gelpermeationsmethode

Vorbereiten der Kolonne

11.5 g Sephadex LH20 in einem 250 ml Becherglas mit Tetrahydrofuran überdecken und rühren. Die Mischung über Nacht stehen lassen. Am nächsten Tag das gequollene Sephadex nochmals rühren, mit dem Tetrahydrofuran in die Kolonne giessen und ohne Durchfluss stehen lassen bis alles Sephadex sich gesetzt hat. Nachher einen Stickstoffdruck von 55 kN/m² auf die Kolonne geben, um den Feststoff zu komprimieren.

Die Sephadexschicht muss immer mit Tetrahydrofuran bedeckt sein. Kurz vor Gebrauch soviel Tetrahydrofuran auslaufen lassen, bis die Sephadexschicht nur noch mit 5 mm Tetrahydrofuran bedeckt ist. Dann das Reservoir halb mit Tetrahydrofuran füllen und 25 ml Tetrahydrofuran mit einem Stickstoffdruck von 20 kN/m^2 durchfliessen lassen. Nachher das Reservoir zur Hälfte mit frischem Tetrahydrofuran füllen. Die Kolonne ist nun gebrauchsbereit.

Standardisieren der Kolonne

Da die Trennung des Bitumens vom Teer nicht vollständig ist, wird zuerst der optimale Trennungspunkt, d.h. das Volumen (V 90%), bei dem 90% des Bitumens eluiert ist, bestimmt. Die bei diesem Volumen eluierte Lösung einengen und wägen. Die so erhaltenen Massen ergeben in Funktion des Bitumengehaltes eine Gerade.

Durchführen der Analyse

1. 2 g der Bitumen-Teer-Mischung in einem 10 ml Messkolben auf 0.002 g genau wägen, mit etwa 6 ml THF lösen, dann zur Marke füllen.
2. 100 μl der Lösung mit einer Spritze in die vorbereitete Kolonne langsam einsetzen. Danach mit einem Stickstoffdruck von 20 kN/m^2 laufen lassen.
3. Soviel Eluat wie bei der Standardisierung auffangen, wenn 90% des Bitumens durch die Säule gelaufen ist.
4. Auf Wasserbad das Eluat einengen, bei 110°C trocknen, im Exsikkator abkühlen und auswiegen.

Präparieren der Säule zur Wiederverwendung

Das Tetrahydrofuran durch die Säule laufen lassen, bis das Eluat farblos ist. Kurz vor Gebrauch den Tetrahydrofuranspiegel senken bis er nur noch 5 mm über dem Sephadex ist. Das Reservoir nun mit frischem Tetrahydrofuran füllen und 25 ml eluieren. Zum Schluss das Reservoir zur Hälfte füllen

Auswertung

Der unkorrigierte Bitumengehalt wird folgendermassen ausgerechnet:

$$B = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100 \%$$

B : unkorrigierter Bitumengehalt bei V₉₀%

m₁ : auf die Säule aufgetragene Masse

m₂ : mit V₉₀% eluierte Masse

In der englischen Prüfvorschrift wird als Korrektur folgende Formel vorgeschlagen:

$$B_k = \frac{B - 10.68}{0.812}$$

EMPA-Korrekturformel:

$$B_k = \frac{B - 12}{0.84}$$

B_k : korrigierter Bitumengehalt

Arbeiten mit Tetrahydrofuran

Tetrahydrofuran kann an der Luft Peroxide bilden. Beim Einengen reichern sich die Peroxide an. Peroxide verfälschen die Resultate und sind unter Umständen gefährlich (Explosionsgefahr). Deshalb muss immer eine möglichst am gleichen Tag angebrochene Flasche Tetrahydrofuran verwendet werden. Falls keine frisch angebrochene Flasche vorhanden ist, muss das Tetrahydrofuran destilliert werden. Wegen der Explosionsgefahr der möglicherweise in Tetrahydrofuran enthaltenen Peroxide darf dabei niemals vollständig destilliert werden! Im Sumpf muss ca. ein Viertel der destillierten Menge zurückbleiben.

3.3.2 Apparative Weiterentwicklung der gelpermeationschromatographischen Methode

Ziel der Arbeit

Wie die Ergebnisse in Kapitel 4.1.2 (Tabelle 2) zeigen, liefert die Bitumenanteilsbestimmung mit der Gelpermeationschromatographie (nach der englischen Prüfvorschrift) genauere Resultate als die Sulforfierung. Nachteile sind, dass mit dieser Methode der Verlauf des Chromatogramms von Auge und der Bitumenanteil gravimetrisch zu bestimmen sind und mit dem toxischen und explosionsgefährlichen Tetrahydrofuran gearbeitet werden muss.

In diesem Kapitel wird diese Methode weiterentwickelt:

- Ersetzen von Tetrahydrofuran durch Methylenchlorid (CH_2Cl_2).
- Die Chromatogramme werden mit einem UV-Detektor und einem Schreiber qualitativ erfasst.

Arbeitsweise

Vorbereiten der Säule

40 g Sephadex LH20 in einem Becherglas mit 300 ml einer Mischung von 8 Volumenteilen Methylenchlorid und 2 Volumenteilen Hexan versetzen und mindestens 3h stehen lassen. Es entstehen etwa 130 ml Gel. Den grössten Teil des überschüssigen Lösungsmittels abdekantieren und das Gel in die Säule füllen. Danach 1 bis 2.5 ml/min des Lösungsmittelgemisches durch die Säule pumpen. Das Gel setzt sich etwas, so dass von Zeit zu Zeit mehr Gel in die Säule gebracht werden muss, bis sich das Volumen des Gels nicht mehr ändert. 100 ml reines Methylenchlorid durch die Säule pumpen, um das Hexan zu verdrängen. Die Säule ist nun zur Chromatographie mit Methylenchlorid als mobile Phase bereit.

Apparatur

Für die Bitumenanteilsbestimmung eine 823 mm lange Säule mit einem Innendurchmesser von 12 mm verwenden. Den UV-Detektor auf $\lambda = 350$ nm einstellen. Die Adsorption mit einem Schreiber in Funktion der Zeit mit 200 mm/h Papiervorschub aufzeichnen.

Ausgeführte Arbeiten

Es wurden Bitumen-Teer-Mischungen mit bekannten Anteilen hergestellt. Verwendete Bitumen: 5 Nahostbitumen, ein mexikanisches Bitumen und ein Venezuelabitumen. Verwendete Teere: Thv 54 und Weichpech.

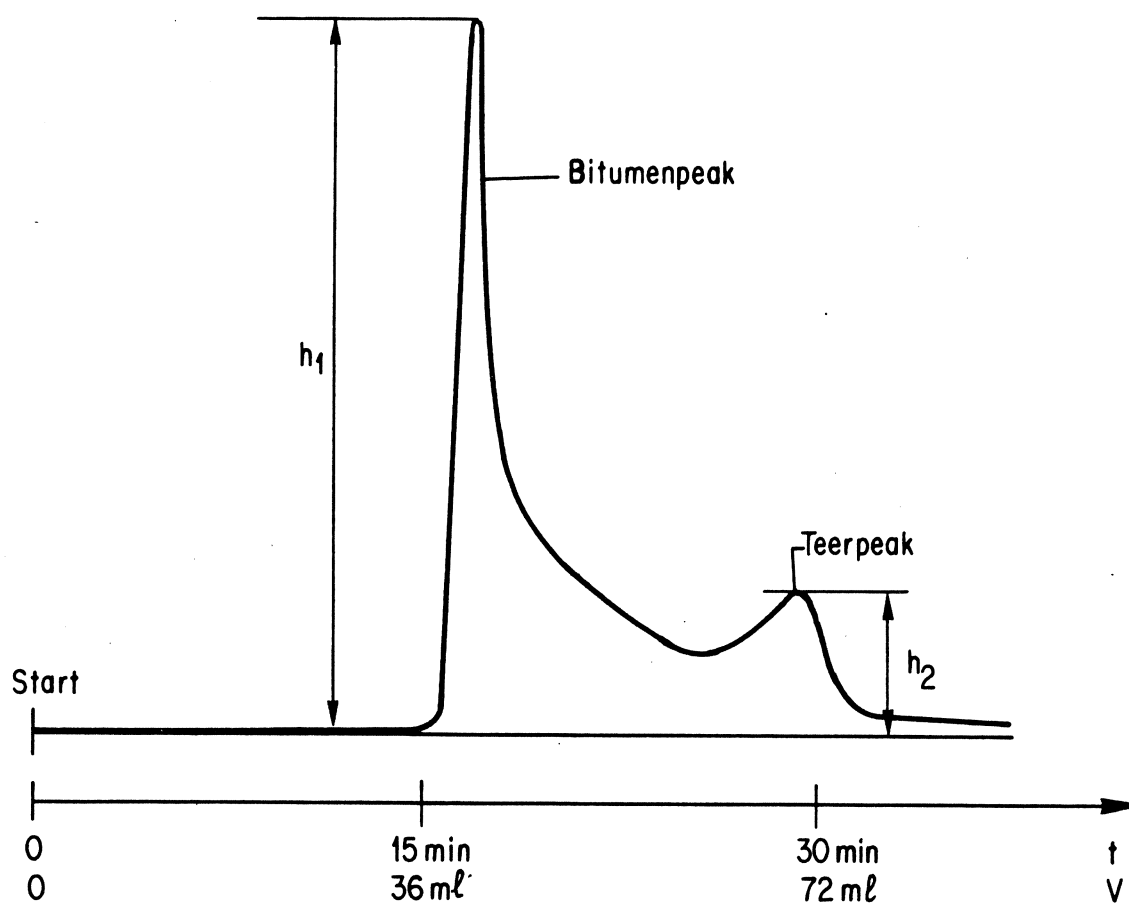
1 g des zu untersuchenden Bindemittels in Methylenchlorid lösen und in einem Messkolben auf 50 ml verdünnen. Von dieser Lösung 1 ml in einem Messkolben auf 10 ml verdünnen. Etwa 0.36 ml dieser Lösung mit der Auftragsschleife auf die Säule bringen und chromatographieren (10 mm Schlauch ≈ 0.02 ml). Die Durchflussgeschwindigkeit muss 2 bis 2.5 ml/min betragen.

Bestimmen von Bitumenanteilen, effektive Anteile 10 bis 90 bis Masse-%

Beim Chromatographieren von Bitumen-Teer-Mischungen auf die beschriebene Weise entstehen zwei Peaks. Der erste rührt vom Bitumen-, der zweite vom Teeranteil her. Die beiden Peaks haben eine Ueberlappungszone (siehe Figur 3).

Für die Auswertung der Chromatogramme wurde die Peakhöhe benutzt. Die Höhe des Bitumenpeaks (h_1) wird durch die Summe der Höhen der beiden Peaks ($h_1 + h_2$) dividiert und in Funktion des Bitumenanteils in ein Diagramm eingetragen.

Fig. 3

Beispiel eines Gelpermeationschromatogrammes einer TB – Mischung

3.3.3 Optimieren des Auswertungsverfahrens und Ueberprüfen der Methode

3.3.3.1 Ziel der Arbeit

Mit dem am UV-Detektor angehängten Schreiber kann der Bitumenanteil nur in bezug auf das Höhenprozent berechnet werden.

Der Schreiber wird durch einen Integrator ersetzt. Der Integrator kann die Anteile von Peakflächen und Peakhöhen bei vorgegebenen Kriterien automatisch ausdrucken. Auswertungsmethoden für die Darstellung von Eichkurven für Bitumenteere, Bitumes-Goudron und Teerbitumen werden ermittelt und überprüft.

3.3.3.2 Arbeitsweise

Vorbereiten der Säule

Etwa 35 g Sephadex LH 20 werden für die Säule der Länge 253 mm benötigt. Das Vorbereiten der Säulen erfolgt im übrigen gleich wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben.

Apparatur

A	Lösungsmittelabfall	UV	UV-Detektor
H	Hahnen	V	Vorratsgefäss
M	Manometer	Sc	Schlaufe (0.35 ml)
P	Pumpe	SG	Sammelgefäss
PD	Pulsationsdämpfer	VS	Vorsäule
S	Säule	I	Integrator

a) Auswertungsparameter

Bei der Chromatographierung von Bitumen-Teer-Mischungen auf die beschriebene Weise entstehen zwei Peaks. Der erste rührt vom Bitumen-, der zweite vom Teeranteil her. Die beiden Peaks haben eine Ueberlappungszone.

Um die optimalen Parameter für die Aufnahme und Auswertung der Chromatogramme zu finden, wurden Mischungen von verschiedenen Bitumen und Teeren mit bekanntem Bitumenanteil hergestellt und mit wechselnden Parameter chromatographiert.

Alle Mischungen wurden mit den zwei verschiedenen Wellenlängen 260 nm und 350 nm gemessen.

Die Chromatogramme können entweder mit der Peakfläche oder der Peakhöhe ausgewertet werden.

$$1. \text{ Anteil Bitumenpeakfläche} = \frac{F_1 \cdot 100\%}{F_1 + F_2}$$

$$2. \text{ Anteil Bitumenpeakhöhe} = \frac{h_1 \cdot 100\%}{h_1 + h_2}$$

Die Peakflächen bzw. Peakhöhen können entweder nach dem Nulllinienverfahren oder dem Basislinienverfahren bestimmt werden (siehe Fig. 5).

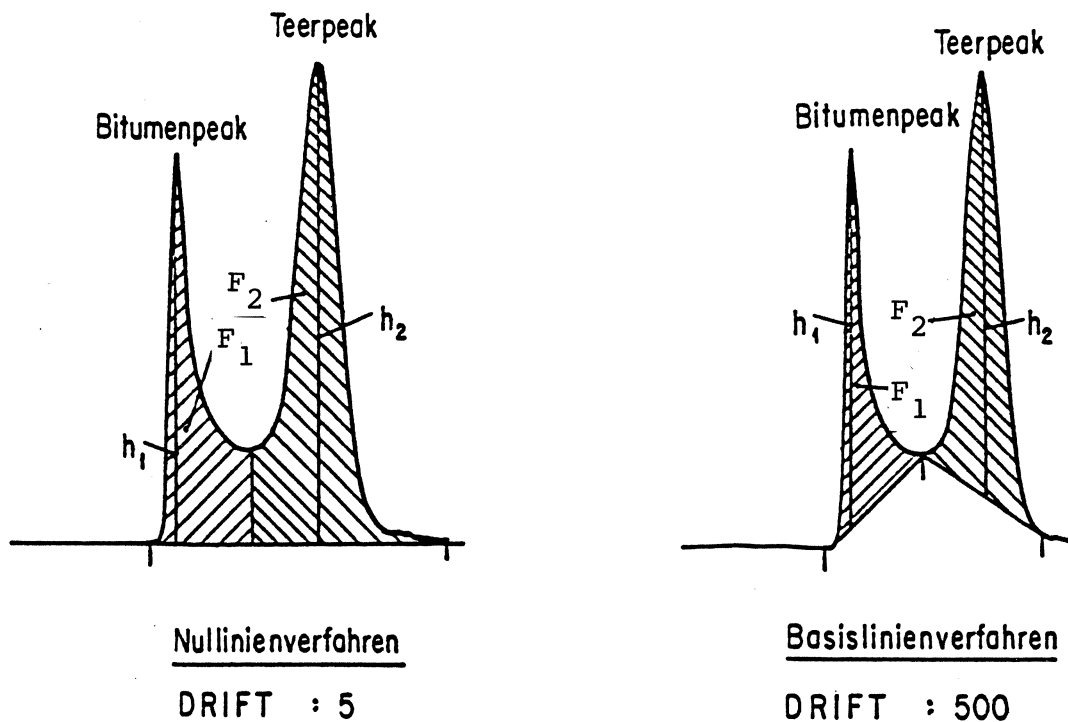
Je nach Einstellung des Integrators und dem Verlauf des Chromatogrammes werden die Flächen unter den Peaks durch den Integrator im Basislinien- oder im Nulllinienverfahren berechnet.

Beim Bestimmen des Bitumenanteils von Bitumen-Teer-Mischungen kann mit folgenden Einstellungen des Drifts das Verfahren gewählt werden:

Drift 500 : Basislinienverfahren

Drift 5 : Nulllinienverfahren.

Fig. 5 Auswertung und Berechnungsverfahren



b) Auswertungsmethoden

Es wurden Mischungen mit verschiedenen Bitumen-Teer-Verhältnissen (10, 20, 30, 50, 60, 70, 80 und 90 Masse-% Bitumenanteil) hergestellt. Verwendete Bindemittel: Nahostbitumen 80/100 S/C, Mexicobitumen 180/220 E/H und Thv54 bzw. Weichpech.

Alle Mischungen wurden bei 2 Wellenlängen (350 nm und 260 nm) chromatographiert und auf 4 Arten ausgewertet. Insgesamt ergeben sich somit 8 Methoden. Jedes Chromatogramm wurde dreimal aufgenommen.

Methoden	Wellenlänge	Drift	Berechnungsarten
1	350 nm	5	F%
2	350 nm	500	F%
3	260 nm	5	F%
4	260 nm	500	F%
5	350 nm	5	h%
6	350 nm	500	h%
7	260 nm	5	h%
8	260 nm	500	h%

c) Eichkurven

Die Ergebnisse der acht Auswertemethoden wurden in Funktion des effektiven Bitumenanteils graphisch dargestellt. Diese acht Kurven ermöglichen die Auswahl einer geeigneten Methode zum Festlegen der Eichkurve gemäss den Kriterien:

- Steigung der Kurve im entsprechenden Konzentrationsbereich
- Reproduzierbarkeit
- Einfluss der verwendeten Bitumen und Teere

3.3.3.4 Ueberprüfung der ausgewählten Methoden

Es wurden Bitumen-Teermischungen mit verschiedenen Bitumen und Teer Thv 54 bzw. Weichpech hergestellt und mit den entsprechenden Methoden analysiert. Die einzelne Abweichung vom effektiven Bitumenanteil wurde ermittelt.

3.3.3.5 Ueberprüfung der Uebereinstimmung der Methode

Es wurden 3 Bitumen-Teer-Mischungen mit Bitumenanteilen von 80, 60 und 20 Masse-% hergestellt. Von jeder Mischung wurden 10 Lösungen (0.8% in Methylenchlorid) gemacht und deren Bitumenanteil bestimmt. Die Standardabweichungen wurden ermittelt.

3.3.3.6 Einfluss des Säulenalters

Von einem Teerbitumen, einem Bitumes-Goudron und einem Bitumenteer wurden zuerst je fünf Bestimmungen auf einer bereits gebrauchten Säule durchgeführt. Anschliessend wurde eine neue Säule angefertigt und wieder von jedem Bindemittel je fünf Bestimmungen durchgeführt. Die Streuungen der mit der alten und neuen Säule bestimmten Resultate wurden ermittelt.

4. RESULTATE DER UNTERSUCHUNGEN

4.1 Vergleich der Genauigkeit zwischen der Sulfonierung und der Gelpermeationschromatographie gemäss englischer Methode

4.1.1 Standardisieren der Kolonne und Korrekturformel

Eluierungsvolumen ($V_{90\%}$)

Es wurden 20 Mischungen von Bitumenteeern und Teerbitumen aus vier verschiedenen Bitumen und Teer Thv54 oder Weichpech hergestellt.

Da oft die Einzelkomponenten von Teerbitumen oder Bitumenteeern nicht bekannt sind wird die Kolonne nicht mit den entsprechenden Bitumen standardisiert. Alle Mischungen wurden zweimal chromatographiert: Je mit einem Eluierungsvolumen ($V_{90\%}$) von 4.5 ml und mit einem Eluierungsvolumen (V_{90}) von 5 ml.

Eluierungsvolumen ($V_{90\%}$) von 4.5 ml ergeben genauere Resultate als $V_{90\%}$ von 5 ml (siehe Tab. 1).

Korrekturformel

Die unkorrigierten Messwerte wurden sowohl mit der Korrekturformel gemäss englischer Prüfvorschrift und mit der EMPA-Korrekturformel ausgewertet.

Die mit der EMPA-Korrekturformel berechneten Ergebnisse stimmen besser mit den effektiven Bitumenanteilen überein. (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1:**Gelpermeationschromatographie gemäss englischer Methode [5]****Die Abweichungen von effektiven Bitumenanteilen bei V₉₀%:
4.5 ml und 5.0 ml**

Methode	Mittelwert der Ab- weichungen vom ef- fektiven Bitumen- anteil	Mittelwert des Ab- solutwertes der Ab- weichung vom effek- tiven Bitumenanteil
	$\frac{\sum B_k - B_{eff}}{n}$	$\frac{\sum B_k - B_{eff} }{n}$
	n	n
	%	%
EMPA-Korrektur- Formel V ₉₀ % = 4.5 ml	- 0.4	1.7
EMPA-Korrektur- Formel V ₉₀ % = 5 ml	+ 2.0	2.5
Standard Methods Korrekturformel V ₉₀ % = 4.5 ml	+ 3.0	3.3
Standard Methods Korrekturformel V ₉₀ % = 5 ml	+ 5.5	5.7

4.1.2 Vergleich mit der Sulfonierung

Um die bisher übliche Methode zur Bestimmung von Bitumenanteil in Teer-Bitumen-Mischungen (Sulfonierungsmethode, SN 671'854) mit der Gelpermeationsmethode [5] zu vergleichen, wurden zehn verschiedene Teerbitumen mit einem Bitumengehalt von ca. 85 Masse-% und zehn verschiedene Bitumenteere mit einem Bitumengehalt von 15 Masse-% hergestellt.

Die Mischungen wurden nach der Sulfonierungsmethode und nach der Gelpermeationsmethode [5] (EMPA-Korrekturformel, $V_{90\%}$ von 4.5 ml) analysiert.

Tabelle 2:

Effektiver Bitumenanteil von Teerbitumen und Bitumenteeren sowie die Bitumenanteile aufgrund der Sulfonierungsmethode und der Gelpermeationschromatographie [5]

Komponenten		effektiv	Sulfo- nierung	Gelpermeations- Chromatographie
Teer	Bitumen	B_{eff} Masse-%	B_{s} Masse-%	B_{k} Masse-%
Teerbitumen				
Thv	B40/50 S/C	84.7	86.0	83.9
	B60/70 S/C	85.0	87.4	86.9
	B80/100S/C	84.2	74.7	83.3
	B60/70 S/H	85.1	75.1	85.7
	B80/100S/H	86.2	67.6	83.9
Weich- pech	B40/50 S/C	85.6	68.8	84.5
	B60/70 S/C	83.6	75.4	83.9
	B80/100S/C	84.0	71.5	81.0
	B60/70 S/H	84.8	73.8	83.9
	B80/100S/H	84.2	67.5	85.7
Bitumenteere				
Thv	B40/50 S/C	15.2	14.6	13.7
	B60/70 S/C	22.5	16.8	20.8
	B80/100S/C	15.8	14.3	18.5
	B60/70 S/H	19.6	16.8	19.0
	B80/100S/H	22.9	16.8	20.8
Weich- pech	B40/50 S/C	13.5	13.5	7.7
	B60/70 S/C	15.4	14.6	19.0
	B80/100S/C	15.8	13.3	14.9
	B60/70 S/H	14.4	12.0	16.7
	B80/100S/H	15.8	15.7	16.1

Graphische Darstellungen
**Vergleich der Gelpermeations-
mit der Sulfonierungsmethode**

Fig.6: Teerbitumen
Bitumenanteil gemäss Analyse

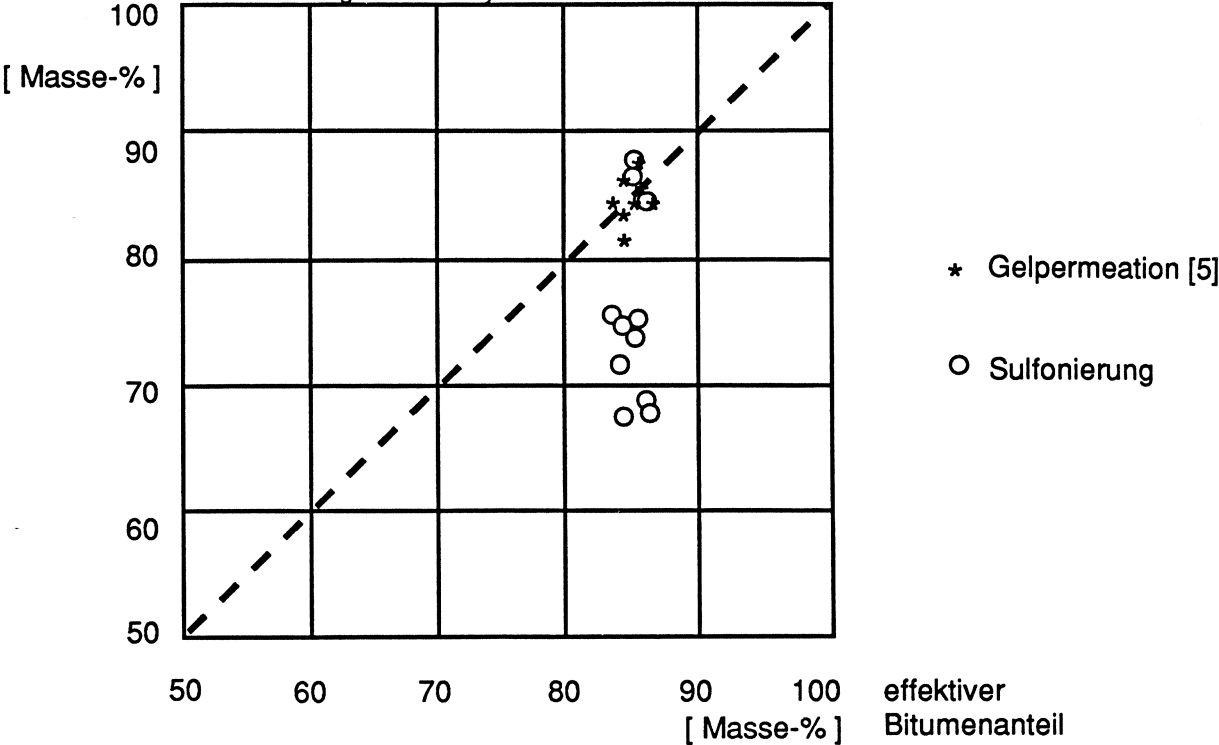


Fig.7: Bitumenteere
Bitumenanteil gemäss Analyse

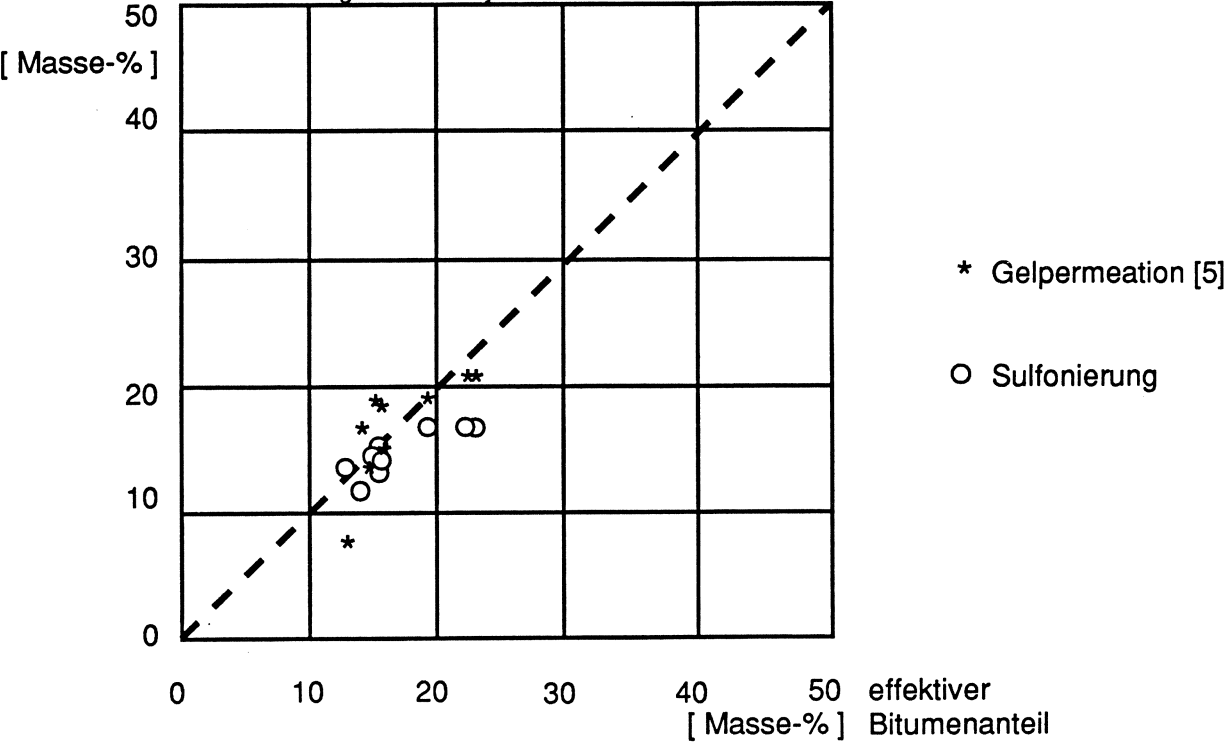


Tabelle 3:

Mittelwerte der Abweichung vom effektiven Bitumenanteil, bestimmt mit der Sulfonierungs- und der Gelpermeationsmethode [5]

	Mittelwert der Abweichung vom effektiven Bitumenanteil	Mittelwert des Absolutwertes der Abweichung vom effektiven Bitumenanteil	Maximale Abweichung vom effek- tiven Bi- tumenanteil
	$\frac{\sum B_k - B_{eff}}{n}$	$\frac{\sum B_k - B_{eff} }{n}$	
	%	%	%
Teerbitumen (Bitumenan- teil ca. 85%)			
Sulfonierungs- methode	- 10.0	10.7	-18.6
Gelpermea- tionsmethode	- 0.5	1.3	- 3.0
Bitumenteere (Bitumenan- teil ca. 15%)			
Sulfonierungs- methode	- 2.2	2.2	- 6.1
Gelpermea- tionsmethode	- 0.2	2.1	- 5.8

4.1.3 Beurteilung

Obwohl bei der Gelpermeationschromatographie die quantitative Erfassung mit einfachsten Mitteln erfolgt, führt die Methode zu zuverlässigen Ergebnissen. Das gilt besonders, wenn die in der englischen Prüfvorschrift [5] vorgeschlagene Formel zum Berechnen des Bitumenanteils durch eine aus EMPA-Untersuchungen errechnete Formel ersetzt wird.

Die Resultate auf der Gelpermeationschromatographie sind für alle Bindemittel wesentlich genauer als die Resultate aus der Sulfonierung. Bei Teerbitumen, wo die grössten Unterschiede festgestellt wurden, erhält man mit der Sulfonierung durchschnittlich um 10 Masse-% zu geringen Bitumenanteil. Mit der Gelpermeationsmethode resultieren durchschnittlich um 1.3 Masse-% zu hohe Bitumenanteile.

4.2 Apparative Weiterentwicklung der Gelpermeationschromatographie

Es wurden Bitumen-Teer-Mischungen mit den folgenden aufgeführten Bindemitteln hergestellt. Diese Mischungen wurden chromatographiert und die Werte $\frac{h_1 \cdot 100}{h_1 + h_2}$ in Funktion des Bitumenanteils aufgetragen.

Verwendete Bindemittel

Nahost-Bitumen:	B 80	M/W (Safaniyah)
	B 80	E/K (Kuwait)
	B 80/100	S/C (Arabia heavy)
	B 180/220	S/C (Arabia heavy)
	B 200	E/K (Kuwait)
Mexikanisches Bitumen:	B 180/220	E/H (Maya)
Venezuela Bitumen:	B 60/ 70	S
Teere:	Thv 54	
	Weichpech	

Tabelle 4:**Messwerte aus Bitumen-Teer-Mischungen mit Nahost-Bitumen**

Bitumen- komponente	Teer- komponente	effektiver Bitumen- anteil Masse-%	$\frac{h_1 \cdot 100}{h_1 + h_2}$
			%
B 80 M/W	Thv 54	73.2	72
		22.5	25
		56.8	56
	Weichpech	84.8	85
		60.0	60
		14.8	18
B 80 E/K	Thv 54	47.8	54
		78.2	76
		26.0	24
	Weichpech	34.6	33
		90.0	87
B 80/100 S/C	Thv 54	56.7	57
	Weichpech	90.7	92
		16.9	19
B180/222 S/C	Thv 54	43.9	39
	Weichpech	91.8	90
B 200 E/K	Weichpech	70.2	66
		8.2	8

Tabelle 5:

Messwerte aus Bitumen-Teer-Mischungen mit Venezuela- und mit Mexiko-Bitumen

Bitumen- komponente	Teer- komponente	effektiver Bitumen- anteil Masse-%	$\frac{h_1 \cdot 100}{h_1 + h_2}$
			%
B180/220 E/H (Mexiko)	Weichpech	90.1	86
		60.2	50
		20.0	18
		7.1	9
		65	56
		30.5	23
	Thv 54	93.1	89
		39.9	31
		79.3	71
		10.0	8
B 60/70 S (Venezuela)	Weichpech	89.7	88
		20.3	19
	Thv 54	80.1	75
		39.1	33
		48.4	41

Fig.8

**Graphische Darstellung der Bitumenanteilsbereiche
aus 33 Messungen von Bitumen-Teer-Mischungen
mit Nahost-, Mexiko- und Venezuela-Bitumen und
Thv 54 bzw. Weichpech**

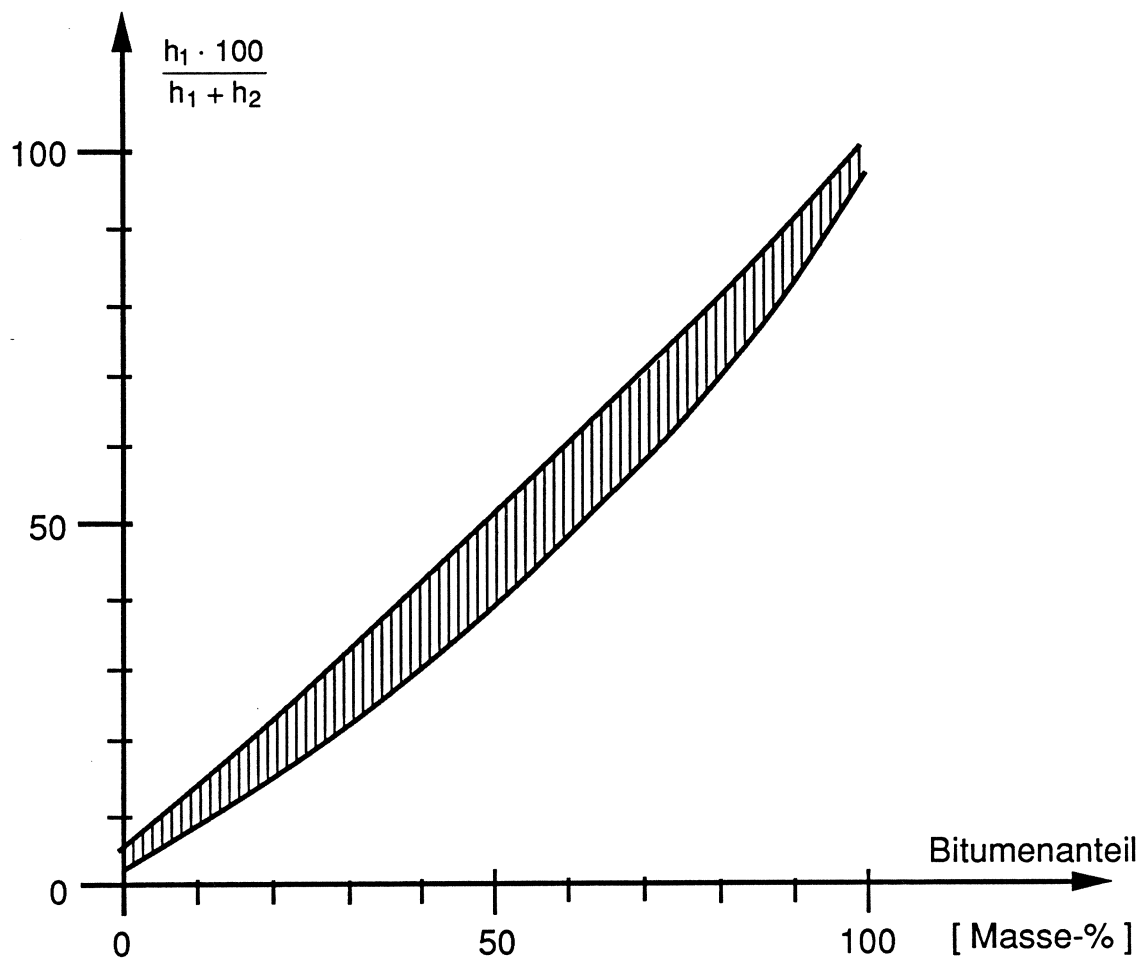
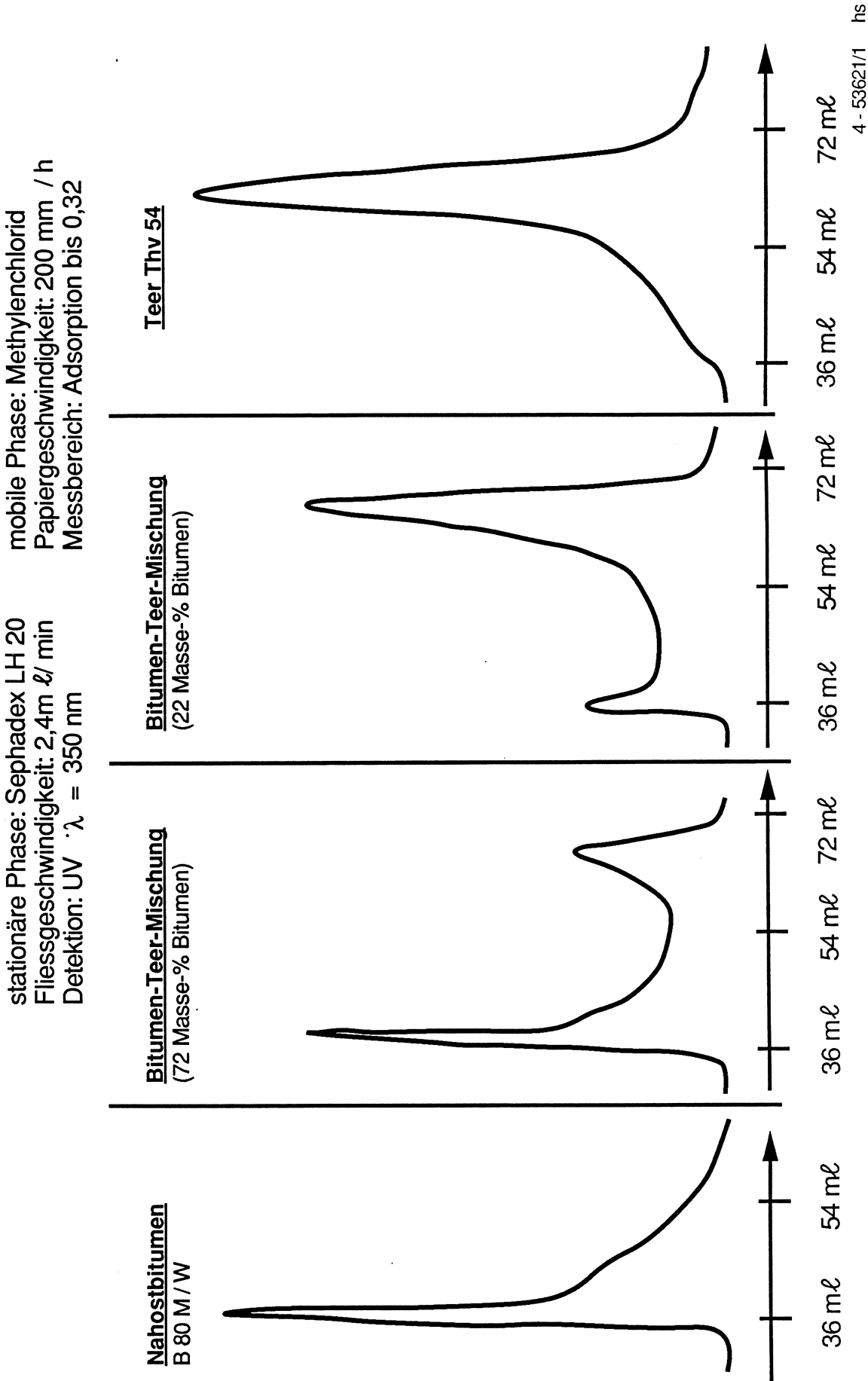


Fig.9 : Gelpermeationschromogramme von Teer, Bitumen und Bitumen-Teermischungen



Beurteilung

Die Werte $\frac{h_1 \cdot 100}{h_1 + h_2}$ aus 33 Messungen in Funktion des effektiven Bitumenanteils stellen einen leicht gekrümmten Bereich dar, der nahezu 45° geneigt ist. Der Bereich ist im Maximum etwa 13 Masse-% breit.

Die Breite und die Krümmung des Bereiches ist viel stärker von den Bitumenkomponenten als von den Teerkomponenten beeinflusst.

Da die Steigung der Bandkrümmung im Bereich von 20, 60 und 80 Masse-% unterschiedlich ist, werden die Eichkurven im nächsten Abschnitt (Kapitel 4.3.2) für die Bitumenanteilbestimmung vom Teerbitumen, Bitumes-Goudron und Bitumenteere separat erstellt.

Das Tetrahydrofuran konnte problemlos durch das unbrennbare und weniger gesundheitsgefährdende Methylenchlorid ersetzt werden und für die Aufnahme der Chromatogramme die Detektion mit einem UV-Detektor vorgenommen werden.

4.3 Optimieren der Mess- und Auswertungsmethode für die Bitumenanteilsbestimmung von Teerbitumen, Bitumes-Goudron und Bitumenteer

4.3.1 Messresultate zur Wahl der optimalen Auswertungsparameter

Integratorparameterliste

Da die Peaks bei der Detektion mit 350 nm kleiner sind als bei der Detektion mit 260 nm müssen einige Parameter am Integrator anders eingestellt werden.

Parameter	M e t h o d e							
	1	2	3	4	5	6	7	8
WIDTHh	30	30	30	30	30	30	30	30
DRIFT	5	500	5	500	5	500	5	500
T.DBL	100	100	100	100	100	100	100	100
ATTEN	3	3	3	3	3	3	3	3
METHOD	2061	2061	2061	2061	3061	3061	3061	3061
SPL.WT	100	100	100	100	100	100	100	100
SLOP	50	50	100	100	50	50	100	100
MIN AREA	1000	1000	5000	5000	1000	1000	5000	5000
STOP.TM	20	20	20	20	20	20	20	20
SPEED	5	5	5	5	5	5	5	5
FORMAT	0	0	0	0	0	0	0	0
IS.WT	1	1	1	1	1	1	1	1

Graphische Darstellungen der Messwerte (siehe Figur 10 bis 13)

b) Graphische Darstellungen der Messwerte

Fig. 10 Gelpermeationschromatographie von Bitumen-Teer-Mischungen

Anteil Bitumenpeakfläche in Funktion des Bitumenanteils

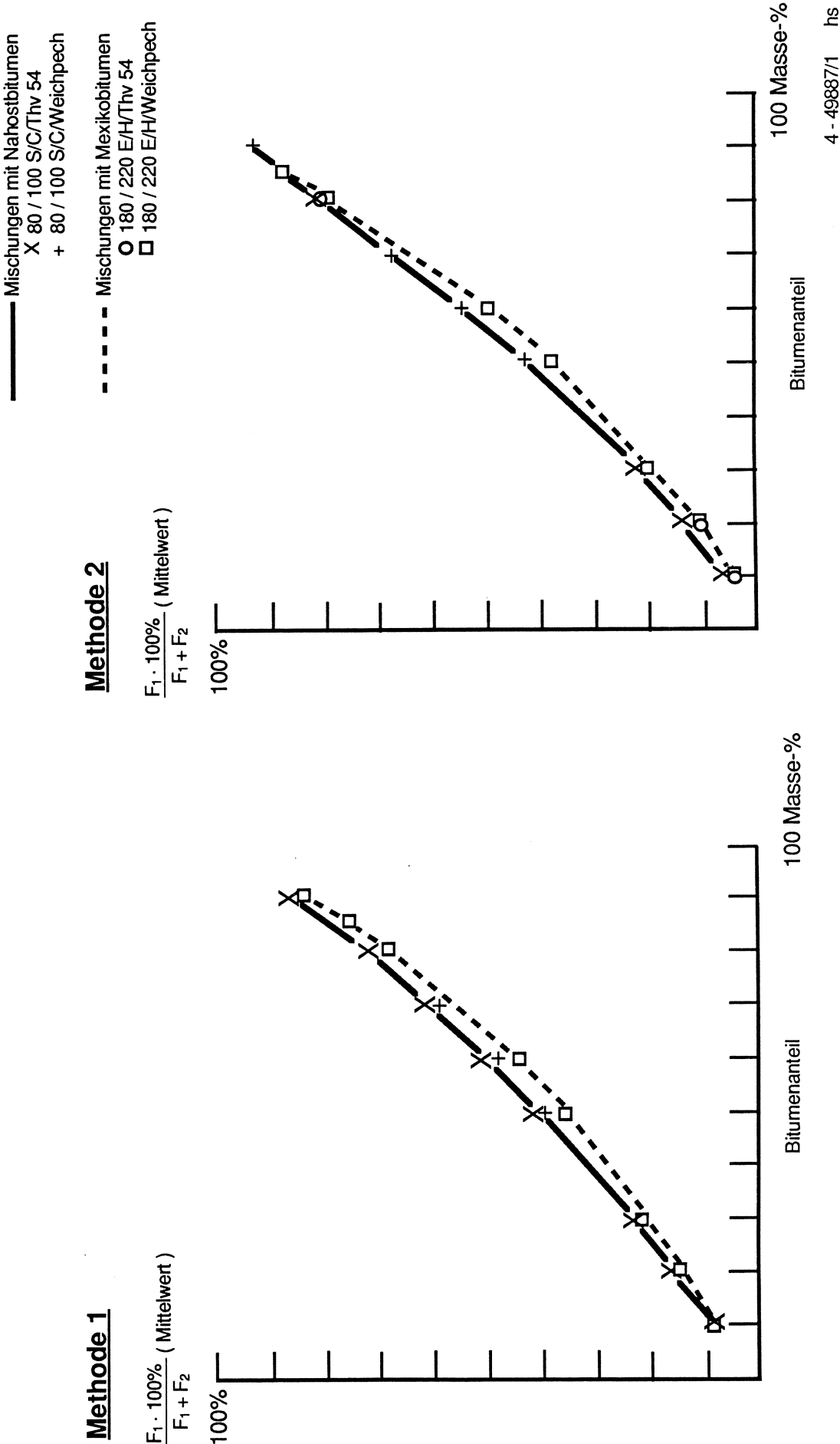


Fig. 11 Gelpermeationschromatographie von Bitumen-Teer-Mischungen

Anteil Bitumenpeakfläche in Funktion des Bitumenanteils

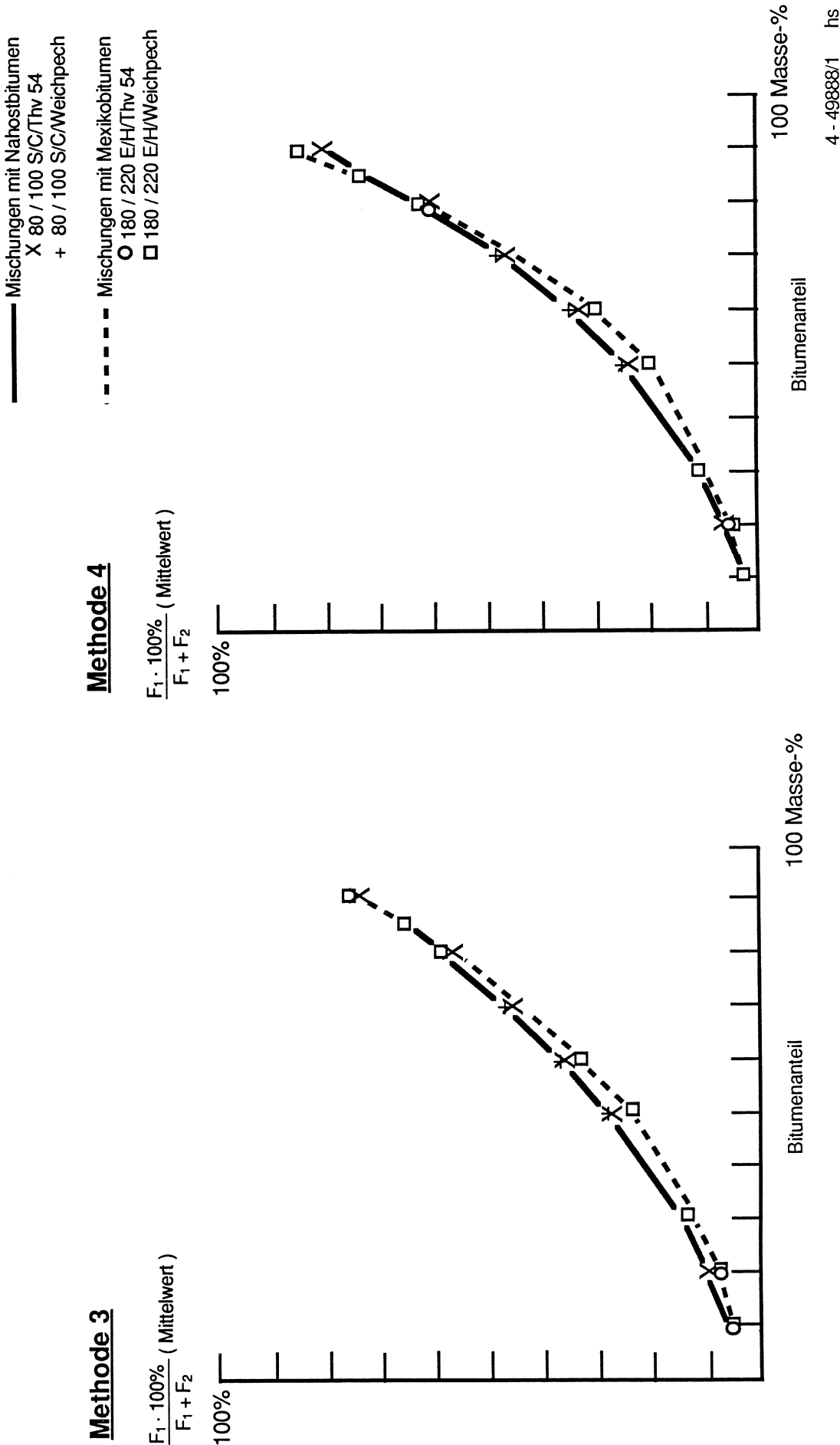


Fig. 12 Gelpermeationschromatographie von Bitumen-Teer-Mischungen

Anteil Bitumenpeakfläche in Funktion des Bitumenanteils

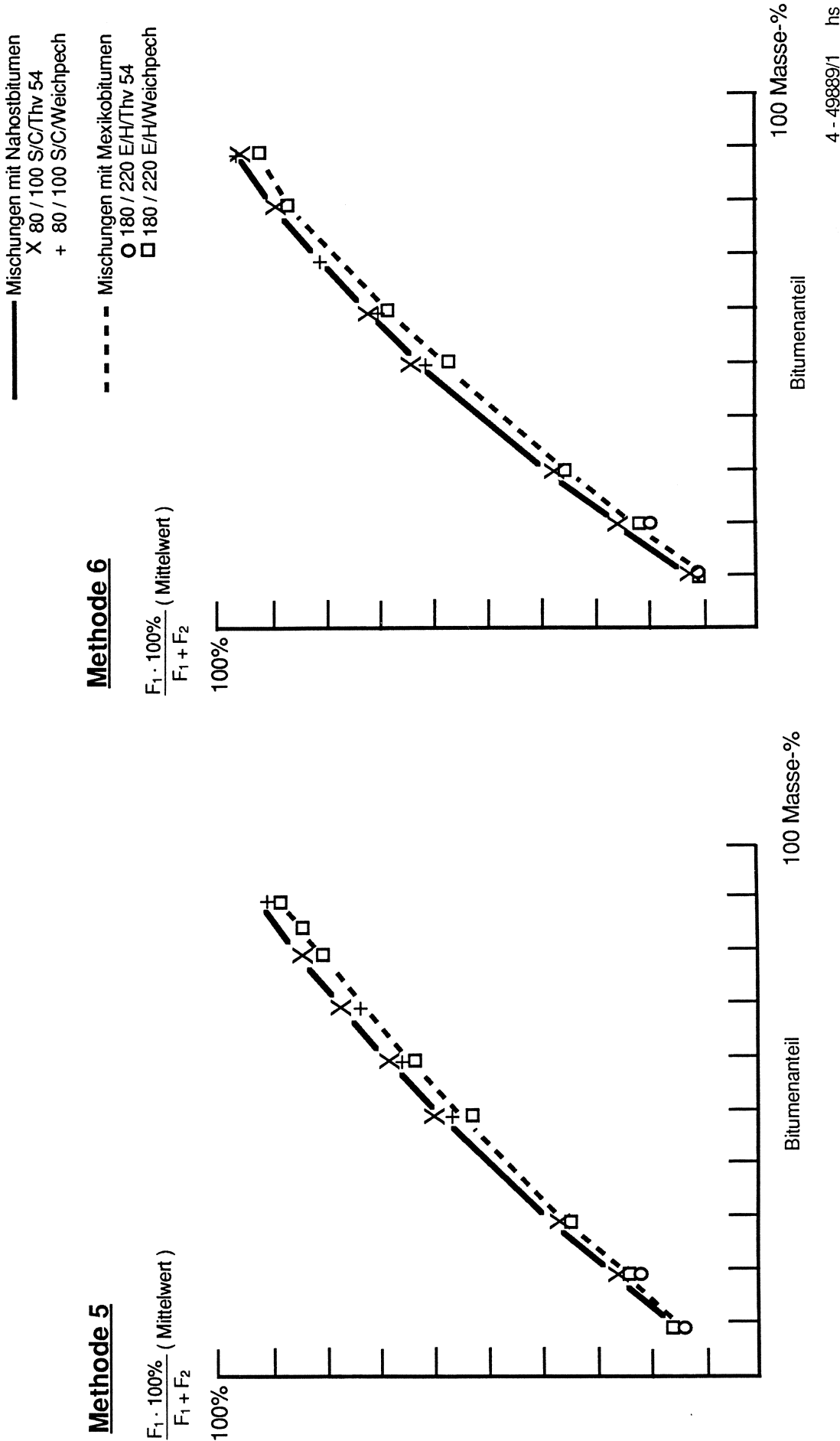
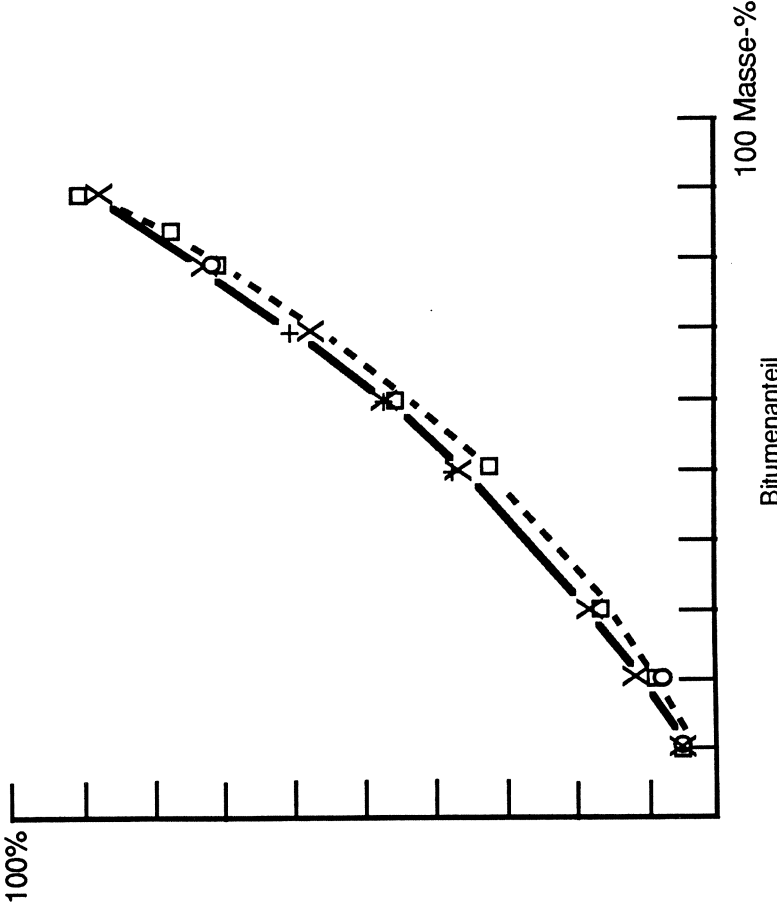
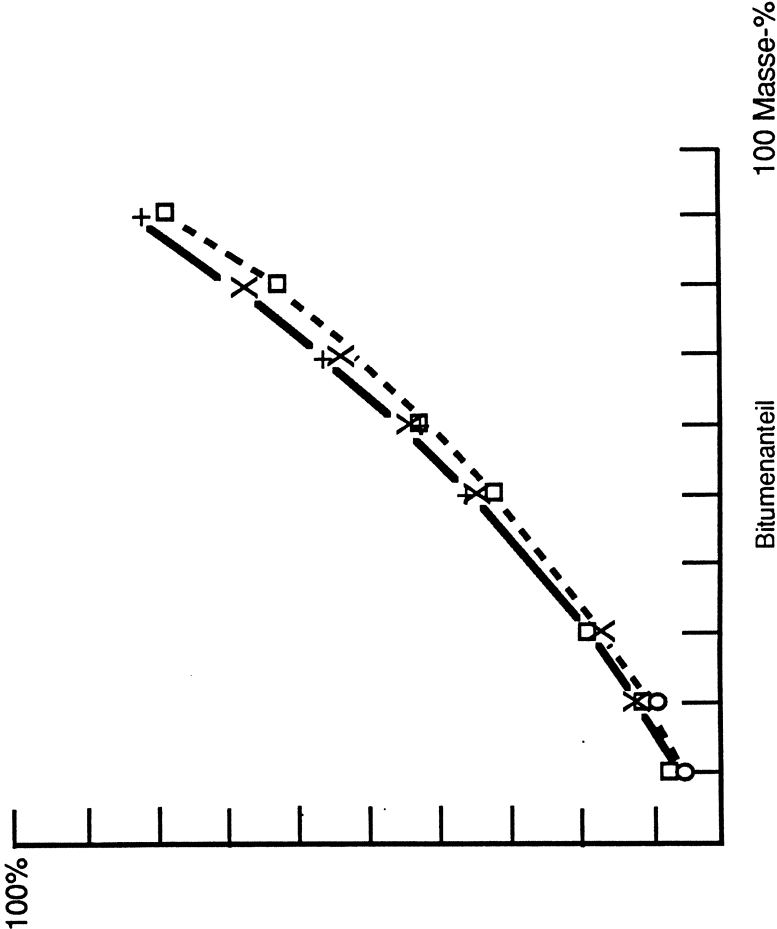
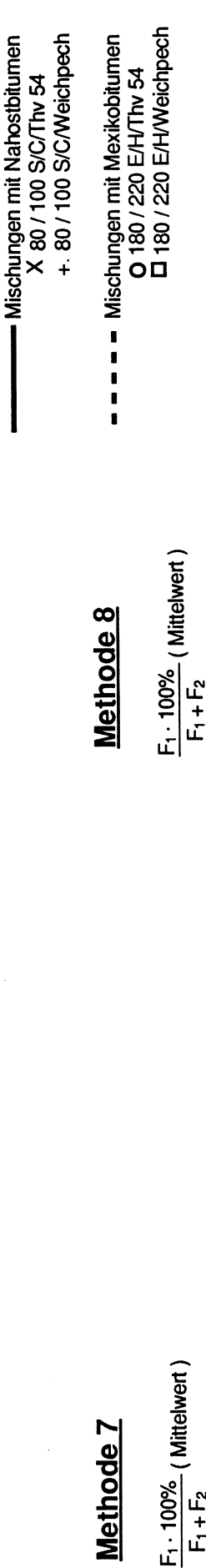


Fig. 13 Gelpermeationschromatographie von Bitumen-Teer-Mischungen

Anteil Bitumenpeakfläche in Funktion des Bitumenanteils



4.3.2 Eichkurven

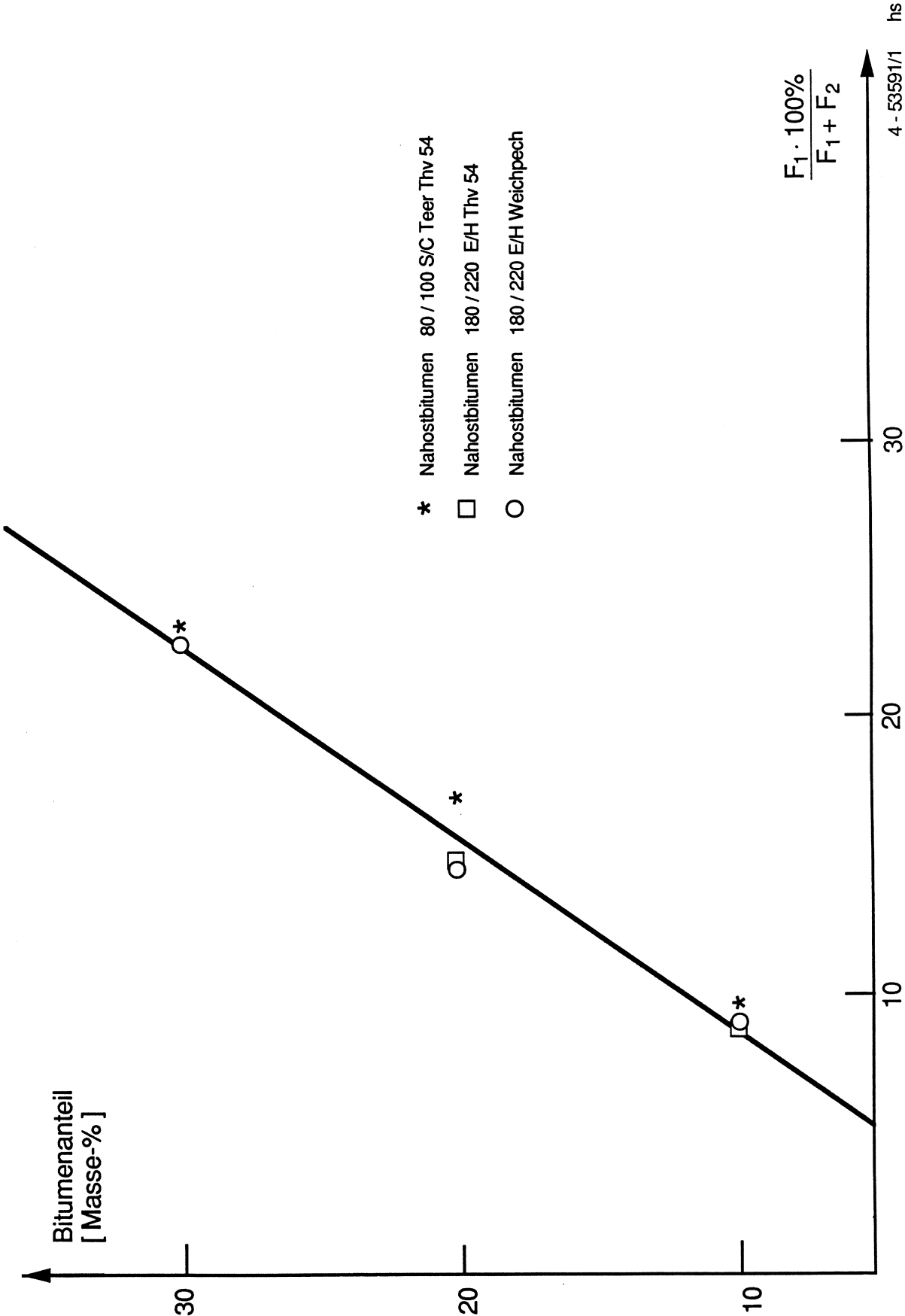
Es zeigt sich, dass nicht eine einzige Methode über den ganzen Konzentrationsbereich geeignet ist.

Je nach Bereich des Bitumenanteils (Teerbitumen, Bitumes-Goudron und Bitumenteere) muss eine andere Methode zur Aufnahme und zur Auswertung der Chromatogramme gewählt werden.

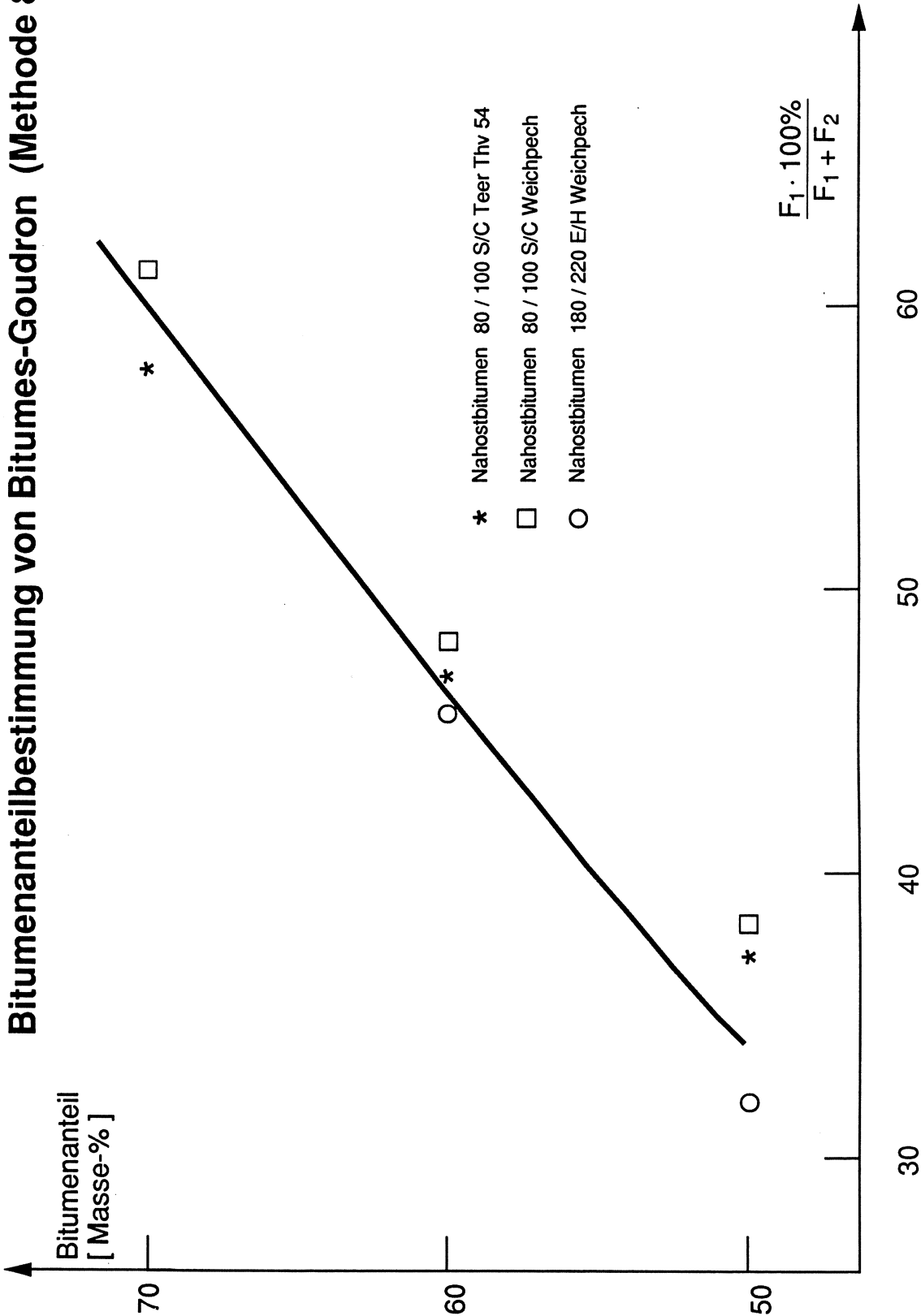
Nach den in Kapitel 3.3.3.3 c aufgeführten Kriterien wurden verschiedene Auswertungsmethoden für die Eichkurven in drei Bereichen des Bitumenanteils bestimmt.

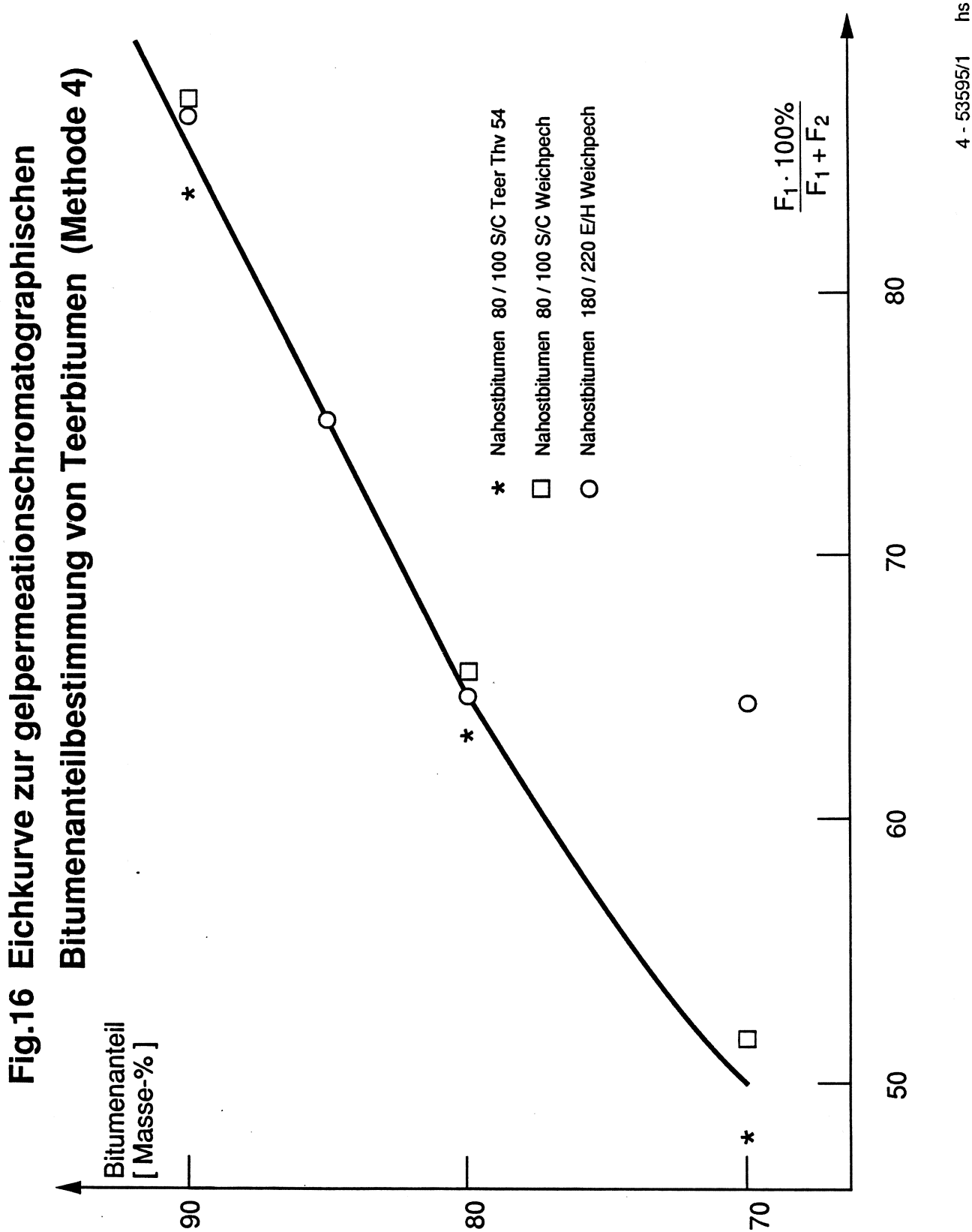
Bitumenanteil	Bitumenteer <30 Masse-%	Bitumes-Goudron zwischen 50 und 70 Masse-%	Teerbitumen >70 Masse-%
gewählte Methode	Methode 1	Methode 8	Methode 4
Wellenlänge	350 nm	260 nm	260 nm
Drift	5	500	500
Berechnen mit	F-%	h-%	F-%

Fig.14 Eichkurve zur gelpermeationschromatographischen Bitumenanteilbestimmung von Bitumenteer (Methode 1)



**Fig.15 Eichkurve zur gelpermeationschromatographischen
Bitumenanteilbestimmung von Bitumes-Goudron (Methode 8)**





4.3.3 Ueberprüfen der ausgewählten Methoden

4.3.3.1 Verwendete Bindemittel

Nahost-Bitumen:	80/100	S/C	(Arabia heavy)
	60/ 70	S/C	(Arabia heavy)
	200	E/K	(Kuwait)
	180/220	E/F	(Iran/Safaniyah)
	70/100	M W	(Iran/Safaniyah)
Mexiko-Bitumen:	180/220	E/H	(Maya)
Mischung Mexiko-Nahostbitumen:			
	60/ 70	E	(Maya/Safaniyah)
Venezuela Bitumen:	200	S/R	(Venezuela)
	60/ 70	S/R	(Venezuela)
	80/100	C B	(Venezuela/Tia Juana)
Teere:	Thv	54	
	Weichpech		

4.3.3.2 Resultate des Ueberprüfens

Teerbitumen

(Methode 4, effektiver Bitumenanteil = 80 Masse-%)

Nach der Methode 4, ausgewertet mit der Eichkurve Fig. 16, ergibt sich für die 10 Mischungen, die Nahostbitumen, Nahost-Mexiko-Bitumen oder die Venezuelabitumen 60/70 S/R und 80/100 C B enthalten, ein durchschnittlicher Bitumenanteil von 80.1 Masse-%. Die Standardabweichung beträgt 1.1 Masse-%. Der ermittelte Bitumenanteil weicht nicht mehr als ± 2 Masse-% vom effektiven Bitumenanteil ab (siehe Tabelle 5).

Der Bitumenanteil der Mischung mit dem Venezuelabitumen 200 S/R weicht um -7.8% vom effektiven Anteil ab.

Das Vorhandensein von Venezuelabitumen in den Teerbitumen ist aus der Kurvenform der Chromatogramme ersichtlich (siehe Fig. 17).

Bitumes-Goudron

(Methode 8, effektiver Bitumengehalt = 60 Masse-%)

Nach der Methode 8 ergibt sich für 10 der 11 untersuchten Mischungen (ausser Venezuelabitumen 200 S/R) ein durchschnittlicher Bitumenanteil von 59.6 Masse-%. Die Standardabweichung beträgt 1.6 Masse-%. Der ermittelte Bitumenanteil weicht nicht mehr als ± 3 Masse-% vom effektiven Bitumenanteil ab (siehe Tabelle 7).

Der Bitumenanteil einer Mischung mit weichem Venezuela-Bitumen (200 S/R) weicht bis -4.1 Masse-% vom effektiven Gehalt ab.

Die Anwesenheit von Venezuelabitumen in der Mischung ist aus der Kurvenform der Chromatogramme ersichtlich (siehe Fig. 18).

Bitumenteere

(Methode 1, effektiver Bitumengehalt = 20 Masse-%)

Nach der Methode 1 ergibt sich für 10 Mischungen ein durchschnittlicher Bitumenanteil von 18.7 Masse-%. Die Standardabweichung beträgt 1.6 Masse-%. Das Vorhandensein von Venezuelabitumen ist aus den Chromatogrammen bei Bitumenteer nicht ersichtlich.

Tabelle 6:

**Ueberprüfen der Bitumenanteilsbestimmung für Teerbitumen
(effektiver Bitumenanteil: 80 Masse-%)**

Bestandteile	Anteil Bitumen- peakfläche $A_1 \cdot 100\%$ $A_1 + A_2$ %	Bitumen- anteil gemäss Eichkurve Masse-%	Abweichung vom effek- tiven Bitu- menanteil Masse-%
Nahostbitumen			
60/ 70 S/C/Weichpech	64.9	80.8	+ 0.8
60/ 70 E/F/Teer Thv 54	64.8	80.8	+ 0.8
200 E/K/Weichpech	66.2	81.5	+ 1.5
180/220 E/F/Weichpech	62.4	79.5	- 0.5
80/100 M/W/Teer ThV	62.6	79.2	- 0.4
80/100 S/C/Teer Thv 54	61.8	79.2	- 0.2
Mexikobitumen			
180/220 E/H/WEichpech	63.1	80.0	0
Mischung Mexiko-Nahostbitumen			
60/ 70 E	66.2	81.8	+ 1.8
Venezuelabitumen			
60/ 70 S/R/Teer Thv 54	60.1	78.2	- 1.9
80/100 C/B/Weichpech	62.7	79.7	- 0.3
200 S/R/Weichpech	51.3	72.2	- 7.8

Tabelle 7:

**Ueberprüfen der Bitumenanteilsbestimmung für Bitumes-Goudron
(effektiver Bitumenanteil: 60 Masse-%)**

Bestandteile	Anteil Bitumen- peakhöhe $\frac{h_1 \cdot 100}{h_1 + h_2}$	Bitumen- anteil gemäss Eichkurve	Abweichung vom effek- tiven Bitu- menanteil
	%	Masse-%	Masse-%
Nahostbitumen			
60/ 70 E/F/Weichpech	45.9	59.9	- 0.1
60/ 70 S/C/Teer Thv 54	46.5	60.3	+ 0.3
80/100 S/C/Teer Thv 54	46.5	60.3	+ 0.3
60/ 70 S/C/Weichpech	48.9	62.1	+ 2.1
200 E/K/Weichpech	44.4	58.8	- 1.2
80/100 S/C/Weichpech	48.0	61.5	+ 1.5
180/220 E/F/Weichpech	42.3	57.2	- 2.8
Mexikobitumen			
180/220 E/H/WEichpech	45.6	59.7	- 0.3
Venezuelabitumen			
60/ 70 S/R/Teer Thv 54	44.0	58.5	- 1.5
80/100 C/B/Weichpech	42.8	57.6	- 2.4
200 S/R/Weichpech	41.9	55.9	- 4.1

Tabelle 8:

**Ueberprüfen der Bitumenanteilsbestimmung für Bitumenteere
(effektiver Bitumenanteil: 20 Masse-%)**

Bestandteile	Anteil Bitumen- peakfläche $F_1 \cdot 100\%$ $\frac{F_1 + F_2}{\%}$	Bitumen- anteil gemäss Eichkurve Masse-%	Abweichung vom effek- tiven Bitu- menanteil Masse-%
Nahostbitumen			
60/ 70 S/C/Weichpech	17.3	22.1	+ 2.1
180/220 E/F/Weichpech	15.4	19.3	- 0.7
80/100 S/C/Teer Thv 54	14.1	17.6	- 2.4
80/100 M/W/Teer ThV	13.8	17.0	- 3.0
Mexikobitumen			
180/220 E/H/WEichpech	15.1	18.9	- 1.1
Mischung Mexiko-Nahostbitumen			
60/ 70 E	15.8	20.0	0
80/100	14.2	17.6	- 2.4
Venezuelabitumen			
60/ 70 S/R/Teer Thv 54	15.0	18.7	- 1.3
80/100 C/B/Weichpech	15.4	19.4	- 0.6
200 S/R/Weichpech	13.8	16.7	- 3.3

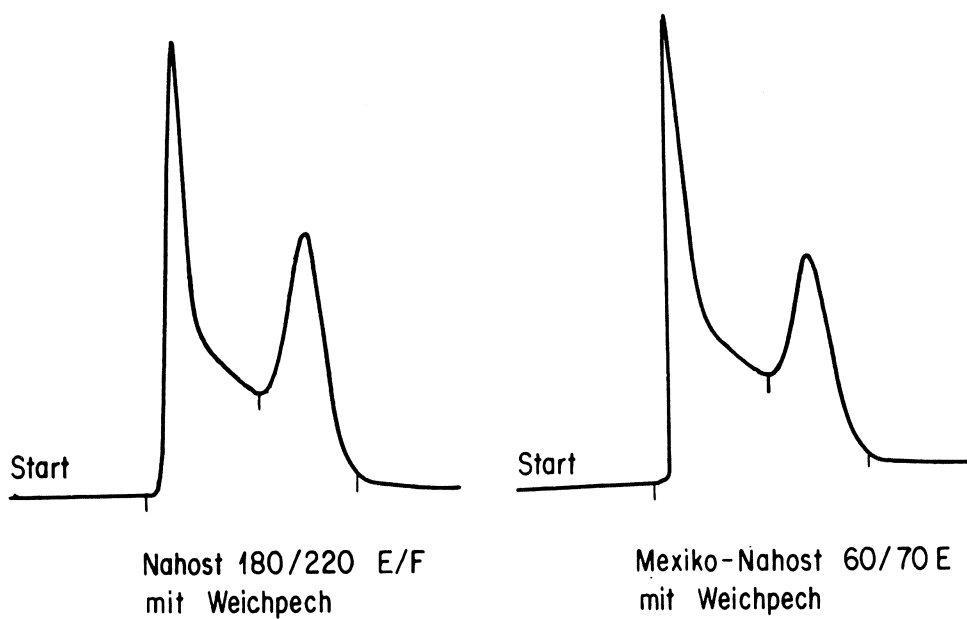
Fig. 17 Gelpermeationschromatogramme von Teerbitumen

stationäre Phase: Sephadex LH 20

mobile Phase: Methylenchlorid

Detektion: UV, $\lambda = 260 \text{ nm}$

Nahost- und Mexiko - Nahostbitumen als Bitumenkomponente



Venezuelabitumen als Bitumenkomponente

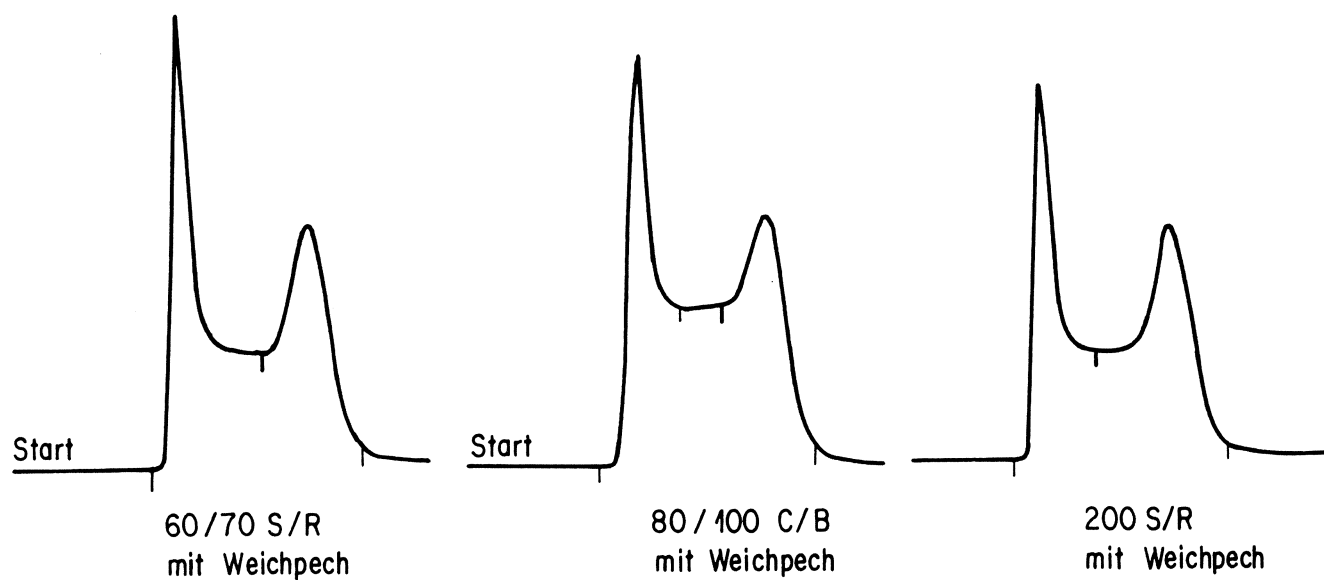


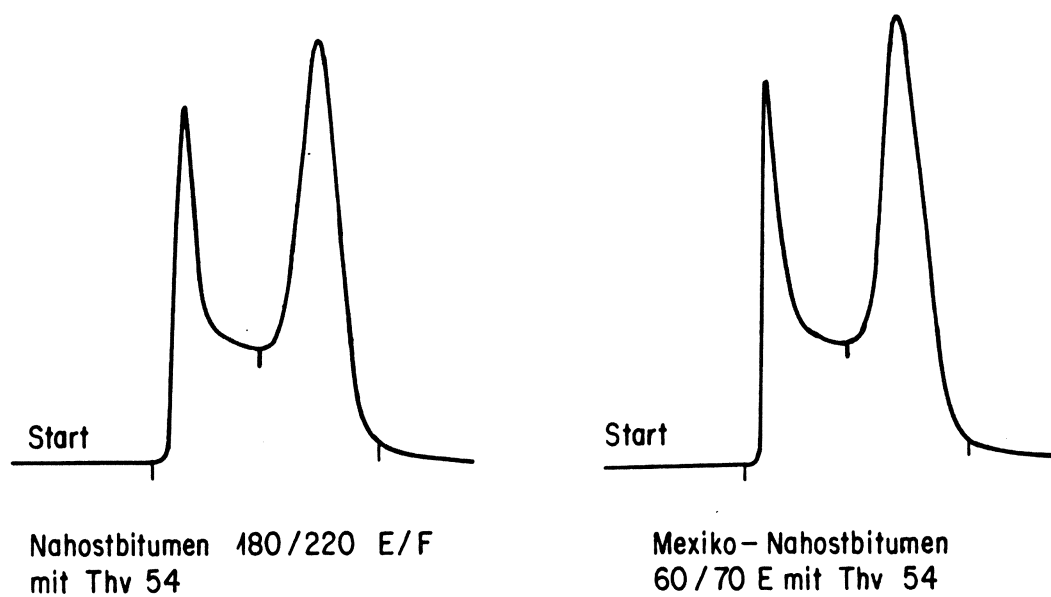
Fig.18 Gelpermeationschromatogramme von Bitumen-Goudron

stationäre Phase: Sephadex LH 20

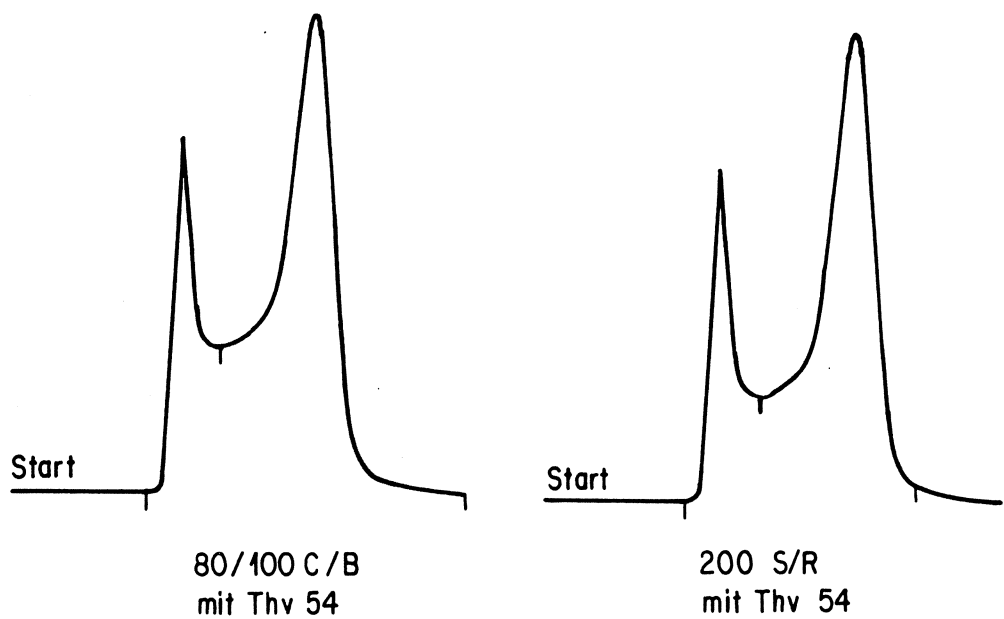
mobile Phase: Methylenchlorid

Detektion: UV; = 260 nm

Nahost- und Mexiko-Nahostbitumen



Venezuelabitumen als Bitumenkomponente



4.3.4 Uebereinstimmungen der Methoden**Verwendete Bindemittel:**

Mexiko-Nahostbitumen 80/100 und Thv 54

Resultate

	Teerbitumen Masse-%	Bitumes-Goudron Masse-%	Bitumenteere Masse-%
Effektiver Bitumenanteil	80.2	60.3	19.5
Mittelwert aus 10 Lösungen der gleichen Mischung	81.2	61.8	16.9
max. Abweichung des Einzelwertes vom Mittelwert	0.2	0.2	0.2
Standardabweichung	0.11	0.15	0.13

Messwerte	Teerbitumen	Bitumes-Goudron	Bitumenteere
Einzelwerte	Masse-%	Masse-%	Masse-%
	81.2	61.9	17.0
	81.2	61.6	16.8
	81.4	61.8	17.0
	81.3	61.6	17.0
	81.3	61.6	16.8
	81.1	61.6	17.1
	81.2	61.8	16.8
	81.2	61.8	17.0
	81.1	61.9	16.8
	81.4	62.0	17.1

4.3.5 Einfluss des Säulenalters

In der Tabelle 9 sind die Standardabweichungen pro Bindemittel separat für die je 5 Bestimmungen mit alter und neuer Säule sowie zusammen für 10 Bestimmungen mit beiden Säulen ersichtlich.

In der Tabelle 10 sind die Abweichungen der Mittelwerte für die Bestimmungen mit alter und neuer Säule pro Bindemittel zusammengestellt.

Die Einzelwerte sind aus der graphischen Darstellung (Fig. 19) zu ersehen.

Tabelle 9

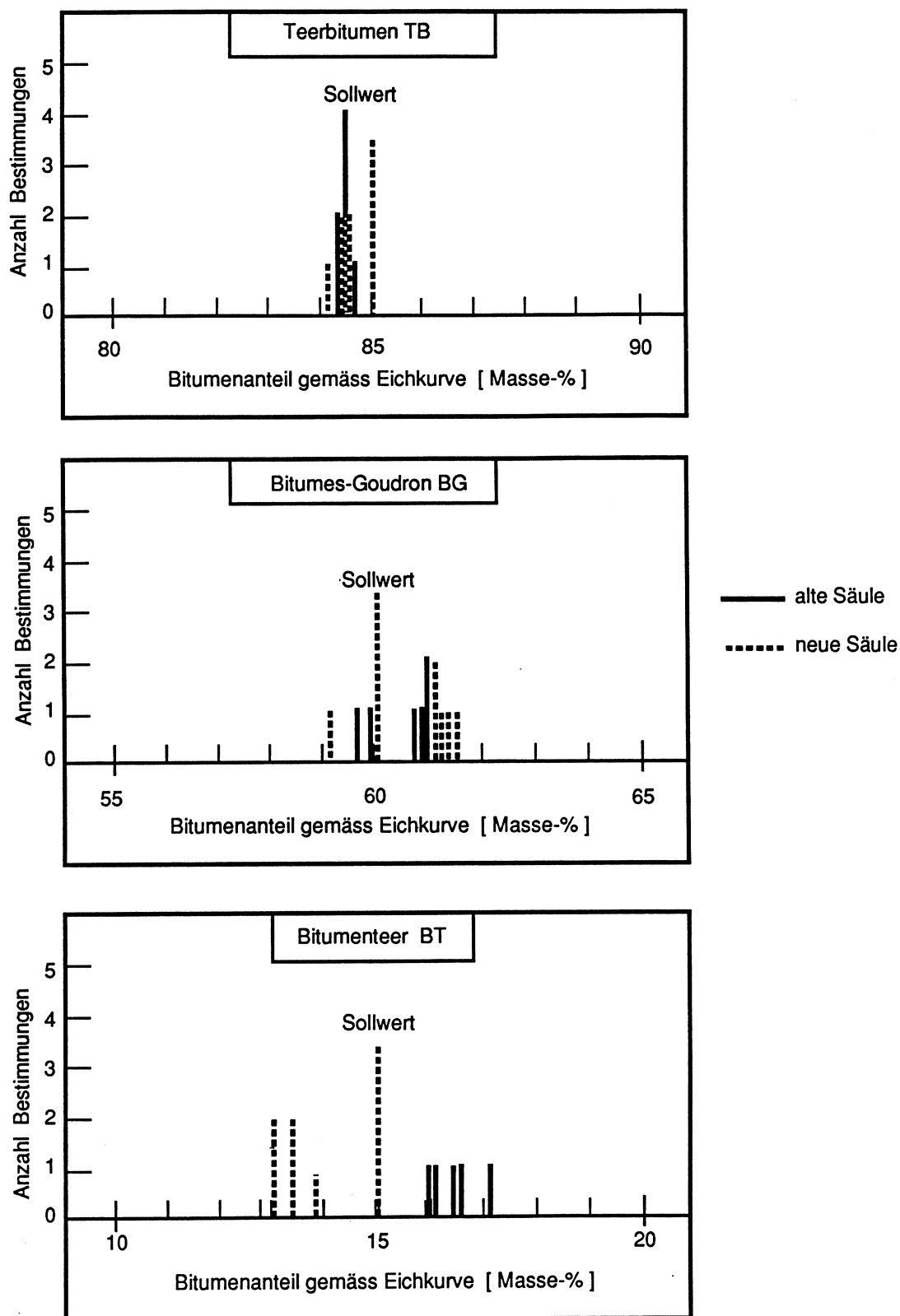
Standardabweichungen der Einzelwerte der Bitumenanteile bestimmt mit alter sowie neuer Säule und Standardabweichungen aller Einzelwerte

Bindemittel	Standardabweichung der Einzelwerte des Bitumenanteils (Masse-%)		
	alte Säule	neue Säule	beide Säulen
Teerbitumen	0.16	0.12	0.14
Bitumes-Gourdon	0.17	0.42	0.44
Bitumenteer	0.33	0.47	1.69

Tabelle 10

Abweichungen des Mittelwertes der Bitumenanteilsbestimmung vom Sollwert

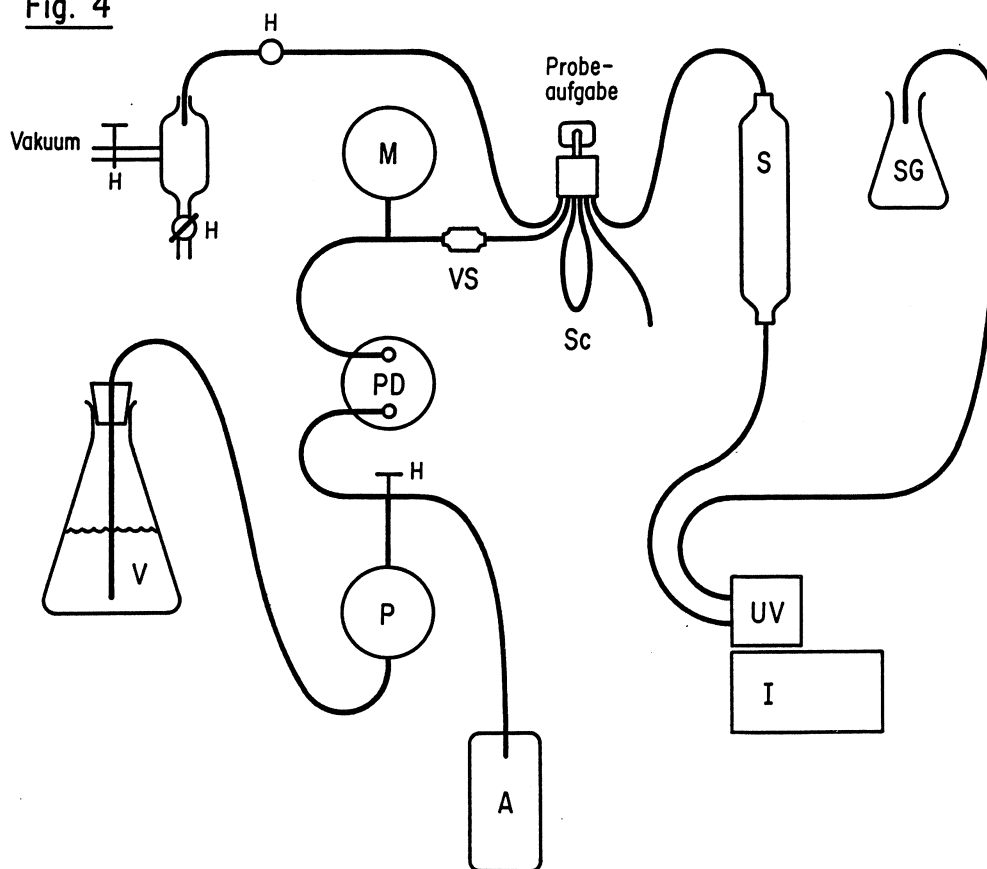
Bindemittel	Abweichungen des Mittelwertes des Bitumenanteils vom Sollwert	
	alte Säule	neue Säule
Teerbitumen	0.62	0.60
Bitumes-Gourdon	1.24	0.64
Bitumenteer	1.68	1.44

Fig.19: Einzelwerte der Bitumenanteilsbestimmungen auf alter und neuer Säule

5. ARBEITSVORSCHRIFT FÜR DIE GELPERMEATIONSCHROMATOGRAPHISCHE BESTIMMUNG DES BITUMENANTEILS VON BITUMEN-TEER-MISCHUNGEN

Aufbau der Prüfapparatur

Fig. 4



A Lösungsmittelabfall
H Hahnen
M Manometer
P Pumpe mit Kühleinrichtung
PD Pulsationsdämpfer
S Trennsäule

UV UV-Detektor
V Vorratsgefäss
Sc Schlaufe
SG Sammelgefäss
VS Vorsäule
I Integrator

Anforderungen an die Apparatur

- Pumpe

- Mit Fördermenge von 1 bis 100 ml pro 60 s bei Gegendruck von 18 bar
- Reproduzierbarkeit der Flussrate von etwa 0.1%
- An der Pumpe muss eine Kühleinrichtung mit Wasser zum Kühlen des Laufmittels (Methylenchlorid) vorhanden sein

- Pulsationsstösse

Zum Aufheben der durch die Pumpe entstehenden Pulsation bei einer Einkolbenpumpe. Druckbelastbarkeit bis 20 bar

- Manometer

Da das Säulematerial (Sephadex LH 20) druckempfindlich ist, muss der Druck des Laufmittels vor dem Eintritt in die Säule gemessen werden. Anzeigebereich des Manometers 0 bis 40 bar.

- Auftragsschleife

Mit einem Volumen von etwa 0.35 ml.

- Trennsäule

- Glassäule mit einem Durchmesser von 26 mm und einer Länge von 253 mm
- Füllmaterial: Sephadex LH 20. Sephadex LH 20 hat eine Anschlussgrenze von einer Molekularmasse von etwa 4000. Sephadex besitzt eine gewisse Affinität zu polaren Verbindungen. Bei der Verwendung von chlorierten Kohlenwasserstoffen als Laufmittel, wie Methylenchlorid, ist die Adsorption gering, so dass die Substanzen vorwiegend nach der Teilchengrösse getrennt werden.

- UV-Detektor

Mit Deuteriumlampe

- Integrator

- Der Integrator enthält einen Printer-Plotter, mit dessen Hilfe Chromatogramme aufgezeichnet (Peakform) und die verarbeiteten Daten ausgegeben werden können.
- Es müssen Peakflächen und Peakhöhen, einzeln oder zusammen bestimmt werden können
- Einstellungsmöglichkeiten für minimale Peakbreite (WIDTH), für Bewertungsniveau der Peaks mit Nulllinie sowie mit Basislinie (DRIFT), und für minimale Peakfläche bzw. Peakhöhe.

Vorbereiten der Trennsäule

Etwa 35 g Sephadex LH 20 in einem Becherglas mit 300 ml einer Mischung aus 8 Volumenteilen Methylenchlorid und 2 Volumenteilen Hexan versetzen und mindestens 3h stehen lassen. Es entstehen etwa 130 ml Gel. Den grössten Teil des überschüssigen Lösungsmittels abdekantieren und das Gel in die 253 mm lange Säule mit einem Durchmesser von 26 mm füllen. Danach 1 bis 2.5 ml/min des Lösungsmittelgemisches durch die Säule pumpen. Das Gel setzt sich etwas, so dass von Zeit zu Zeit mehr Gel in die Säule gebracht werden muss, bis sich das Volumen des Gels nicht mehr ändert. 100 ml reines Methylenchlorid durch die Säule pumpen, um das Hexan zu verdrängen. Die Säule ist nun zur Chromatographie mit Methylenchlorid als mobile Phase bereit.

Lebensdauer der Trennsäule

Die Trennsäule muss nach etwa 100 Bitumenanteilsbestimmungen von Teerbitumen und Bitumes-Goudron, respektiv nach etwa 50 Bestimmungen von Bitumenteer neu gefüllt werden.

Vorbereiten der Analysenprobe

0.4 g des zu prüfenden Bindemittels in einem 50 ml Messkolben auf 0.002 g genau wägen, mit 45 ml destilliertem Methylenchlorid lösen, filtrieren, dann zur Marke auffüllen und schütteln. Die Lösung ist für das Chromatographieren bereit.

Durchführen des Chromatographierens

Am UV-Detektor und Integrator je nach voraussichtlichem Bitumenanteil die entsprechenden Parameter gemäss Tabelle 11 einstellen. Die Flussrate des Laufmittels (destilliertes Methylenchlorid) an der Pumpe auf 9 ml/min einstellen.

Die kurzgeschlossene Auftragsschleife (Inhalt etwa 0.35 ml) mit der zu bestimmenden Lösung durchspülen. Die Prüflösung via Auftragsschleife auf die luftfreie Trennsäule (keine Rissbildung in der Säule) bringen und gleichzeitig den Integrator starten. Wenn beide Peaks von Bitumen und Teer geplottet sind, wird mit "Stop" die Aufnahme des Chromatogramms beendet und die Auswertung eingeleitet.

Bei Mischungen mit hohem Teeranteil verstopft die Fritte vor der Säule. Die Fritte muss gereinigt werden, wenn der Druck am Manometer vor der Vorsäule über 5 bar steigt. Bei einer sauberen Fritte beträgt der Druck 1 bis 2 bar.

Analysenparameter (siehe Tabelle 11)

Tabelle 11**Analysenparameter für Bitumen-Teer-Mischungen**

Analysenparameter		Bindemittel		
		Teerbitumen (Bitumenan- teil zw. 70 und 95 Masse-%)	Bitumes-Goudron (Bitumenanteil zwischen 50 und 70 Masse-%)	Bitumenteeeren (Bitumenan- teil zw. 5 und 35 Masse-%)
Pumpe				
Flussrate des Methylenchlorids	ml/min	9	9	9
UV-Detektor				
Wellenlänge	nm	260	260	350
Integrator				
WIDTH		30	30	30
DRIFT		500	500	5
ATTEN		3	3	3
STOP TM	min	15	15	12.5
Papiervorschub- geschwindigkeit	mm/min	5	5	5
Messresultate in	%	F	h	F

Auswerten

Am Ende jedes Chromatographierens druckt der Integrator von beiden Peaks die Fläche, die Höhe und bei Teerbitumen und Bitumenteerern den entsprechenden prozentualen Flächenanteil $\frac{F_1 \cdot 100}{(F_1 + F_2)}$ bzw. den entsprechenden prozentualen Höhenanteil $\frac{h_1 \cdot 100}{(h_1 + h_2)}$ beim Bitumes-Goudron aus. F_1 und h_1 sind die Fläche und Höhe des ersten Peaks (Bitumenpeak). F_2 und h_2 sind die Fläche und Höhe des zweiten Peaks (Teerpeak).

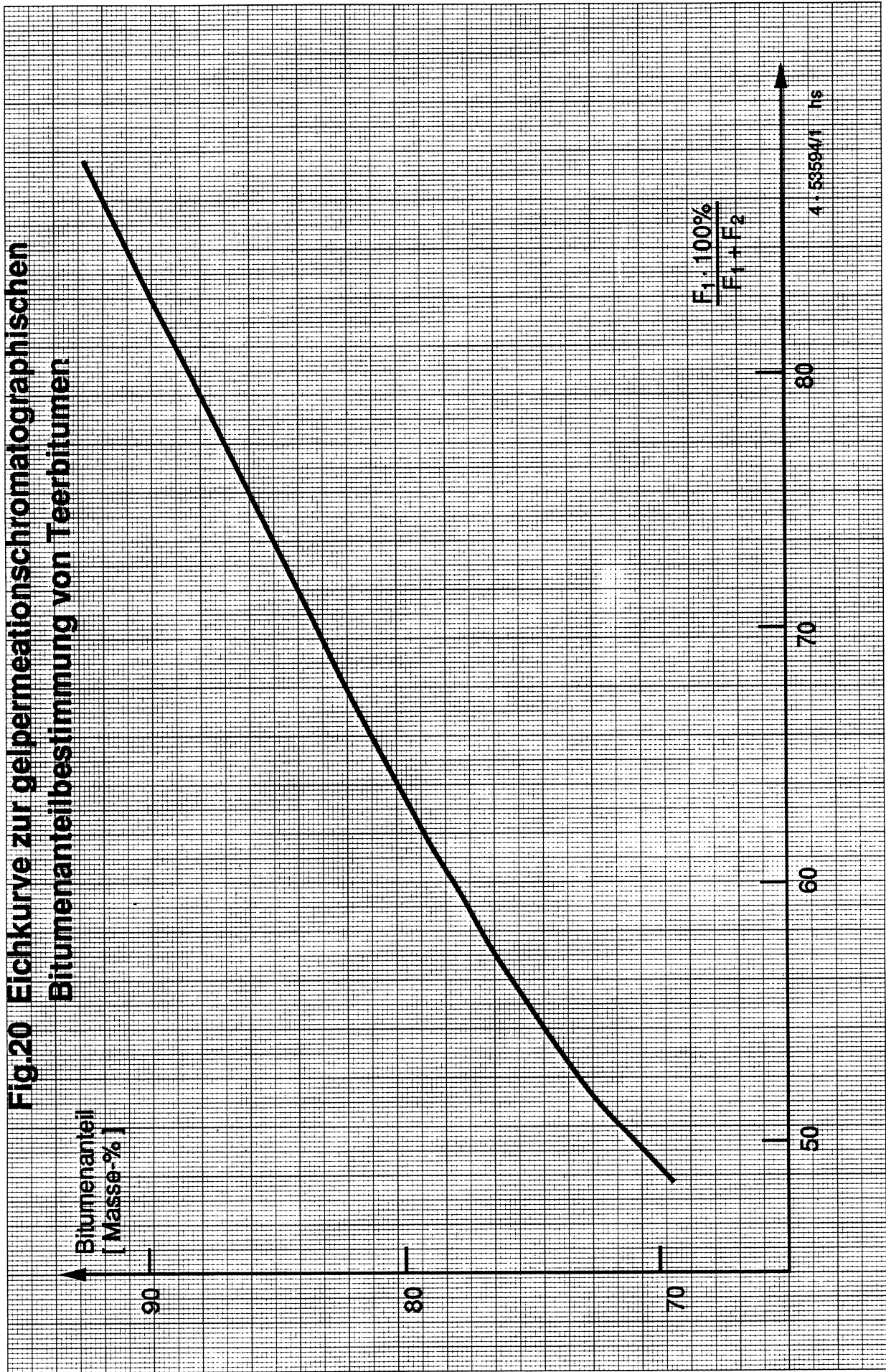
Die absoluten Massenanteile an Bitumen sind mit Hilfe der Eichkurven und den obigen berechneten Werten auf den Ordinaten der Fig. 20, 21 und 22 abzulesen.

Die Eichkurven in Fig. 20, Fig. 21, Fig. 22 sind für Bindemittelmischungen im Anlieferungszustand erstellt worden.

Für Bindemittel aus Mischgut und Belagsmaterialien sind weitere Abklärungen und das Erarbeiten spezifischer Eichkurven nötig. Zum Bestimmen des Bitumenanteils in Mischgut und Belagsmaterialien kann das Bindemittel wie folgt verarbeitet werden:

Das Bindemittel in einer Rückflusskolonne mit siedendem Toluol aus dem Mischgut oder Belagsmaterialien so lange extrahieren, bis das Lösungsmittel farblos abläuft. Den Extrakt nachher zentrifugieren. Das Toluol aus der Lösung bei 150°C und 400 mbar im Rotationsverdampfer abdestillieren. Wenn nur noch wenig Toluol im Sumpf vorhanden ist, Druck stufenweise auf 115 ±10 mbar senken und bei dieser Bedingung während 5 min weiterdestillieren. Druck schnell auf 20 mbar senken und 10 min bei 140°C und 20 mbar halten, dann die Destillation beenden. Das zurückgewonnene Bindemittel kann für das Vorbereiten der Analysenprobe verwendet werden.

Eichkurven (siehe Fig. 20, 21 und 22)



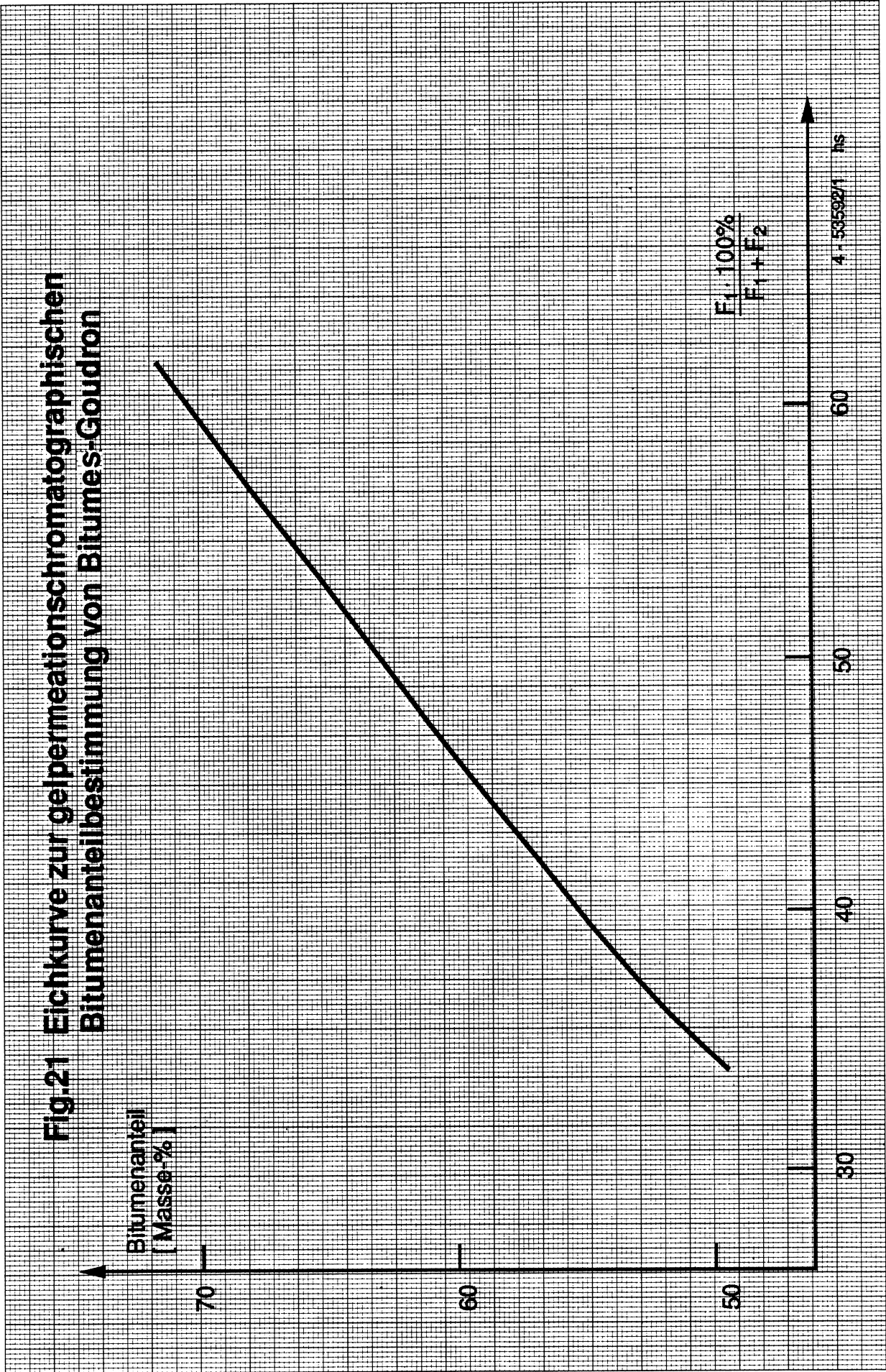
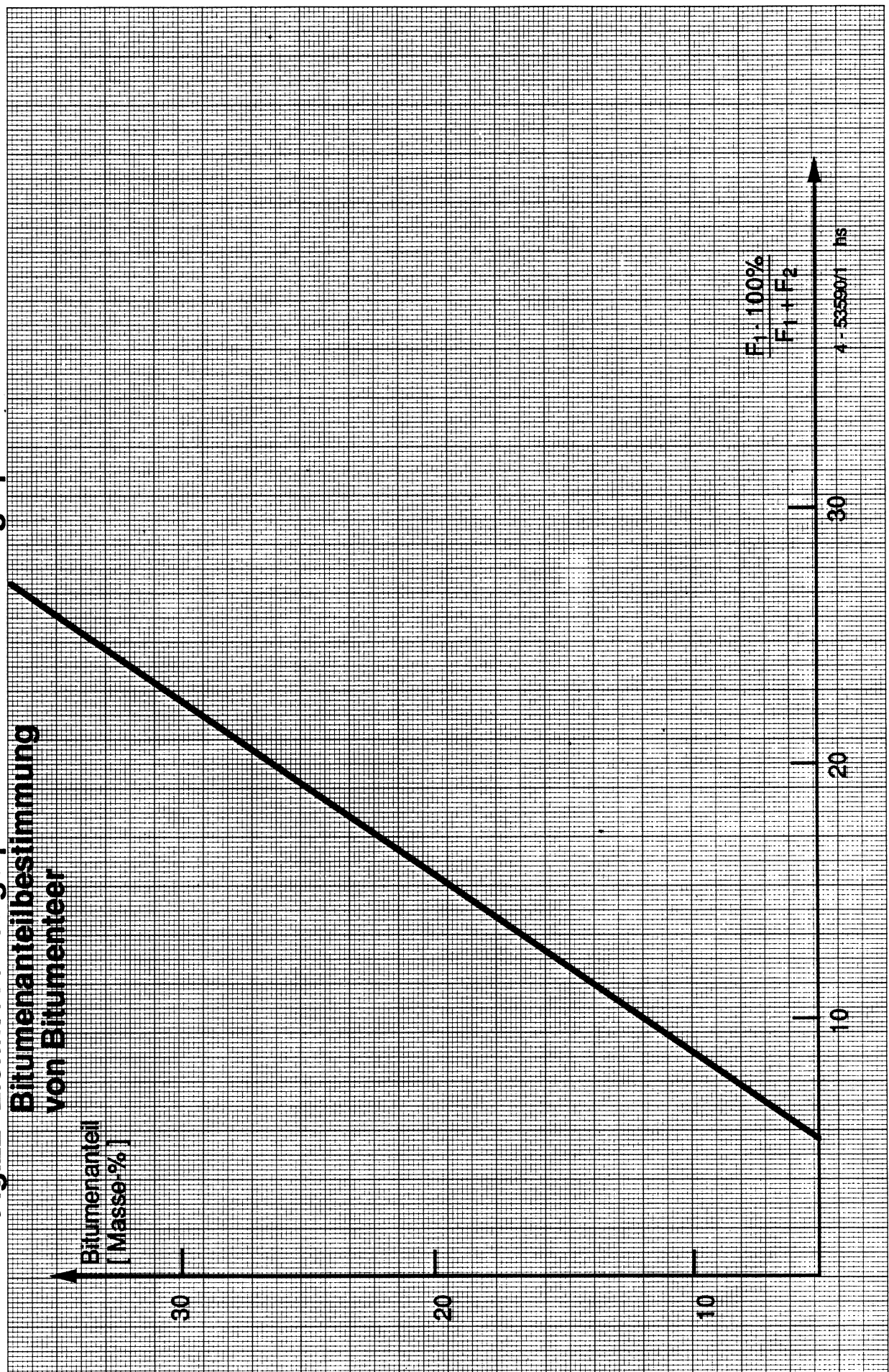


Fig.22 Eichkurve zur gelpermeationschromatographischen

Bitumenanteilbestimmung
von Bitumenteer

6. SCHLUSSFOLGERUNGEN

6.1 Verhalten von Teer und Bitumen bei Gelpermeationschromatographie

Einfluss der Provenienzen des Bitumens

Der Einfluss der Provenienzen des Bitumens überragt die anderen Einflüsse.

Wenn aus den Komponenten (Bitumen und Teer) Eichmischungen erstellt werden können, kann der Bitumenanteil auf ein Masseprozent genau bestimmt werden. Sind die Komponenten nicht vorhanden, können durch Verwendung von herkunftsspezifischen Eichkurven Bitumenanteile auf 1, maximal 2 Masseprozent genau bestimmt werden.

Venezuelabitumen als Bitumenkomponente in Teerbitumen und Bitumes-Gourdon ist aufgrund der Besonderheit der Peakform in der Ueberlappungszone zwischen den Bitumen- und Teerpeaks in den Chromatogrammen qualitativ gut nachweisbar (siehe Fig. 17 und Fig. 18).

Einfluss des Säulenalters

Der Einfluss des Säulenalters auf die Bestimmung ist bei Teerbitumen und Bitumes-Goudron gering (<1 Masse-%). Dagegen weichen beim Bitumenteer die Mittelwerte auf alten und neuen Säulen etwa um 3 Masse-% voneinander ab. Das deutet auf eine Veränderung des Verhaltens vom Säulematerial mit zunehmendem Alter der Säule hin.

6.2 Methodenbewertung

Die Bitumenanteilsbestimmungen sind mit der beschriebenen gelpermeationschromatographischen Methode einfach, rasch und genau durchzuführen.

Die erstellten Eichkurven können für das Bestimmen des Bitumengehaltes von Bitumen-Teer-Mischungen ohne Kenntnis der Provenienzen und Sorte der Bitumenmittel verwendet werden. Die maximalen Abweichungen vom effektiven Bitumenanteil an jeweils 10 Bitumen-Teer-Mischungen mit verschiedenen Provenienzen und Sorten von Bitumen sowie Teeren betragen bei

- Teerbitumen ± 2 Masse-%
- Bitumes-Goudron ± 3 Masse-%
- Bitumenteer ± 3 Masse-%

Die Uebereinstimmung der Methode, bestimmt durch eine Person mit einem Gerät in einem Labor, ist gut (siehe Kap. 4.3.4). Die Standardabweichung von 10 Analysenresultaten aus gleicher Mischung ist bei:

- Teerbitumen 0.11 Masse-%
- Bitumes-Goudron 0.15 Masse-%
- Bitumenteer 0.13 Masse-%

6.3 Grenzen der Methode beim Venezuelabitumen

Venezuelabitumen werden in der Schweiz selten zur Herstellung von Bitumen-Teer-Mischungen verwendet. Die für die Nahost- und Mexikobitumen erstellten Eichkurven (Fig. 14) sind für die Bitumenanteilsbestimmungen von Mischungen mit Venezuelabitumen aller Sorten beim Bitumenteer anwendbar. Dagegen gelten sie bei Teerbitumen und Bitumes-Goudron nur für Venezuelabitumen B 80/100 und härtere Sorten. Für die Venezuelabitumen B 200 muss der Bitumenanteil aufgrund der anders aussehenden Peakform mit einem Umrechnungsfaktor berücksichtigt werden oder mit einer speziellen, neu zu erstellenden Eichkurve ausgewertet werden.

6.4 Anwendungsbereiche

Die Methode ist für Bitumen-Teer-Mischungen im Anlieferungszustand entwickelt worden. Grundsätzlich kann sie auch für Bindemittel aus Belägen und Mischgut Anwendung finden. Allerdings sind dazu weitere Abklärungen und Erarbeiten spezifischer Eichkurven nötig. Damit kann die Methode beispielsweise sowohl für Kontrollen als auch beim Ueberwachen von Unterhalts-, Erhaltungs- und Recyclingmassnahmen nützliche Resultate und wertvolle Folgerungen ermöglichen.

6.5 Ziele des Forschungsvorhabens

Aufgrund der Untersuchungsergebnisse sind die Ziele des Forschungsvorhabens erfüllt. Die entwickelte, gelpermeationschromatographische Methode zum Bestimmen des Bitumenanteils wird als Ersatz der Sulfonierungsmethode in der SN 671'854 vorgeschlagen. Mit einer Ringanalyse ist zusätzlich die Reproduzierbarkeit der Methode abzuklären. Diese Ringanalyse ist im ursprünglichen Forschungsgesuch bereits als separater Teil vorgesehen.

Dübendorf, 21. Juli 1989

Die Sachbearbeiter:



S. Hean

W. Stünzi

EMPA Dübendorf

Strassenbau, Abdichtungen

Der Abteilungsvorsteher:



H.W. Fritz

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Stünzi W. und Fritz H.
Bitumengehalt von Bitumen-Teer-Mischungen
Bericht EMPA-Nr. FE 10971, 1981
Bericht EMPA-Nr. FE 11252, 1985
Bericht EMPA-Nr. FE 11335, 1986

- [2] Stünzi W. und Fritz H.
Rückgewinnen von Bitumen aus Toluollösung
Bericht EMPA-Nr. FE 11423, 1987

- [3] Stünzi W. und Fritz H.
Rückgewinnen von Teerbitumen aus Toluollösung
Bericht EMPA-Nr. FE 11451, 1987

- [4] Schweizerische Normvereinigung
Bestimmungen des Bitumengehalts (Sulfonierung)
SN 671'854, 1954

- [5] Standard Methods for testing tar and its products
Bitumen in pitch-bitumen and tar-bitumen blends (by gel-permeation chromatography)
Serial Nr. RT 12-79, 7th edition, 1979
(Published by the Standardization of Tar Products Tests Committee, c/o The British Carbonization Research Association)

