

Arbeitsanleitung
**für die direkte Infrarotspektrometrische (IR) Analyse mittels Attenuated
Total Reflection (ATR) von bituminösen Bindemitteln**

AL FTIR Messungen

Datum: 30.04.2024

Autoren: J. Wetekam, K. Mollenhauer

Universität Kassel, Fachgebiet Bau und Erhaltung von Verkehrswegen

Inhaltsübersicht

Inhaltsübersicht	1
1 Einleitung	2
2 Normative Verweise	2
3 Prüfgrundsätze	2
4 Prüfeinrichtung.....	2
4.1 Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer.....	2
4.2 Zubehör zur Probenvorbereitung.....	2
5 Vorbereitung des FTIR-Spektrometers	3
6 Probenvorbereitung.....	3
7 Durchführung	4
8 Berechnung und Angabe der Ergebnisse	4
9 Präzision.....	5
10 Prüfbericht	5

1 Einleitung

Diese Arbeitsanleitung legt die theoretischen und praktischen Grundlagen für die direkte Infrarotspektrometrische (IR) Analyse mittels Attenuated Total Reflection (ATR) von bituminösen Bindemitteln. Es sind Festlegungen bezüglich des Messprinzips, des Aufbaus und der Funktion der Messgeräte sowie der Datenaufbereitung und Auswertung, getroffen.

2 Normative Verweise

Die DIN 51451 behandelt die Grundlagen für die Infrarotspektrometrische (IR) Analyse von Mineralölproduktions- und -zusatzstoffen und gilt für die gebräuchlichen Arbeitstechniken der Infrarotspektrometrie zur qualitativen Identifizierung sowie zur halbquantitativen und quantitativen Bestimmung von Gehalten einzelner Bestandteile in Mineralölprodukten.

3 Prüfgrundsätze

Die Prüfung dient der Bestimmung molekularer Gruppen in bituminösen Bindemitteln durch welche Zusatzstoffe und chemische Veränderungen identifiziert werden können.

Die Messung erfolgt an homogenisierten Proben.

Die Probe wird auf die Mess-Oberfläche des ATR-Kristalls aufgetragen und — falls erforderlich — leicht angepresst. Anschließend wird die wellenlängenabhängige IR-Absorption gemessen.

4 Prüfeinrichtung

Übliche Laborgeräte und -ausstattung sowie:

4.1 Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer

Das verwendete Spektrometer sollte mindestens folgende Anforderungen erfüllen:

- Messbereich Wellenzahl ν : 4000cm^{-1} bis 600cm^{-1}
- Spektrales Auflösungsvermögen: min. 4cm^{-1}
- Wellenzahl-Genauigkeit: kleiner als $\pm 1\text{cm}^{-1}$ (max.)
- Ordinaten-Wiederholbarkeit: kleiner als $\pm 1\%$ über den gesamten Wellenzahlbereich
- ATR-Modul mit Diamant

Bei der Untersuchung von Proben ist darauf zu achten, dass die Brechzahl des eingesetzten ATR-Elements hinreichend groß ist, so dass beim Kontakt zwischen aufgetragener Probe und dem ATR-Kristall die Bedingungen der abgeschwächten Totalreflexion erfüllt sind.

4.2 Zubehör zur Probenvorbereitung

- Heißluftfön
- Wärmeschrank
- Laborlöffel
- Rührthermometer
- Backpapier / Silikonpapier
- Deckel zur Probenabdeckung (Schutz vor Staub und Licht)
- Lösemittel sowie Isopropanol und Wasser (für Reinigungszwecke)

5 Vorbereitung des FTIR-Spektrometers

Die Vorbereitung des Spektrometers erfolgt nach DIN 51451 Kapitel 8. Neuere Spektrometer führen die dort beschriebenen Vorbereitungsschritte automatisiert durch und besitzen zumeist eine Statusleuchte, welche die Messbereitschaft anzeigt.

6 Probenvorbereitung

Zunächst wird eine Probenmenge von ~1 - 2 g Bindemittel/Bitumen auf einen Löffel/Spatel gegeben und über einer Heißluftpistole oder Heizplatte mit einem Thermometer unter ständigem Rühren homogenisiert (Abbildung 1 links). Bei polymermodifizierten Bindemitteln ist auf eine ausreichende Homogenität der entnommenen Proben zu achten (Hinweis: bei längeren Standzeiten setzen sich die Polymere ab)

Es ist darauf zu achten, dass die Probe nahe genug über der Heizquelle gehalten wird, um innerhalb kurzer Zeit einen flüssigen Zustand zu erreichen (die Rührzeit sollte 2 Minuten nicht überschreiten). Wenn die Probe zu stark mit der Heizpistole erwärmt wird und zu rauchen beginnt ist die Probe zu verwerfen. Der gesamte Erhitzungsvorgang sollte nicht länger als 3 Minuten dauern und auf keinen Fall über 200°C liegen (mit Thermometer prüfen).

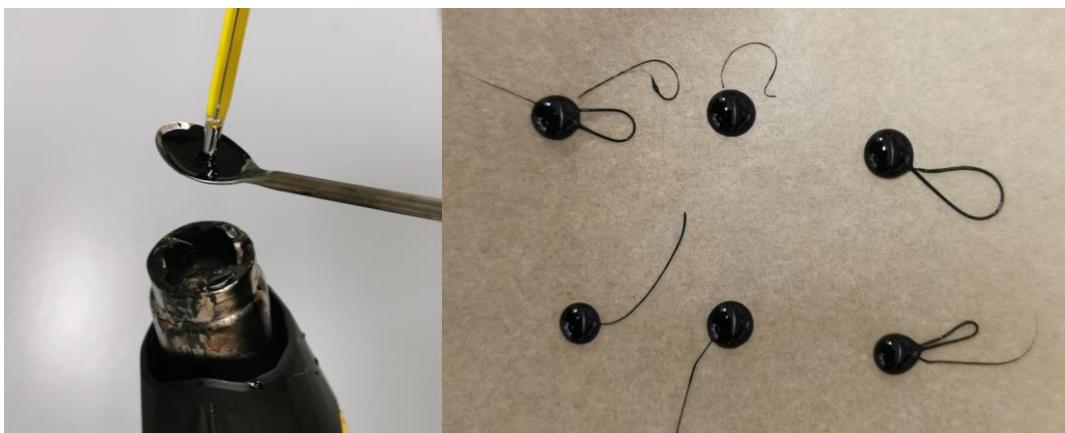


Abbildung 1: Erhitzen des Bindemittels mit einem Löffel/Spachtel, Thermometer und Heißluftpistole und Bitumenproben nach der Vorbereitung:

Sobald das Bitumen flüssig ist, werden 7 Tropfen (Messproben) auf Probenhalter aufgetragen (ein Stück Backpapier oder Silikonfolie - siehe Abbildung 1 rechts).

Zur Herstellung der Messproben wird das verflüssigte Bindemittel/Bitumen mit dem Thermometer, auf den vorbereiteten Probenhalter getropft (Papier oder Silikonfolie).

Bei mehreren Proben muss der Spatel und das Thermometer gründlich gereinigt werden, bevor die jeweils nächste Probe präpariert wird. Außerdem müssen die Werkzeuge etwa 5 bis 10 Minuten abkühlen.

Es ist darauf zu achten, dass die Proben vor Staub, Licht oder anderen Verunreinigungen geschützt werden, da bei der ATR-FTIR-Analyse die Oberfläche einer Probe untersucht wird und daher bereits leichte oberflächliche Verunreinigungen die Ergebnisse verfälschen können. Die Proben müssen lichtdicht abgedeckt und innerhalb von 6 Stunden nach der Vorbereitung gemessen werden.

Wenn größere Probenmengen (>5g) für die Analyse zur Verfügung stehen, kann das Bindemittel in eine Metalldose geeigneter Größe gegeben und in einem vorgeheizten Ofen bei 180°C (möglichst keine Belüftung) in einem geschlossenen Gefäß für 5 - 10 Minuten, erhitzt werden. Nach dem Erhitzen muss die Probe durch Rühren homogenisiert werden, anschließend erfolgt die Herstellung der Messproben.

Die Probenvorbereitung ist ein wichtiger Faktor bei der FTIR-Analyse. Da die Eindringtiefe der Infrarotstrahlung in die Probe im Bereich von 0,1 bis 10 µm liegt, müssen die Homogenität der

Probenoberfläche und ihre thermische Vorgeschichte berücksichtigt werden. Die Vernachlässigung dieser Faktoren kann zu einer Veränderung der Spektren führen, die sich in Intensitätsverschiebungen bzw. -erhöhungen oder -abnahmen oder dem Auftreten neuer Banden äußert.

7 Durchführung

1. Nachdem die Messbereitschaft des FTIR-Spektrometers hergestellt ist wird ein Hintergrundspektrum (Hintergrund) gemessen.
2. Anschließend wird die vorbereitete Probe auf den Diamanten appliziert, indem das Papier mit der Probenseite nach unten auf den Diamanten aufgelegt wird. Anschließend muss die Probe mit dem Finger angedrückt werden, sodass eine vollständige Benetzung des Diamanten mit der Probe gewährleistet ist und das Papier abgezogen. Bei sehr harten / spröden Bindemittelproben kann es notwendig sein zusätzlich zum Andrücken einen konstanten Druck mit einem Druckstempel aufzubringen. Hier ist es unbedingt notwendig darauf zu achten, dass der Anpressdruck nicht zu groß ist, da sonst die Messergebnisse verfälscht werden.
Die Bindemittelprobe muss während der gesamten FTIR-Messung in direktem und konstantem Kontakt mit der Optik stehen.
3. Ist die Probe appliziert, kann mit der Messung begonnen werden. Für jede applizierte Probe werden drei Einzelmessungen durchgeführt. Das Absorbtionsspektrum einer Einzelmessung wird aus 24 Einzelscans gebildet.
4. Nach der Messung des Spektrums muss die Probe von der ATR-Einheit entfernt werden. Hierzu werden zunächst alle größeren Reste der Probe vorsichtig mit einem Spatel abgenommen. Anschließend werden mit einem geeigneten Lösemittel die Probenreste gelöst und mit einem Papiertuch abgewischt. Um die Lösemittelreste zu entfernen wird ein wenig Wasser auf die ATR-Einheit gegeben und ebenfalls mit einem Papiertuch abgewischt. Da eine vollkommen saubere und reine Messfläche auf der ATR-Einheit vor Applikation der nächsten Probe notwendig ist, wird die Messfläche im letzten Schritt mit Isopropanol oder einem anderen schnell verdunstenden Lösemittel/Reinigungsmittel gereinigt.

Nach der Reinigung wird die nächste vorbereitete Probe mit Durchführung der Schritte 1 bis 4 gemessen.

8 Berechnung und Angabe der Ergebnisse

Für jedes der 21 aufgenommenen Spektren werden die Absorptionsflächen durch lineare Integration (DIN 51451 Kapitel 10.2.3) für die in Tabelle 1 angegebenen Wellenzahlbereiche und die jeweiligen Indexwerte nach Gleichung 1 berechnet.

Tabelle 1: Wellenzahlbereiche und Integrationsgrenzen für die Berechnung der Absorptionsflächen zur Identifikation von charakteristischen Bitumen-Inhaltsstoffen.

Bitumeneigenschaft-/ -inhaltsstoff	Name	Fläche	Startpunkt Integration cm^{-1}	Endpunkt Integration cm^{-1}
SBS-Modifikation	Styrol	A ₆₉₉	687	707
	Butadien	A ₉₆₈	950	985
Alterungszustand	Carbonyle	A _{1.700}	1.670	1.730
	Sulphoxide	A _{1.030}	982	1.070
Wachs-Modifikation	VL Wachs 1	A ₇₂₈	726	734
	VH Wachs 1	A _{3.300}	3.250	3.350
	VH Wachs 2	A _{1.645}	1.630	1.660
	VH Wachs 3	A _{1.654}	1.642	1.666
	P862	A ₈₇₂	840	905
	P811	A ₈₁₁	785	840
	P745	A ₇₄₅	735	778
	P722	A ₇₂₂	716	735
Referenzbereich	Aliphatenpeak 1	A_{1.450}	1.400	1.500
	Aliphatenpeak 2	A _{1.370}	1.355	1.390
	Aliphatenpeak 3	A _{2.920}	2.879	3.000
	Aliphatenpeak 4	A _{2.850}	2.780	2.878
Rejuvenator auf pflanzlicher Öl-Basis	Rejuvenator 1	A _{1.740}	1.727	1.752
	Rejuvenator 2	A _{1.589}	1.585	1.593
	Rejuvenator 3	A _{1.151}	1.135	1.177
	Rejuvenator 4	A ₇₇₉	772	786

Die Indexwerte berechnen sich nach:

$$I_x = \frac{A_x}{A_{1.450}} \quad \text{Gleichung 1}$$

9 Präzision

Die Präzision dieses Prüfverfahrens wurde bisher nicht ermittelt.

10 Prüfbericht

Mittelwerte und Ergebnisspannen der berechneten Indexwerte.

Darstellung des gemittelten Absorptionsspektrums (optional).