

FGSV-Arbeitspapier

Nr. 27/2

**Prüfung von Straßenausbaumaterial
auf carbostämmige Bindemittel
- Schnellverfahren -**

**Mitteilungen und Anregungen von Mitgliedern
des Arbeitskreises Laboratoriumstechnik**

Ausgabe 2000

Die in Form von Arbeitspapieren herausgegebenen Arbeitsergebnisse von Gremien der FGSV stellen Zwischenergebnisse weitergehender Arbeiten oder kurzfristig erarbeitete Beiträge zur weiteren Diskussion aktueller Fragen dar.

Diese Arbeitspapiere sind nicht innerhalb der FGSV abgestimmt und deshalb noch nicht als Stellungnahme der FGSV zu betrachten.

ARBEITSAUSSCHUSS: PRÜFUNG VON ASPHALT
ARBEITSKREIS: LABORATORIUMSTECHNIK
BEARBEITERGRUPPE: NACHWEIS CARBOSTÄMMIGER BINDEMITTEL

Leiter: Professor Dipl.-Ing. Rosenberg, Kassel

Mitarbeiter: Dr.-Ing. Ehlers, Pinneberg

Dr. Glet, Hamburg

Dipl.-Ing. Graf, Leipheim

Dipl.-Ing. Henze, Hamburg

Dipl.-Ing. Höbel, Hamburg

Dipl.-Ing. Lehné, Berlin

Dr. Niemann, Düsseldorf

Dipl.-Lab. Chemikerin Sielaff, Bergisch Gladbach

Dipl.-Ing. Spilker, Münster

Dipl.-Ing. Vienenkötter, Gelsenkirchen

Dr.-Ing. Wörner, München

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Vorbemerkungen	4
2. Verfahren zur qualitativen Schnellerkennung carbostämmiger Bindemittel in Straßenausbaustoffen	6
2.1 Lackansprühverfahren mit anschließender Fluoreszenz unter UV-Licht	6
2.1.1 Kurzbeschreibung des Verfahrens	6
2.1.2 Geräte und Prüfmittel	6
2.1.3 Verfahrensdurchführung	6
2.1.4 Auswertung	6
2.1.5 Bewertung	7
2.2 Sublimationsverfahren	7
2.2.1 Kurzbeschreibung des Verfahrens	7
2.2.2 Geräte und Prüfmittel	7
2.2.3 Verfahrensdurchführung	7
2.2.4 Auswertung	8
2.2.5 Bewertung	8
3. Verfahren zur halbquantitativen Bestimmung carbostämmiger Bindemittel in Straßenausbaustoffen	9
3.1 Dünnschichtchromatographie (DC)	9
3.1.1 Kurzbeschreibung	9
3.1.2 Geräte und Prüfmittel	9
3.2 DC-Verfahren mit einmaliger Entwicklung	9
3.2.1 Kurzbeschreibung des Verfahrens	10
3.2.2 Verfahrensdurchführung	10
3.2.3 Auswertung	10
3.2.4 Bewertung	10
3.3 DC-Verfahren mit zweimaliger Entwicklung	10
3.3.1 Kurzbeschreibung des Verfahrens	11
3.3.2 Verfahrensdurchführung	11
3.3.3 Auswertung	11
3.3.4 Bewertung	11
4. Verfahren zur halbquantitativen Schnellerkennung von phenolartigen Verbindungen in Straßenausbaustoffen	12
4.1 Kurzbeschreibung des Verfahrens	12
4.2 Geräte und Prüfmittel	12
4.3 Verfahrensdurchführung	13
4.4 Auswertung	13
4.5 Bewertung	13
5. Gefahrenhinweise	14
6. Literatur	15
7. Anhang Schematische Darstellungen	17
7.1 Lackansprühverfahren	17
7.2 Sublimationsverfahren	18
7.3 DC-Verfahren	19

1. Vorbemerkungen

Dieses Arbeitspapier ersetzt die Ausgabe 1994. In der Ausgabe 1994 wurde als Schnellverfahren auch die Teerschnellerkennungspistole beschrieben, die nach umfangreichen Vergleichsuntersuchungen eine unzureichende Aussagesicherheit aufweist **und nicht mehr zu verwenden ist**.

Es werden nur die Verfahren aufgenommen und neu beschrieben, die schnell, vergleichbar, wirtschaftlich und empfindlich genug carbostämmige Bindemittel im Einzelfall auf der Baustelle oder an einer Aufbereitungsanlage erfassen können.

Straßenpech und Bitumen unterscheiden sich in ihrer chemischen Zusammensetzung. Straßenpech ist ein Produkt, das nach der Verkokung der Kohle und anschließender Destillation des Rohteeres entsteht. Es besteht nahezu vollständig aus aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen mit hohen Anteilen an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), sowie phenolischen Verbindungen. Diese Inhaltsstoffe kennzeichnen Straßenpech als umweltkritischen Stoff. Bitumen hingegen, ein Produkt der Destillation des Erdöls, besteht aus Kohlenwasserstoffverbindungen mit einem nur sehr geringen Anteil an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Mit dem Nachweis von PAK und Phenol ist das aus der Kohle gewonnene carbostämmige Bindemittel Teer/Pech bestimmbar.

Während die Wiederverwertung von bitumenhaltigen Straßenausbaustoffen unter arbeits- und umweltschutzrelevanten Gesichtspunkten unproblematisch ist, sind bei der Wiederverwertung von Straßenausbaustoffen mit carbostämmigen Bindemitteln (Straßenpech) die Belange des Umwelt- und Arbeitsschutzes vordringlich zu beachten. Um bitumenhaltiges, umweltverträgliches Straßenausbaumaterial von umweltkritischen Straßenausbaumaterial mit carbostämmigen Bindemitteln unterscheiden zu können, wurden von der Bearbeitergruppe „Nachweis carbostämmiger Bindemittel“ im Arbeitskreis Laboratoriumstechnik Schnellverfahren zur Erkennung der teertypischen Substanzen (PAK) erprobt und weiterentwickelt. Für den Nachweis von phenolartigen Verbindungen wurde ein verkürztes Verfahren entwickelt, das aber immer noch einen relativ hohen Zeitaufwand erfordert. Der Nachweis von phenolartigen Verbindungen ist besonders bei Braunkohlenpech von Bedeutung.

In diesem Arbeitspapier werden Verfahren beschrieben, die mit Hilfe der Fluoreszenz im UV-Licht mit geringem Aufwand PAK und mit Farbreaktionen Phenole in umweltrelevanten Konzentrationen in Ausbaumaterialien (Bohrkerne, Schollen und Fräsgut) erkennen lassen. Die Verfahren haben ihren vordringlichen Einsatz für eine Prüfung vor Ort und für die Kontrolle bei der Materialannahme. Sie ersetzen nicht die notwendigen rechtzeitigen Voruntersuchungen. In den „Richtlinien für die umweltverträgliche Verwertung von Ausbaustoffen mit teer-/pechtypischen Bestandteilen und für die Verwertung von Ausbauasphalt im Straßenbau“ wird auf die Nachweisverfahren hingewiesen.

Die beschriebenen Prüfverfahren stellen den derzeitigen Stand für einen qualitativen Nachweis und eine z. T. halbquantitative Bestimmung von teertypischen Bestandteilen dar. Weiterentwicklungen oder neue Verfahren auf diesem Gebiet führen zu einer Überarbeitung dieses Arbeitspapiers.

Die quantitativen PAK- und Phenolbestimmungsverfahren, wie Gaschromatographie (GC) oder Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC), sind nicht Inhalt dieses Arbeitspapiers. Sie sind für die genaue Bestimmung von PAK- und Phenolgehalten als maßgebende Verfahren und im Zweifelsfall rechtzeitig vor Beginn der Baumaßnahme notwendig.

In der nachfolgenden Tabelle sind die zur Zeit gängigen Bestimmungsverfahren zusammengestellt.

Verfahren zum Nachweis carbostämmiger Bindemittel in Straßenausbaumaterial

Verfahren	Nachweis	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe			Phenole		
		qualitativ	halbquantitativ	quantitativ	qualitativ	halbquantitativ	quantitativ
Lackansprühverfahren		+	-	-	-	-	-
Sublimationsverfahren		+	-	-	-	-	-
Dünnschichtchromatographie mit Fluoreszenzdetektion (DC)		+	+	-	-	-	-
Phenolverfahren		-	-	-	+	+	-
Diazo-, Anthrachinonreaktion (DIN 52034) ³⁾		+	-	-	+	-	-
Gaschromatographie mit Massenspektroskopie (GC/MS) ³⁾		+	+	+	+	+	+
Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) ³⁾		+	+	+	+	+	+
Phenolbestimmung (DIN 38 409, H 16) ³⁾		-	-	-	+	+	+

Legende:

+ anwendbar

- nicht anwendbar

¹⁾ Anthrachinonreaktion

²⁾ Diazoreaktion

³⁾ Verfahren werden in diesem Arbeitspapier nicht beschrieben

2. Verfahren zur qualitativen Schnellerkennung carbostämmiger Bindemittel in Ausbaustoffen

2.1 Lackansprühverfahren mit anschließender Fluoreszenz unter UV-Licht

2.1.1 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe als teertypische Substanzen im Straßenpech fluoreszieren bei UV-Bestrahlung einer bestimmten Wellenlänge mehr oder weniger stark. Durch Ansprühen der Ausbauprobe (Bohrkern, Ausbruchstück, Granulat) mit einem geeigneten Lack lassen sich PAK aus der Bindemittelmatrix abtrennen und konzentrieren sich in dem Lackfilm an der Probenoberfläche, sodass sich die Fluoreszenz-Intensität erhöht und diese deutlich durch Bestrahlen mit UV-Licht erkennbar wird. Mit Bitumen gebundener Ausbaustoff zeigt dagegen keine Fluoreszenz bei der UV-Bestrahlung.

Tritt bei der UV-Bestrahlung der besprühten Probenfläche keine Fluoreszenz auf, so kann in der Regel davon ausgegangen werden, dass es sich um ein bitumengebundenes Material handelt.

2.1.2 Geräte und Prüfmittel (siehe Anhang 7.1)

UV-Lampe mit 366 nm Wellenlänge

Dunkelraum

Schablone zur Eingrenzung der Probenoberfläche

handelsüblicher geeigneter farbloser Sprühlack^{*)} mit Lösemittel Aceton und Polystyrol/Acrylat Harz

2.1.3 Verfahrensdurchführung

Auf die trockene Bruchfläche eines Ausbaustückes oder auf ein Granulathaufwerk in einer Schale wird in geringer Breite und möglichst klar abgegrenzt ein farbloser Sprühlack lasierend aufgebracht. Die Sprühdose mit dem Lack ist vor dem Sprühvorgang zweimal kräftig zu schütteln. Um die Textur der Bruchfläche vollständig zu erhalten, ist der Sprühlack nur mit einer Auf- und Abwärtsbewegung und in einem Abstand von etwa 20 cm von der Probeoberfläche entfernt leicht aufzutragen. Für Bruchflächen bietet sich die Verwendung einer Schablone mit einer Längsöffnung von ca. 1 - 2 cm Breite an, um Verunreinigungen durch Sprühnebel zu vermeiden und die besprühte Fläche einzugrenzen. Ein dicker Sprayauftrag behindert die Auswertung, feuchte Oberflächen verzögern die Reaktion. Der Sprühlack darf nicht länger als 1 Jahr im Gebrauch sein.

2.1.4 Auswertung

Etwa 30 Sekunden nach dem Aufsprühen ist die besprühte Fläche in einem abgedunkelten Raum unter dem UV-Licht zu betrachten. Wird eine grünliche bis gelbliche Fluoreszenz der Mörtelmatrix der Probe festgestellt, so kann von dem Vorhandensein carbostämmiger Bindemittel ausgegangen werden. Bläuliche Farberscheinungen stellen keine Fluoreszenz dar, da es sich um Reflektionen des UV-Lichtes handelt, die insbesondere auf bindemittelfreien Mineralstoffoberflächen auftritt.

Die Auswertung ist generell unter UV-Licht durchzuführen.

^{*)} z. B.: Belton Deko-Spray-Auto K-Lack; Passat Farben Handelsgesellschaft oder gleichwertige. Der Sprühlack ist auf seine Eignung an einer pechhaltigen Vergleichsprobe zu überprüfen.

2.1.5 Bewertung

Anhand von umfangreichen Vergleichsuntersuchungen wurde mit diesem Schnellverfahren eine noch erkennbare Fluoreszenz für eine PAK-Konzentration im Ausbaustoff bis etwa 50 mg/kg nachgewiesen. Das entspricht einer PAK-Konzentration im Bindemittel von etwa 1000 mg/kg. Als wenig aufwendiges und relativ empfindliches Verfahren bietet sich der Einsatz an Verwertungsanlagen bei Anlieferung begrenzter Mengen von Straßenausbaustoffen an, die nicht vorher auf PAK untersucht wurden, um eine ausreichende sichere Trennung in bitumen- und pechgebundene Ausbaumaterialien vornehmen zu können.

2.2 Sublimationsverfahren

2.2.1 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Durch Erhitzen ist bei bestimmten festen Stoffen der Übergang direkt vom festen Zustand in den gasförmigen Zustand möglich (Sublimation). Diese Tatsache wird beim Nachweis von PAK genutzt. Bei Temperaturen von 150 °C und einem Druck von 500 hPa werden die im Ausbaustoff befindlichen PAK in den Gaszustand überführt und durch Abkühlung konzentriert an festgelegter Stelle wieder in den festen Zustand zurückgeführt. Dadurch kommt es zur Anreicherung von PAK an definierter Stelle, dem Sublimierkolben. Dies ermöglicht den Nachweis auch sehr geringer Konzentrationen von PAK in Ausbaustoffen.

2.2.2 Geräte und Prüfmittel (siehe Anhang 7.2)

Mörser mit Pistill
Rundkolben, 250 ml
Sublimierkolben
Siliconölbad
Erlenmeyerkolben mit Schliff
Heizplatte
Kontaktthermometer
Vakuumpumpe mit Druckanzeige und -regulierung
UV-Lampe
Cyclohexan / Ethanol, mind. 90 %ig 1 : 1
Zellstoffvlies
Schliffdichtmasse
Spritzflasche

2.2.3 Verfahrensdurchführung

Aus der Originalsubstanz/dem Ausbaumaterial werden ca. 20 g einer möglichst bindemittelreichen (mörtelreichen) Probe entnommen und in einem Mörser weitgehend zerkleinert.

Die Probe wird in einen 250 ml-Rundkolben gegeben und so verteilt, dass der Sublimierkolben nach dem Einsetzen die Probe nicht berührt. Der Abstand soll überall mindestens 1 cm betragen.

Der Sublimierkolben (Kühlfinger) muss sehr sorgfältig gereinigt sein. Vor dem Einsetzen wird der Sublimierkolben unter der UV-Lampe auf Fluoreszenz überprüft, um noch vorhandene Verunreinigungen zu erkennen.

Wenn die Sublimierapparatur dicht zusammengesetzt ist (siehe Anhang 7.2, Bild 4), wird sie so tief in das auf 150 ± 2 °C erhitzte Ölbad gehängt, dass der Sublimierkolben ganz unter der Badoberfläche liegt. Dann wird der Kühlwasserdurchfluss geöffnet und danach die Vakuumpumpe (Unterdruck 500 hPa) eingeschaltet.

Nach 10 Minuten wird die Sublimierung abgebrochen und in umgekehrter Reihenfolge verfahren: Abstellen der Vakuumpumpe, Belüften des Kolbens, Abstellen des Kühlwassers, Herausheben des Rundkolbens aus dem Bad. Der Sublimierkolben wird in einen Erlenmeyerkolben, der ca. 20 ml Cyclohexan / Ethanol enthält, umgesetzt, gespült und die Lösung aufgefangen.

Da sich am Sublimierkolben reine PAK ansammeln, ist besondere Sorgfalt erforderlich (s. Abschnitt 5). Dieser Gefährdung kann durch Anordnung einer Spülöffnung am Mittelstück und Einsatz eines Büretten-Kolbens mit nachfolgend beschriebenem Arbeitsgang begegnet werden.

Der 250 ml Rundkolben mit der Probe wird entfernt und durch den Büretten-Kolben ersetzt. Dann wird die Spülöffnung geöffnet und mit einer Spritzflasche, die Cyclohexan/Ethanol enthält, gespült. Die Lösung kann über die Bürette in ein sicheres Gefäß abgelassen werden. Die Gesamtmenge der Lösung soll ca. 10 ml betragen.

Bei vorhandenen PAK können diese dann in der Cyclohexan-/Ethanol-Lösung unter UV-Licht, bei Verwendung des Büretten-Kolbens in der Bürette, gut sichtbar gemacht werden. Steht die gesamte Apparatur im abgedunkelten Raum, kann bereits nach ca. 2 Min. durch Bestrahlen mit UV-Licht eine Fluoreszenz festgestellt werden, wenn PAK vorhanden sind.

Eigenfeuchte aus der Probe kann sich in Wassertropfen am Sublimierkolben niederschlagen. Dadurch wird bei geringen PAK-Mengen die direkte Erkennung am Kolben im UV-Licht erschwert. Bei Abtropfen von Kondensatwasser am Kühlfinger muss die Untersuchung mit luftgetrockneter Probe wiederholt werden.

Die Apparatur und der Mörser müssen für nachfolgende Untersuchungen sehr sorgfältig gereinigt werden, um das Ergebnis durch verbleibende PAK-Reste nicht zu verfälschen.

2.2.4 Auswertung

Die gewonnene PAK-Lösung wird unter dem UV-Licht auf Fluoreszenz geprüft.

Tritt Fluoreszenz auf, sind in dem verwendeten Bindemittel des Ausbaustoffes polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten. Tritt keine Fluoreszenz auf, ist der Ausbaustoff als Ausbaumasphalt zu bezeichnen.

2.2.5 Bewertung

Anhand von Vergleichsuntersuchungen mit diesem Schnellverfahren ist eine noch erkennbare Fluoreszenz bei 20 mg/kg PAK im Ausbaustoff gegeben. Dies bedeutet, dass im Bindemittel eine PAK-Konzentration von etwa 400 mg/kg ausreicht, um die teertypischen Substanzen PAK nachzuweisen. Dieses Verfahren ist relativ empfindlich, allerdings ist ein etwas größerer Geräteaufbau erforderlich. Der Einsatz empfiehlt sich in einem entsprechend ausgestatteten Labor einer Wiederverwertungsanlage zur ausreichend sicheren Trennung von nicht eindeutig definierten Ausbaumaterial in bitumen- und pechgebundenes Ausbaumaterial.

3. Verfahren zur halbquantitativen Bestimmung carbostämmiger Bindemittel aus Ausbaustoffen

3.1 Dünnschichtchromatographie (DC)

3.1.1 Kurzbeschreibung

Mit der Dünnschichtchromatographie im UV-Licht fluoreszierende Substanzen zu bestimmen, hat zu abgewandelten Verfahren für die Erkennung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen geführt. Die Dünnschichtchromatographie hat den Vorteil, dass die aufwendige Vorreinigung der zu untersuchenden Proben entfällt und die Trennung sehr einfach und schnell erfolgt. Durch Festlegung der Löse- und Laufmittelmengen, sowie einzelner Arbeitsschritte wird eine halbquantitative Aussage ermöglicht. In jedem Fall wird zunächst das Bindemittel vollständig aufgelöst, so dann ein kleiner Probentropfen auf die Dünnschichtplatte, eine in der Regel mit Kieselgel beschichtete Unterlage, aufgetragen und diese dann mit der unteren Kante in ein flüssiges Laufmittel gestellt. Das auf Grund der Kapillarwirkung in der Kieselgelschicht aufsteigende Laufmittel transportiert die einzelnen Komponenten der punktförmig aufgetragenen Probe unterschiedlich weit und bewirkt so eine Trennung der Stoffe. Diese „Entwicklung“ kann mit verschiedenen Lösemitteln in einer Richtung (einmalige Entwicklung) oder ein zweites Mal in Gegenrichtung (zweimalige Entwicklung) erfolgen. Der apparative Aufwand ist mit einer Dünnschichtplatte, einer geeigneten Pipette und einer Trennkammer sehr gering. Die Identifikation der Flecken erfolgt mittels UV-Licht.

Nachfolgend werden die Verfahren beschrieben, mit denen aus Serienuntersuchungen ausreichend gute Erfahrungen vorliegen. Durch eine Forschungsarbeit wurde bestätigt [1], dass mit der DC auch sehr niedrige PAK-Konzentrationen halbquantitativ nachgewiesen werden können.

3.1.2 Geräte und Prüfmittel (siehe Anlage 7.3)

DC-Aluplate Kieselgel 60 (10 cm lang), mit Konzentrierungszone (Bild 2)
DC-Kammer aus Glas mit Abdeckung zur Aufnahme der DC-Platte (Bild 1)
Kolbenhubpipette mit Glaskapillare 1 - 5 µl
Pinzette
Bechergläser
UV-Lampe mit Wellenlänge 366 nm
Präzisionswaage mit 0,1 g
Messzylinder
Trichlorethen
Isohexan
Aceton
Paraffinöl
Filterpapier

3.2 DC-Verfahren mit einmaliger Entwicklung

Bei der einmaligen Entwicklung transportiert das Laufmittel die PAK in einer Richtung linienförmig von unten nach oben und lagert diese in unterschiedlichen Höhen ab.

3.2.1 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Bei diesem Verfahren werden Trichlorethen als Lösemittel zur Gewinnung des Bindemittels und Isohexan als Laufmittel benutzt. Zur besseren Detektierbarkeit empfiehlt es sich, 1 % Paraffinöl zum Laufmittel hinzuzugeben. Es wird eine Auftrennung durch das Aufsteigen des Laufmittels erreicht.

3.2.2 Verfahrensdurchführung

Für die Untersuchung wird eine ca. 1 %ige Bindemittel-Trichlorethen-Lösung benutzt. Das zu untersuchende Bindemittel wird mit 100 ml Trichlorethen aus ca. 20 g zerkleinertem Ausbaumaterial gelöst und gewonnen, wobei das Bindemittel durch intensives Schütteln der Probe nach wenigen Minuten vollständig gelöst sein muss. Mit einer Mikro-Kolbenhubpipette werden 3 x je 1 µl der Bindemitteltrichlorethenlösung auf den Startpunkt (Startlinie) der DC-Platte aufgetragen. Der Startpunkt muss ausreichend oberhalb der Oberkante des Flüssigkeitsstandes des Laufmittels, aber noch auf der Konzentrierungszone liegen. Die DC-Platte wird in die DC-Kammer gestellt, in der sich Isohexan als Laufmittel befindet. Zur Verbesserung der Detektierbarkeit wird die Zugabe von 1 % Paraffinöl empfohlen. Die Innenwandungen der DC Kammer sind zur schnelleren Raumsättigung mit Filterpapier auszukleiden.

Parallel zu der zu untersuchenden Probe ist eine Vergleichslösung einer vorhandenen pechgebundenen Probe sowie eine Bitumenvergleichslösung aufzutragen.

Nach Trocknen der aufgetragenen Lösung (etwa 15 sec.) wird die Platte in die etwa 0,5 cm hoch mit Laufmittel befüllte DC-Kammer gestellt. Die Kammer wird sofort mit einem Deckel verschlossen. Nach ca. 5 Minuten ist das Chromatogramm entwickelt. Die Platte wird aus der Kammer herausgenommen und unter einem Abzug an der Luft getrocknet. Danach wird die Platte in einer Vorrichtung zur Abdunklung unter UV-Licht bei 366 nm betrachtet.

3.2.3 Auswertung

Die halbquantitative Abschätzung des Pechgehaltes erfolgt durch Vergleich der Fluoreszenz des Chromatogrammes der Probe mit der Fluoreszenz des benachbarten Chromatogramms der Vergleichslösung nach Intensität und Farbton. Die nicht fluoreszierende Bitumenprobe dient dem Farbvergleich unter UV-Licht zur Vermeidung von Fehlinterpretationen.

3.2.4 Bewertung

Das halbquantitative DC-Verfahren mit einmaliger Entwicklung liefert einen zuverlässigen PAK-Nachweis bis zu einer Konzentration von etwa 50 mg/kg im Ausbaustoff. Die Anwendungsmöglichkeit ist vergleichbar dem unter 2.1.5 Beschriebenen. Sollte keine Fluoreszenz auftreten, ist zur Absicherung die zweite Entwicklung (zweimalige Entwicklung) anzuschließen.

3.3 DC-Verfahren mit zweimaliger Entwicklung

Unter der zweimaligen Entwicklung ist ein zweiter Transport der auf der DC-Platte konzentrierten PAK des Verfahrens 3.2 in Gegenrichtung zu verstehen (Bild 4). Dabei werden die Einzelflecken wieder zusammengeführt und dadurch fokussiert.

3.3.1 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Für eine bessere Detektion ist eine zweite Entwicklung der Dünnschichtplatte notwendig, mit dem Ziel, das PAK-Signal weiter zu bündeln. Es ist die gleiche Versuchseinrichtung wie unter 3.2.1 zu verwenden.

3.3.2 Verfahrensdurchführung

Die Gewinnung des Probenmaterials entspricht dem Verfahren mit einfacher Entwicklung. Die 9 cm lange Dünnschichtplatte wird nach dem Ende der ersten Entwicklung durch Hin- und Herbewegung an der Luft getrocknet und dann umgekehrt, dass heißt, mit den Startflecken nach oben, in eine weitere Trennkammer mit einem zweiten Laufmittelgemisch gestellt. Bei diesem Gemisch handelt es sich um eine wesentlich polarere Mischung. Verwendet werden 80 % Isohexan und 20 % Aceton zur Erhöhung der Polarität. Wie beim ersten Lauf empfiehlt es sich auch hier 1 % Paraffinöl zuzusetzen. Bei dem Arbeiten mit Platten mit Konzentrationszone muss das Laufmittel genau bis zum Beginn der Konzentrationszone steigen.

Durch den 2. Lauf werden die PAK-Flecken, die nach dem 1. Lauf relativ diffus waren, zu zwei dicht übereinander liegenden linsenförmigen Flecken focussiert.

3.3.3 Auswertung

Die Auswertung entspricht dem Verfahren mit einfacher Entwicklung.

3.3.4 Bewertung

Mit diesem Verfahren ist ein Nachweis von PAK bis zu einer PAK-Konzentration von etwa 25 mg/kg PAK im Ausbaumaterial möglich, das entspricht etwa 500 mg/kg im Bindemittel. Der Zeitaufwand beträgt 20 Minuten und bietet sich als ausreichend empfindliches Verfahren an, um sicher und schnell pechhaltiges Straßenausbaumaterial von Ausbauasphalt zu unterscheiden.

4. Verfahren zur halbquantitativen Schnellerkennung von phenolartigen Verbindungen in Straßenausbaustoffen

4.1 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Phenolartige Verbindungen (Phenole) als Bestandteile von Teeren und Pechen, besonders der Braunkohlenpeche, sind gut wasserlöslich und wasserdampfflüchtig. Sie besitzen die Eigenschaft, mit bestimmten Farbreagenzien sehr intensive Farbkomplexe zu bilden. Diese Eigenschaften werden in dem hier beschriebenen Verfahren genutzt, um Phenole im Straßenausbaumaterial nachzuweisen. Das Schnellverfahren für den Phenolnachweis wurde in Anlehnung an DIN 38409 H 16-2 und H 16-3 entwickelt. [23]

Die zu testende Probe des Straßenausbaumaterials wird mit Wasser versetzt, destilliert und das Destillat mit Farbreagenzien (Reagenz A und Reagenz B) angefärbt. Die Färbung reicht dabei von hellgelb bis dunkelbraun. Dieser Vorgang erlaubt eine sehr spezifische und von Störfaktoren weitgehend befreiten Nachweis phenolischer Substanzen. Die Intensität der Färbung lässt eine visuelle Wahrnehmung von Phenolen in sehr geringen Konzentrationen zu. Ein Vergleich mit einer Standardprobe, deren Phenolkonzentration dem Grenzwert entspricht, kann schnell darüber entscheiden, ob ein Ausbaumaterial noch heiß verarbeitet werden darf oder nicht.

4.2 Geräte und Prüfmittel

pH-Messgerät
Präzisionswaage
Scheidetrichter, Nennvolumen 1 l
Messkolben, Nennvolumen 250; 500 und 1000 ml
Messzylinder, Nennvolumen 25 ml
Messpipette, Nennvolumen 5 ml
Microliterpipette 100 µl
Vollpipette, Nennvolumen 1; 2; 5; 10; 20; 25; 50 und 100 ml
Rundkolben, Nennvolumen 500 ml
Destillieraufsatz mit Hülenschliff, Kühler
destilliertes Wasser
Pufferlösung, pH-Wert 4
150,9 g Dinatriumhydrogenphosphat $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und 142,0 g Citronensäure $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in Wasser lösen, mit Wasser auf 1 l auffüllen
25 %ige Ammoniaklösung 0,91 g/ml NH_4OH
Pufferlösung, pH-Wert 10
34 g Ammoniumchlorid, NH_4Cl , 200 g Kalium-Natrium-Tartrat, $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, in 700 ml Wasser lösen, 150 ml Ammoniaklösung zusetzen, mit Wasser auf 1 l auffüllen.
Aminoantipyrin-Lösung – Reagenz A
2,0 g 4-Amino-2,3-dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-on, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$, in Wasser lösen, mit Wasser auf 100 ml auffüllen.
Die Lösung vor Gebrauch frisch ansetzen; wenn beim Auflösen rote Partikel zurückbleiben, ist das Reagenz nicht mehr verwendbar.
Kupfersulfatlösung: 10 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ werden in 200 ml Wasser gelöst.
Kaliumhexacyanoferratlösung (III)-Lösung - Reagenz B
8 g Kaliumhexacyanoferrat in Wasser lösen, auf 100 ml auffüllen, lichtgeschützt aufbewahren.
Chloroform, CHCl_3
Phenol-Stammlösung, $\beta = 1,0 \text{ g/l}$: 1,00 g unzersetztes Phenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (farblos, fest) in Wasser auflösen, mit Wasser auf 100 ml auffüllen. Die Lösung ist eine Woche haltbar.

Phenol-Standardlösung $\beta = 0,1 \text{ mg/l}$:

100 μl Phenolstammlösung in einen 1000 ml-Kolben pipettieren und mit Wasser auffüllen. Die Lösung frisch ansetzen.

4.3 Verfahrensdurchführung

25 g der repräsentativen Probe werden in einen 500 ml Rundkolben eingewogen und mit 250 ml Wasser versetzt. Dem Gemisch werden 10 ml Kupfersulfatlösung zugegeben und soviel Pufferlösung pH 4 bis ein pH-Meter pH 4 anzeigt. Ca. 200 ml der Lösung werden in einen 250 ml-Messkolben überdestilliert und das Destillat in einen 1 l Scheidetrichter überführt.

In einen zweiten Scheidetrichter werden 250 ml der Phenolstandardlösung pipettiert.

Beide Lösungen werden mit Puffer pH 10 auf einen pH-Wert von 10 eingestellt und nacheinander jeweils mit 3 ml Reagenz A und 3 ml Reagenz B versetzt und gut geschüttelt.

Die Lösungen werden 15 min stehen gelassen.

Ist nach 15 min ein Farbunterschied erkennbar, wird der Versuch hier abgebrochen.

Ist kein signifikanter Farbunterschied erkennbar, wird wie folgt fortgefahren:

Die Proben werden mit jeweils 25 ml Chloroform versetzt und ca. 5 min geschüttelt. Zur Trennung der Phasen werden die Lösungen 5 min stehen gelassen.

4.4 Auswertung

Die Standardlösung gilt als visuelle Vergleichsprobe. Dabei ist der Einsatz von Chloroform nur als weitere Aufkonzentrierung der Phenolkonzentration und damit als sichtbare Verstärkung der visuellen Wahrnehmung zu werten. Ist die unbekannte Probe dunkler gefärbt (Übergang von gelb nach braun), überschreitet die Phenolkonzentration den gültigen Grenzwert, das Ausbaumaterial kann dann nicht heiß verarbeitet werden. Bei einer geringeren Verfärbung der unbekannten Probe gegenüber der Vergleichslösung kann davon ausgegangen werden, dass die Phenolkonzentration unterhalb des gültigen Grenzwertes liegt. Die Probe kann heiß verarbeitet werden, wenn auch die PAK-Konzentration den Grenzwert nicht überschreitet.

4.5 Bewertung

Dieses Verfahren wurde im Labor getestet. Es stellt eine vereinfachte Version des Verfahrens nach DIN 38 409-16 dar, in dem die Phenolkonzentration einer Probe quantitativ bestimmt werden kann. Die Farbintensität der entstehenden Komplexe reicht aus, um schon eine geringe Überschreitung von $0,1 \text{ mg/l}$ Phenolindex im Eluat des Ausbaustoffes visuell wahrzunehmen. Das Verfahren bietet sich für Wiederverwertungsanlagen an, bei denen häufig Straßenausbaumaterialien mit Braunkohlenpech als Bindemittel angeliefert werden. Der Nachteil dieses Verfahrens ist der Zeitaufwand von ca. 2 Stunden sowie der relativ hohe Aufwand an Prüfgeräten, Prüfmittel sowie Laborpersonal. Mit diesem Verfahren wurde ein wesentlich reduzierter Zeitbedarf gegenüber dem bisherigen Verfahren nach DIN 38409-16, erreicht.

5. Gefahrenhinweise

Voraussetzung für das sichere Arbeiten mit gefährlichen Stoffen ist die Kenntnis der Schad- und Giftstoffe, sowie die Beachtung geeigneter Schutzmaßnahmen.

Zudem gelten bei labormäßigen Arbeiten unter anderem die Sicherheitsvorschriften der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie und die Gefahrstoffverordnung mit den Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS). Beim Umgang mit PAK und PAK-haltigen Lösungen werden auf die TRGS 531, 900, 901, 905 hingewiesen.

Für Arbeiten mit Lösemittel wird auf die vom Hersteller mitgelieferten Sicherheitsdatenblätter hingewiesen, in denen Hinweise für den Umgang mit Gefahrstoffen gegeben sind. Unabhängig davon sind folgende Hinweise wichtig:

- Aceton
ist eine leicht entzündliche farblose Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch. Acetondämpfe sind schwerer als Luft. Mit Luft ist die Bildung explosiver Gemische möglich. Das Einatmen der Dämpfe oder die orale Aufnahme führt zu Schleimhautreizungen, in hohen Dosen wirkt Aceton narkotisch. Aceton wirkt entfettend, ein Hautkontakt ist zu vermeiden.
Bei sachgemäßer Handhabung und Verwendung sind keine ökologischen Probleme zu erwarten.
- Isohexan
ist eine leicht entzündliche, farblose, benzinartig riechende Flüssigkeit. Isohexan gilt als wenig giftig. Resorption großer Mengen führen zur Narkose, Hautkontakt zu Reizungen. Die entfettende Wirkung kann zu sekundären Entzündungen führen.
- Toluol
ist leicht entzündlich und die Dämpfe sind gesundheitsschädlich beim Einatmen. Hautkontakt ist zu vermeiden! Toluol ist in die Schwangerschaftsgruppe C eingestuft.
- Trichlorethen
ist eine nicht brennbare, farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit. Mit Luft können sich bei Bränden gefährliche Dämpfe bilden (Chlorwasserstoff, Chlor, Phosgen). Haut- und Augenkontakt führt zu Reizungen. Einatmen kann zu Schleimhautreizungen Husten und Atemnot führen. Trichlorethen kann nach Aufnahme Leber und Nieren schädigen. Eine krebserzeugende Wirkung bedarf weiterer Abklärung.
- Cyclohexan
ist leicht entzündlich. Die Dämpfe sind schwerer als Luft. Mit Luft kann sich ein explosionsfähiges Gemisch bilden.
- Chloroform
ist eine farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, unbrennbar, mit süßlichem Geruch. Die Dämpfe sind schwerer als Luft. Durch Licht- und Flammeneinwirkung sowie an glühenden Gegenständen entsteht in Gegenwart von Sauerstoff Phosgen und Chlorwasserstoff. An Eisen erfolgt Oxidation auch ohne Lichteinwirkung.
Wirkt in erster Linie leberschädigend, auch durch Hautresorption. In höherer Konzentration narkotisch. Es besteht begründeter Verdacht auf krebserzeugendes Potenzial.

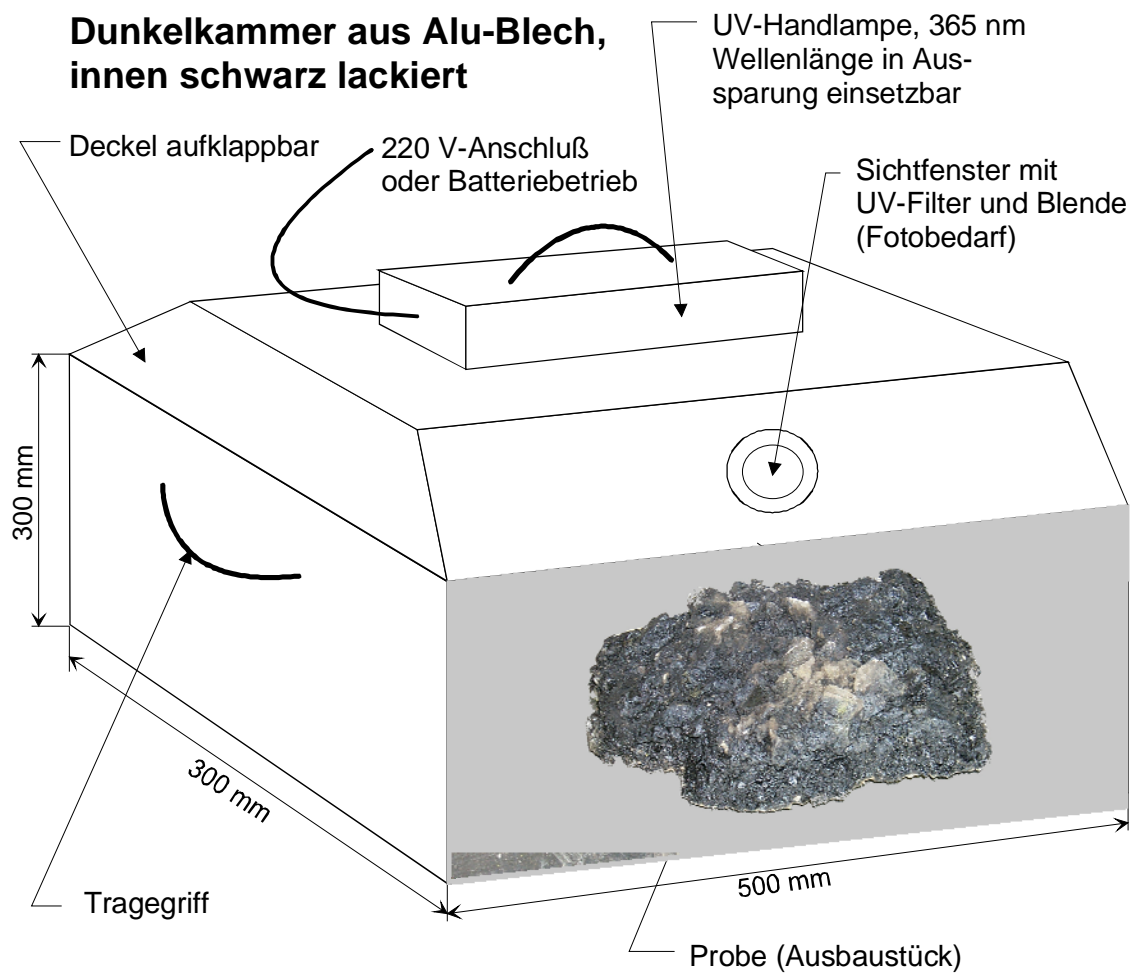
6. Literatur

- 1) Imrecke, W.:
Nachweis der Eignung der Dünnschichtchromatographie (DC) für eine halbquantitative Bestimmung einer bestimmten Konzentration polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) in Straßenaufbruchmaterialien
Forschungsauftrag FA 7.173
- 2) Richtlinie für die umweltverträgliche Verwertung von Ausbaustoffen mit teer-/pechtypischen Bestandteilen und für die Verwertung von Ausbauasphalt im Straßenbau (RuVA-StB),
FGSV 752, Köln, 1999 (Entwurf)
- 3) Wichert, B.:
Qualitativer und halbquantitativer Nachweis von Pechanteilen in Bindemitteln und Ausbaustoffen des Straßenbaus
Bitumen 1/1997)
- 4) Landa, P. et. al.
Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Asphaltmixtures by Thin Layer Chromatography
Euroasphalt & Eurobitume Congress E. & E. 2.028, 1996
- 5) Hellmann, H.
Umweltanalytik von Kohlenwasserstoffen
Weinheim, 1995
- 6) FGSV-Arbeitspapier 27/2 "Prüfung von Straßenausbaumaterial auf carbostämmige Bindemittel - qualitative Bestimmungsverfahren", Köln, 1994
- 7) Vrechen, F.:
Neue Perspektiven in der chemischen Analytik von Bindemitteln wie Bitumen und Teer
Asphalt 2/1994
- 8) Frey H.-P.; Zieloff, K.:
Qualitative und quantitative Dünnschichtchromatographie
Weinheim, 1993
- 9) Koch, K.-H.:
Nachweis und mengenmäßige Bestimmung von Teeranteilen in Straßenbefestigungen
Bitumen 3/1992
- 10) Rahimian, I.:
Zum Nachweis von Teeranteilen in Bindemitteln und Ausbaustoffen des Straßenbaus
Die Asphaltstraße 2/1990
- 11) Winkler, H.:
Dünnschichtchromatographische Prüfung von Bitumen auf Teergehalte
Straße und Autobahn 6/1990
- 12) Rathmann, K.-H. et. Al.:
Nachweis carbostämmiger Bindemittel in Asphalt
Straße und Autobahn 2/1989
- 13) Jork, H.; Funk, W.; Fischer, W. und Wimmer, H.: Dünnschicht-Chromatographie, Bd. 1a, VCH-Verlagsges., Weinheim, 1989
- 14) Bauer, K.; Gros, L. und Sauer, W.: Dünnschicht-Chromatographie, eine Einführung
Verlag A. Hüthig, Heidelberg, 1989

- 15) Rosenkranz, Einsele, Harreß (Hrsg.)
Bodenschutz, fortlaufend aktualisiertes Handbuch,
Berlin, 1988
- 16) Wise, S. A. et. al.:
Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Coal Tar Standard Reference Material
Anal. Chem. 60/1988
- 17) Kunte, H.:
Bestimmung der polycyclischen, aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) nach der Trinkwasserverordnung: Untersuchung über mögliche Störungen durch andere PAK.
Fresenius Z. Anal. Chem. 301/1980
- 18) Hellmann, H.:
Optimierung eines fluorimetrischen Gruppennachweisverfahrens für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe auf Kieselgel
Fresenius Z. Anal. Chemie 295(1979)
- 19) Witting, B.:
Qualitativer Nachweis carbostämmiger Bindemittel in Baustoffen, Bitumen 2/1995
- 20) Schütz, W.:
„Untersuchung der Eignung und Weiterentwicklung der Dünnschichtchromatographie zur quantitativen Bestimmung von polycyclisch aromatischen Kohlenwasserstoffen in Straßenaufbruchmaterialien“
Aachen, 1996
- 21) Glet, W.:
Nachweis von PAK in Straßenbaumaterial mit dem Sublimierverfahren
Bitumen 1/98
- 22) Glet, W.:
Aspekte zu den Emissionen aus Bitumen, Asphalt und alten Straßenausbaustoffen,
Gefahrstoff-Reinhaltung Luft Nr. 10/1998
Verlag Springer VDI
- 23) Heimer, K.:
Schnellverfahren zur Ermittlung von pechhaltigen Verbindungen in Straßenausbaumaterial (Forschungsauftrag FE 146 1035)

7. Schematische Darstellungen

7.1 Lackansprühverfahren - Transportable Prüfeinrichtung –



7.2 Sublimationsverfahren

BILD 1: Rundkolben mit Kugelschliff für Prüfprobe

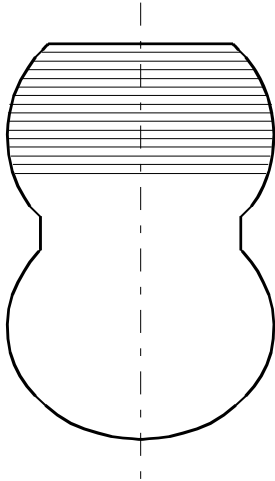


BILD 2: Mittelstück mit Kugelschliffschale, Vakuumanschluss und Spülöffnung

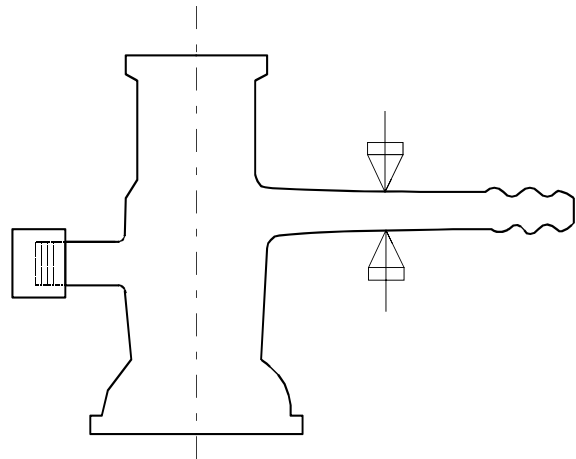


BILD 3: Sublimierkolben (Kühlfinger)

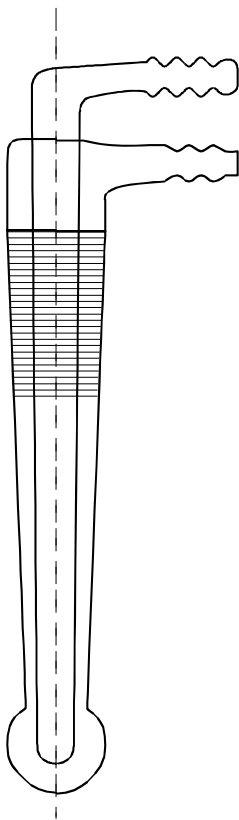


BILD 4: Gesamtapparatur

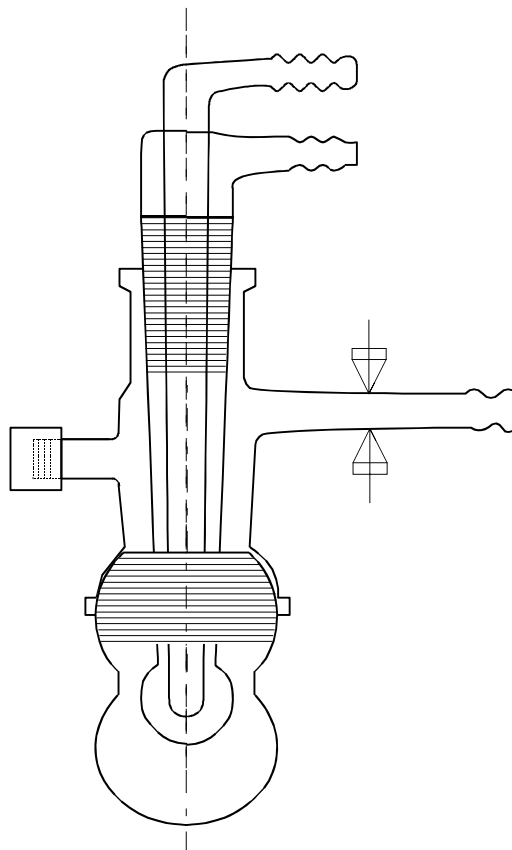
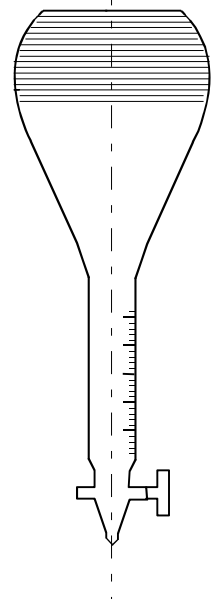


BILD 5: Bürettenkolben



7.3 DC-Verfahren

BILD 1: DC-Kammer

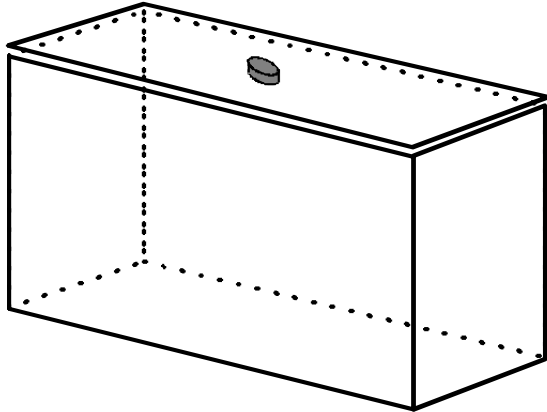


BILD 2: DC-Platte

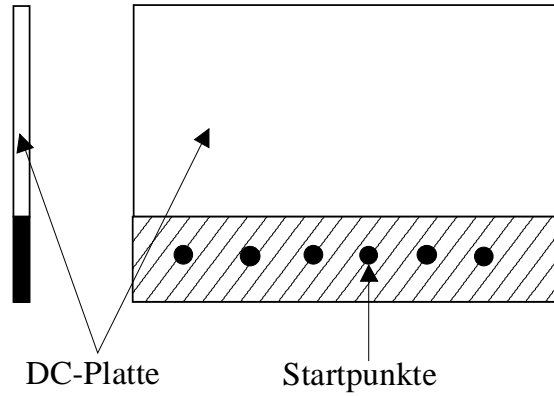


BILD 3: Gesamtapparatur

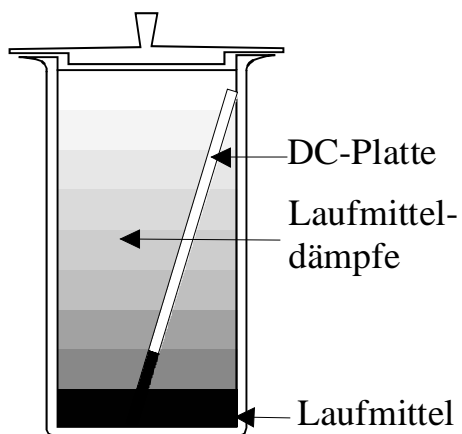
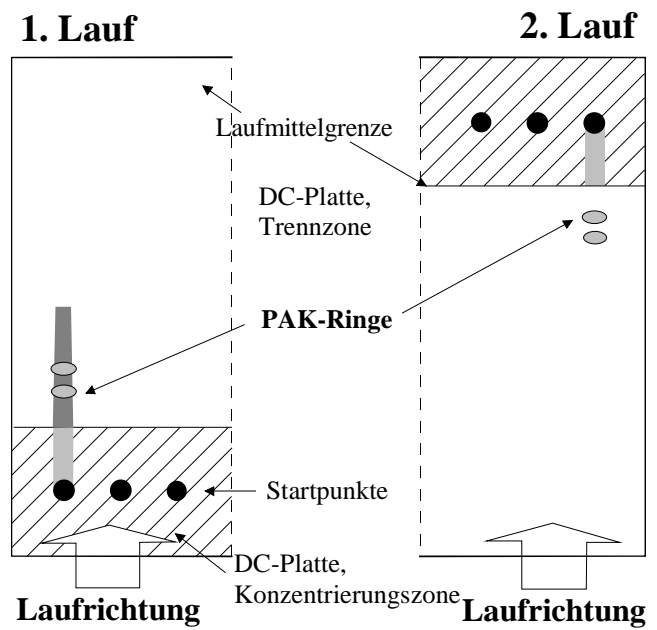


BILD 4: zweifache Entwicklung





Herstellung und Vertrieb:
FGSV Verlag GmbH
50999 Köln · Wesselinger Str. 17
Fon: 02236 / 38 46 30 · Fax: 38 46 40

Januar 2001