ARBEITSAUSSCHUSS: "PRÜFUNG VON ASPHALT"
FORSCHUNGSGESELLSCHAFT FÜR STRASSEN- UND VERKEHRSWESEN

FGSV-Arbeitspapier

Nr. 27/3

Prüfung von Straßenausbaumaterial auf carbostämmige Bindemittel

– Quantitative Bestimmung –

Mitteilungen und Anregungen von Mitgliedern des Arbeitskreises Laboratoriumstechnik

Ausgabe 2004

Die in Form von Arbeitspapieren herausgegebenen Arbeitsergebnisse von Gremien der FGSV stellen Zwischenergebnisse weiter gehender Arbeiten oder kurzfristig erarbeiteter 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: Prof. Dipl.-Ing. Rosenberg, Kassel

Mitarbeiter: Prof. Dr.-Ing. Ehlers, Pinneberg
Dr. rer. nat. Dipl.-Chem. Glet, Hamburg
Dipl.-Chem. Halle, Erfurt
Dipl.-Ing. Henze, Hamburg
Dipl.-Ing. Kreide, Gelsenkirchen
Dipl.-Lab. Chem. Sielaff, Bergisch Gladbach
RBDir. Dipl.-Ing. Spilker, Münster
Dipl.-Ing. Vienenkötter, Gelsenkirchen
Dr.-Ing. Wichert, Neu Wulmstorf
Akad. Dir. Dr.-Ing. Wörner, München

© 2004 Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen e.V., Köln

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die des Nachdruckes, der Übersetzung, des Vortrages, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten.

Die Bedingungen und die Vergütung für die Vervielfältigung einzelner FGSV-Regelwerke oder von Teilen davon für literarische Zwecke sind dem dafür geltenden Merkblatt der Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen e.V. zu entnehmen.

Inhaltsübersicht

Seite

1. Vorbemerkungen 3

2. Bestimmung von PAK im Feststoff 5
2.1 Nachweis mit HPLC 5
2.1.1 Kurzbeschreibung des Verfahrens 5
2.1.2 Geräte und Prüfmittel 6
2.1.3 Probenvorbereitung 7
2.1.3.1 Bohrkerne 7
2.1.3.2 Fräsgut/Aufbruchmaterial 7
2.1.4 Probenlagerung 8
2.1.5 Extraktion 8
2.1.6 Messung 9
2.1.7 Ergebnisauswertung (externer Standard) 11
2.2 Nachweis mit GC/MS 11
2.2.1 Kurzbeschreibung des Verfahrens 11
2.2.2 Geräte und Prüfmittel 11
2.2.3 Probenvorbereitung 12
2.2.4 Probenlagerung 12
2.2.5 Extraktion 12
2.2.6 Messung 12
2.2.7 Ergebnisauswertung (innerer Standard) 13

3. Bestimmung von PAK im Eluat 14
3.1 Nachweis mit HPLC 14
3.1.1 Kurzbeschreibung des Verfahrens 14
3.1.2 Geräte und Prüfmittel 14
3.1.3 Eluatherstellung 14
3.1.4 Extraktion 14
3.1.4.1 Anreicherung des Extraktes 15
3.1.4.2 Extraktaufarbeitung/Extraktreinigung 15
3.1.5 Messung 15
3.1.6 Ergebnisauswertung (externer Standard) 16
3.2 Nachweis mit GC/MS 16
3.2.1 Kurzbeschreibung des Verfahrens 16
3.2.2 Geräte und Prüfmittel 16
3.2.3 Eluatherstellung 16
3.2.4 Extraktion 16
3.2.5 Messung 16
3.2.6 Ergebnisauswertung mit GC/MS (innerer Standard) 16

4. Bestimmung phenolartiger Verbindungen 17
4.1 Kurzbeschreibung des Verfahrens 17
4.2 Geräte und Prüfmittel 17

Seite

4.3 Probenvorbereitung 18
4.3.1 Bohrkerne 18
4.3.2 Fräsgut/Aufbruchmaterial 18
4.3.3 Probekörper 18
4.4 Probenlagerung 18
4.5 Eluatherstellung/Destillation 19
4.6 Farbstoffextraktion/Photometrische Messung 19
4.7 Ergebnisauswertung 19

5. Gefahrenhinweise 20

6. Literaturverzeichnis 21

7. Anhang (Gerätesystemskizzen) 23

1. Vorbemerkungen

Der Verwertung von gebrauchten Baustoffen kommt nach dem Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz eine hohe Bedeutung zu. Gleichzeitig werden dieser gesetzlichen Forderung durch Umweltverträglichkeitsregelungen wie dem Arbeits-, Boden- und Gewässerschutz Grenzen vorgegeben.

Im Straßenbau wird in hohem Maße die Verwertung von Straßenausbaumaterialien betrieben. Dies gilt insbesondere für die hochwertige Verwertung von bitumengebundenen Straßenausbaustoffen (Asphalt) und für die Verwertung von carbostämmigen, d.h. teer-/pechgebundenen Straßenausbaustoffen.

Bitumen und Pech als Bindemittel von Straßenausbaustoffen unterscheiden sich in ihrer chemischen Zusammensetzung. Bitumen ist ein Produkt der Destillation des Erdöls und besteht aus Kohlenwasserstoffverbindungen mit einem nur sehr geringen Anteil an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und gilt als umweltverträglich. Straßenpech hingegen 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 teer-/pechtypischen Substanzen kennzeichnen Straßenpech als umweltkritischen Stoff, aufgrund der Kanzerogenität bzw. des Kanzerogenverdachtes dieser Verbindungen.

Die „Richtlinien für die umweltverträgliche Verwertung von Ausbaustoffen mit teer-/pechtypischen Bestandteilen sowie für die Verwertung von Ausbauasphalt im Straßenbau“ (RuVA-StB 01) [1] beinhalten weitere Angaben zu dieser Problematik.

Während die Verwertung von bitumenhaltigen Straßenausbaustoffen (Asphalt) unter arbeits- und umweltrelevanten Gesichtspunkten unproblematisch ist, sind bei der Verwertung von Straßenausbaustoffen mit carbostämmigen Bindemitteln (Straßenpech) die Belange des Gewässer-, Boden- und Arbeitsschutzes vordringlich zu beachten. Um bitumenhaltiges, umweltverträgliches Straßenausbaumaterial von umweltkritischem Straßenausbaumaterial mit carbostämmigen Bindemitteln unterscheiden zu können, wurde von der Bearbeitergruppe „Nachweis carbostämmiger Bindemittel“ des Arbeitskreises „Laboratoriumstechnik“ der FGSV zunächst das Arbeitspapier 27/2 für die Schnellerkennung teer-/pechtypischer Substanzen (PAK) herausgegeben (qualitative Verfahren). Mit dem Arbeitspapier 27/3 werden die quantitativen Bestimmungsverfahren für ein einheitliches Vorgehen bei der Probenvorbereitung und Probenanalytik beschrieben. Für den Nachweis von phenolartigen Verbindungen sind mit diesen Verfahren ebenfalls die Voraussetzungen für ein einheitliches Vorgehen gegeben.

Die beschriebenen Verfahren bauen auf den bestehenden, anerkannten Analyseverfahren auf und wurden zur Erhöhung der Präzision gezielt auf die Bestimmung der teer-/pechtypischen Bestandteile in Straßenausbaumaterialien abgestimmt. Das Arbeitspapier 27/3 präzisiert die Angaben der TP Min-StB Teil 7.3 hinsichtlich der Nachweisverfahren zur Bestimmung von PAK und phenolischen Verbindungen.

Die beschriebenen Prüfverfahren stellen den derzeitigen Stand für einen quantitativen Nachweis dar.

In der nachfolgenden Tabelle sind die zurzeit gängigen Bestimmungsverfahren für den qualitativen und quantitativen Nachweis von PAK und Phenol zusammengestellt.

Verfahren zum Nachweis carbostämmiger Bindemittel im Straßenausbaumaterial

Nachweis / Verfahren	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe			Phenole		
	qualitativ	halb-quanti-tativ	quanti-tativ	qualitativ	halb-quanti-tativ	quanti-tativ
Lackansprühverfahren [3]	+	-	-	-	-	-
Sublimationsverfahren [3]	+	+	-	-	+	-
Dünnschichtchromatograhie mit Fluoreszenzdetektion [3] (DC)	+	+	-	-	-	-
Phenolverfahren [3] [4]	-	-	-	+	+	- (+)
Diazo-, Anthrachinonreaktion (DIN 52034)	+ [1]	-	-	+ [2]	-	-
Gaschromatographie mit Massenspektroskopie (GC/MS)	+	+	+	+	+	+
Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)	+	+	+	+	+	+

Legende: + nachweisbar
- nicht nachweisbar

[1] Anthrachinonreaktion
[2] Diazoreaktion
[3] Verfahren sind im Arbeitspapier 27/2 beschrieben
[4] Wenn nach Anwendung des Phenolverfahrens nach AP 27/2 eine Farbstoffextraktion analog DIN 38409-H16 erfolgt, handelt es sich zusätzlich um ein quantitatives Verfahren.

2. Bestimmung von PAK im Feststoff

Für eine Bestimmung einzelner Stoffe in einem Stoffgemenge sind die mengenmäßigen Anteile eines Stoffes in der Gesamtmenge/Feststoff mit der Dimension mg/kg zu erfassen.

Ob Straßenausbaustoffe mit Bitumen oder Teer/Pech gebunden sind, lässt sich durch die Bestimmung der Konzentration der umweltkritischen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Hilfe der Analysenverfahren HPLC oder GC/MS beurteilen, wobei die Konzentration der PAK auf die Gesamtausbaustoffmenge bezogen wird.

Die folgende Aufstellung benennt die mit dieser Verfahrensbeschreibung bestimmbaren polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK). Die hier genannten Verbindungen sind den 16 PAK der U.S. EPA (EPA = Environmental Protection Agency) analog:

- Naphthalin
- Acenaphthylen (nicht fluoreszenzaktiv)
- Acenaphthen
- Fluoren
- Phenanthren
- Anthracen
- Fluoranthen
- Pyren
- Benz(a)anthracen
- Chrysen
- Benzo(b)fluoranthen
- Benzo(k)fluoranthen
- Benzo(a)pyren
- Dibenz(a,h)anthracen
- Benzo(g,h,i)perylen
- Indeno(1,2,3-cd)pyren.

2.1 Nachweis mit HPLC

Um Stoffgemische chemisch verwandter Substanzen zu trennen, bedient man sich verschiedener Chromatographie-Verfahren. Die Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC/High-Performance-Liquid-Chromatography) wird zur Trennung und Reinigung einer oder mehrerer Substanzen aus komplexen Substanzgemischen eingesetzt. Bei diesem Trennverfahren wird die Probeflüssigkeit mittels einer mobilen Phase (Eluent) unter hohem Druck über die stationäre Phase (Trennsäule) transportiert. Ein flüssigkeitschromatographisches System besteht aus einem Vorratsbehälter für die mobile Phase, einer Hochdruckpumpe zur Förderung der mobilen Phase, einem Probenaufgabesystem, einer Säule mit der stationären Phase, in der die Trennung abläuft, einem Detektor und einem Registriergerät. Im Anhang ist dieser Aufbau schematisch dargestellt.

2.1.1 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Diese Arbeitsvorschrift dient der Bestimmung von 16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (EPA - PAK) in Straßenausbaustoffen (Straßenausbaustoffe mit teer-/pechtypischen Bestandteilen oder bei Verdacht dieser Bestandteile im Ausbauasphalt). Nach einer Probenvorbereitung (Trennen von Bohrkernschichten bzw. größeren Schollen, Aufbrechen des Materials, Sieben) wird das Probematerial mit einem organischen Lösemittel versetzt und mittels Ultraschall extrahiert. Der erhaltene Extrakt wird aufbereitet und durch Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC) analysiert.

2.1.2 Geräte und Prüfmittel

Die verwendeten Geräte müssen frei von jeglicher Verschmutzung sein. Nach dem Spülen von Glasgeräten mit Wasser unter Zusatz eines Laborwaschmittels sind die Geräte mit Aceton zu spülen. Die Reagenzien müssen dem Reinheitsgrad „zur Analyse“ entsprechen. Die Elutionsmittel für die HPLC sollen der Qualität „für HPLC“ entsprechen.

- Glasgefäße zur Aufbewahrung von Proben (Weithals-Standflaschen aus braunem Glas mit Stopfen oder Schraubverschluss, je nach zur Verfügung stehender Probemenge, Nennvolumen 100 ml, 500 ml, 1000 ml)
- Laborbackenbrecher, einstellbar auf Durchgang 4 mm (z.B. Fa. Retsch)
- Gefrierschrank, Temperatur einstellbar unterhalb -18°C
- Sieb aus Edelstahl, 150 mm, Maschenweite 4 mm
- Waage, ablesbar auf 0,01 g
- Zentrifuge, 4500 U/min (z.B. Fa. Sigma)
- Zentrifugengläser verschließbar, Nennvolumen 50 ml, aus PTFE (Hersteller z.B. Fa. Bohlender) oder aus Glas mit Schraubverschluss einschließlich PTFE-beschichteter Dichtung (Hersteller z.B. Zubehörprogramm des jeweiligen Herstellers der Zentrifuge)

Hinweis: *Die verwendeten Zentrifugengläser richten sich auch nach der zum Einsatz kommenden Zentrifuge und dem Rotor. Form und Aussehen können unterschiedlich sein. Die Zentrifugengläser sollten den angegebenen Materialeigenschaften entsprechen und ein Nennvolumen von 50 ml besitzen.*

- Ultraschallgerät mit Heizvorrichtung, regelbar auf 50 °C
- Rotationsverdampfer mit thermostatisierbarem Wasserbad und Druckregulierung
- Vollpipetten, Nennvolumen 10 ml und 20 ml
- Bechergläser aus Glas, Nennvolumen 100 ml
- Kolbenhubpipetten, Nennvolumen einstellbar von 1-5 ml (z.B. Eppendorf, Brandt)
- Mikroliterspritze, Nennvolumen 50 µl
- Petrischalen
- Glasgefäße zum Auffangen und Einengen der Eluate, z.B. Zentrifugengläser, Nennvolumen 10 ml, möglichst graduiert
- Reduzierkolben, Nennvolumen ca. 100 ml mit graduiertem zylindrischem Ansatz
- Glastrichter, Rand z.B. d = 40-60 mm
- Mikrofilter mit lösemittelbeständiger Membran, Porenweite 0,45 µm zur Klarfiltration der Extrakte
- Messkolben, Nennvolumen 5 ml, 25 ml und 100 ml
- Kartuschen aus Polypropylen, gefüllt mit Silicagel oder Kombinationssäulen (Fertigkartuschen im Handel, z.B. spe-Trennsäulen von Baker)

Hinweis: *Bei der Erarbeitung dieser Verfahrensbeschreibung kamen spe Trennsäulen der Fa. Baker für das Clean-Up zum Einsatz (spe-PAH-Soil, Kombinationssäule aus 2 Phasen (oben 500 mg Cyanopropylsilan/unten 1000 mg Silicalgel, durch Fritte getrennt, Säulenvolumen: 6 ml)*

- Vakuum-Einheit für Trennsäulen (z.B. BAKER spe 12G System)
- Wasserstrahlpumpe

- Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC)-Anlage bestehend aus:
  - Fluoreszenz- und UV-Detektor
  - Pumpensystem für binäre Gradientenelution
  - Säulenthermostat
  - Entgasungseinrichtung, z.B. Vakuum-Degaser oder Entgasung mit Helium
  - manuelles oder automatisches Probenaufgabesystem
  - analytische Trennsäule einschließlich Vorsäule (je nach Hersteller z.B. Säule/Vorsäule der Fa. Grom „GROM-SIL PAH“, C-18, Partikelgröße 5 µm, 250 mm x 4 mm bzw. 4 mm x 4 mm)

  Hinweis: *Aufgrund der vorliegenden komplexen Probenmatrix ist der Einsatz einer Vorsäule zur Erhöhung der Gebrauchsdauer der analytischen Trennsäule empfehlenswert.*

  - Auswertesystem (PC, Drucker, spezielle Software)
- Wasser, H_2O, für die Flüssigkeitschromatographie
- Acetonitril, CH_3CN, für die Flüssigkeitschromatographie
- Toluen, C_7H_8, für die Flüssigkeitschromatographie
- Stickstoff, Massenanteil mindestens 99,996 %
- PAK-Standardlösung in Acetonitril oder Lösungen der Einzelsubstanzen (Standardlösungen von EPA-PAK sind im Handel erhältlich.)

  Hinweis: *Die Standardlösung z. B. der Fa. Ultra Scientific JTB-0005 – 16 EPA-PAK in Acetonitril sind geeignet. Durch Verdünnung der Stammlösung erfolgt die Herstellung der Bezugslösungen, z.B. 1 ml der Stammlösung in 100 ml Messkolben oder 25 ml Messkolben vorlegen und mit Acetonitril bis zur Marke auffüllen. Die Lösungen vor Licht geschützt und kühl (4 °C) aufbewahren*

2.1.3 Probenvorbereitung

2.1.3.1 Bohrkerne

Die zu untersuchenden Schichten bei Bohrkernen (u.U. auch die Gesamtstärke des Bohrkerns) sind mittels Steinsäge zu trennen bzw. mechanisch auf die maximale Einwurfgröße/Öffnung des Laborbackenbrechers zu zerkleinern. Sofern mit Wasserkühlung gesägt wurde, sind die Schichten bzw. Probestücke an der Luft bei Raumtemperatur zur Trocknung aufzubewahren.

2.1.3.2 Fräsgut/Aufbruchmaterial

Das Material ist möglichst mechanisch bis auf maximale Einwurfgröße /Öffnung des Laborbackenbrechers zu zerkleinern. Sofern eine manuelle mechanische Zerkleinerung nicht möglich ist, ist das Probematerial mittels Steinsäge zu trennen bzw. auf die maximale Einwurfgröße/Öffnung des Laborbackenbrechers zu zerkleinern. Sofern mit Wasserkühlung gesägt wurde oder feuchte Proben vorliegen, ist das Probematerial an der Luft bei Raumtemperatur zur Trocknung aufzubewahren.

Hinweis: *Üblicherweise ist es ausreichend, das Probenmaterial über Nacht zu trocknen. Aufgrund der Flüchtigkeit von Naphthalin hat die Trocknung nur bei Raumtemperatur zu erfolgen.*

Das trockene Probematerial ist für 24 h bei unterhalb –18 °C im Gefrierschrank aufzubewahren und anschließend mittels eines Laborbackenbrechers auf ≤ 4 mm zu brechen. Die Dauer zwischen Beginn des Brechvorgangs und der Entnahme aus dem Gefrierschrank ist möglichst kurz zu halten. Bindemittelreiche Proben (z.B. angespritzte Schotterdecken, Makadam, Oberflächenbehandlungen) neigen im angetauten Zustand dazu, die Backen zu verkleben und kein Granulat zu erzeugen.

Die so gewonnene Probe ist über ein Prüfsieb 4 mm abzusieben. Das Probematerial ist durch intensives Mischen zu homogenisieren.

Hinweis: *Die nach dem Brechvorgang und Sieben zur Verfügung stehende Probemenge sollte 100 g nicht unterschreiten, die Masse der einzusetzenden ursprünglichen Probemenge ist abhängig vom zur Verfügung stehenden Ausgangsmaterial sowie dessen Homogenität. Verunreinigungen des Backenbrechers/der Brechkammer sind durch Zerkleinerung von sauberen Splittkörnungen zu beseitigen.*

2.1.4 Probenlagerung

Probematerial sollte möglichst umgehend der Probenvorbereitung unterzogen werden. Die vorbereitete Probe (Fraktion < 4 mm) ist unter Lichtausschluss in geschlossenen Gefäßen (keine Kunststoffgefäße, Adsorption von PAK !) zu lagern. Sofern eine Untersuchung des vorbereiteten Materials nicht innerhalb von 24 h erfolgt, ist die Probe bis zur Untersuchung gekühlt (8 °C) zu lagern.

2.1.5 Extraktion

Von der homogenisierten Fraktion < 4 mm soviel in eine Schale wägen, dass eine Trockenmasse von etwa 15 g zu erwarten ist. Die Probe an der Luft bei Raumtemperatur trocknen, bis die Gewichtsabnahme über eine Trocknungszeit von 2 h weniger als 1 % beträgt.

- 10 ± 0,01 g des Probematerials mit einem Spatellöffel in das Zentrifugenglas/-gefäß einfüllen.
- Die Probe mit 40 ml Toluen versetzen und das Zentrifugenglas/-gefäß zur Vermeidung von Lösemittelverlusten durch Verdunstung mit Schraubverschluss verschließen.
- Probematerial und Extraktionsmittel durch Schütteln miteinander vermischen.
- Zentrifugenglas/-gefäß im auf 50 °C vorgeheizten Ultraschallbad für 1h behandeln.
- Nach 30 min Zentrifugenglas nochmals schütteln.

  Hinweis: *Zur besseren Standfestigkeit des Zentrifugenglases/-gefäßes hat es sich bewährt, dieses im Ultraschallbad in ein mit Wasser gefülltes Becherglas zu stellen. Hierbei wird zum einen ein stabiler Stand erreicht, zum anderen wird durch das Wasser eine bessere Wärmeübertragung gewährleistet.*

Nach Ende der Ultraschallextraktion Zentrifugenglas/-gefäß mindestens 2 h im Kühlschrank (8 °C) aufbewahren. Diese Zeitspanne dient dem Absetzen des Extraktionsrückstandes und dem Abkühlen des Lösemittelextraktes.

- Anschließend erfolgt eine Zentrifugation der Probe (5 min bei mindestens 4500 U/min).
- Ein Aliquot des Lösemittelextraktes wird in der Folge einem clean-up unterzogen:
  - Festphasenextraktion.
  - Konditionierung: 3 x 3 ml Toluen.
  - 1 ml Extrakt auf Trennsäule aufgeben, durchsaugen und auffangen.
  - Elution mit 3 x 1 ml Toluen.

- Eluat mit dem bei der Probenaufgabe erhaltenen Extrakt vereinigen, bis auf etwa 500 µl am Rotationsverdampfer einengen und das restliche Lösemittel mit einem schwachen Stickstoffstrom gerade bis zur Trockne abblasen; Rückstand mit Acetonitril/Wasser 1 : 1 aufnehmen und in einen Messkolben, Nennvolumen 5ml überführen und mit Acetonitril/Wasser 1 : 1 bis zur Messmarke auffüllen.
- Extrakt gegebenenfalls über ein Mikrofilter klar filtrieren.

2.1.6 Messung

Eine Optimierung des Detektionsprogrammes sowie des Gradientenablaufes muss in Abhängigkeit vom jeweiligen HPLC-System erfolgen. Hierbei sind auch die Herstellerangaben zu berücksichtigen. Eine maximale Fluoreszenz ist bei den PAK sowohl von der Anregungs- als auch von der Emissionswellenlänge abhängig. Bei Fluoreszenzmessungen sind 9 Wellenlängenschaltungen praktikabel (siehe Beispieltabelle). Bei der UV-Detektion bietet sich zur Erfassung aller Verbindungen eine Wellenlängeneinstellung zwischen 250 nm und 260 nm an. Wird besonderer Augenmerk auf die Bestimmung von Acenaphthylen gelegt, ist eine Messung bei 230 nm empfehlenswert. Die Kalibrierung erfolgt durch Einsatz eines externen Standards. Der Kalibrierbereich sollte den realen Anforderungen angepasst werden. Angaben bezüglich der chromatographischen Auflösung, zur Durchführung der Kalibrierung sowie zu Störungen bei der HPLC sind u.a. ausführlich in [2] dargestellt.

Hinweis: *Eine Quantifizierung kann auch über einen inneren Standard erfolgen.*

Die folgende Aufstellung ist ein Beispiel für Bedingungen bei der HPLC-Messung:

Allgemeines	HPLC-System mit binärer Gradientenpumpe, Degaser, Säulenofen, UV- und Fluoreszenzdetektor in Reihe nach Trennsäule		
Trennsäule (stationäre Phase)	Siehe Abschnitt 2.1.2.		
Eluent (mobile Phase)	**A** Acetonitril/Wasser 1:1 **B** Acetonitril		
	t [min] 0 5 15 24 27 29 35	A [%] 100 100 15 0 0 100 100	B [%] 0 0 85 100 100 0 0
Fluss	1 ml/min		
Säulentemperatur	21 °C		
Injektionsvolumen	5-20 µl		
Detektion	***Fluoreszenz*** (programmierte Extinktion/Emission) ***UV-Scan 3D*** (im Bereich von 230-300 nm mit 1 nm Auflösung, anschließende Extraktion von Einzelwellenlängen)		
Standardlösungen	Externe Standards, siehe Abschnitt 2.1.2		

Beispiel für ein Wellenlängenprogramm (Fluoreszenzmessung):

Extinktion [nm]	**Emission [nm]**	**Verbindung**
280	330	Naphthalin Acenaphthen Fluoren
246	370	Phenanthren
250	406	Anthracen
280	450	Fluoranthen
270	390	Pyren
272	376	Benz(a)anthracen Chrysen
290	430	Benzo(b)fluoranthen Benzo(k)fluoranthen Benzo(a)pyren
280	416	Dibenz(a,h)anthracen Benzo(g,h,i)perylen
300	470	Indeno(1,2,3-cd)pyren

→ Acenaphthylen ist nicht fluoreszenzaktiv und kann nur durch UV-Detektion bestimmt werden.

2.1.7 Ergebnisauswertung (externer Standard)

q_i = Massenkonzentration der Substanz i in der Messlösung, aus der injiziert wurde, in µg/l

x_i = Messwert der Substanz i, z.B. Flächenwert

b = Steigung der Ausgleichsgeraden, (µg/l)/Flächenwert

a = Ordinatenabschnitt der Ausgleichsgeraden in µg/l

$$q_i = a + b \cdot x_i$$

w_i = Massenanteil der Substanz i in der Probe in mg/kg

V_E = Volumen des Gesamtextraktes in ml

V_A = Volumenanteil des Gesamtextraktes, der untersucht wurde, in ml

V_0= Volumen der Messlösung, aus der injiziert wurde, in ml

m_T = Trockenmasse der Probe, die extrahiert wurde, in g

f = Umrechnungsfaktor, f = 0,001

$$w_i = f \cdot \left(\frac{V_E}{V_A}\right) \cdot \left(\frac{V_0}{m_T}\right) \cdot q_i$$

Die Nachweisgrenze für einzelne PAK beträgt 1 µg/l.

Der Massenanteil der Probe an einzelnen PAK wird in mg/kg angegeben.

2.2 Nachweis mit GC/MS

Die Gas-Chromatographie mit Massen-Spektroskopie wird u.a. bei der Trennung von organischen Probengemischen eingesetzt, deren Komponenten unzersetzt verflüchtigt werden können. Als Transportmedium wird ein Trägergas verwendet, mit dem die zu untersuchende Probe nach Injektion über eine Trennsäule geführt wird. Die getrennten Substanzen können anschließend mit unterschiedlichen Detektoren nachgewiesen werden.

2.2.1 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Wie im Abschnitt 2.1.1., lediglich der letzte Satz im 1. Absatz lautet: Der erhaltene Extrakt wird aufbereitet und durch Gaschromatographie mit massenselektivem Detektor (GC/MS) analysiert.

Die mit dieser Verfahrensbeschreibung bestimmbaren PAK können dem Abschnitt 2. entnommen werden.

2.2.2 Geräte und Prüfmittel

Die verwendeten Geräte müssen frei von jeglicher Verschmutzung sein. Nach dem Spülen von Glasgeräten mit Wasser unter Zusatz eines Laborwaschmittels sind die Geräte mit Aceton zu spülen. Die Reagenzien müssen dem Reinheitsgrad „zur Analyse“ entsprechen. Die Elutionsmittel für die GC/MS sollen der Qualität für „GC/MS“ entsprechen.

Wie im Abschnitt 2.1.2

Zusätzlich ist Folgendes zu ergänzen:

- Gaschromatograph mit split/splitless oder on-column-Injektionssystem

- Massenselektiver Detektor
- Trennsäulen: Quarzkapillaren 25 m oder 50 m x 0,32 mm oder 0,25 mm mit chemisch gebundener Phase z.B. SE 54 oder DB 35MS
- Mikroliterspritze, Nennvolumen 10 µl

2.2.3 Probenvorbereitung

Die Probenvorbereitung hat wie im Abschnitt 2.1.3. beschrieben zu erfolgen.

2.2.4 Probenlagerung

Die Probenlagerung ist wie im Abschnitt 2.1.4. beschrieben durchzuführen.

2.2.5 Extraktion

Die Extraktherstellung und Extraktreinigung erfolgt analog dem Abschnitt 2.1.5 dieser Verfahrensbeschreibung. Lediglich der innere Standard muss noch hinzugefügt werden. Dazu werden nach Einwiegen von 10 g Probematerial in das Zentrifugengefäß, innere Standards wie z.B. Indeno [1,2,3-cd]-fluoranthen, d_{10}-Phenanthren, d_{10}-Fluoranthen, d_{10}-Pyren, d_{12}-Chrysen, d_{12}-Benzo[b]fluoranthen, d_{12}-Benzo[a]-pyren, d_{14}-Dibenz[a,h]-anthracen, d_{14}-Benzo[g,h,i]perylen hinzugefügt.

Nach dem clean-up und dem Abblasen des Lösemittels bis zur Trocknung wird der Rückstand in Toluen aufgenommen und in einen Reduzierkolben überführt (Volumen 3-5ml) nd der ursprüngliche Kolben nochmals mit 1ml Toluen nachgewaschen. Das Lösemittel wird bei Raumtemperatur mit Stickstoff je nach PAK-Konzentration auf 5-100 µl eingeengt. Von dieser Lösung werden 1 bis maximal 2 µl mit einer 10 µl-Spritze auf die GC-Säule injiziert.

2.2.6 Messung

Die bei der quantitativen Analyse benutzte single ion monitoring (SIM) Technik erlaubt die Charakterisierung einzelner PAK durch substanzspezifische Fragmentionen sowie die Bestimmung der relativen Retentionszeiten bezogen auf einen zugesetzten inneren Standard. Die Quantifizierung erfolgt durch den Vergleich der elektronisch registrierten Flächenintensitäten der gaschromatographisch getrennten Einzelverbindungen mit denen in gleicher Weise getrennten Einzelverbindungen einer eingewogenen Lösung von Originalsubstanz in Bezug zu den inneren Standards. Die Nachweisgrenze für einzelne PAK liegt bei 0,01-0,03 ng PAK unter Zugrundelegung eines Signal/Rauschverhältnisses < 5:1. Die folgende Aufstellung ist ein Beispiel für Bedingungen bei der GC/MS-Messung.

Hinweis: *Eine Quantifizierung kann auch über einen externen Standard erfolgen.*

Allgemeines	GC/MS-System
Quarz-Kapillare (fused silica Kapillare)	0,25 mm x 25 m belegt mit chemisch gebundener Phase (z.B. SE 54 oder DB 35MS)
Trägergas	Helium
Injektorblocktemperatur	On Column-Injektionssystem 110 °C für Toluen
Split/Splitless-Injektionssystem	280 °C
Detektorblocktemperatur	280 °C

2.2.7 Ergebnisauswertung (innerer Standard)

I_{st}: Impulse (Peakfläche) PAK innerer Standard

$I_{meß}$: Impulse PAK gemessen

C_{st}(mg/kg): Konzentration PAK innerer Standard

C_{ge}(mg/kg): Konzentration PAK in der Probe

$C_{meß}$(mg/kg): Konzentration PAK gemessen = C_{ge}(mg/kg) + C_{st}(mg/kg)

$$C_{meß} = C_{ge} + C_{st} = \frac{I_{meß} \cdot C_{st}\ (mg/kg)}{I_{st}}$$

3. Bestimmung von PAK im Eluat

Die Bindemittel Bitumen und Teer/Pech für Straßenbaustoffe sind zwar als wasserunlöslich zu bezeichnen, dennoch können durch Wasser Partikel mobilisiert und mit Hilfe des Wassers transportiert werden. Um diese mobilen Anteile im Wasser zu quantifizieren, erfolgt die Bestimmung von PAK im Eluat.

Dieses Verfahren beschreibt die Vorgehensweise zur Bestimmung von PAK im wässrigen Eluat von Straßenausbaustoffen mit teer-/pechtypischen Bestandteilen oder bei Verdacht auf diese in Form von Fräsgut, Aufbruchmaterial oder Probekörpern. Die Probekörper werden aus mit Bitumenemulsion und/oder hydraulischen Bindemitteln gebundenen teer-/pechhaltigen Ausbaustoffen hergestellt. Die Bestimmung von PAK im Eluat von Probekörpern dient dem Nachweis der Wirksamkeit der Einbindung der PAK bei Eignungs- bzw. Kontrollprüfungen zur Verwertung von teer-/pechhaltigen Straßenausbaustoffen.

3.1 Nachweis mit HPLC

3.1.1 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Diese Arbeitsvorschrift dient der Bestimmung von 16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (EPA - PAK) im Eluat des zu untersuchenden Straßenausbaustoffes/Probekörpers. Das zu untersuchende Material wird nach dem Trogverfahren [3] eluiert. Ein Aliquot des Eluates wird mit einem organischen Lösemittel versetzt und extrahiert. Der erhaltene Extrakt wird aufbereitet und durch Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) analysiert. Die Verfahrensbeschreibung ist in Anlehnung an [2] erstellt worden.

Die mit dieser Verfahrensbeschreibung bestimmbaren PAK können dem Abschnitt 2. entnommen werden.

3.1.2 Geräte und Prüfmittel

Wie im Abschnitt 2.1.2

Zusätzlich ist folgendes zu ergänzen:

- Vollpipetten, 100 ml
- Erlenmeyerkolben, Nennvolumen 300 ml
- Magnetrührstab, Länge ca. 40 mm PTFE-ummantelt
- Mikroseparator gemäß [2]
- Pasteurpipetten
- n-Hexan, C_6H_{14}, oder Cyclohexan, C_6H_{12}, für die Flüssigkeitschromatographie.

3.1.3 Eluatherstellung

Die Eluatherstellung erfolgt gemäß der „Richtlinien für die umweltverträgliche Verwertung von Ausbaustoffen mit teer-/pechtypischen Bestandteilen sowie für die Verwertung von Ausbauasphalt im Straßenbau“ (RuVA-StB 01) [1] Abschnitt 5.3.

3.1.4 Extraktion

- Nach Elutionsende ist ein Aliquot der wässrigen Phase zu zentrifugieren und 250 ml in den Messkolben zu überführen.
- 100 ml des Zentrifugates in einen 250 ml Erlenmeyerkolben pipettieren.

- 10 ml n-Hexan (auch Cyclohexan) zufügen, mit Mikroseparator verschließen und mittels Magnetrührer 60 min bei 1000 U/min rühren.
- ca. 10 min absetzen lassen, durch Zugabe von Wasser in das seitliche Rohr des Mikroseparators organische Phase in Scheidetrichteraufsatz verdrängen,
- Hahn des Trichters schließen, Wasser aus dem seitlichen Rohr des Mikroseparators ablassen und die wässrige Phase weitgehend von der organischen Phase trennen.

  Hinweis: *Bei Emulsionsbildung die gesamte Emulsion in ein Zentrifugenglas überführen, Scheidetrichteraufsatz mit Lösemittel spülen und 10 min bei 4500 U/min zentrifugieren, abgesetztes Wasser mit Pasteurpipette absaugen. Üblicherweise wird eine scharfe Phasengrenze erhalten, so dass keine Zentrifugation notwendig ist.*

3.1.4.1 Anreicherung des Extraktes

- 5 ml des organischen Extraktes mit einer Pipette entnehmen und in einen Reduzierkolben überführen, am Rotationsverdampfer bis etwa 2 ml einengen.

  Hinweis: *Die weitere Aufarbeitung des Extraktes ist abhängig von der entsprechenden Matrix der Probe. Extrakte mit hohem Anteil an Begleitstoffen sind gelb bis braun gefärbt, während Extrakte mit geringem Anteil meist nahezu farblos erscheinen.*

3.1.4.2 Extraktaufarbeitung/Extraktreinigung

Variante 1: farblose Extrakte

- Extrakt mit einem schwachen Stickstoffstrom gerade bis zur Trockne abblasen, Rückstand mit Acetonitril/Wasser 1:1 aufnehmen und in einen Messkolben, Nennvolumen 2 ml überführen und mit Acetonitril/Wasser 1:1 bis zur Messmarke auffüllen
- Extrakt gegebenenfalls über ein Mikrofilter klar filtrieren

Bis zur Analyse vor Licht geschützt bei 4 °C aufbewahren.

Variante 2: gefärbte Extrakte

- Die Lösemittelextrakte werden in der Folge einem clean-up unterzogen:
- Festphasenextraktion mit Fertigkartuschen.
- Konditionierung: 3x3 ml n-Hexan (C_6H_8).
- Extrakt mittels Pasteurpipette auf Trennsäule aufgeben, durchsaugen und auffangen.
- Reduzierkolben mit n-Hexan spülen und ebenfalls auf Trennsäule aufgeben.
- Elution mit 3x1 ml n-Hexan (C_6H_8).
- Eluat mit dem bei der Probenaufgabe erhaltenen Extrakt vereinigen, bis auf etwa 500 µl am Rotationsverdampfer einengen und das restliche Lösemittel mit einem schwachen Stickstoffstrom gerade bis zur Trockne abblasen; Rückstand mit Acetonitril/Wasser 1:1 aufnehmen und in einen Messkolben, Nennvolumen 2 ml überführen und mit Acetonitril/Wasser 1:1 bis zur Messmarke auffüllen.
- Extrakt gegebenenfalls über ein Mikrofilter klar filtrieren.

Bis zur Analyse vor Licht geschützt bei 4 °C aufbewahren.

3.1.5 Messung

Dieser Abschnitt entspricht den Ausführungen unter dem Abschnitt 2.1.6

3.1.6 Ergebnisauswertung (externer Standard)

q_i = Massenkonzentration der Substanz i in der Messlösung, aus der injiziert wurde, in µg/l

x_i = Messwert der Probe i, z.B. Flächenwert

b = Steigung der Ausgleichsgeraden der Substanz i, (µg/l)/Flächenwert

a = Ordinatenabschnitt der Ausgleichsgeraden in µg/l

$$q_i = a + b \cdot x_i$$

w_i = Massenanteil der Substanz i in der Probe in µg/l

V_E = Volumen des Gesamtextraktes in ml

V_A = Volumenanteil des Gesamtextraktes, der untersucht wurde, in ml

V_P = Volumen der extrahierten Wasserprobe, in ml

V_0 = Volumen der Messlösung (Extrakt), aus der injiziert wurde, in ml

$$w_i = \left(\frac{V_E}{V_A}\right) \cdot \left(\frac{V_0}{V_P}\right) \cdot q_i$$

Die Nachweisgrenze für einzelne PAK beträgt 1 µg/l.

Der Massenanteil der Probe an einzelnen PAK wird in µg/l angegeben.

3.2 Nachweis mit GC/MS

3.2.1 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Wie im Abschnitt 3.1.1, lediglich der vorletzte Satz im 1. Absatz lautet: Der erhaltene Extrakt wird aufbereitet und durch Gaschromatographie mit massenselektivem Detektor (GC/MS) analysiert.

3.2.2 Geräte und Prüfmittel

Wie im Abschnitt 2.2.2. und im Abschnitt 3.1.2

3.2.3 Eluatherstellung

Die Eluatherstellung erfolgt wie im Abschnitt 3.1.3 beschrieben. Lediglich der innere PAK-Standard muss vor der Elution mit dem Trogverfahren der Probe zugeführt werden. Dabei wird wie im Abschnitt 2.2.5, 1. und 2. Absatz vorgegangen.

3.2.4 Extraktion

Die Extraktion erfolgt wie im Abschnitt 3.1.4 beschrieben. Das Lösemittel wird bei Raumtemperatur mit Stickstoff je nach PAK-Konzentration auf 5-100 µl eingeengt. Von dieser Lösung werden 1 bis maximal 2 µl mit einer 10 µl-Spritze auf die GC-Säule injiziert.

3.2.5 Messung

Wie im Abschnitt 2.2.6

3.2.6 Ergebnisauswertung mit GC/MS (innerer Standard)

Wie im Abschnitt 2.2.7

4. Bestimmung phenolartiger Verbindungen

Bei der Verwertung von Straßenausbaustoffen mit teer-/pechtypischen Bestandteilen muss neben den polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) auch den Phenolen, aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit und einer damit verbundenen möglichen Grundwassergefährdung eine hohe Aufmerksamkeit gewidmet werden. Kritische Phenolkonzentrationen sind insbesondere in Straßenausbaustoffen mit Braunkohleteer als Bindemittel enthalten.

Die zurzeit genormten Verfahren zur Bestimmung von Phenolen („Phenol-Index") beinhalten die Bestimmung dieser in Wässern [4]. Dieses Verfahren ist besonders im Hinblick auf die Bestimmung von Phenolen (als Phenolindex) in Straßenausbaustoffen mit Bindemitteln, die teer-/pechtypische Bestandteile aufweisen, anwendbar.

4.1 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Diese Arbeitsvorschrift dient der Phenolbestimmung im wässrigen Eluat von Straßenausbaustoffen (Straßenausbaustoffe mit teer-/pechtypischen Bestandteilen) sowie Probekörpern aus gebundenen Ausbaustoffen. Nach einer Probenvorbereitung (Trennen von Bohrkernschichten bzw. Zerkleinern größerer Schollen) wird das aufbereitete Probematerial mit Wasser eluiert, Probekörper werden als Ganzes eluiert. Nach Abtrennung des Eluates wird dieses destilliert, das Destillat mit Reagenzien versetzt und der erhaltene Farbstoff extrahiert. Das so gewonnene organische Extrakt wird photometrisch vermessen.

4.2 Geräte und Prüfmittel

- Waage; ablesbar auf 0,01 g
- pH-Messgerät
- Zentrifuge, 4500 U/min (z.B. Sigma)
- Messkolben; Nennvolumen 25 ml, 100 ml, 250 ml und 1000 ml
- Messzylinder, Nennvolumen 25 ml
- Vollpipetten, Nennvolumen 10 ml, 20 ml, 25 ml und 50 ml
- Rundkolben, Nennvolumen 500 ml
- Glastrichter, Rand z.B. 40-60 mm
- Kolbenhubpipetten, Nennvolumen einstellbar von 10-100 µl und 1-5 ml (z.B. Eppendorf, Brandt)
- Faltenfilter, d = 125 mm
- Scheidetrichter, Nennvolumen 1 l
- Destillieraufsatz mit Hülsenschliff, Kühler
- Weithalsflasche, Nennvolumen 1 l
- Trog zur Elution für Probekörper [6]
- Photometer, geeignet für den Einsatz bei 460 nm
- Küvetten, Schichtdicke 1-5 cm.

Die Reagenzien für die Probenvorbereitung müssen dem Reinheitsgrad „zur Analyse" entsprechen.

- Pufferlösung, pH-Wert 4 150,9 g Dinatriumhydrogenphosphat ($Na_2HPO_4 \cdot 2\ H_2O$) und 142,0 g Zitronensäure ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) in Wasser lösen, mit Wasser auf 1 l auffüllen
- Ammoniaklösung (25 %)
- Pufferlösung, pH-Wert 10
- 34 g Ammoniumchlorid (NH_4Cl) und 200 g Kalium-Natrium-Tartrat ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4\ H_2O$) in 700 ml Wasser lösen, 150 ml Ammoniaklösung (25 %) zusetzen und mit Wasser auf 1 l auffüllen
- Aminoantipyrin-Lösung – Reagenz A

  2,0 g 4-Amino-2,3-dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-on ($C_{11}H_{13}N_3O$) in Wasser lösen, mit Wasser auf 100 ml auffüllen, Lösung frisch ansetzen
- Kupfersulfatlösung, 12,5g $CuSO_4\ \} \cdot 5\ H_2O$ werden in 500 ml Wasser gelöst
- Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung – Reagenz B

  8,0 g Kaliumhexacyanoferrat ($K_3Fe(CN)_6$) in Wasser lösen, auf 100 ml auffüllen (vor Licht geschützt aufbewahren)
- Chloroform, $CHCl_3$
- Natriumsulfat (Na_2SO_4), wasserfrei
- Phenol-Stammlösung, ß = 1,0 g/l 1 g unzersetztes Phenol (C_6H_5OH) in Wasser lösen, auf 1 l auffüllen (Haltbarkeit: ca. 1 Woche)
- Phenol-Standardlösung I, ß = 10 mg/l 10ml Phenol-Stammlösung in einen Messkolben, Nennvolumen 1 l, pipettieren und mit Wasser auffüllen
- Phenol-Standardlösungen II, ß = 1,0 mg/l 100ml Phenol-Stammlösung in einen Messkolben, Nennvolumen 1 l, pipettieren und mit Wasser auffüllen.

Aus den Standardlösungen I und II werden die Kalibrierlösungen entsprechend hergestellt, z.B. für den Konzentrationsbereich von 0,05-1,0 mg/l.

4.3 Probenvorbereitung

4.3.1 Bohrkerne

Wie im Abschnitt 2.1.3.1

4.3.2 Fräsgut/Aufbruchmaterial

Wie im Abschnitt 2.1.3.2

4.3.3 Probekörper

Mit Bitumenemulsion und/oder hydraulischen Bindemitteln hergestellte Probekörper aus teer-/pechhaltigen Ausbaumaterialien werden als Ganzes weiterbehandelt. Mit diesem Versuch wird der Nachweis der Wirksamkeit der Einbindung der phenolartigen Verbindungen geführt.

4.4 Probenlagerung

Wie im Abschnitt 2.1.4

4.5 Eluatherstellung/Destillation

Von der homogenisierten Fraktion < 4 mm soviel in eine Schale wägen, dass eine Trockenmasse von etwa 60 g zu erwarten ist. Das Probematerial an der Luft bei Raumtemperatur trocknen, bis die Gewichtsabnahme über eine Trocknungszeit von 2 h weniger als 1 % beträgt.

Die Eluatherstellung erfolgt in Anlehnung an die TP Min-StB Teil 7.1.2 nach dem Trogverfahren [3]:

- Nach Elutionsende 500 ml wässrige Phase zentrifugieren, 250 ml in Messkolben überführen
- Probelösung zur Stabilisierung in Rundkolben überführen, mit 10 ml Kupfersulfatlösung und 25 ml Pufferlösung pH 4 versetzen [1)]
- mindestens 200 ml in den zuvor genutzten 250 ml Messkolben destillieren, mit Wasser auffüllen
- Inhalt in einen 1 l Scheidetrichter überführen

4.6 Farbstoffextraktion/Photometrische Messung

- Zugabe von 10 ml Pufferlösung pH 10 (Der pH-Wert soll 10 ± 2 betragen)
- Zugabe von 3 ml Aminoantipyrin, das Gemisch schütteln
- Zugabe von 3 ml Kaliumhexacyanoferrat-Lösung, das Gemisch schütteln
- Reaktionszeit 10 min
- anschließende Extraktion mit 25 ml Chloroform
- nach Phasentrennung (ca. 15 min) Chloroformphase durch einen mit etwa 5 g wasserfreiem Natriumsulfat gefüllten Faltenfilter in einen 25 ml Messkolben filtrieren, mit Chloroform nachwaschen und bis zur Marke auffüllen
- Messlösung innerhalb von 4 h gegen eine Blindwertlösung photometrisch bei einer Wellenlänge von 460 mm messen (Blindwertprobe = destilliertes/entionisiertes Wasser).

4.7 Ergebnisauswertung

Die Auswertung erfolgt durch Aufnahme einer Eichkurve für den zu erwartenden Messbereich und Ermittlung einer Regressionsgeraden.

ß = Phenol-Index der Wasserprobe in µg/l

A = Extinktion der Wasserprobe

A_0 = Extinktion der Blindprobe

b = Empfindlichkeit in l/µg

V = Volumen der eingesetzten Wasserprobe

$$ß = \frac{(A - A_0) \cdot V}{b}$$

Das Ergebnis wird als „Phenol-Index“ in mg/l angegeben. Die Bestimmungsgrenze liegt bei etwa 10 µg/l.

[1)] Ist die Pufferkapazität nicht ausreichend, muss der pH-Wert durch Zusatz von verdünnter Salzsäure bzw. verdünnter Natronlauge eingestellt werden. Diese Stabilisierung sollte nur erfolgen, wenn eine Bestimmung unmittelbar nach Elutionsende nicht möglich ist.

5. Gefahrenhinweise

Voraussetzung für das sichere Arbeiten mit gefährlichen Stoffen sind die Kenntnis der Gefahrstoffe und die damit verbundene Beachtung geeigneter Schutzmaßnahmen.

Zudem gelten bei Laborarbeiten 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 und 905 hingewiesen.

Für Arbeiten mit Chemikalien wird jeweils auf die Neuesten vom Hersteller bereitgestellten Sicherheitsdatenblätter verwiesen, in denen Hinweise für den Umgang mit diesen Stoffen angegeben sind.

6. Literaturverzeichnis

[1] Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen (FGSV): Richtlinien für die umweltverträgliche Verwertung von Ausbaustoffen mit teer-/pechtypischen Bestandteilen sowie für die Verwertung von Ausbauasphalt im Straßenbau (RuVA-StB 01), Köln 2001 (FGSV 795)

[2] Deutsches Institut für Normung (DIN): Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von 15 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser durch HPLC mit Fluoreszenzdetektion nach Flüssig-flüssig-Extraktion, Berlin (DIN EN ISO 17993)

[3] Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen (FGSV): Technische Prüfvorschriften für Mineralstoffe im Straßenbau (TP Min-StB), Teil 7.1.2: Trogverfahren, Köln 1999 (FGSV 610)

[4] Deutsches Institut für Normung (DIN): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H); Bestimmung des Phenol-Index (H16), Berlin (DIN 38409-16)

Sonstige Literatur:

Deutsches Institut für Normung (DIN): Bodenbeschaffenheit; Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen; Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie-(HPLC)-Verfahren, Berlin (DIN ISO 13877)

Deutsches Institut für Normung (DIN): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (Entwurf); Bestimmung von 15 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) durch Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) und Fluoreszenzdetektion, Berlin (DIN 38414-23)

Deutsches Institut für Normung (DIN): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser, Berlin (DIN 38414-4)

Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen (FGSV): Prüfung von Straßenausbaumaterial auf carbostämmige Bindemittel – Schnellverfahren, Köln 2000 (FGSV/AP 27/2)

Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen (FGSV): Merkblatt für die Wiederverwendung pechhaltiger Ausbaustoffe im Straßenbau unter Verwendung von Bitumenemulsionen, Köln 1993 (FGSV 755)

Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen (FGSV): Merkblatt für die Verwertung von Asphaltgranulat und pechhaltigen Ausbaustoffen in Tragschichten mit hydraulischen Bindemitteln, Köln 2002 (FGSV 826)

Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen(FGSV): Merkblatt für Kaltrecycling in situ im Straßenoberbau (M KRC), Köln 2002 (FGSV 636)

Glet, W.: Aspekte zu den Emissionen aus Bitumen, Asphalt und alten Straßenausbaustoffen Gefahrstoff-Reinhaltung Luft Nr. 10/1998, Verlag Springer VDI

Hellmann, H.: Umweltanalytik von Kohlenwasserstoffen, Weinheim 1995

Landa, P. et. al.: Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Asphaltmixtures by Thin Layer Chromatography, Euroasphalt & Eurobitume Congress 1996, Session 2, N° 2.028 (1996)

Lehmann, E.; Auffarth, J.; Häger, J.: Bestimmung ausgewählter polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in steinkohlenteer-, teerpech- und -teerölhaltigen Produkten; Staub-Reinhaltung der Luft 44 (10/1984)

Oliver, A.; Wottka, B.: PAH-Analysis- Sample pretreatment and determination with HPLC, GIT Spezial “Chromatographie”, 1/95

Rahimian, I.: Zum Nachweis von Teeranteilen in Bindemitteln und Ausbaustoffen des Straßenbaus, Asphaltstraße 24 (2/1990)

Rathmann, K.-H. et. al.: Nachweis carbostämmiger Bindemittel in Asphalt, Straße und Autobahn 40 (2/1989)

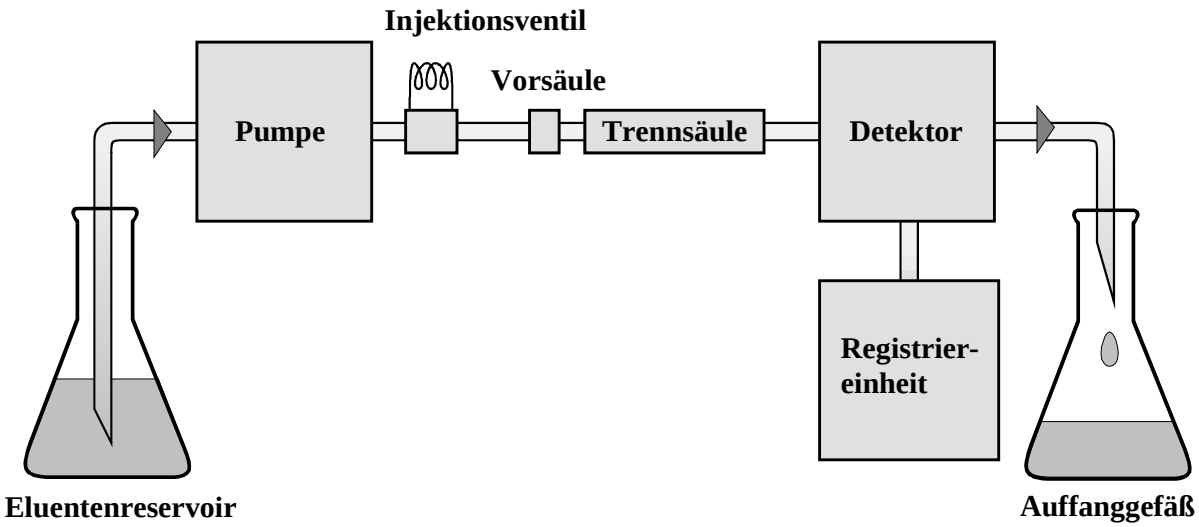
Vrechen, F.: Neue Perspektiven in der chemischen Analytik von Bindemitteln wie Bitumen und Teer, Asphalt (2/1994)

Wichert, B.: Qualitativer und halbquantitativer Nachweis von Pechanteilen in Bindemitteln und Ausbaustoffen des Straßenbaus, Bitumen 59 (1/1997)

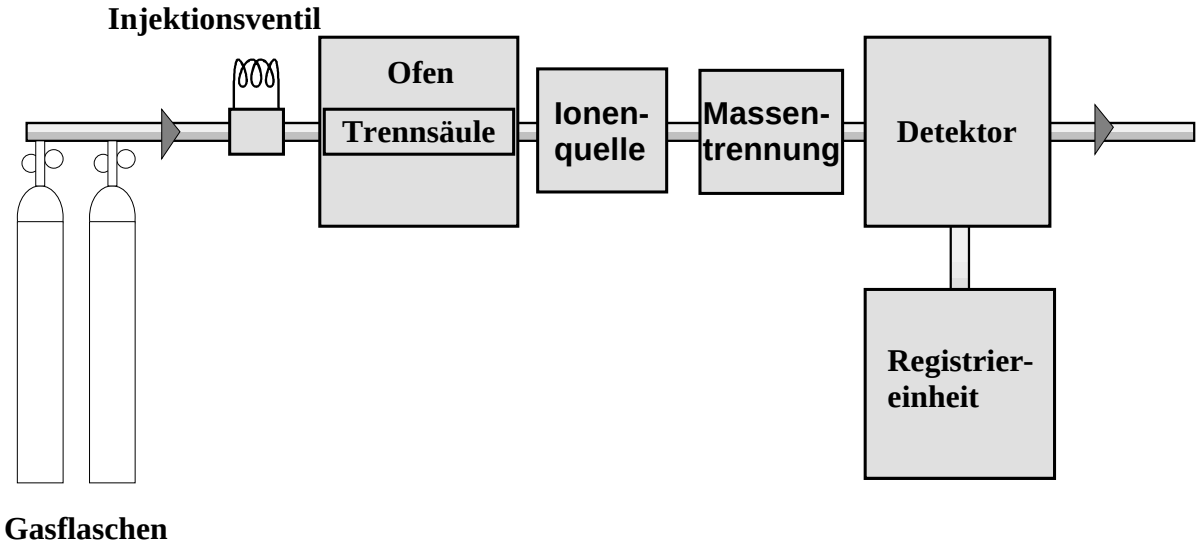
Winkler, H.: Dünnschichtchromatographische Prüfung von Bitumen auf Teergehalte, Straße und Autobahn 41 (6/1990)

7. Anhang (Gerätesystemskizzen)

Systemaufbau einer HPLC-Apparatur



Systemaufbau einer GC/MS-Apparatur



FGSV AP 27/3

Herstellung und Vertrieb:
FGSV Verlag GmbH
50999 Köln · Wesselinger Straße 17
Fon: 02236 / 38 46 30 · Fax: 38 46 40
Februar 2004