

Jarno Schmidt

Fourier-muunnos-infrapunaspektrometrin käyttöönotto ja hyödyntäminen asfalttialan tutkimuksessa

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalyttikko (AMK)

Laboratorioanalytiikka

Opinnäytetyö

31.1.2021

Tekijä Otsikko Sivumäärä Aika	Jarno Schmidt Fourier-muunnos-infrapunaspektrometrin käyttöönotto ja hyödyntäminen asfalttialan tutkimuksessa 30 sivua + 2 liitettä 31.1.2021
Tutkinto	laboratorioanalyttikko (AMK)
Tutkinto-ohjelma	laboratorioanalytiikka
Ohjaajat	yliopettaja Jukka Niiranen diplomi-insinööri Tommi Valjakka
<p>Peab Industri Oy:n Tutkimus ja tuotekehitys -yksikölle hankittiin Nicolet iS5 merkinen Fourier-muunnos-infrapunaspektrometri. Tämän opinnäytetyön tavoite oli uuden spektrometrin käyttöönotto. Työhön kuului myös osuus, jossa tarkasteltiin spektrometrin mahdollisia käytötapoja osana tuotekehitystoimintaa.</p> <p>Spektrometrisillä menetelmillä aineiden rakennetta ja kemiallisia ominaisuuksia voidaan tutkia sähkömagneettisen säteilyn ja tutkittavan aineen välisten vuorovaikutusten perusteella. Spektrometrisiä tekniikoita on kehitetty erilaisiin käyttötarkoituksiin. Fourier-muunnos-infrapunaspektrometrillä (FTIR-spektrometri) saadaan tutkittua infrapunasäteilyä absorboivan näytteen koko spektri yhdellä mittauksella. Menetelmän avulla näyte saadaan tutkittua nopeasti ja suhteellisen tarkasti.</p> <p>FTIR-spektrometrin pääasialliseksi käyttökohteeksi ajateltiin bitumisten sideaineiden tutkiminen. Laitteen käyttöönottoa varten pyrittiin validoimaan mittausmenetelmä, jolla saatiin määritettyä bituminäytteen spektri. Menetelmää ei saatu validoitua sille asetetulla vaatimustasolla. Työn pohjalta tultiin siihen tulokseen, että menetelmää tullaan vielä kehittämään.</p> <p>Työn aikana määritettiin menetelmä, jolla FTIR-spektrometriä apuna käyttäen bituminäytteistä voidaan selvittää sisältävätkö ne dikloorimetaania. Lisäksi selvitettiin, että FTIR-spektrejä tarkastelemalla voidaan tutkia sideaineiden vanhentumisesta kertovia kemiallisia muutoksia.</p>	
Avainsanat	Spektrometri, FTIR, asfalttipäällyste, bitumi

Author Title	Jarno Schmidt Introduction of a Newly Acquired Fourier Transform Infrared Spectrometer and Its Applications in Pavement Research
Number of Pages Date	30 pages + 2 appendices 31 January 2021
Degree	Bachelor of laboratory services
Degree Programme	Laboratory sciences
Instructors	Jukka Niiranen, Principal lecturer Tommi Valjakka, Master of science in technology
<p>A new Nicolet iS5 Fourier transform infrared spectrometer was acquired for the Research and Development department of Peab Industri Oy. The goal of this thesis work was to test and introduce the newly acquired instrument. In addition, different possibilities to utilize the spectrometer in product development were examined.</p> <p>Spectrometric methods can be used to study chemical properties of different elements based on the interaction between electromagnetic radiation and the element in question. Several different spectrometric techniques have been developed for different research purposes. Fourier transform infrared spectrometer (FTIR-spectrometer) can be used to relatively quickly measure the full IR-spectrum of a sample that absorbs radiation on the infrared wavelength.</p> <p>The primary use for the FTIR spectrometer will be the study of bitumen samples. A method to measure the spectrum of bitumen samples was created as part of the thesis work. The validation of the method conducted during the thesis work showed a need to improve the determined reliability.</p> <p>A method to identify dichloromethane in bitumen samples was found and applied to use. In addition, a method was found to observe certain chemical changes occurring in bitumen caused by aging.</p>	
Keywords	Spectrometer, FTIR, asphalt pavement, bitumen

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Infrapunaspektrometria	1
2.1	Fourier-muunnos infrapunaspektrometria	2
2.2	Vaimennettu kokonaisheijastustekniikka	6
2.3	Signaalin tulkintaa häiritsevä kohina	7
3	Bitumi	8
3.1	Bitumin rakenne	8
3.2	Bitumin vanheneminen	10
3.3	Bitumisten sideaineiden luokittelumenetelmät	10
3.4	Bitumin tutkiminen FTIR-menetelmällä	11
4	Materiaalit ja menetelmät	13
4.1	Tutkittavat materiaalit	13
4.2	Vanhennusmenetelmät	14
4.3	Fourier-muunnos infrapunaspektrometri	14
4.4	Mittausmenetelmä	14
5	Tulokset	15
5.1	Mittausmenetelmän validointi	16
5.1.1	Mittautulokset	16
5.1.2	Suorituskykyparametrit	18
5.2	Dikloorimetaanin tunnistaminen bituminäytteestä	20
5.2.1	Näytteet	20
5.2.2	Spektrit	21
5.3	Bitumin vanheneminen	22
6	Tulosten tarkastelu	23
6.1	Mittausmenetelmän validointi	23
6.1.1	Menetelmän toimivuus	23
6.1.2	Näytteiden tunnistuksen oikeellisuus	24

6.2	Dikloorimetaani-jäämien tunnistaminen	24
6.3	Bitumin vanheneminen	25
7	Johtopäätökset	26
7.1	Validointi	26
7.2	Tutkimuskäyttö	27
	Lähteet	29
	Liitteet	
	Liite 1. Suorituskykyparametrit	
	Liite 2. Vanhennettu bitumi – kuvaajien piikkien korkeuksia	

Lyhenteet

ATR	Attenuated total reflectance. Vaimennettu kokonaisheijastustekniikka.
DCM	Dichloromethane. Dikloorimetaani.
FTIR	Fourier transform infrared. Fourier-muunnos-infrapuna.
PAV	Pressure aging vessel. Paineistettu vanhennusastia.
PMB	Polymer modified bitumen. Polymeerimodifioitu bitumi.
RTFOT	Rolling thin film oven technique. Ohutkalvouunitus-menetelmä.
SBS	Styreeni-butadeeni-styreeni

1 Johdanto

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli suunnitella ja toteuttaa Peab Industri Oy:n Tutkimus ja tuotekehitys -yksikölle hankitun Fourier-muunnos infrapunaspektrometrin käyttöönotto. Silloisen YIT Teollisuus Oy:n keskuslaboratoriolle hankittiin kesällä 2019 Thermo Scientificin toimittama Nicolet iS5 spektrometri. Laitetta hankittaessa sitä ajateltiin käytettävän erityisesti sideainetutkimuksen tukena.

Spektrometrin käyttöönotto toteutettiin validoimalla laitteella käytettävä mittaussuunnitelma. Validointi suunniteltiin Jaarisen ja Niirasen (2008: 30–34) esittämien periaatteiden avulla. Spektrometrin käyttöä varten luotiin kvalitatiivinen menetelmä bitumisia sideaineita koskevaa tutkimusta varten. Validoinnissa tarkasteltiin menetelmän toimivuutta arvioimalla erityisesti mittaustulosten tarkkuutta ja toistuvuutta. Tulosten tarkastelu suoritettiin NMKL:n julkaisemassa ohjeessa Evaluation of results from qualitative methods (2007) esitettyjen menetelmien mukaisesti.

Validoinnin lisäksi pyrittiin alustavasti selvittämään, missä kapasiteetissa spektrometrillä saatavaa mittaustulosta pystyttäisiin hyödyntämään laboratorion toiminnassa ja asfalttimassatuotteiden kehittämisessä. Tarkastelun kohteeksi valittiin käytössä olevan dikloorimetäänin (DCM) haihdutukseen suunnitellun menetelmän toimivuus. Mitattujen spektrien perusteella arvioitiin jääkö, bituminäytteisiin mitattavissa olevaa määrää dikloorimetäänin haihdutuksen jälkeen. Lisäksi tarkasteltiin mahdollisuutta tutkia bitumin vanhentumisen aiheuttamia kemiallisia muutoksia käyttäen hyväksi spektreistä saatavaa mittaustulosta.

2 Infrapunaspektrometria

Infrapunasäteily on sähkömagneettista säteilyä, jonka aallonpituus (λ) on 700 nm:n ja 1 000 000 nm:n välillä. Infrapunasäteily voidaan edelleen jakaa esimerkiksi lähi-infrapuna- (750–2500 nm), keski-infrapuna- (3000–8000 nm) ja kaukoinfrapuna-alueisiin (15 000–1 000 000 nm). Säteilyn energia ja aallonpituus ovat toisistaan riippuvaisia Planck-Einstein-kaavan mukaisella tavalla, joka esitetään kaavassa 1.

$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

Kaavassa 1 E on energia, h on Planckin vakio, c on valonnopeus tyhjiössä ja λ on aallonpituus.

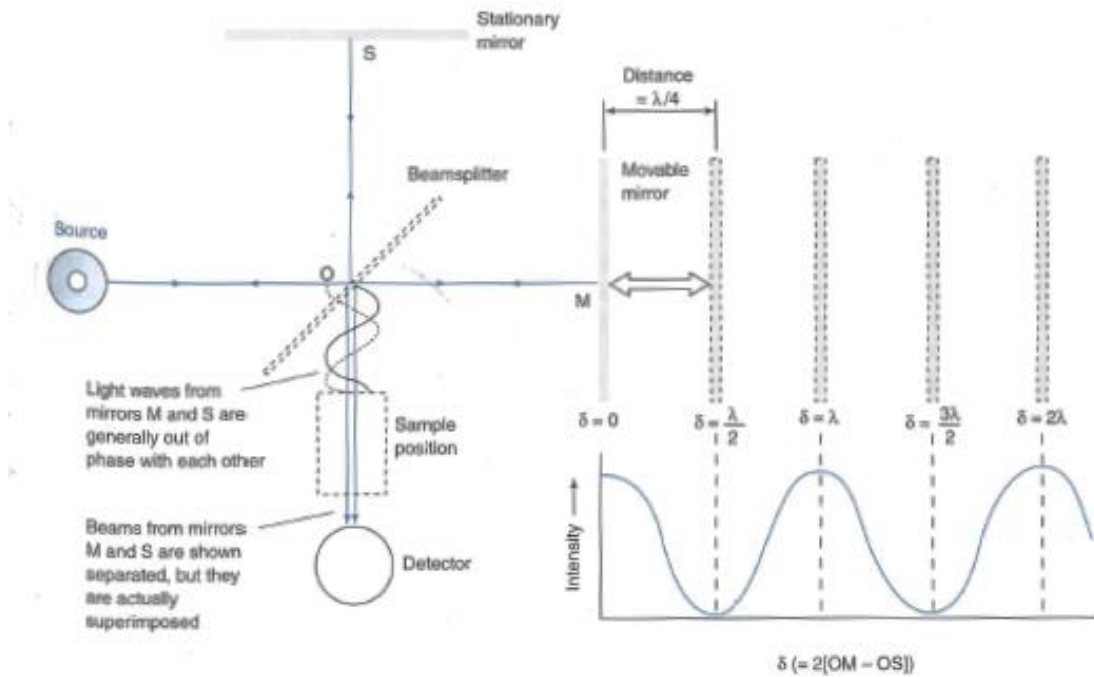
Infrapunasäteily saa aineeseen absorboituessaan aikaan muutoksen sen molekyylien värähdys- ja pyörimisliikkeessä. Infrapuna-absorptio voi tapahtua, jos molekyylin värähdys- tai pyörimisenergiatilojen välinen ero vastaa näytteeseen osuvan infrapunasäteilyn energiaa. Ne aineet, joiden molekyylit absorboivat infrapunasäteilyä voidaan tunnistaa tarkastelemalla absorption voimakkuutta. Molekyylit absorboivat infrapunasäteilyä yksilöllisellä tavalla, johtuen atomien yksilöllisestä rakenteesta. (Jaarinen & Niiranen 2008: 90–91.)

Infrapuna-analytiikassa käytetään 2000 nm:n ja 50 000 nm:n välistä aallonpituusaluetta, tosin yleensä absorptioiden paikat ilmoitetaan aaltolukuina aallonpituuden sijaan. Spektroskopiassa aaltoluvulla tarkoitetaan aallonpituuden käänteislukua $\frac{1}{\lambda}$. Infrapunaspektriä tutkittaessa orgaanisilla molekyyileillä aaltolukualue on 400–5000 cm^{-1} ja epäorgaanisilla molekyyileillä 200–5000 cm^{-1} . Funktionaalisten ryhmien aiheuttamat ryhmävärähdykset esiintyvät 1000 ja 4000 cm^{-1} :n välisellä aaltolukualueella. Tunnistuksen kannalta tärkeä sormenjälkialue on 1500 cm^{-1} pienempien aaltolukujen alueella. Tällöin molekyyli värähtelee kokonaisuutena. (Jaarinen & Niiranen 2008: 90–93.)

2.1 Fourier-muunnos infrapunaspektrometria

FTIR-spektrometrillä mitattu spektri sisältää suuren määrän tietoa tutkittavan aineen kemiallisesta ja fysikaalisesta rakenteesta. Menetelmän etuna on, että mitattava näyte saadaan tutkittua verrattain nopeasti siten, että näytteen ominaisuudet eivät merkittävästi muutu mittauksen aikana. (Lamontagne et al. 2000; Jaarinen & Niiranen 2008: 94–96.)

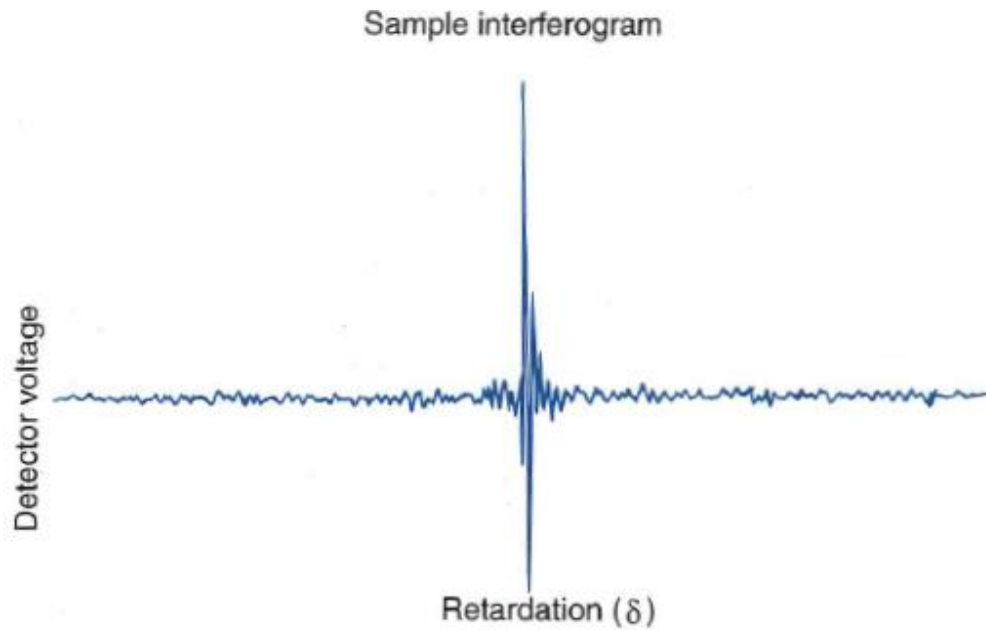
FTIR-spektrometri koostuu säteilylähteestä, Michelsonin interferometristä ja tulosten tulkintaan käytetystä tietokoneesta. Interferometri koostuu kiinteästä ja liikkuvasta peilistä, säteenjakajasta sekä detektorista. Säteily ohjataan säteenjakajan kautta interferometrin peileille, josta se ohjataan säteenjakajan kautta detektorille. Tutkittava näyte asetetaan yleensä interferometrin ja detektorin väliin, jolloin osa detektorille ohjatusta säteilystä absorboituu näytteeseen ja loppu kulkee detektorille. (Jaarinen & Niiranen 2008, 94–96; Harris 2008, 514-518.) FTIR-spektrometrin toimintaperiaate on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. FTIR-spektrometrin toimintaperiaate (Harris 2008, 515.)

FTIR-spektrometrillä mitataan näytteen läpi kulkeneen säteilyn interferenssikuvio. Interferenssikuvio muodostetaan kuvaamalla interferometrissä jaetun säteilyn kulkemien matkojen erotus (retardation) suhteessa detektorilla mitatun säteilyn intensiteettiin. Käytettävä säteily käsittää kaikki tutkittavan infrapuna-alueen aallonpituudet, jolloin interferenssikuvio sisältää säteilyn sisältämän spektrisen tiedon kokonaisuudessaan.

Näyte absorboi säteilyä sille ominaisilla aallonpituuksilla, joten säteilyn kuljettua näytteen läpi interferenssikuvio käsittää säteilylähteen spektrin, josta on vähennetty näytteen spektri. Näytteen spektrin selvittämiseksi on tunnettava myös detektorille saapuva säteilylähteen interferenssikuvio ilman näytettä, niin sanottu perustaso. Interferenssikuvion muodostumiseen vaikuttavat esimerkiksi säteilylähteen ominaisuudet, jotka voivat muuttua ajan myötä ja säteilyn kulkeman ilman sisältämien molekyylien aiheuttamat poikkeamat. Näin ollen säteilyn perustaso tulee mitata säännöllisesti, jotta voidaan ottaa huomioon mahdolliset muutokset ja poikkeamat. (Harris 2008: 514–518.) Esimerkki interferenssikuvioista on esitetty kuvassa 2.

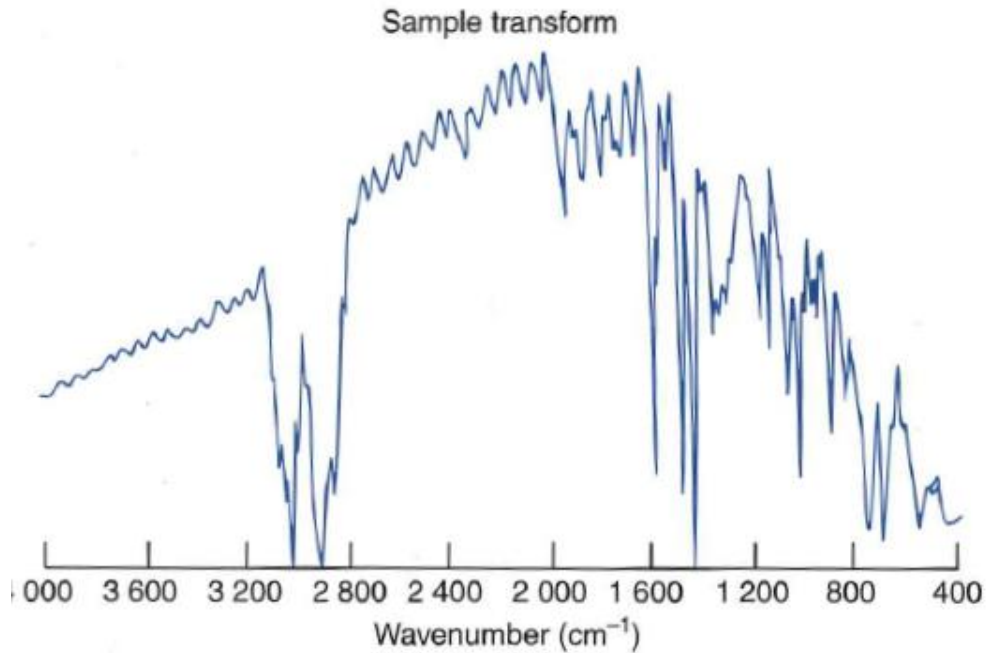


Kuva 2. FTIR-spektrometrillä näytteestä mitattu säteilyn interferenssikuvio (Harris 2008, 519.)

FTIR-tekniikkaa käyttämällä mitattu interferenssikuvio muutetaan Fourier-muunnosta apuna käyttäen spektriksi, joka koostuu sen eri aallonpituuksilla mitatuista osatekijöistä. Fourier-analyysillä käyrän jaksollinen funktio saadaan jaettua kaavan 2 mukaisesti sini- ja cosini-osiin, joita kutsutaan Fourier-sarjaksi.

$$f(x) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(a_n \cos \frac{n\pi x}{L} + b_n \sin \frac{n\pi x}{L} \right) \quad (2)$$

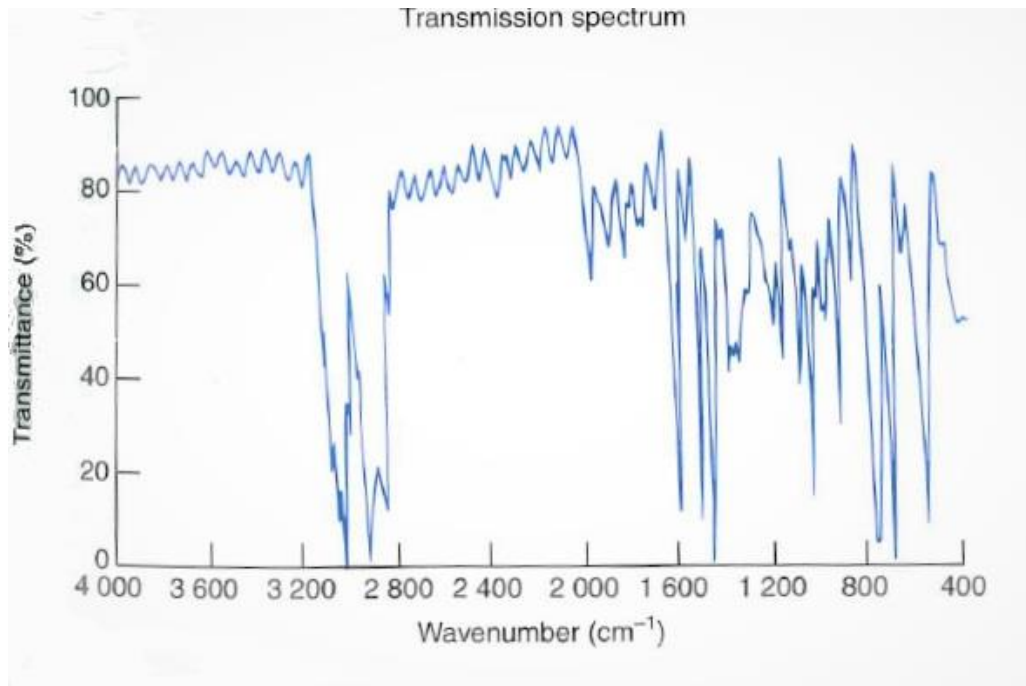
Funktiossa tekijät a_0 , a_n ja b_n ovat Fourier-kertoimia, jotka voidaan selvittää funktion $f(x)$ avulla. Tekijä $\frac{\pi}{L}$ kuvaa funktion perustaajuutta, jossa L on $\frac{x_2 - x_1}{2}$. Kasvattamalla funktion sini- ja cosini-summatekijöiden määrää n saadaan tarkennettua käyrän kuvaajaa. (Harris 2008: 514–518.) Kuvan 2 interferenssikuvioista tehty Fourier-muunnos on esitetty kuvassa 3.



Kuva 3. Näytteen interferenssikuvioista muodostettu spektri (Harris 2008, 519.)

Näytteen transmissiospektri muodostetaan suhteuttamalla näytteestä mitattu spektri taustasta mitattuun spektriin. Spektrien suhteutus vastaa jakolaskua, jossa näytteen läpi kulkeneen säteilyn voimakkuus P jaetaan taustan läpi kulkeneen säteilyn voimakkuudella P_0 . Näin saadaan selville näytettä kuvaava spektri, jonka perusteella näytteen ominaisuuksia voidaan tarkastella. (Harris 2008: 516.) Esimerkki transmissiospektristä on esitetty kuvassa 4.

Spektri muodostetaan tarkastelemalla näytteen läpi kulkeneen säteilyn intensiteettiä suhteessa säteilyn aaltolukuun. Spekttrin intensiteetti voidaan esittää transmittanssi- tai absorbanssimuodossa. Transmittanssilla kuvataan sitä osaa säteilyenergiasta, joka transmittoituu, eli kulkeutuu aineen läpi. Absorbanssilla puolestaan kuvataan energian siirtymisen vaimentumista aineessa. Transmittanssi ja absorbanssi ovat yhteydessä tavalla, joka kuvataan Lambert-Beerin laissa. FTIR-spektrin muodostamisessa on perinteisesti käytetty transmittanssia, mutta absorbanssia käytettäessä etuna on, että spektrin intensiteettisuhteet eivät vääristy. (Jaarinen & Niiranen 2008: 93.)

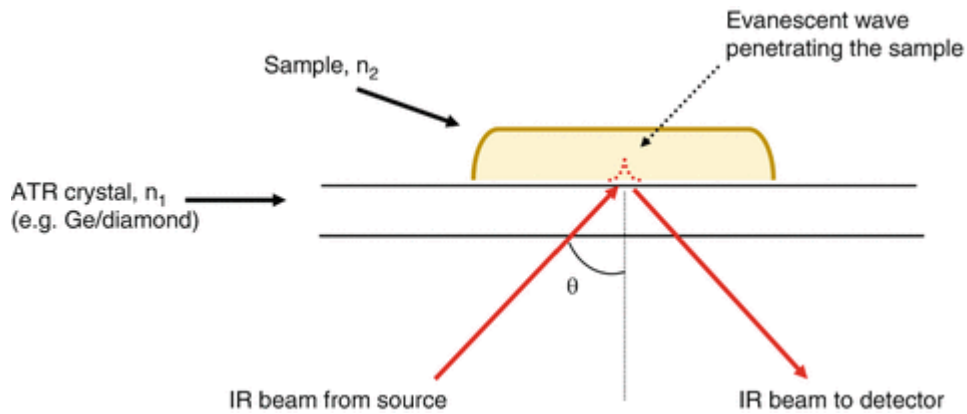


Kuva 4. FTIR-spektrometrillä mitattu näytteen transmissiospektri (Harris 2008, 519.)

2.2 Vaimennettu kokonaisheijastustekniikka

FTIR-tekniikalla saadaan mitattua spektri myös näytteistä, jotka eivät läpäise käytettyä säteilyä. Vaimennettua kokonaisheijastustekniikkaa (attenuated total reflection, ATR) käytettäessä säteily kulkee lyhyen matkan näytteen sisällä ja heijastuu sen jälkeen pois. Pois heijastuneesta säteilystä voidaan sen jälkeen mitata spektri, jolloin voidaan tutkia näytteen pintakerroksen ominaisuuksia. (Jaarinen & Niiranen 2008: 93.)

Vaimennettua kokonaisheijastustekniikkaa hyödynnettäessä säteily ohjataan prismaan, jonka pinnalle tutkittava näyte on asetettu. ATR-tekniikka perustuu prisman ja näytteen rajalla tapahtuvaan säteilyn kokonaisheijastukseen. Kokonaisheijastuksella tarkoitetaan tilannetta, kun prisman läpi kulkeva säteily ei enää transmittoidu näytteeseen vaan heijastuu niiden rajapinnalta takaisin prismaan. Tämä tilanne saavutetaan, kun säteilyn tulokulma ylittää ns. kriittisen kulman (θ). Säteen kokonaisheijastuessa pieni osa siitä edelleen interaktioi näytteen kanssa, vaikka se ei varsinaisesti lähdenkään kiteeltä. Tämä mekanismi on esitetty kuvassa 5. (Jaarinen & Niiranen 2008: 93; Nicolet iS5 Spectrometer Fast Facts 2010.)



Kuva 5. Vaimennettu kokonaisheijastustekniikka (Paraskevaidi et. al. 2018.)

ATR-tekniikkaa käytettäessä tulee ottaa huomioon, että spektrin muodostukseen vaikuttavat sekä prisman materiaalin valinta, säteilyn tulokulma, heijastusten määrä, että näytteen taitekerroin. Tulosten tulkintaan käytettävä ohjelmisto ottaa yleensä nämä muuttujat huomioon ja suorittaa tarvittavat korjaukset. Korjausten tarpeellisuuden takia ATR-tekniikalla saatava spektri ei ole yhtä tarkka, kuin sitä vastaava transmissiospektri. (Nicolet iS5 Spectrometer Fast Facts 2010.)

2.3 Signaalin tulkintaa häiritsevä kohina

Spektri koostuu mitattavasta näytteestä kertovista signaalipiikeistä ja alueista, joissa ei havaita signaalia. Spektriin muodostuu mittauksen sivutuotteena syntyvästä kohinasta aiheutuvia ylimääräisiä signaalipiikkejä, jotka häiritsevät spektrin tulkintaa. Kohinaa voidaan vähentää mittaamalla näytteen spektri useaan kertaan ja määrittämällä mittausten keskiarvo. Tällöin signaali-kohina-suhde paranee suhteessa \sqrt{n} , jossa n on mittausten lukumäärä. (Harris 2008: 514–518.)

Spektrometrin toimintaan liitetään usein kolme erityyppistä kohinaa. Niin kutsuttua valkoista kohinaa aiheuttaa esimerkiksi elektronien satunnainen liikehdintä laitteessa. Tätä saadaan vähennettyä esimerkiksi suorittamalla mittaukset matalassa lämpötilassa. Spektrometrissä erityisesti säteilylähteen aallonpituus saattaa muuttua laitteen ikääntyessä, jolloin spektriin syntyy siirtymästä aiheutuvaa kohinaa. Tähän voidaan puuttua mittaamalla standardinäytteitä ja säätämällä spektrometriä näin saatavan datan perusteella. Ulkoiset häiriötekijät saattavat myös aiheuttaa kohinaa. Nämä tekijät ovat

mittauspaiikkakohtaisia ja ne havaitaan yleensä lähdekohtaisilla frekvensseillä, kuten siirtolinjojen aiheuttama kohina 60 Hz:n kohdalla. (Harris 2008: 514–518.)

3 Bitumi

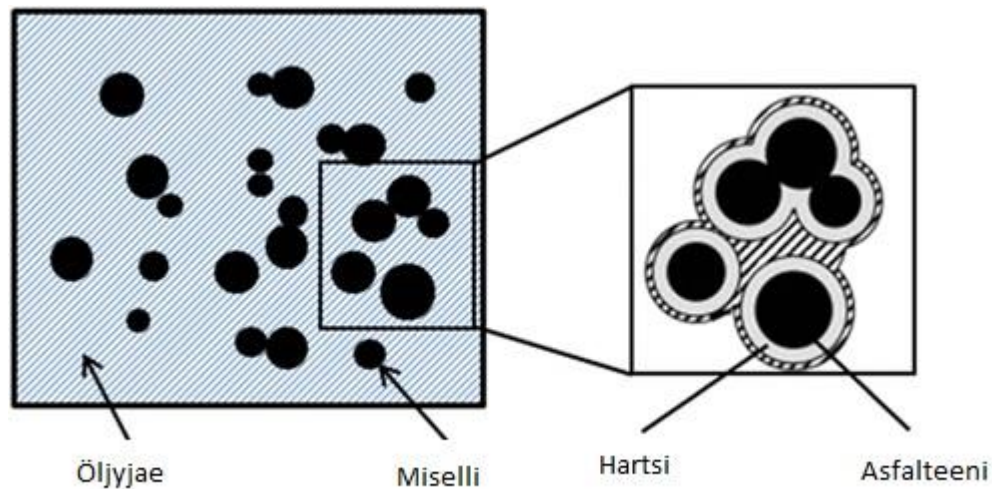
Bitumilla tarkoitetaan maaöljystä saatua tislauksen pohjatuotetta. Bitumi voidaan määrittää raakaöljyn tislauksjakeeksi, jonka viskositeetti on suurempi kuin 10 Pa·s:a säilytyslämpötilassa. Sen kiehumispiste on suurempi kuin 300 °C ja se liukenee dikloorimetaniin (DCM). Rakenteeltaan bitumi on erilaisten hiilivetyjen seos, jotka poikkeavat suuresti toisistaan sekä molekyylipainoltaan että muilta ominaisuuksiltaan. Koska bitumi sisältää suuren määrän erilaisia yhdisteitä, sen rakenteen ja ominaisuuksien määrittäminen on hankalaa. (Blomberg 1990: 35; Caineng 2017: 345–349.)

3.1 Bitumin rakenne

Bitumi koostuu noin 80–85 painoprosentista hiiltä ja noin 10 painoprosentista vetyä. Merkittävimpiä heteroatomeja ovat rikki, happi ja typpi. Niiden lisäksi molekyyliä voi esiintyä metalleja, joista tavallisimpia ovat vanadiini, nikkeli, rauta ja kupari. Rikkiyhdisteiden muodostamat rikkisillat ja happiyhdisteiden muodostamat vetysidokset ovat tärkeässä osassa bitumin molekyyliarakenteen muodostuksessa. Bitumin metallit ovat peräisin lähtöaineena käytettävästä raakaöljystä ja niiden määrä konsentroituu bitumiin valmistusprosessin tislauksvaiheessa. Raakaöljyn sisältämien metallien suhde ei muutu bitumin jalostuksen aikana, vaan se on sama valmiissa bitumituotteessa. (Blomberg 1990: 46–48; Caineng 2017: 349.)

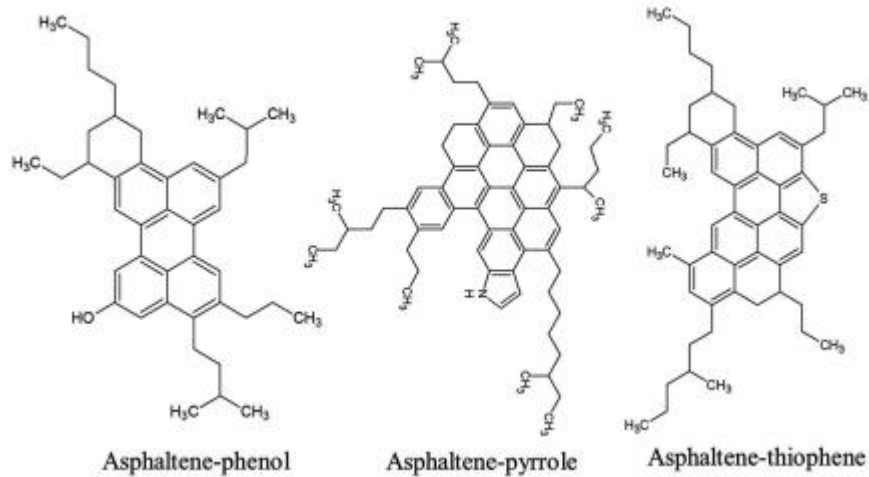
Bitumin rakennetta voidaan kuvata misellimallilla, joka on esitetty kuvassa 6. Misellin ytimen muodostavat suurimmat ja aromaattisimmat asfalteenimolekyylit. Sitä ympäröi hartsikerros, joka koostuu pienemmistä ja vähemmän aromaattisista molekyyleistä. Misellit ovat liuenneina tyydyttyneeseen öljyjakeeseen jatkuvana faasina. Misellien koko ja rakenne määräytyy sen ympäristön, asfalteenien laadun ja määrän, ei-asfalteenisten öljyjen aromaattisuuden sekä lämpötilan mukaan. Lämpötilan noustessa misellistä irtoaa molekyyliä sitä ympäröivään öljyyn, jolloin bitumin viskositeetti laskee ja se muuttuu enemmän newtonisen nesteeksi. Lämpötilan laskiessa asfalteenien pintaan

adsorboituu hartsimolekyylejä, jolloin bitumin viskositeetti kasvaa ja sen luonne muuttuu enemmän ei-newtoniseksi. (Blomberg 1990: 35–36.)



Kuva 6. Bitumin misellimalli (Pan et al. 2017.)

Bitumin analysoinnissa voidaan hyödyntää erilaisia fraktiointimenetelmiä. Saatuja fraktioita analysoimalla saadaan selkeämpi kokonaiskuva bitumin rakenteesta. Fraktiointi voidaan suorittaa erilaisilla menetelmillä, esimerkiksi Corbettin fraktiointimenetelmällä. Sillä saadaan erotettua jakeet, jotka on nimetty asfalteeniksi, tyydytetyiksi, nafteenisaromaateiksi sekä polaarisaromaateiksi. Saadut fraktiot eivät kuitenkaan ole puhtaasti mitään kemiallista aineryhmää, vaan ne koostuvat edelleen monista eri yhdisteistä. (Blomberg 1990: 36–37, 49.) Keveimmätkin fraktiot koostuvat erilaisista 25–30 hiiliatomia sisältävistä molekyyleistä, jolloin mahdollisten yhdisteiden määrä lasketaan miljoonissa. Saatuja fraktioita analysoidaan yleensä määrittämällä niiden yhdisteiden keskimääräinen rakenne. (Blomberg 1990: 36–37, 49; Siddiqui & Ali 1999.) Kuvassa 7 on esitetty tyypillisiä asfalteenimolekyylejä.



Kuva 7. Tyypillisiä bitumin sisältämiä asfalteenimolekyylejä (Pan et al. 2017.)

3.2 Bitumin vanheneminen

Asfalttipäällysteissä käytettävän bitumin rakenteessa tapahtuu ajan myötä erilaisia kemiallisia ja fyysisiä muutoksia. Vanhenemisen mekanismit voidaan jaotella kahteen ryhmään: kemiallisiin ja fyysisiin mekanismeihin. Kemiallisiin vanhenemismekanismeihin kuuluvat hapettuminen, haihtuvien yhdisteiden poistuminen sekä öljymäisten yhdisteiden tihkuminen asfalttimassan runkoaineeseen. Vanhenemistä voi aiheuttaa myös bitumin fyysinen kovettuminen, jossa bitumin molekyylit järjestäytyvät uudelleen. (Pan et al. 2017.)

Bitumin vanheneminen tapahtuu erityisesti asfaltin valmistuksen ja levityksen aikana. Bitumi vanhenee myös ajan myötä pienessä määrin tielle levitettyssä valmiissa asfalttipäällysteessä. Bitumin vanhenemiseen vaikuttavat bitumin ominaisuuksien ja käytetyn pitoisuuden lisäksi esimerkiksi asfaltin kiviaineksen raekoko ja muut ominaisuudet, asfalttipäällysteen tyhjätila, asfalttimassan tuotanto-olosuhteet, asfalttipäällysteen ympäristön lämpötila ja aika. (Pan et al. 2017.)

3.3 Bitumisten sideaineiden luokittelumenetelmät

Asfalttipäällysteiden sideaineet ovat bitumeja, polymeerimodifioituja bitumeja, bitumiliuoksia, fluksattuja bitumeja tai bitumiemulsioita. Sideaineet luokitellaan yleensä standardoiduilla menetelmillä määritettyjen ominaisuuksien perusteella. Asfalttipäällysteissä

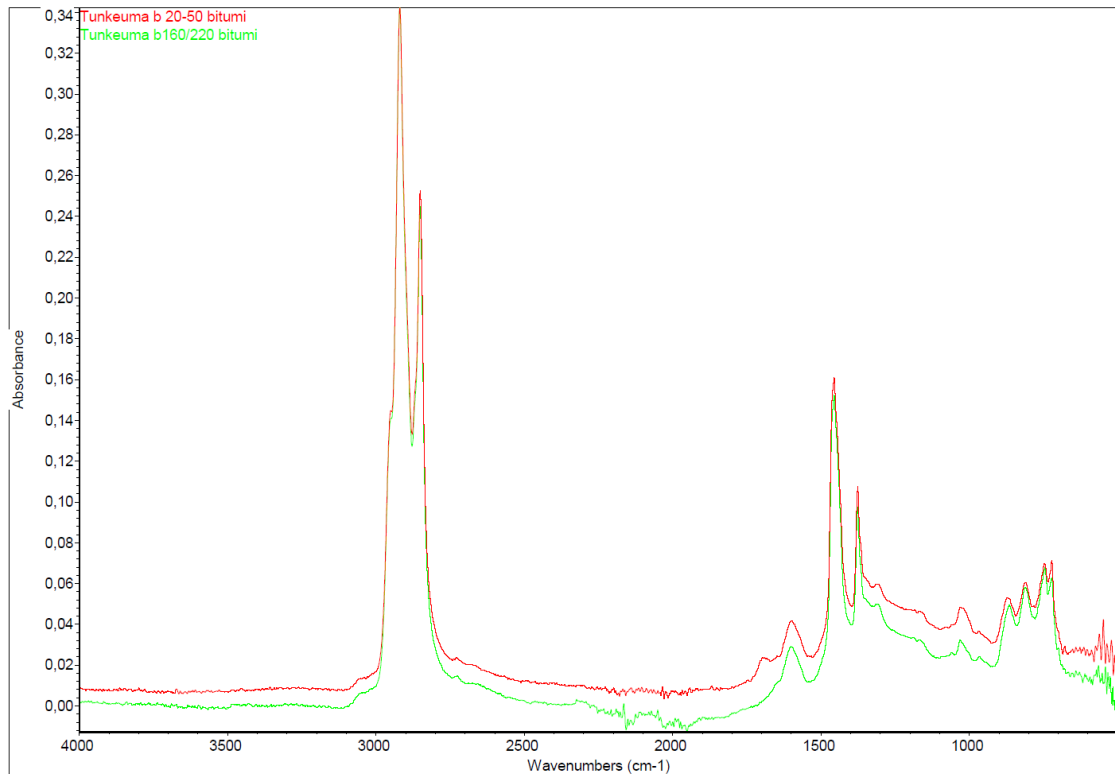
käytettävien sideainetuotteiden tulee täyttää SFS-tuotestandardien asettamat vaatimukset. (Päällystealan neuvottelukunta 2017: 94.)

Bitumeja on Euroopassa perinteisesti luokiteltu käyttäen tunkeumaa (SFS-EN 1426, 2015) tai viskositeettiä (SFS-EN 12595, 2015 ja SFS-EN 12596, 2015). Asfalttipäällysteissä sideaineina käytetyt bitumit voidaan luokitella kolmeen eri ryhmään. Niistä kaksi ovat tunkeumaluokiteltu: tiebitumit, joiden tunkeuma on 20–220 0,1 mm ja pehmeät tiebitumit, joiden tunkeuma on 250–900 0,1 mm. Kolmas ryhmä on viskositeettiluokitellut bitumit (V1500 – V3000). Bitumien laatuvaatimukset on määritetty SFS-EN 12591 (2009) tuotestandardissa. (Päällystealan neuvottelukunta 2017: 94.)

Polymeerimodifioiduilla bitumeilla tarkoitetaan bitumeja, joihin on lisätty polymeeriä parantamaan niiden ominaisuuksia. Suomessa yleisesti käytetty polymeeri on styreeni-butadeeni-styreeniä (SBS-kumi), joka antaa bitumille kumimaisia ominaisuuksia. Asfalttipäällysteissä sideaineina käytettyjen polymeerimodifioitujen bitumien laatuvaatimukset on määritetty SFS-EN 14023 (2011) tuotestandardissa. (Päällystealan neuvottelukunta 2017: 94.)

3.4 Bitumin tutkiminen FTIR-menetelmällä

Tarkasteltaessa erilaisten bitumituotteiden spektrejä huomataan, että niiden muoto on pääpiirteissään yhteneväinen. Kahden eri bituminäytteen spektri on esitetty kuvassa 8. Spektreissä havaitaan piikkejä aaltolukujen $2500\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ ja $690\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ välisillä alueilla. Näiltä alueilta voidaan tunnistaa bitumin kannalta merkittävimmät piikit, kuten karbonyylit (1600 cm^{-1}) ja sulfoksidit (1100 cm^{-1}). Spektrin muoto kuitenkin vaihtelee sekä samasta tuotteesta tehtyjen mittausten että eri tuotteista tehtyjen mittausten välillä. Eroja huomataan varsinkin tiettyjä piikkejä tarkasteltaessa, esimerkiksi karbonyyli- ja sulfoksidisten kohdalla. Bitumien tunnistaminen ja yksilöinti ei ole mahdollista yksittäisiä piikkejä tarkastelemalla (Weigel & Stephan 2017).



Kuva 8. Kahdesta eri bituminäytteestä ATR-FTIR-menetelmällä mitattu absorbanssi-spektri

Koska FTIR-spektri sisältää suuren määrän tietoa, sen käsittely on haastavaa. Spektrin sisältämästä tiedosta saadaan käsiteltyä vain pieni osa tutkimalla tiettyä kemiallista ryhmää kuvaavaa piikkiä kerrallaan. Kemometriisiä menetelmiä, kuten monimuuttuja-analyysiä tai lineaarikombinaatiomenetelmää, hyödyntämällä saadaan käsiteltyä huomattavasti suurempi osa spektrin sisältämästä tiedosta. Tällöin bitumien ominaisuuksia pystytään analysoimaan luotettavammin FTIR-spektrin pohjalta. (Weigel & Stephan 2017.)

Weigel & Stephan (2017) osoittivat, että bitumituotteet voidaan luotettavasti tunnistaa jalostamon mukaan analysoimalla niistä ATR-teknologiaa käyttämällä mitattuja FTIR spektrejä lineaarisella erottelumenetelmällä (Linear Discriminant Analysis).

FTIR-spektrejä tutkimalla on löydetty vastaavuuksia spektreistä saatavan datan ja perinteisillä tutkimusmenetelmillä saatavan datan välillä. Weigel ja Stephan (2017) osoittivat, että ATR-teknologiaa käyttämällä mitatuista FTIR spektreistä tehtyjen lineaarikombinaatioiden perusteella voidaan arvioida bitumin asfalteeni-molekyylien sisältöä, tunkeuman logaritmia, kompleksisen leikkauskertoimen (complex shear modulus) logaritmia sekä

faasikulmaa hyvällä luotettavuudella. Tutkimuksen mukaan bitumien rakenteen monimuotoisuus ja vaihtelu aiheuttavat haasteita spektrien soveltamisessa tutkimuskäyttöön.

Lamontagne et al. tekemässä tutkimuksessa (2000) FTIR-spektrometriä käytettiin bitumituotteiden vanhenemisen tutkimiseen. Vanhenemista tarkasteltiin yhdisteiden aromaattisten rakenteiden, alifaattisten rakenteiden ja hapettumiskäyttäytymisen perusteella. Tutkimuksen mukaan bitumin vanhenemista voidaan tarkastella esimerkiksi spektreistä määritettävien, hapettumiskäyttäytymisestä kertovien karbonyyli- ja sulfoksididi-sidosten suhteellisten muutosten perustella.

4 Materiaalit ja menetelmät

4.1 Tutkittavat materiaalit

Tuoreina bituminäytteinä tutkittiin laboratoriolle saapuneita, yhden valmistajan toimittamia bitumituotteita, jotka olivat luokiteltu tunkeumaluokkiin 70/100 ja 160/220. Niitä tutkittiin käsittelemättöminä, RTFOT-menetelmällä vanhennettuina sekä RTFOT- ja PAV-menetelmillä vanhennettuina.

Modifioituina bituminäytteinä tutkittiin polymeerimodifioituja bitumeja sekä bitumista ja ligniinistä tehtyä seosta. 160/220-luokitellusta bitumista valmistettiin PMB:a keittämällä tuotekehityksessä käytettyä SBS-polymeeriä 160/220-bitumiin. Bitumin ja ligniinin seos valmistettiin sekoittamalla tuotetoimittajalta saatua ligniiniä 160/220-bitumiin.

Lisäksi tutkittiin asfalttinäytteistä eristettyjä bituminäytteitä, joiden tunkeuma oli alle 50 0,1 mm ja asfalttipäälystenäytteistä eristetyistä bitumeista valmistettuja kokoamanäytteitä, joiden tunkeumat olivat välillä 20–30 0,1 mm ja 30–40 0,1 mm.

Käytetty DCM oli laboratoriossa normaalisti käytössä oleva, valmistajalta tilattu teollisuuspuhdas erä.

4.2 Vanhennusmenetelmät

Tutkittujen bitumien vanhentamiseen käytettiin RTFOT-menetelmää (Rolling Thin Film Oven Test) standardin SFS-EN 12607-1 (2015) mukaisesti. RTFOT-menetelmällä voidaan vanhentaa bitumia tavalla, joka vastaa valmistusasemalla asfalttimassaa valmistettaessa tapahtuvaa bitumin vanhenemista.

Bitumien vanhentamiseen käytettiin myös PAV-menetelmää (Pressure Aging Vessel) standardin SFS-14769 (2012) mukaisesti. PAV-menetelmällä voidaan vanhentaa bitumia tavalla, joka kuvaa valmiissa tielle levitetyssä asfalttipäällysteessä tapahtuvaa bitumin vanhenemista 5–10 vuoden aikana. Valitut asetukset olivat 100 °C, 2,1 MPa ja 20 h.

4.3 Fourier-muunnos infrapunaspektrometri

Työssä käytetty FTIR-laite oli Thermo Scientificin Nicolet iS5, Specac Golden Gate attenuated total reflection (ATR) liitännäisellä varustettu spektrometri. Laitetta käytettiin Thermo Scientificin Omnic 9 -ohjelmalla, jonka käytetty versio oli 9.8.372.

4.4 Mittausmenetelmä

FTIR spektrometrillä mitattiin erilaisia bitumisia sideaineita. Mittauksissa käytettiin laite-toimittajan suosittelemia asetuksia

- Number of scans: 32
- resolution: 4
- data spacing: 0,482 cm⁻¹
- format: absorbance
- correction: none
- background measured after: 120 min.

Laitteen säteilylähteen tasaus suoritettiin noin kolmen kuukauden välein. Ennen näytteen mittausta suoritettiin tausta-absorbanssin mittaust.

Bitumisten sideaineiden mittausta varten kide lämmitettiin noin 5 °C mitattavan sideaineen pehmenemispistettä alempaan lämpötilaan ennen näytteen asettamista kiteelle. Tällä pyrittiin varmistamaan, että mitattava materiaali levittyy tasaisesti kiteelle siten, että lämmityksestä spektriin aiheutuva kohina ja mahdollinen bitumin kemiallisten ominaisuuksien muutos olisivat mahdollisimman pieniä.

Mittaustilanteen vaikutusta tarkasteltiin lyhyesti työn alussa. Mittauksia suoritettiin levittämällä huoneenlämpöistä bitumia sekä huoneenlämpöiselle kiteelle että lämmitetylle kiteelle. Molemmilla tavoilla saatiin mitattua bitumin spektri. Bitumin levittäminen huoneenlämpöiselle kiteelle oli haastavaa, joten päätettiin edetä käyttäen lämmitettyä kideä.

Lämmityksen vaikutusten tarkasteluun valittiin erilaisia bitumeja, joiden FTIR-spektri mitattiin kolmessa eri lämpötilassa:

- bitumin pehmenemispistettä vastaavassa lämpötilassa
- 5 °C bitumin pehmenemispistettä matalamassa lämpötilassa
- 5 °C bitumin pehmenemispistettä korkeammassa lämpötilassa.

Mittaustuloksien tarkastelun perusteella vaikutti siltä, että lämpötila ei aiheuta systemaattista virhettä mittaustuloksiin. Havaintojen perusteella ei nähty syytä olla käyttämättä lämmitettyä kideä mittauksissa.

5 Tulokset

Työn pääasiallinen tavoite oli Fourier-muunnos infrapunaspektrometrin käyttöönotto ja käytettävän mittaustuloksen validointi. Lisäksi tarkasteltiin menetelmän kykyä tunnistaa dikloorimetaani-jäämiä bitumista sekä kykyä mitata vanhenemisen myötä bitumissa tapahtuvia muutoksia.

5.1 Mittausmenetelmän validointi

FTIR spektrometrin käyttöä varten luotiin mittausmenetelmä, joka validoitiin. Menetelmä luotiin bitumisten sideaineiden kvalitatiivista mittausta varten.

Mittausmenetelmän validointia varten laadittiin validointisuunnitelma, jossa käsiteltiin koejärjestelyä, mittausten suorittamista ja tulosten käsittelyä. Se laadittiin Jaarisen & Niirasen (2008) esittämien periaatteiden mukaisesti. Validoinnin perusteella luotiin menetelmäohje laboratorioissa käytettäväksi. Lopuksi laadittiin validointiraportti, jossa esitettiin validoinnin perusteella saadut mittaustulokset ja johtopäätökset.

Menetelmän validointia varten sille määritettiin suorituskykyparametrit ohjeen Evaluation of results from qualitative methods (2007) mukaisesti. Parametreille asetettiin tavoitearvot, joiden perusteella validointi suoritettiin. Valitut parametrit olivat: tarkkuus, herkkyys, spesifisyys, väärät positiiviset tulokset, väärät negatiiviset tulokset, menetelmän toimivuus (kappa, κ) sekä McNemarin testi (χ^2 -arvo). Suorituskykyparametrien määrittämistä varten FTIR-spektri mitattiin kuudesta bitumisesta sideainenäytteestä sekä viidestä kontrollina käytettävästä bitumisesta sideainenäytteestä, joita oli käsitelty SBS:llä, DCM:lla tai ligniinillä.

5.1.1 Mittaustulokset

Työhön valituista sideainenäytteistä mitattiin spektri FTIR-spektrometriä käyttäen.

Näytteiksi valittiin:

- kaksi useasta osanäytteestä koottua, tunkeuma-luokaltaan kovaa bitumia
- kaksi asfaltista eristettyä tunkeuma-luokaltaan kovaa bitumia
- yksi laboratorioissa vanhennettu, tunkeuma-luokaltaan kova bitumi
- yksi tunkeuma-luokaltaan pehmeä bitumi

Kontrollinäytteiksi valittiin:

- kaksi polymeerimodifioitua bitumia
- kaksi bitumia, joihin oli lisätty DCM:a, jonka annettiin haihtua itseksensä ennen mittausta
- bitumista ja ligniinistä tehty seos

Mitatut spektrit lisättiin niitä varten luotuun tietokantaan, käyttäen Omnic 9 -ohjelman tallennustyökalua. Spektritietokannan kokoamisen jälkeen mittaukset toistettiin useaan kertaan jokaisen näytteen kohdalla ja näistä toistomittauksista saatuja tuloksia verrattiin luotuun spektritietokantaan. Mittauksia tehtiin yhteensä 144.

Vertailu suoritettiin Omnic 9 -ohjelman tunnistustyökalun avulla. Tunnistustyökalun avulla saatiin ohjelman antama prosenttiluku, joka kertoi, kuinka hyvin toistomittauksissa saadut spektrit vastasivat luodun tietokannan spektrejä. Toistomittauksen spektrin katsottiin vastaavan tietokannan spektriä, kun ohjelma tunnistasi sen samaksi näytteeksi suuremmalla kuin 94 % vastaavuudella.

Näytteistä oletettiin saatavan positiivinen tulos ja kontrollinäytteistä oletettiin saatavan negatiivinen tulos. Tuloksen katsottiin olevan positiivinen, mikäli se vastasi tietokannan spektriä ja se tunnistettiin bitumiksi. Tuloksen katsottiin olevan negatiivinen, jos se vastasi tietokannan spektriä ja se tunnistettiin bitumiksi, jota oli modifioitu.

Tunnistuksen tulokset jaettiin nelikenttään (taulukko 1), sen mukaan vastasiko saatu tulos oletettua tulosta. Tunnistuksen tulokset on esitetty nelikentän keskellä ja mittausten yhteenlasketut määrät on esitetty nelikentän oikeassa reunassa ja alareunassa.

Taulukko 1. Näytteen tunnistus

		Saatu tulos		
		Positiivinen	Negatiivinen	
Oletettu tulos	Positiivinen	84	13	97
	Negatiivinen	10	37	47
		94	50	144

Taulukosta huomataan, että saatujen ja oletettujen tulosten määrät poikkeavat toisistaan vain vähän. Positiivisia tuloksia oletettiin saatavan 97 mutta niitä saatiin 94 ja vastaavasti negatiivisia tuloksia oletettiin saatavan 47 mutta niitä saatiin 50. Näistä vääriä positiivisia on 10 ja vääriä negatiivisia on 13.

5.1.2 Suorituskykyparametrit

Validointia varten määritettiin menetelmän toimivuutta kuvaavat suorituskykyparametrit Evaluation of results from qualitative methods (2007) menetelmän mukaisesti. Valitut parametrit olivat: tarkkuus, herkkyys, spesifisyys, väärät positiiviset tulokset, väärät negatiiviset tulokset, menetelmän toimivuus. Parametrit määritettiin taulukossa 1 esitettyjen saatujen tulosten ja oletettujen tulosten perusteella. Tulokset ovat esitetty kootusti taulukossa 2. Määritetyt tulokset ja määrittämiseen käytetyt menetelmät ovat esitetty myös liitteessä 1.

Taulukko 2. Määritetyt suorituskykyparametrit

Tarkkuus	84,0 %
Herkkyys	86,6 %
Spesifisyys	78,7 %
Väärät negatiiviset	13,4 %
Väärät positiiviset	21,3 %
Menetelmän toimivuus	0,79
McNemarin testi	0,17

Menetelmän tarkkuudella (accuracy) tarkoitetaan kuinka hyvin saadut tulokset ovat yhteneviä odotettujen tuloksien kanssa. Se määritettiin laskemalla todellisten positiivisten ja todellisten negatiivisten tulosten summa suhteessa kaikkiin tuloksiin. Tarkkuudelle asetettu tavoite oli 90 % tai suurempi. Tarkkuudeksi määritettiin 84 %, jolloin tavoite ei täytynyt.

Menetelmän herkkyydellä (sensitivity) tarkoitetaan testin kykyä tunnistaa positiivinen tulos oikein. Se määritetään laskemalla saatujen positiivisten tulosten, joiden oletettiin olevan positiivisia määrä suhteessa oletettujen positiivisten tulosten määrään. Herkkyydeksi määritettiin 87 %. Herkkyydelle asetettu tavoitearvo 95 % ei täytynyt.

Menetelmän spesifisyydellä (specificity) tarkoitetaan testin kykyä tunnistaa negatiivinen tulos oikein. Se lasketaan määrittämällä saatujen negatiivisten tulosten suhde

oletettuihin negatiivisiin tuloksiin. Spesifisyydeksi määritettiin 79 %. Spesifisyydelle asetettu tavoite arvo 95 % ei täyttynyt.

Vääriä negatiivisia tuloksia määritettiin olevan 13 % kaikista negatiivisista tuloksista. Vääriä positiivisia tuloksia määritettiin olevan 21 % kaikista positiivisista tuloksista. Molempien parametrien tavoiteltiin jäävän alle 5 %.

Saatujen tulosten ja odotettujen tulosten välistä yhteneväisyyttä (degree of agreement between replicates) arvioitiin κ :n (kappa) avulla. Tulosten välinen yhteneväisyys määritettiin laskemalla Cohenin kappa saadun tarkkuuden ja odotetun tarkkuuden avulla. Seuraavia kappan arvoja käytettiin tulkintaohjeina menetelmää arvioitaessa:

- $\kappa \leq 0,20 \rightarrow$ huono
- $0,20 < \kappa \leq 0,40 \rightarrow$ välttävä
- $0,40 < \kappa \leq 0,60 \rightarrow$ kohtalainen
- $0,60 < \kappa \leq 0,80 \rightarrow$ hyvä
- $\kappa > 0,80 \rightarrow$ erittäin hyvä

Kappaksi määritettiin 0,79, joten sen perusteella menetelmän voidaan sanoa toimivan hyvin.

McNemarin testistä on olemassa erilaisia variaatioita, mutta yleisesti voidaan sanoa, että McNemarin testiä voidaan käyttää vertaamaan paritettuja joukkoja keskenään. Käytetyllä McNemarin testillä tarkasteltiin, onko työssä määritettyjen oletettujen ja saatujen positiivisten tulosten välillä tilastollisesti merkitsevää eroa. Se määritettiin laskemalla χ^2 -arvo, joksi saatiin 0,17. Tulos indikoi, että saatujen positiivisten tulosten osuus ei eroa tilastollisesti merkitsevästi oletetuista positiivisista tuloksista, koska χ^2 on pienempi kuin 3,84.

5.2 Dikloorimetaanin tunnistaminen bituminäytteestä

Työssä tarkasteltiin minkälaisella tarkkuudella FTIR spektrometriä apuna käyttäen voidaan selvittää, onko tutkittavassa bituminäytteessä dikloorimetaania. Selvityksen kohteena oli erityisesti, havaitaanko bitumissa DCM:a sen haihdutukseen tarkoitetun menetelmän jälkeen.

5.2.1 Näytteet

Dikloorimetaani-jäämien tunnistamista varten tutkittiin neljästä erilaisesta näytteestä mitattuja spektrejä. Jokaisesta näytetyypistä valmisteltiin kolme näytettä, jotka mitattiin spektrometrillä. Tarkastellut näytetyypit olivat:

- bitumi, josta tiedetään, ettei siinä ole DCM:a
- vähän DCM:a sisältävä bitumi (lisätty DCM, jonka annettiin haihtua)
- bitumi, jossa saattoi olla DCM:a haihdutusmenetelmän jälkeen
- DCM

DCM:sta puhtaina bituminäytteinä käytettiin laboratoriossa tutkittuja, laadunvalvontaan kuuluvia tehtaalta saapuneita bituminäyte-eriä.

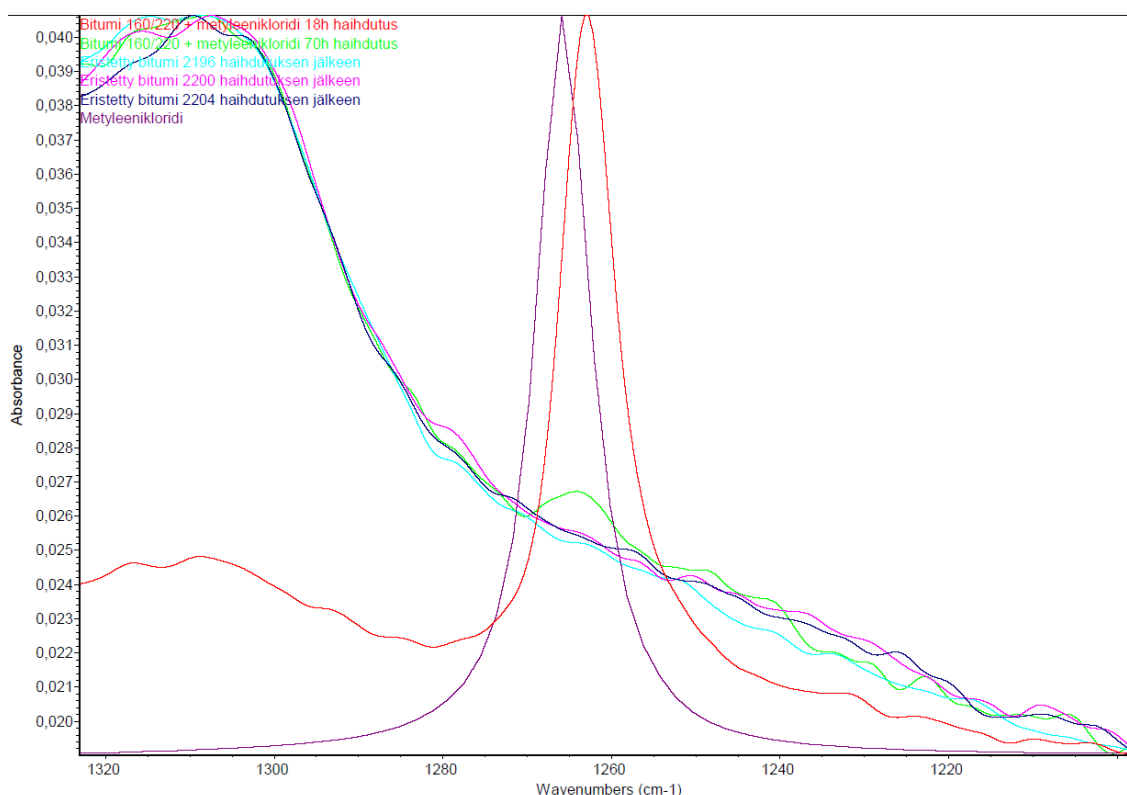
Vähän DCM:a sisältävinä näytteinä käytettiin samoja bitumeja, joihin oli laboratoriossa lisätty DCM:a. Näytteitä valmisteltiin noin 1 gramma pieniin dekantterilaseihin ja ne liuotettiin noin nelinkertaiseen määrään DCM:a. DCM:n annettiin haihtua 18 h, 38 h sekä 70 h huoneilmassa. DCM:n pienen määrän ja suuren haihtumisnopeuden vuoksi tiedettiin, että suuri osa siitä tulee haihtumaan pois avoimista dekantterilaseista.

DCM:a mahdollisesti sisältävinä näytteinä käytettiin asfalttinäytteistä eristettyjä bituminäytteitä, jotka olivat pesty DCM:lla ja joista oli haihdutettu DCM sen jälkeen pois laboratoriossa käytössä olevalla menetelmällä.

Tutkittava DCM oli laboratoriossa käytettävä teollisuuspuhdas DCM.

5.2.2 Spektrit

Mitattuja spektrejä tarkasteltaessa huomattiin, että DCM:n spektrissä oli havaittavissa selkeät absorbanssi-piikit kahden eri aaltoluvun kohdalla: 1260 cm^{-1} ja 800 cm^{-1} . Nämä piikit erosivat selkeästi bitumin spektristä, joissa ei havaittu piikkejä samoilla aaltoluvuilla. DCM:n lisääminen bituminäytteeseen aiheutti selkeästi havaittavissa olevan piikin bituminäytteen spektriin aaltoluvun 1260 cm^{-1} kohdalle. Näin ollen tämän aaltoluvun kohdalla esiintyvä piikki päätettiin ottaa indikaattoriksi DCM:n esiintymiselle tutkittavissa bituminäytteissä. Kuvassa 9 on esitetty eri mittauksissa saadut spektrit aaltolukujen $1340\text{--}1210\text{ cm}^{-1}$ alueella.



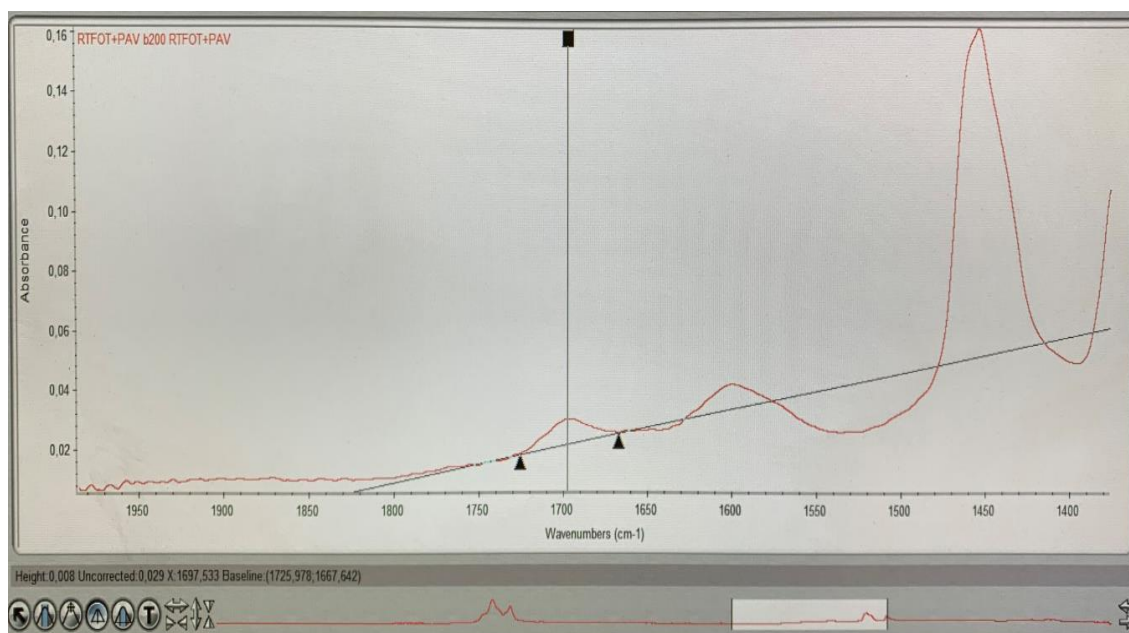
Kuva 9. Dikloorimetanaan aiheuttama piikki aaltoluvulla 1260 cm^{-1}

Violetilla esitetty spektri kuvaa puhtaan DCM:n piikkiä. Punaisella ja vihreällä esitettyjen DCM:lla käsiteltyjen bituminäytteiden spektreissä oli havaittavissa piikki samassa kohdassa. Punaisella esitetty 18 tunnin mittauksen jälkeen saatu piikki oli erittäin selkeä. Vihreällä esitetty 70 tunnin haihdutuksen jälkeen saatu piikki oli vielä havaittavissa. Laboratorion haihdutusmenetelmällä käsittelyn jälkeen mitatuissa eristetyissä bituminäytteissä ei ollut havaittavissa piikkiä samassa kohdassa.

5.3 Bitumin vanheneminen

Bitumin vanhenemista pyrittiin tarkastelemaan hapettumisesta kertovia muutoksia tarkastelemalla. Tarkastelua varten tutkittiin 70/100-tunkeumaluokiteltua bitumia tuoreena, RTFOT-menetelmällä vanhennettuna sekä RTFOT- ja PAV-menetelmillä vanhennettuna. Jokaisesta bitumityypistä valmistettiin kuusi näytettä, jotka mitattiin FTIR spektrometrillä.

Bitumin vanhenemisen tarkastelua varten määritettiin kirjallisuudessa esitetyn aaltoluvun 1600 cm^{-1} kohdalla esiintyvän karbonyyli-piikin korkeus (Fini et. al. 2015) ja itse määritetyn aaltoluvulla 1695 cm^{-1} esiintyvän karbonyyli-piikin korkeus (Merck 2020). Lisäksi määritettiin vakiona pysyvän hiili-hiili-sidosta kuvaavan piikin korkeus aaltoluvun 1455 cm^{-1} kohdalta (Fini et al. 2015). Määrittäminen tehtiin manuaalisesti käyttämällä apuna Omnic ohjelman piikin korkeuden määrittämiseen tarkoitettua ominaisuutta. Määrittäminen suoritettiin ns. laaksosta laaksoon. Menetelmää on havainnollistettu kuvassa 10.



Kuva 10. Spektrin piikin korkeuden määrittäminen

Määritettyjen piikkien korkeuksista laskettiin suhdeluku, jota käytettiin piikkien korkeuden muutosten tarkasteluun. Taulukossa 3 on esitetty lasketut suhdeluvut sekä Fini et al. (2015) esittämille aaltoluvuille 1600 cm^{-1} ja 1455 cm^{-1} sekä itse valituille aaltoluvuille 1695 cm^{-1} (Merck 2020) ja 1455 cm^{-1} . Tuloksena on ilmoitettu mittaustulosten keskiarvo

ja keskihajonta, jota käytettiin kuvaamaan tulosten vaihteluväliä. Kaikki mittaustulokset on esitetty liitteessä 2.

Taulukko 3. Bitumin vanhetessa havaittu karbonyyli-piikin muutos

<i>Suhdeluku</i>	<i>Tuore</i>	<i>RTFOT</i>	<i>RTFOT + PAV</i>
1600/1455	0,159±0,011	0,162±0,016	0,161±0,011
1695/1455	0,039±0,004	0,049±0,018	0,078±0,020

Tehdyissä mittauksissa ei havaittu hapettumisen aiheuttamia muutoksia tarkastelemalla aaltoluvun 1600 cm⁻¹ kohdalla esiintyvää karbonyyli-sidosta edustavaa piikkiä (Fini et. al. 2015). Mittaustuloksista laskettu suhdeluku oli jokaisen bitumityypin kohdalla noin 0,16.

Tarkastelemalla itse määritettyä aaltoluvulla 1695 cm⁻¹ esiintyvää karbonyyli-sidosta edustavaa piikkiä (Merck 2020) voitiin kuitenkin havaita muutoksia. Tuoreen 70/100 bitumin tapauksessa suhdeluvuksi määritettiin noin 0,04, RTFOT menetelmällä vanhenneen 70/100 bitumin tapauksessa suhdeluvuksi määritettiin noin 0,05 ja RTFOT sekä PAV menetelmillä vanhenneen 70/100 bitumin tapauksessa suhdeluvuksi määritettiin noin 0,08.

6 Tulosten tarkastelu

6.1 Mittausmenetelmän validointi

Menetelmän validointi suoritettiin tarkastelemalla sen toimivuutta suorituskykyparametrien avulla. Parametreille asetetut tavoitteet eivät täytyneet McNemarin testille (χ^2 -arvo) asetettua tavoitetta lukuun ottamatta. Parametreistä tarkkuus ja erityisesti kappa olivat kuitenkin lähellä niille asetettuja tavoitearvoja.

6.1.1 Menetelmän toimivuus

Menetelmän toimivuutta voidaan arvioida tarkkuuden, kappan ja χ^2 -arvon avulla. Parametrit kuvaavat menetelmän toimivuutta eri tavoin, joten jokaista tulosta tulee tarkastella erikseen. Vertaamalla kaikkia kolmea parametriä, niiden tulokset voivat tukea tai kumota toistensa antamaa dataa.

Tarkkuuden ja kappan perusteella vastaavuus saatujen ja oletettujen tulosten välillä oli hyvä mutta ei erinomainen. McNemarin testin perusteella saatujen ja oletettujen positiivisten tulosten välillä ei kuitenkaan ole tilastollisesti merkitsevää eroa. Tulos on ristiriitainen verrattaessa tarkkuutta ja kappa χ^2 -arvoon.

Sekä kappa ja χ^2 -arvoa käytettiin arvioimaan sitä, kuinka hyvin saadut tulokset vastasivat odotettuja tuloksia. Kappa tarjoaa enemmän tietoa menetelmän toimivuudesta kuin χ^2 -arvo, sillä kappa kuvaa saatujen ja oletettujen tulosten vastaavuutta ja χ^2 -arvo kuvaa vain saatujen ja oletettujen positiivisten tulosten välistä yhteyttä. Näin ollen kappan antamalle tulokselle voidaan antaa suurempi painoarvo tulosten tarkastelun kannalta ja todeta, että validoinnin perusteella menetelmän toimivuus on hyvä mutta ei tavoitellulla tasolla.

6.1.2 Näytteiden tunnistuksen oikeellisuus

Vääriä positiivisia ja vääriä negatiivisia tuloksia saatiin selkeästi tavoiteltua enemmän, joten näytteiden tunnistuksessa on kehitettävää. Menetelmän validointia varten mitattiin erilaisia näytteitä, joiden perusteella menetelmää kuvaavat parametrit laskettiin. Mittausten määrä ei riittänyt luotettavaan tulosten vertailuun näytetyyppien välillä, joten ei voida sanoa saadaanko jonkin näytetyypin osalta suhteessa enemmän vääriä tunnistuksia. Näin ollen ei voida varmasti sanoa onko näytetyyppien tunnistamisen välillä eroa. Koska vääriä negatiivisia saatiin suhteessa selkeästi vähemmän kuin vääriä positiivisia, vaikuttaa siltä, että puhtaat bitumit tunnistetaan luotettavammin kuin bitumista valmistetut seokset.

6.2 Dikloorimetaani-jäämien tunnistaminen

Dikloorimetaani-jäämien esiintymistä bituminäytteessä tarkasteltiin mittaamalla erilaisia bitumia ja/tai DCM:a sisältäviä näytteitä. Mittauksissa DCM-jäämä pystyttiin havaitsemaan bituminäytteestä vielä sen jälkeen, kun sen oli annettu haihtua yli 70 tuntia. Koska DCM haihtuu suhteellisen nopeasti, voidaan ajatella, että 70 h haihduksen jälkeen bituminäytteessä on jäljellä hyvin pieni pitoisuus DCM:a.

Dikloorimetaanin läsnäolo pystyttiin tunnistamaan, mutta siitä ei saatu tehtyä kvantitatiivisia mittauksia. Työn aikana DCM:lle ei saatu määritettyä tiettyä muuttujaa, jonka

perusteella sen pitoisuus voitaisiin määrittää. Yhdisteen haihtumisnopeuden takia tunnetun pitoisuuden sisältämää näytettä ei onnistuttu valmistamaan. Näin ollen toteamisrajaa tai määritysrajaa ei onnistuttu selvittämään. Mittausten perusteella voidaan sanoa, että menetelmällä voidaan havaita bituminäytteistä pienet pitoisuudet DCM:ä.

Laboratorion haihdutusmenetelmällä käsiteltyjen bituminäytteiden spektreissä ei havaittu DCM:n aiheuttamaa piikkiä. Mittausten perusteella voidaan sanoa, että haihdutuksen jälkeen bituminäytteissä ei ole määritettävää pitoisuutta DCM:ä.

Vaikka tutkittujen puhtaiden bituminäytteiden spektreistä ei havaittu piikkiä aaltoluvun 1260 cm^{-1} kohdalla, sen esiintyminen ei välttämättä tarkoita näytteen sisältävän DCM:ä. Piikki saattaa syntyä myös toisen, tuntemattoman epäpuhtauden takia. Sen takia jälkiä DCM:sta voidaan etsiä tarkastelemalla aaltoluvun 1260 cm^{-1} kohdalla esiintyvää piikkiä mutta sen lisäksi on tärkeää tarkastella koko spektriä.

6.3 Bitumin vanheneminen

Bitumin vanhenemisen on osoitettu johtavan esimerkiksi sen karbonyyli-sidosten lisääntymiseen, johtuen sen hapettumisesta. FTIR-mittauksilla pystyttiin havaitsemaan karbonyyli-sidoksia kuvaava piikki mitattujen bitumien spektreissä. Mittauksissa havaittiin myös muutoksia karbonyyli-piikin osuudessa verrattaessa RTFOT- ja PAV-menetelmillä vanhennettua bitumia tuoreeseen bitumiin. Karbonyyli-piikin osuuden kasvaminen kuvaa karbonyyli-sidosten osuuden kasvua mitatussa näytteessä.

Vertailua varten mitattiin tuoreen bitumin, RTFOT-menetelmällä vanhennetun sekä RTFOT- ja PAV-menetelmillä vanhennettujen bitumien spektrit. Näytteiden spektreistä määritettiin suhdeluvut, jotka edustivat spektrien karbonyyli-sidoksia kuvaavien piikkien suhteellista osuutta.

Karbonyyli-piikkien osuuksien muutoksessa huomattiin ero verrattaessa tuoretta ja RTFOT-menetelmällä vanhennettua bitumia toisiinsa, mutta ero saattoi johtua mittauksiin liittyvästä tulosten vaihtelusta. Samoin RTFOT-menetelmällä sekä RTFOT- ja PAV-menetelmillä vanhennettujen bitumien välillä havaittiin ero, mutta myös tämä ero saattoi johtua mittauksiin liittyvästä tulosten vaihtelusta. Verrattaessa tuoreen bitumin sekä RTFOT- ja PAV-vanhennetun bitumin karbonyyli-sidosten osuuksia toisiinsa havaittiin

selkeä ero, joka ei selity tulosten vaihtelulla. Näin ollen mittauksilla voidaan osoittaa korrelaatio bitumin vanhentumisen ja karbonyyli-sidosten määrän kasvun välillä. Selkeä korrelaatio voitiin osoittaa vain tuoreen bitumin ja sekä RTFOT- että PAV-menetelmillä käsitellyn bitumin välillä.

Tulosten perusteella voidaan sanoa, että menetelmällä pystytään tarkastelemaan bitumin vanhentamisen aiheuttamia kemiallisia muutoksia. Tulosten havaittiin vaihtelevan suhteellisen paljon, joten menetelmän tarkkuus ei ole tavoitellulla tasolla. Tarkkuutta voidaan pyrkiä parantamaan kehittämällä mittausmenetelmää. Mittauslämpötilan laskeminen saattaa vähentää spektriin syntyvää kohinaa ja piikkien korkeuden määrittämisen tarkkuutta voidaan tarkastella mittaajasta johtuvien virheiden karsimiseksi.

Työssä tarkasteltiin ainoastaan laboratorioissa vanhennettuja bituminäytteitä. Tulosten vertailtavuuden vuoksi olisi mielenkiintoista tutkia havaitaanko eroja myös tuoreen bitumin, valmiista asfalttimassasta eristetyn bitumin ja tien päälle levitetystä asfalttipäällysteestä eristetyn bitumin välillä.

7 Johtopäätökset

Työlle asetettiin kaksi eri tavoitetta. Ensimmäinen tavoite oli tutustua uuteen FTIR-spektrometriin ja validoida laitteella käytettävä mittausmenetelmä. Lisäksi pyrittiin alustavasti selvittämään tapoja hyödyntää spektrometrillä saatavaa mittausdataa asfalttialan tutkimuksen tukena.

7.1 Validointi

Mittausmenetelmää ei saatu validoitua halutulla tasolla. Validointiin käytettyjä parametrejä tarkasteltaessa tultiin siihen tulokseen, että mitattujen tuloksien tarkkuudessa on parannettavaa. Käytetystä FTIR-tekniikasta tiedetään, että tulosten tarkkuuteen voidaan vaikuttaa monella eri tavalla. Tämän opinnäytetyön kirjallisuusselvityksen perusteella vaikuttaa siltä, että käytännön mittaustyössä tulosten tarkkuuteen voidaan yrittää vaikuttaa ainakin optimoimalla mittauslämpötilaa ja poistamalla mahdollisia häiriöitä, joille laite saattaa altistua.

Työn alussa tehdyn tarkastelun perusteella mittauslämpötilalla ei havaittu olevan selkeästi havaittavaa vaikutusta mittausten onnistumiseen. On kuitenkin mahdollista, että lämpötilaa laskemalla saataisiin parannettua tulosten tarkkuutta.

Mahdollisten häiriöiden aiheuttamaa virhettä voidaan pyrkiä vähentämään suorittamalla säteilylähteen tasaus useammin kuin kolmen kuukauden välein, esimerkiksi kerran kuukaudessa. Häiriöiden vaikutusta voidaan myös pyrkiä vähentämään ajoittamalla mittaukset eri aikaan laboratorion tärinää aiheuttavien työtehtävien kanssa.

Bitumisia sideaineita tutkittaessa on otettava huomioon, että bitumin rakenne on suhteellisen monimutkainen ja vaihteleva. Näin ollen jopa samasta bitumierästä FTIR-mittausta varten otetut näytteet saattavat poiketa toisistaan kemialliselta rakenteeltaan. Tällöin samasta näytteestä mitatut spektrit saattavat poiketa toisistaan. Tämä saattaa selittää havaintoa, jossa samasta näytteestä toistetuista mittauksista saatiin lievästi toisistaan poikkeavia tuloksia.

Loppupäätelmänä tultiin siihen tulokseen, että menetelmää ei saatu validoitua halutulla tasolla. Menetelmää pyritään kehittämään tarkastelemalla sen toimintaa bitumia yksinkertaisemmalla aineella. Bitumin rakenteen vaihtelevuuden vuoksi on mahdollista, että FTIR-spektrometrillä tehdyillä mittauksilla ei saada eroteltua bituminäytteitä tuotekohtaisesti. Tällä hetkellä menetelmän puutteellinen tarkkuus voidaan pyrkiä ottamaan huomioon mittaamalla sama näyte useaan kertaan ja tarkastelemalla niiden mahdollisia eroja.

7.2 Tutkimuskäyttö

Työtä varten tehdystä kirjallisuuskatsauksesta selvisi, että FTIR-spektrometriaa käytetään hyödyksi asfalttialan tutkimuksessa. FTIR-tekniikkaa käytettiin pääasiallisena mittausmenetelmänä sekä Weigel ja Stephanin (2017) että Lamontagne et. al. (2001) julkaisemissa bitumisia sideaineita koskevissa tutkimuksissa. Vaikuttaa siltä, että spektrometrillä mitattua dataa voidaan hyödyntää erityisesti tutkittaessa bitumin vanhenemisen kemiaa.

Tässä työssä tehtyjen FTIR-mittausten avulla saatiin tarkasteltua bitumissa tapahtuvia muutoksia sitä vanhennettaessa. Havaitut muutokset vaikuttivat vastaavan teoreettista tietoa, jonka mukaan bitumi hapettuu vanhetessaan. Vanhenemista tarkasteltiin vain

yhden sidoksen osalta, joten vanhenemisen vaikutusten kokonaisvaltaisempien vaikutusten tarkasteluun tarvitaan lisäselvityksiä.

Tulosten tarkastelun perusteella tultiin siihen tulokseen, että menetelmää pystytään soveltamaan bitumin vanhenemisen tarkasteluun, mutta mittausten tarkkuudessa on vielä kehitettävää. Tämä huomattiin sekä validoinnin tuloksista että vanhenemisen tarkasteluun liittyneistä tuloksista. Tuloksia käytettäessä on otettava huomioon mittaustarkkuudesta johtuva virhemahdollisuus.

Bitumin vanhenemisen lisäksi tutkittiin mahdollisuutta tunnistaa bituminäytteiden sisältämiä dikloorimetaani-jäämiä. Mittausten perusteella DCM:n havaittiin aiheuttavan muutoksia puhtaan bituminäytteen spektriin. Lisäksi havaittiin lupaavan oloinen piikki spektrissä, jonka perusteella merkki DCM:n läsnäolosta voitiin havaita nopeasti. Loppupäätelmänä voidaan todeta, että menetelmällä pystytään selvittämään dikloorimetaanin läsnäolo kvalitatiivisesti mutta määrityksen alarajaa ei pystytty määrittämään.

Lähteet

Blomberg, T. 1990. Bitumit. Jyväskylä: Neste Oy ja Rakentajain Kustannus Oy.

Caineng Zou. 2017. Unconventional Petroleum Geology. E-kirja. 17.3.2017.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812234-1.00012-1>

Evaluation of results from qualitative methods. 2007. NMKL Procedure No 20 (2007), version 1. Nordic committee on food analysis.

Fini, Ellie H.; Buabeng, Felix Smith; Abu-Lebdeh, Taher & Awadallah, Faisal. 2015. Effect of introduction of furfural on asphalt binder ageing characteristics. Road materials and pavement design. Vol. 17, issue 3.
<http://dx.doi.org/10.1080/14680629.2015.1108219>

Harris, Daniel C. 2016. Quantitative chemical analysis. New York: W. H. Freeman and Company.

Jaarinen, Soili & Niiranen, Jukka. 2008. Laboratorion analyysitekniikka. 5.–6. painos. Edita Prima Oy, Helsinki 2008.

Lamontagne, J; Dumas, P; Mouillet, V & Kister, J. 2001. Comparison by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens. Fuel. Vol. 80, s 483-488. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00121-6](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00121-6)

Merck. 2020. IR Spectrum Table & Chart. <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrum-table.html>

Pan, Jielin; Hossain, Mohammad I. & Tarefder, Rafiqul A. 2017. Temperature and Moisture Impacts on Asphalt before and after Oxidative Aging Using Molecular Dynamics Simulations. Journal of Nanomechanics and Micromechanics. Vol. 7, issue 4.

Paraskevaidi, M.; Martin-Hirsch, P. L. & Marin, F. L. 2018. ATR-FTIR spectroscopy tools for medical diagnosis and disease investigation. Kumar C. (edit): Nanotechnology characterization tools for biosensing and medical diagnosis. Springer, Berlin, Heidelberg.

SFS-EN 1426. Bitumen and bituminous binders. Determination of needle penetration. 2015. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto.

SFS-En 12595. Bitumen and bituminous binders. Determination of kinematic viscosity. 2015. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto.

SFS-EN 12596. Bitumen and bituminous binders. Determination of dynamic viscosity by vacuum capillary. 2015. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto.

SFS-EN 12607-1. Bitumen and bituminous binders. Determination of the resistance to hardening under influence of heat and air. Part1: RTFOT method. 2015. Helsinki: Suomi Standardisoimisliitto.

SFS-EN 12769. Bitumen and bituminous binders. Accelerated long-term ageing conditioning by a Pressure Ageing Vessel (PAV). Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto.

Siddiqui, M. N. & Ali, M. F. 1999. Studies on the aging behavior of the Arabian asphalts. *Fuel*. Vol. 78, s. 1005-1015. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(99\)00018-6](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00018-6)

Thermo Scientific Inc. 2010. Nicolet iS5 Spectrometer Fast Facts.

Weigel, S. & Stephan, D. 2017. The prediction of bitumen properties based on FTIR and multivariate analysis methods. *Fuel*. Vol. 208, s. 655-661. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.07.048>

Suorituskykyparametrit

Suorituskykyparametrien laskukaavat				
		Saatu tulos		
		+	-	
Oletettu tulos	+	A	B	AB
	-	C	D	CD
		AC	BD	ABCD
Spesifisyys				
D/CD*100		>95 %		
Herkkyyys				
A/AB*100		>9 5%		
Tarkkuus				
A+D/ABCD*100		>90 %		
Väärät negatiiviset				
B/AB*100		<5 %		
Väärät positiiviset				
C/AC*100		<5 %		
Menetelmän toimivuuden arviointi				
K<0,20		ei toimi		
0,21<K≤0,40		toimii heikosti		
0,41<K≤0,60		toimii kohtuullisesti		
0,61<K≤0,80		toimii hyvin		
K>0,80		toimii erittäin hyvin		
K	$p_0 - p_e / 1 - p_e$			
p ₀	A/ABCD+D/ABCD			
p _e	$(AB*AC)+(CD*BD)/ABCD*ABCD$			
McNemarsin testi				
$\chi^2 < 3,84$		todelliset positiiviset eivät eroa tilastollisesti merkitsevästi oletetuista positiivisistä		
$\chi^2 > 3,84$		todelliset positiiviset eroavat oletetuista positiivisistä tilastollisesti merkitsevästi		
χ^2	$(B-C -1)^2/(B+C)$			

Suorituskykyparametrien tulokset				
		Saatu tulos		
Oletettu tulos		+	-	
	+	84	13	97
	-	10	37	47
		94	50	144
Spesifisyys		78,7 %		
Herkkyys		86,6 %		
Tarkkuus		84,0 %		
Väärät negatiiviset		13,4 %		
Väärät positiiviset		21,3 %		
Menetelmän toimivuus				
p_0		0,84		
p_e		0,23		
K		0,79		
McNemarsin testi				
χ^2		0,17		

Vanhennettu bitumi - kuvaajien piikkien korkeuksia

Tuore 70/100 bitumi (absorptio)			
	1697,68 cm ⁻¹	1598,15 cm ⁻¹	1455,56 cm ⁻¹
1.	0,006	0,023	0,14
2.	0,005	0,021	0,136
3.	0,005	0,024	0,135
4.	0,005	0,021	0,138
5.	0,005	0,02	0,136
6.	0,006	0,021	0,135
RTFOT vanhennettu 70/100 bitumi (absorptio)			
	1697,68 cm ⁻¹	1598,15 cm ⁻¹	1455,56 cm ⁻¹
1.	0,01	0,026	0,142
2.	0,008	0,023	0,136
3.	0,009	0,024	0,138
4.	0,004	0,019	0,132
5.	0,004	0,02	0,135
6.	0,005	0,021	0,136
RTFOT + PAV vanhennettu 70/100 bitumi (absorptio)			
	1697,68 cm ⁻¹	1598,15 cm ⁻¹	1455,56 cm ⁻¹
1.	0,013	0,023	0,139
2.	0,011	0,021	0,138
3.	0,013	0,024	0,14
4.	0,012	0,023	0,131
5.	0,009	0,02	0,135
6.	0,006	0,021	0,135