

Entwicklung einer In-Situ-Permeations- Mess-Apparatur für die Detektion von flüchtigen Kohlenwasserstoffen und die Messung der Permeationsrate an thermoplastischen Kunststoffrohren

Masterarbeit

von

Christian Johann Bodor, BSc

erstellt an der

Polymer Competence Center Leoben GmbH

eingereicht am

**Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe
an der Montanuniversität Leoben**



Betreuung: Dipl.-Ing. Dr.mont. Michael Buder-Stroißnigg

Begutachtung: Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Gerald Pinter

Leoben, November 2011

AUFGABENBLATT

Werden Rohre aus polymeren Werkstoff in Ölfeld-Anwendung eingesetzt, ist besonders Augenmerk auf die Emission von flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffen (KW), insbesondere aromatische KW (BTEX - Benzol, Toluol, Ethylbenzol, m,n,o-Xylol) zu legen.

Während im Vorfeld der Arbeit durchgeführte Untersuchungen zeigten, dass Peremationsuntersuchungen an Kunststofffolien eine erfolgversprechende Methode zur Ermittlung der Barriereigenschaften potenzieller Rohrwerkstoffe darstellen, soll im Rahmen dieser Arbeit ein Permeationsprüfstand zur Charakterisierung im Betrieb befindlicher Rohre entwickelt und getestet werden. Im ersten Schritt ist eine, im Vorfeld entwickelte Messapparatur aus Glas zu optimieren und zu evaluieren. Das Hauptziel der Arbeit ist die Entwicklung, Inbetriebnahme und Anwendung eines In-Situ-Permeationsprüfstandes, wobei der Fokus insbesondere auf

- einer robusten Ausführung der Testzelle sowie der Beprobung und Analyseeinrichtung
- weitestgehend automatisierte Probenahme und Prüfabläufe
- unterschiedliche Trägermedien (z.B. Wasser, Luft, Stickstoff)
- eine optimale diskontinuierliche oder kontinuierliche Betriebsweise

gelegt werden soll. Im Rahmen der Inbetriebnahme und Anwendung des Prüfstandes soll sowohl die Idealkonfiguration für Messungen im Labor und im Feld, als auch Permeationsraten von ausgewählten Rohr/Medium-Kombinationen erarbeitet werden.

Die Ergebnisse der Masterarbeit sind in übersichtlicher Form darzustellen und zu diskutieren.

Leoben, März 2010

Univ.-Prof. Dipl. Ing. Dr. Gerald Pinter

Eidesstattliche Erklärung:

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Affidavit:

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Datum

Unterschrift

DANKSAGUNG

Die vorliegende Masterarbeit wurde unter der Leitung von Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Gerald Pinter vom Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe in der Permeationsgruppe des Polymer Competence Center angefertigt und vor Ort von Herrn Dipl.-Ing. Dr.mont. Michael Buder-Stroißnigg betreut.

Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Gerald Pinter gilt meinen besonderen Dank für die Ermöglichung und Begutachtung dieser Masterarbeit.

Herrn Dipl.-Ing. Dr.mont. Michael Buder-Stroißnigg möchte ich zutiefst von Herzen danken für die wissenschaftliche Unterstützung, sein Engagement und für die stetige Diskussions- und Hilfsbereitschaft.

Weiters danke ich Herrn Dipl.-Ing. Dr.techn. Gerald Zehethofer, meinem Betreuer von der OMV Exploration & Production GmbH, für seine konstruktive Mitarbeit bei der Masterarbeit. Allen anderen Mitarbeitern der OMV Exploration & Production GmbH, welche ich im Zuge dieser Masterarbeit kennenlernen durfte, möchte ich für die kooperative Zusammenarbeit danken.

Herrn Dipl.-Ing. Dr.mont. Markus Haager (Agru Kunststofftechnik GmbH, Bad Hall) danke ich für die zur Verfügungstellung der Prüfkörper.

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen Herrn Dipl.-Ing. Martin Tscherner vom Joanneum Research Graz, für seinen Einsatz und seinen innovativen Ideen zu danken.

Die vorliegende Masterarbeit wurde im COMET-Projekt „*Entwicklung einer In-Situ-Permeations-Mess-Apparatur für die Detektion von flüchtigen Kohlenwasserstoffen und die Messung der Permeationsrate an thermoplastischen Kunststoffrohren*“ (Projekt-Nr.: 3.02) an der Polymer Competence Center Leoben GmbH im Rahmen des Kompetenzzentren-Programms COMET des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie unter Beteiligung der Joanneum Research ForschungsgmbH (MATERIALS-Sensorsystem, Graz) und OMV Aktiengesell-

schaft erstellt und mit Mitteln des Bundes und der Länder Steiermark und Oberösterreich gefördert.

Mein tiefempfundener Dank gilt meiner Familie. Meinen Eltern danke ich für die liebevolle, großzügige und vielseitige Unterstützung in allen Lebenssituationen.

KURZFASSUNG

In der Erdölindustrie werden Rohöle sowie Lagerstätten- und Prozesswässer in sogenannten Flowlines transportiert. Üblicherweise werden Flowlines aus Stahl gefertigt, sollen aber künftig durch Rohre aus thermoplastischen Kunststoffen substituiert werden. Durch die Substitution könnten der finanzielle und zeitliche Installationsaufwand massiv gesenkt werden. Während Stahlleitungen grundsätzlich dicht gegenüber Erdölbestandteilen sind, können Kunststoffrohre nicht grundsätzlich als dicht gegenüber flüchtigen Kohlenwasserstoffen betrachtet werden. Im ersten Schritt wurde die Permeation von konditionierten thermoplastischen Kunststoffrohren durch das Sammeln des Permeats in destilliertem Wasser untersucht. Mit Hilfe einer Kombination aus aufwändigen Flüssig/Flüssig-Extraktionsmethoden und darauf folgender gaschromatographischer Analyse konnte die Durchbruchzeit („*Time-Lag*“) für Toluol durch 32mm/SDR11 (PE-100) Rohre mit etwa 4 Wochen bestimmt werden. Weiters wurde ein Permeations-Laborprüfstand konstruiert und implementiert, mit dem Permeationsraten von flüchtigen Kohlenwasserstoffen durch die Rohrwand von PE-Rohren gemessen werden konnte. Darüber hinaus konnte eine Konfiguration geschaffen werden, die es erlaubt gegebenenfalls im Einsatz befindliche PE-Rohre hinsichtlich deren Permeationsraten von flüchtigen Kohlenwasserstoffen zu untersuchen. Im Labor wurde einerseits die Eignung des Permeations-Laborprüfstandes nachgewiesen, sowie die Toluol-Permeation in Abhängigkeit der Konzentration ermittelt. Die Permeationsexperimente mit dem Permeations-Laborprüfstand wurden bei 35°C und einem Innendruck von 3 bar durchgeführt. Dabei zeigte sich ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen unterschiedlichen Konzentrationen innerhalb des Rohres und den daraus resultierenden Permeationsraten. Die ermittelten Permeationsraten für Toluol lagen im Bereich von etwa 70mg/m²d bis 1200mg/m²d. Die Ergebnisse aus den Permeationsversuchen ergaben, dass der entwickelte Permeations-Laborprüfstand für die kalibrierte Substanz reproduzierbare und schlüssige Messergebnisse liefert. Zudem wurde ein Grundstock für den Aufbau eines Arbeitsbereiches zum Thema Permeation an der Kunststofftechnik Leoben geschaffen.

ABSTRACT

Flowlines, used to transport crude oil or process water in petroleum engineering, are nowadays typically made of steel. Thermoplastic polymer pipes offer a great potential to reduce installation costs by substitution of the steel pipes. While steel pipes are impermeable, polymer pipes might show reasonable permeation rates against hydrocarbons. Up to now, no data on application-relevant permeation rate of polymer pipes for oilfield applications available. Therefore first application oriented permeation measurements were done by sampling the permeate in distilled water. By means of extensive liquid/liquid extraction methods and gas chromatographic quantification a “*time-lag*” of about 4 weeks for toluene permeation through polyethylene-pipes (32mm/SDR11, PE100) was determined. Furthermore a permeation test device was designed and implemented to characterize the permeation rate of 32mm-pipes systematically. Additionally a test setup for pipes, which are already in service, was implemented. By means of the novel test device the permeation rates of volatile organic compounds through the wall of PE-pipes were determined at 35°C and 3 bar inside pressure. An almost linear relationship between the concentration inside the pipes and the permeation rates, ranged from 70 mg/m²d to 1200 mg/m²d was shown. The novel permeation test device for polymer pipes proved to allow the determination of the toluene-permeation both, in laboratory and in-situ. This master thesis is also a contribution in the ongoing development of the field of research “permeation”.

INHALTSVERZEICHNIS

DANKSAGUNG	I
KURZFASSUNG	III
ABSTRACT	IV
1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG.....	1
2 GRUNDLAGEN.....	3
2.1 Grundlagen der Permeation.....	3
2.1.1 Lösungs-Diffusions-Modell	5
2.1.2 Sorbtion	6
2.1.3 Diffusion.....	13
2.1.4 Desorption	18
2.1.5 Permeation	18
2.1.6 Einflussfaktoren auf die Permeation	21
2.2 Analytische Messverfahren in der Permeation.....	26
2.2.1 Normen und Standards	26
2.2.2 Messsystem.....	28
3 EXPERIMENTELLE ENTWICKLUNG UND METHODIKENTWICKLUNG.....	36
3.1 Entionisiertes Wasser als Sammelmedium („Glaszylinder“)	36
3.1.1 Apparative Optimierung.....	37
3.1.2 Detektion aus entionisierten wässrigen Sammelmedium	40
3.2 Gasförmiges Sammelmedium („Prüfstand“).....	46
3.2.1 Permeations-Laborprüfstand	46
3.2.2 In-Situ-Permeations-Mess-Apparatur	51
3.2.3 Detektion aus dem gasförmigen Sammelmedium	57
4 EXPERIMENTELLES	60
4.1 Untersuchte Werkstoffe	60
4.2 Eingesetzte Medien	60
4.3 Prüfkörper	60

4.4	Permeationsversuche mit entionisiertem Wasser als Sammelmedium („Glaszylinder“)	61
4.5	Permeationsversuche mit gasförmigen Sammelmedium („Prüfstand“)	63
5	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	65
5.1	Entionisiertes Wasser als Sammelmedium („Glaszylinder“)	65
5.2	Gasförmiges Sammelmedium („Prüfstand“)	66
5.2.1	Ergebnisse der Permeationsversuche mit dem gasförmigen Sammelmedium	66
5.2.2	Zuverlässigkeit des Messsystems mit dem gasförmigen Sammelmedium („Prüfstand“)	71
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	75
7	LITERATUR	76
8	ANHANG	78
8.1	Abbildungsverzeichnis	78
8.2	Tabellenverzeichnis	83

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Die grundlegenden Phänomenologiebeschreibungen von stofflichen Transportvorgängen gehen auf Fourier (1822), Fick (1855), Eyrin (1936) und Barrer (1937) zurück (Crank, 1975; Crank und Park, 1968; Vieth, 1991). Sie legten die Basis für eine neue wissenschaftliche Disziplin, die der Beschreibung und Messung von Permeationsphänomenen (Crank, 1975). Die Branchen, in denen Interesse an der wissenschaftlichen Betrachtung von Permeation besteht sind vielfältig. In der Verpackungsindustrie wird auf die Dichtheit von Kunststoffflaschen Wert gelegt (Müller-Syring, 2006). Die Kunststoffflaschen sind CO₂ durchlässig und somit verliert das Getränk ständig an Geschmack (Menges et al., 2002). In der Automobilbranche muss die Dichtheit von Kraftstofftanks auf Jahre gewährleistet werden (Müller-Syring, 2006). Die Kunststoffrohr-Industrie ist aus ökologischen sowie auch aus ökonomischen Gründen daran interessiert, dass ihre Rohre keine Permeationsverluste vorweisen. Durch enorme Permeationsverluste kann das unmittelbare ökologische Umfeld stark kontaminiert werden, was in verschiedenen Branchen dazu geführt hat, dass die Permeationseigenschaft von Kunststoffrohren stärker in den Fokus gerückt wurde. Beispielsweise ist in der Erdölindustrie der Trend zu erkennen, Flowline-Stahlrohre sukzessiv durch Kunststoffrohre zu substituieren. Die Flowline ist die Verbindung zwischen einer Sonde (ausgerüstetes Bohrloch zur Förderung von Erdöl) im Erdreich und einer Sammelstation. Der Austausch der Stahlrohre gegen Kunststoffrohre hat deutliche Vorteile, jedoch bergen sich darin auch etliche Risiken. Der Vorteil von thermoplastischen, unverstärkten Kunststoffrohren liegt in der Verlegetechnik und in der Verringerung der Schweißnahtanzahl. Die Verlegetechnik ist bei Kunststoffrohren einfacher und kann aufgrund des Verlegens von der Rolle schneller erfolgen als bei Stahlrohren. Weiters ist die Schweißnaht als Verbindung von Kunststoffrohren schneller und einfacher zu realisieren. In der Erdölindustrie muss der Beweis erbracht werden, dass verlegte Kunststoffrohre in der Flowline keine schädlichen Permeate für Boden und Wasser durch die Rohrwand abgeben. Daher ist es auch notwendig an bereits verlegten Flowlines aus Kunststoffrohren den Beweis zu führen, dass die vorhandenen Richtlinien für Boden und Grundwasserbelastung eingehalten werden.

Ziel der Arbeit ist es, geeignete Messapparaturen zur Bestimmung der Permeationsraten zu konstruieren, implementieren und anzuwenden. Dabei soll zum Einen eine bereits bestehende Apparatur optimiert, angewendet und evaluiert werden. Zum Anderen soll eine Permeations-Mess-Apparatur entwickelt und angewendet werden, die eine Charakterisierung von Kunststoffrohren im Labor ermöglicht. Weiters soll eine Konfiguration erarbeitet und evaluiert werden, die es ermöglicht die Permeationsrate an verlegten, im Betrieb befindlichen Rohren zu prüfen. Insbesondere für den In-Situ-Einsatz ist ein robustes einfach anzuwendendes und fehlertolerantes System zu entwickeln.

2 GRUNDLAGEN

Um neue Materialien und Produkte hinsichtlich gezielter Permeationseigenschaften entwickeln zu können, ist es notwendig den Transportmechanismus der Permeation genau zu verstehen (Klopffer und Flaconnèche, 2001). Die Betrachtung der Permeation in den existierenden phänomenologischen Einzelprozessen und in Abhängigkeit von differenten Einflüssen ist Gegenstand dieses Kapitels. Mit diesem grundlegenden Wissen kann folglich präzise auf die Erfordernisse der Messtechnik eingegangen werden.

2.1 Grundlagen der Permeation

Der Stofftransport (Transport von Teilchen) durch eine Barrierschicht wird als Permeation bezeichnet (Crank, 1975; Klopffer und Flaconnèche, 2001). Die Teilchen (Moleküle oder Atome) können in unterschiedlichen Aggregatzuständen vorliegen. Die transportierten Teilchen (Moleküle oder Atome) werden auch als Permeat bezeichnet. Mit dem Aggregatzustand der Permeate ist die Bezeichnung der Permeation verknüpft (Vieth, 2001).

- Gas-Permeation
- Flüssig-Permeation
- Dampf-Permeation

In der Wissenschaft sind zwei Modelle zur Beschreibung der Permeation anerkannt, das:

- Poren-Modell

und das

- Lösungs-Diffusions-Modell (Wijmans und Baker, 1995).

Die beiden Modelle unterscheiden sich grundlegend in ihren Transportvorgängen. Im **Poren-Modell** erfolgt der Transportvorgang aufgrund von vorhandenen Makro oder Mikroporen (Zhang, 2008). Die Strömung, die sich beim Poren-Modell ausbildet, wird auch als Knudsen-Strömung bezeichnet (Batzer, 1985). Beim **Lösungs-**

Diffusions-Modell treten andere Transportphänomene auf. Im ersten Schritt muss das Permeat von der isotropen unporösen Barrierschicht sorbiert werden. Erst nach der Sorbtion kann das Permeat durch die Barrierschicht diffundieren (Elias, 1990).

Durch die Barrierschicht (siehe Abb.2.1) bilden sich zwei Raumbereiche aus (Menges et al., 2002). Damit bestehen Unterschiede in der räumlichen Konzentrationsverteilung des Permeats. Daraus resultiert ein thermodynamisches Ungleichgewicht, welches das Permeat durch Diffusion auszugleichen versucht (Batzler et al., 1985). Dieser Ausgleich des Ungleichgewichtes liefert die Grundlage der Permeationsphänomene.

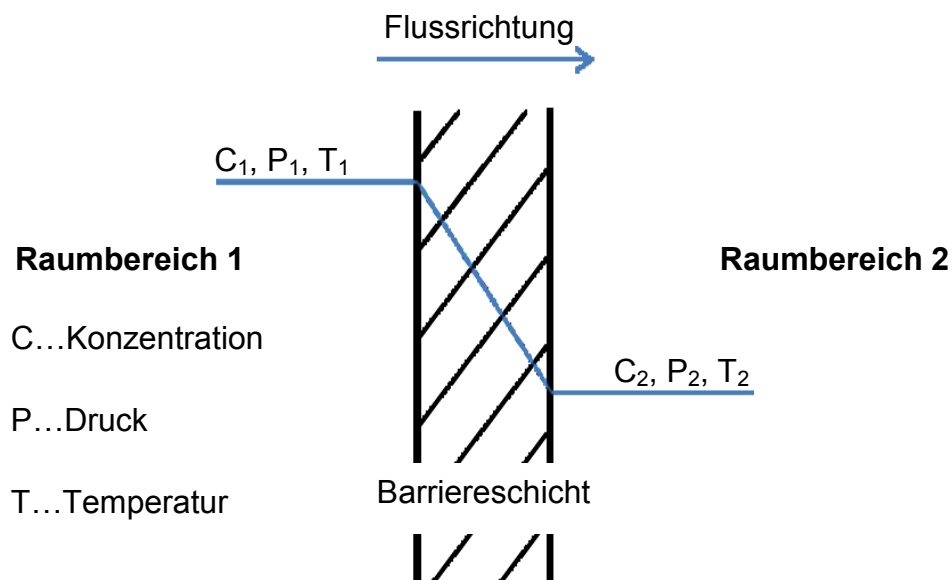


Abb. 2.1: Darstellung der möglichen Gradienten mit existierenden Einflussfaktoren; Flussrichtung für den Ausgleich des Ungleichgewichtes (Vieth, 1991).

Der Transportvorgang wird essentiell vom Partialdruck- und der Temperaturdifferenz beeinflusst. Durch den Partialdruckgradienten erfolgt der Transportvorgang des Permeats in Richtung niedrigeren Druckniveaus. Die Temperatur hat einen Einfluss auf die Beweglichkeit der Permeatteilchen. Daraus resultieren Einflüsse auf das Sorptionsverhalten und auf die Platzwechselkinetik im Polymer vom transportierten Permeat (Elias, 1990).

2.1.1 Lösungs-Diffusions-Modell

Bei einer isotropen unporösen Barrierschicht aus Kunststoff, wo zwischen Permeat und Barrierschicht eine Löslichkeit vorliegt, erfolgt der Permeationsprozess auf Basis des Lösungs-Diffusions-Modells. Das Lösungs-Diffusions-Modell (siehe Abb.2.2) setzt sich aus vier Teilprozessen zusammen (Menges et al., 2002). Diese Teilprozesse erfolgen in der Reihenfolge:

1. Adsorption

Anreicherung des Permeats an der Oberfläche der Barrierschicht

2. Absorption

Permeataufnahme in das oberflächennahe Barrierevolumen

3. Diffusion

Durchgang des gelösten Permeats durch die Barrierschicht

4. Desorption

Abgabe des diffundierten Permeats an die Umgebung.

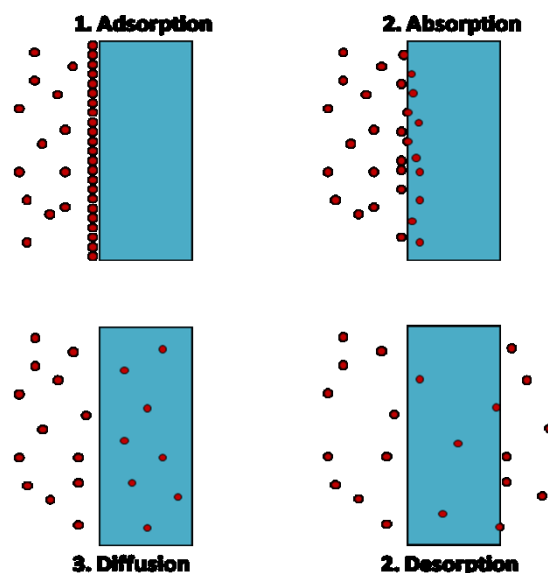


Abb. 2.2: Die vier Teilprozesse der Permeation nach dem Lösungs-Diffusions-Modell (Müller-Syring, 2006).

2.1.2 Sorbtion

Die Sorbtion beschreibt den Prozess des Aufnehmens und des Lösens vom Permeat in die Barrierschicht. Die Sorbtion ist ein Sammelbegriff für die Adsorption und die Absorption (Müller-Syring, 2006).

Adsorption

Die Adsorption ist eine Grenzflächendiskussion, welche das Anreichern vom Permeat an der Oberfläche beschreibt. Das an der Grenzfläche angereicherte Permeat kann auch als Adsorbat bezeichnet werden. Die Anreicherung kann grundlegend auf zwei verschiedenen Arten erfolgen (Atkins, 1990; Wedler, 1987):

- Physisorption (physikalische Adsorption)
- Chemisorption

Die Physisorption beruht auf den Van-der-Waals-Kräften zwischen Permeat und Oberfläche der Barrierschicht. Diese Wechselwirkung ist schwach, wirkt jedoch über große Entfernungen (Atkins, 1990).

Von der Chemisorption wird dann gesprochen, wenn die entstandenen Bindungen, chemischen Bindungskräften gleichen (Wedler, 1987). Die Chemisorption ist immer ein exothermer Prozess (Atkins, 1990).

Absorption

Die Absorption beschreibt den Vorgang, dass das Permeat nach der Anlagerung an der Barrierschicht in das oberflächennahe Barrirevolumen eindringt und in den oberflächennahen Volumsbereichen gelöst wird (Menges et al., 2002; Rück, 2009). Erst dann kann im nächsten Schritt die Diffusion der Permeatteilchen stattfinden.

Für die Sorbtion existieren etliche theoretische Modelle. Die grundlegenden Modelle beschränken sich auf Einphasensysteme. Eine Betrachtung von Mehrphasensystem würde die Komplexität steigern (Klopffer und Flaconnèche, 2001). Die Tab.2.1 gibt einen Überblick über die grundlegenden Sorbtionsmodelle.

Tabelle 2.1: Theoretische Sorbtionsmodelle (Klopffer und Flaconnèche, 2001).

Sorbtiionsmodelle
Henry-Modell
Langmuir-Modell
Dual Sorbtion-Modell
Flory-Huggins-Modell
BET-Modell-Modell ^{*)}

^{*)}Brunauer, Emmet Teller.

Henry-Gesetz

Das einfachste Gesetz ist die Sorbtionstheorie von Henry. Grundlegend beschreibt das Henry-Gesetz den Zusammenhang vom Partialdruck p und Konzentration c des Gases in einer Flüssigkeit. Das Henry-Gesetz kann auch dann angewendet werden, wenn es die Sorbtion zwischen einer Festkörperoberfläche (Barriere-schicht) und einem Gas (Permeat) beschrieben werden soll (Batzer, 1985; Klopffer und Flaconnèche, 2001). Das Henry-Gesetz zeigt in Gl.2.1 einen linearen Zusammenhang, zwischen der Gaskonzentration c an der Festkörperoberfläche (Barrierschicht) und dem Partialdruck p des Gases. In Abb.2.3 ist das lineare Verhältnis zwischen Konzentration und Druck dargestellt.

$$c = S * p \quad (2.1)$$

Der Faktor S repräsentiert den Löslichkeitsfaktor. Die Löslichkeit gibt das Volumen einer Substanz unter Standardbedingungen an, die bei einem äußeren Partialdruck des Permeats von 10^5Pa in einer Volumeneinheit der Barrierschicht gelöst ist. Die verwendete Einheit ist $\text{cm}^3/(\text{cm}^3 \text{ bar})$. Die Löslichkeit ist in diesem Fall unabhängig von der Konzentration c bei entsprechender Temperatur. Weiters sei erwähnt, dass das Henry-Gesetz nur bei niedrigem Druck seine Gültigkeit besitzt. Nach dem Aufnehmen des Permeats in das Barrierevolumen liegt es statistisch verteilt vor (Klopffer und Flaconnèche, 2001).

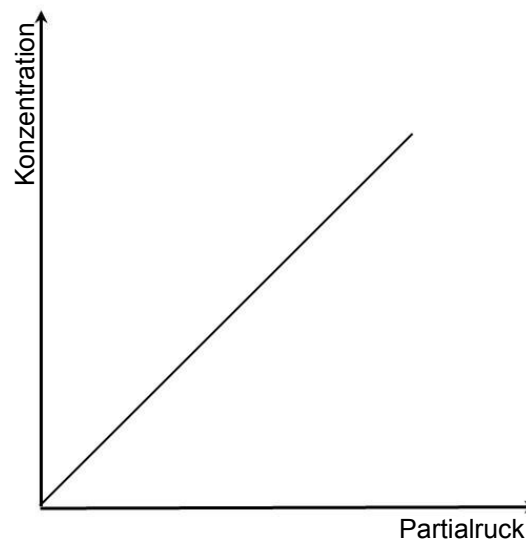


Abb. 2.3: Henry-Sorbtkurve; Linearer Zusammenhang zwischen Partialdruck und Konzentration (Klopffer und Flaconnèche, 2001).

Der Interaktionsmechanismus nach Tab.2.1 wird damit begründet, dass das Permeat statistisch verteilt vorliegt und dadurch die Polymer-Permeat sowie die Permeat-Permeat Interaktion geringer ausfallen wie die Permeat-Permeat Interaktion. Daher ist die Polymer-Polymer Interaktion bei statistischer Verteilung des Permeats und bei geringem Druck der bestimmende Interaktionsmechanismus (Klopffer und Flaconnèche, 2001).

Langmuir-Gesetz

Bei vielen Kunststoffen werden aufgrund ihrer Morphologie Abweichung von der idealen Henry-Sorption festgestellt. Damit ist gemeint, dass jene Permeatteilchen welche nicht von der Barrierschicht absorbiert werden, auf der Festkörperoberfläche adsorbiert vorliegen. Während der absorbierte Permeatanteil dem Henry-Gesetz folgt und mit wachsendem Druck zunimmt, erreicht der an der Festkörperoberfläche adsorbierte Permeatanteil ein Sättigungsplateau (siehe Abb.2.4). Diese Sättigung an der Festkörperoberfläche wird mit der Grenzkonzentration c_{∞}^L dargestellt. Hier ist die Polymer-Permeat Interaktion verstärkt vertreten und die Permeatteilchen lagern sich monomolekular auf der Festkörperoberfläche an. Diese adsorbierte Schicht von Permeatteilchen stellt die treibende Kraft für die Absorption des Permeats ins Polymer dar. Ist nun die Oberfläche vollständig mit Permeat besetzt erreicht die treibende Kraft und folglich die absorbierbare Permeatmenge

ein Plateau. Die Gl.2.2 beschreibt die Langmuir-Konzentration von den Permeatteilchen welche in Abhängigkeit vom Partialdruck an der Oberfläche adsorbiert vorliegen (Batzer, 1985).

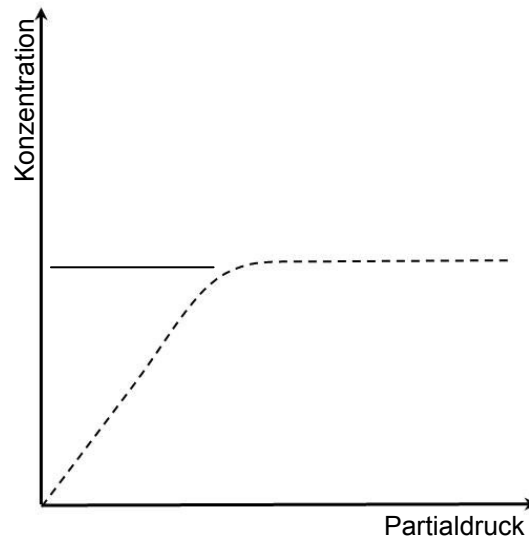


Abb. 2.4: Langmuir-Sorbtionskurve mit der Grenzkonzentration c_{∞}^L (Klopffer und Flaconnèche, 2001).

$$c^L = \frac{c_{\infty}^L * b * p}{1 + b * p} \quad (2.2)$$

Die Parameter b und c_{∞}^L werden mithilfe von Experimenten ermittelt. Die Konzentration c^L dieses gesättigten Langmuir-Anteils hängt vom Druck ab (Batzer, 1985).

Dual-Sorbtion-Modell

Das Henry-Gesetz und das Langmuir-Gesetz miteinander verknüpft ergeben das Dual-Sorbtion-Modell. Mathematisch werden beide Anteile miteinander addiert, was in Gl.2.3 und Gl.2.4 dargestellt wird (Batzer, 1985).

$$c = c^H + c^L \quad (2.3)$$

$$c = S^H * p + \frac{c_{\infty}^L * b * p}{1 + b * p} \quad (2.4)$$

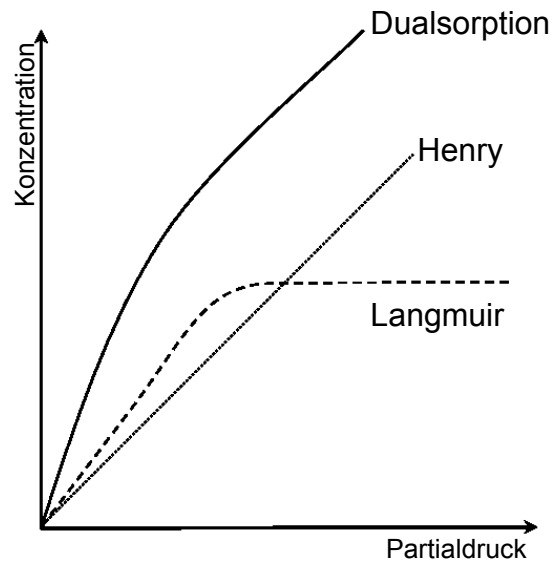


Abb. 2.5: Dual-Sorbtion-Modell Kurve (Klopffer und Flaconneche, 2001).

Dieses Gesetz kommt dann zum Einsatz wenn ein Sorbtionssystem von einem wenig aktiven Permeat und einem amorphen Kunststoff vorliegt. Hier tritt eine Interaktion von den Gesetzen Henry und Langmuir auf. Das Dual-Sorbtion-Modell beschreibt nicht die Quellwirkung von Kunststoffen, welche bei der Interaktion mit entsprechenden Permeat auftreten kann (Klopffer und Flaconneche, 2001). Wichtig ist, dass bei kleinem Partialdruck die Gl.2.4 in das Henry-Gesetz übergeht. Dann gilt für die Löslichkeit das Gesetz nach Gl.2.5.

$$S = S^H + c_{\infty}^L * b \quad (2.5)$$

Es sei erwähnt, dass die Grenzkonzentration c_{∞}^L bei höheren Temperaturen in der Nähe von T_g (Glastemperatur) verschwindet. Daher gilt bei hohen Temperaturen oberhalb von T_g , also im gummielastischen oder geschmolzenen Zustand des Kunststoffes, das Henry-Gesetz (Batzner, 1985).

Der Kunststoff im amorphen Bereich befindet sich thermodynamisch gesehen nicht im Gleichgewicht. Durch den strukturellen Aufbau besitzt der amorphe Kunststoff im Vergleich zum teilkristallinen Kunststoff viel freies Volumen. Wird

dieses Volumen aufgrund von Zusatzprozessen wie Tempern verringert, sinkt auch die Grenzkonzentration c_{∞}^L (Batzner, 1985).

Flory Huggins-Modell

Bei diesem Modell überwiegt die Interaktion zwischen den Permeat-Teilchen. Der Löslichkeitskoeffizient steigt kontinuierlich mit dem Partialdruck. Es liegt dies darin begründet, dass der Kunststoff eine Erweichung (Plastifizierung) durch das diffundierende Permeat erfährt (Klopffer und Flaconnèche, 2001). Durch die Beschreibung der Quelleigenschaft können thermoplastische Kunststoffe mit diesem Modell sehr gut beschrieben werden, da bei diesen häufig eine Quellung durch das Permeat auftritt. Die Gl.2.6 beschreibt das Modell von Flory-Huggins.

$$\ln a = \ln \frac{p}{p^0} = \ln \Phi_1 + (1 - \Phi_1) + \chi * (1 - \Phi_1)^2 \quad (2.6)$$

a	...	thermodynamische Aktivität der Komponenten im Permeat
p	...	Dampfdruck des Gases
p ₀	...	Sättigungsdampfdruck bei der Temperatur Φ_1
Φ_1	...	Volumenanteil des Permeats im Polymer
χ	...	Enthalpie-Interaktions-Parameter zwischen Polymer und gelöstem Stoff

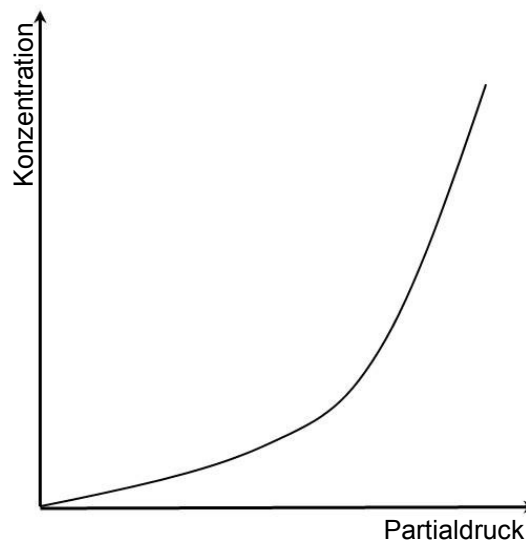


Abb. 2.6: Flory-Huggins Kurve (Klopffer und Flaconnèche, 2001).

BET-Modell

Dieses Modell ist von Stephen Brunauer, Paul Emmet und Edward Teller eingeführt worden und wurde nach diesen auch bezeichnet (Atkins, 1990). In diesem Modell wird das Langmuir-Modell und das Flory-Huggins Modell kombiniert. Es wurde entwickelt um die um das Verhalten des Permeats nahe der Löslichkeitsgrenze beschreiben zu können. Hier wird davon ausgegangen, dass sich das Permeat in mehreren Schichten an der Festkörperoberfläche anreichert. Daher zeigt die Kurve nach Abb.2.7 die Tendenz ins Unendliche zu gehen (Brunauer et al, 1938; Atkins, 1990).

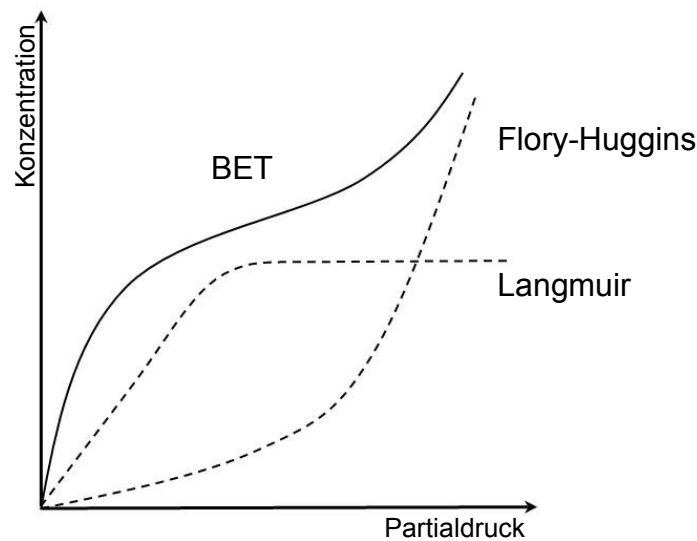


Abb. 2.7: BET-Modell Kurve (Klopffer und Flaconnèche, 2001).

Das geeignete Sorptionsmodell für das jeweilige Permeationsystem, kann nur mit der Hilfe von geeigneten Sorptionsexperimenten ermittelt werden.

2.1.3 Diffusion

Die Diffusion ist jener Teilprozess der Permeation, welcher nach der Sorption vom Permeat in die Barrierschicht erfolgt. Die grundlegenden mathematischen Betrachtungen der Diffusion kommen aus der Wärmelehre. In dieser Disziplin wurde die Verbindung hergestellt zwischen stochastischer Molekülbewegung und dem Transport von Teilchen (Permeat) durch eine isotrope Barrierschicht (Crank, 1975).

Die Diffusion beschreibt somit den Transport von Permeat-Teilchen durch eine Barrierschicht aus Kunststoff, wie in Abb.2.8 vereinfacht dargestellt wird. Dieser Teilprozess der Permeation basiert nicht auf einer äußeren Krafteinwirkung, sondern erfolgt aufgrund eines Konzentrationsgefälles. Durch das Konzentrationsgefälle ist das System im thermodynamischen Ungleichgewicht. Zum Ausgleich des Konzentrationsgefälles resultiert ein Permeatteilchen-Nettostrom (siehe Abb.2.9) durch die Kunststoff-Barrierschicht (Crank, 1975).

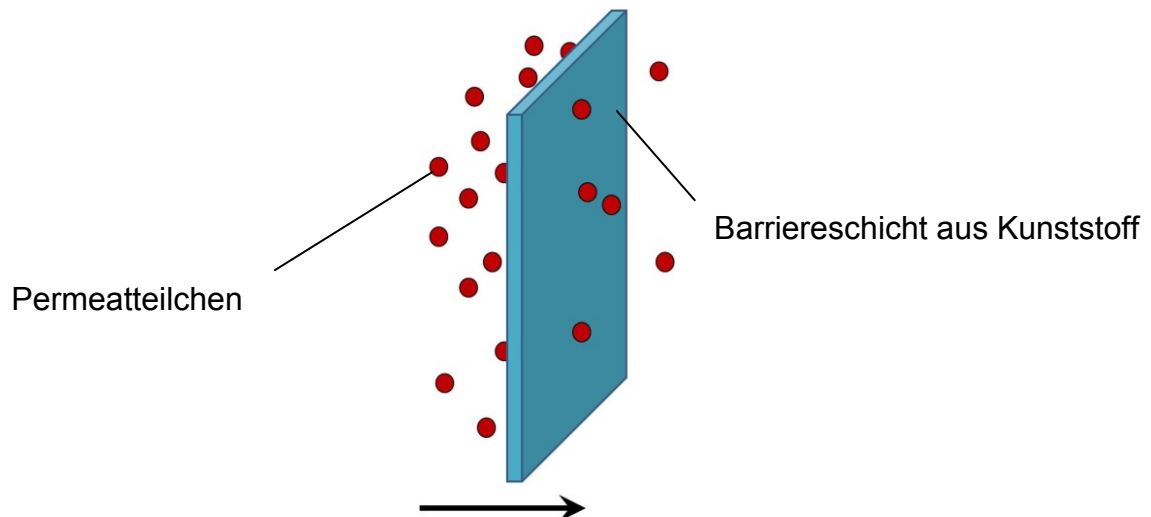


Abb. 2.8: Schematische Darstellung der Diffusion durch eine Barrierschicht aus Kunststoff; Diffusionsrichtung von linker Seite zur rechten Seite.

Die mathematische Beschreibung der Diffusion erfolgt durch die beiden Fick'schen Gesetze. Die Fick'schen Gesetze sind für isotrope Materialien gültig. Die Fick'schen Gesetze basieren auf einigen Annahmen, in denen sich die beiden Gesetze unterscheiden (Crank, 1975).

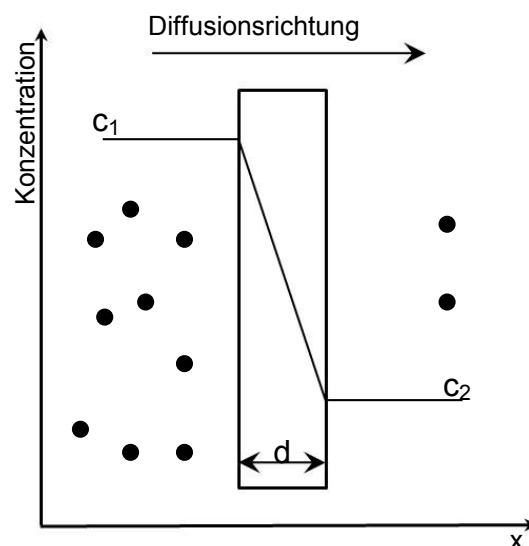


Abb. 2.9: Konzentrationsverteilung der Moleküle bzw. Atome des Permeats auf beiden Seiten; $c_1 > c_2$; d Barrierschichtdicke (Vieth, 1991).

Erstes Fick'sche Gesetz

Das erste Fick'sche Gesetz findet dann seine Anwendung, wenn die Konzentrationsverteilung und der Diffusionskoeffizient bekannt sind. Daraus kann mit den passenden Randbedingungen der Diffusionsstrom berechnet werden.

Annahmen für das erste Fick'sche Gesetz:

- $dc/dt = 0$; Die Diffusion ist stationär; d.h. die Konzentration vom Permeat an einem Ort ändert sich nicht mit der Zeit.
- $\left[\frac{\partial D}{\partial x}, \frac{\partial D}{\partial y}, \frac{\partial D}{\partial z} \right] \triangleq \nabla D = 0$; d.h. der Festkörper in dem Diffusion stattfindet ist hinsichtlich der Diffusionseigenschaften homogen und isotrop.
- D hängt nicht von der Konzentration des Permeats ab.
- Nur für eine Komponente als Permeat wird die Diffusion betrachtet (Menges et al., 2002).

Die Gl.2.7 steht für die Stromdichte J , welche den Teilchenstrom durch eine Einheitsfläche A in einer definierten Zeit t beschreibt (siehe Abb.2.10). Der Faktor Q beschreibt die Permeatteilchenanzahl. J wird üblicherweise auch Teilchenstrom oder Diffusionsstrom genannt (Batzer, 1985).

$$J = \frac{Q}{A * t} \quad (2.7)$$

Damit ein Teilchenstrom entsteht muss ein Konzentrationsgefälle vorhanden sein (siehe Abb.2.10). Die Höhe der Konzentration spielt für den Teilchenstrom keine Rolle. Die Stromdichte zeigt nach Gl.2.8 eine Proportionalität proportional zum Konzentrationsgefälle $\text{grad } c$.

$$J \propto \text{grad } c \quad (2.8)$$

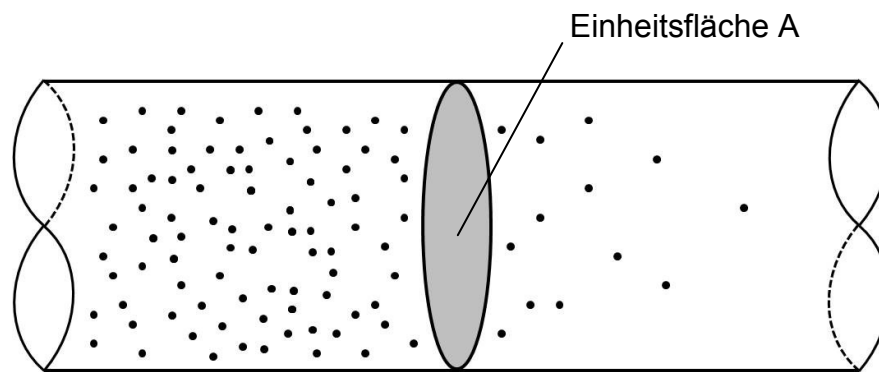


Abb. 2.10: Teilchenstrom durch eine Einheitsfläche A aufgrund des Konzentrationsgefälles (Universität-Kiel, 2011).

Um die Gl.2.8 zu komplettieren wird ein Proportionalitätsfaktor benötigt. Dieser Proportionalitätsfaktor wird Diffusionskoeffizient D bezeichnet. Die Diffusionskonstante hat die Einheit $[m^2/s]$. Sie gibt an, wie viele Teilchen pro Zeiteinheit durch eine Einheitsfläche A diffundieren. Der Diffusionskoeffizient ist nach Gl.2.9 ein symmetrischer Tensor zweiter Stufe (IFW-Dresden, 2011).

$$D = \begin{vmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} \\ D_{21} & D_{22} & D_{23} \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} \end{vmatrix} \quad (2.9)$$

Die Gl.2.10 ist das allgemeine erste Fick'sche-Gesetz. Die Gl.2.11 zeigt das erste Fick'sche-Gesetz für eine Transportrichtung.

$$\vec{J} = -D * \text{grad } c \quad (2.10)$$

$$\vec{J}_x = -D * \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (2.11)$$

Wenn die Stromdichte J Null ist, dann werden im Mittel genauso viele Permeat-Teilchen von links nach rechts wie von rechts nach links durch die Einheitsfläche hindurchtreten. Durch den Konzentrationsunterschied nach Abb.2.10 ergibt sich ein Teilchen-Nettostrom. Die Richtung des Nettostromvektors zeigt von der hohen zur niedrigen Konzentration. Die Richtung des Gradienten der Konzentration zeigt

von der kleinen zur großen Konzentration. Damit diese beiden Richtungen identisch werden, wird dem Diffusionskoeffizienten D ein Minuszeichen in der Gl.2.10 hinzugefügt (IFW-Dresden, 2011).

Zweites Fick'sche Gesetz

Durch die resultierenden Diffusionsströme ändern sich auch die Konzentrationen und damit wieder die Teilchenströme selbst. Daher ist eine Erweiterung des ersten Fick'schen Gesetzes notwendig. Folgende Betrachtung muss für jedes Teilvolumen gelten: „Die Änderung der Zahl der Moleküle in dem betrachteten Teilvolumen, d.h. die Änderung der Konzentration c ist gleich der Differenz von Zufluss und Abfluss, also $div J$ (Batzer, 1985).“ Die daraus resultierende Kontinuitätsgleichung lautet:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + div \vec{J} = 0 \quad (2.12)$$

In Gl.2.12 wird für \vec{J} die Gl.2.10 eingesetzt, daraus resultiert Gl.2.13. Die Gl.2.13 beschreibt das zweite Fick'sche Gesetz.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = div (D * grad c) \quad (2.13)$$

Die Gleichung vereinfacht sich dahingehend wenn der Diffusionskoeffizient D nicht vom Ort abhängt und man kann Gl.2.14 formulieren.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D * div grad c = D * \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (2.14)$$

Mit dieser Gleichung kann an jeder Stelle zu jedem Zeitpunkt die Konzentration des Permeats in der Barrierschicht berechnet werden.

Oft wird nur die Betrachtung einer Diffusionsrichtung benötigt. Die Gl.2.15 liefert eine vereinfachte Darstellung für die x-Richtung aus Gl.2.14 (Vieth, 1991; Crank, 1975; Universität-Kiel, 2011).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D * \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.15)$$

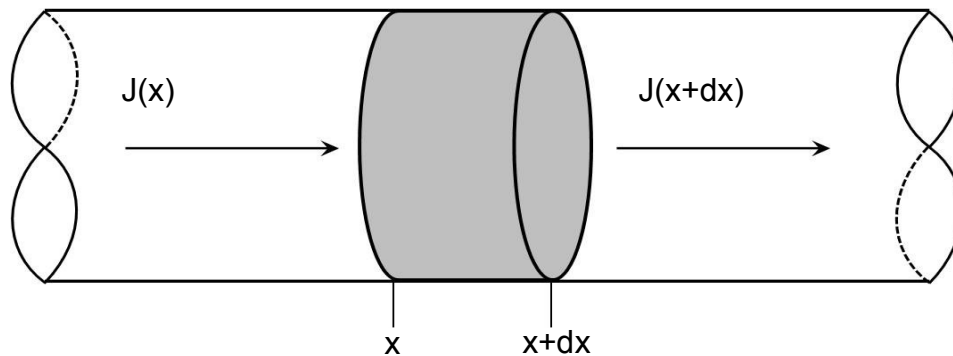


Abb. 2.11: Betrachtung eines Volumenelements für das 2.Fick'sche-Gesetz; lokale Flussänderung (Universität-Kiel, 2011).

2.1.4 Desorption

Die Desorption kann im Allgemeinen als Umkehrung der Absorption betrachtet werden. Die in der Barrierschicht gelösten und diffundierten Teilchen werden desorbiert, d.h. an die Umgebung abgegeben (Menges et al., 2002). Nach Atkins (Atkins, 1987) ist für Desorption eine gewisse Aktivierungsenergie notwendig, um die Teilchen aus der Potentialmulde zu heben. Die Aktivierungsenergie hängt stark vom Ausmaß der Bedeckung an der Oberfläche ab und kann sich daher während des Desorptionsprozesses verändern (Atkins, 1987).

2.1.5 Permeation

Die Permeation als Gesamtsystem betrachtet setzt sich aus der Diffusion, Sorption und Desorption zusammen. Die Desorption beschreibt den umgekehrten Prozess der Sorption und übt auf den Teilchentransport durch eine Barrierschicht keinen unmittelbaren Einfluss aus. Damit Desorption eintreten kann muss das Permeatteilchen eine gewisse Energiebarriere überwinden, um die Bindung zur Oberfläche zu lösen (Atkins, 1990). Daher setzt sich der Permeationskoeffizient aus dem Produkt des Sorptionskoeffizienten S und des Permeationskoeffizienten P nach Gl.2.16 zusammen.

$$P = D * S \quad (2.16)$$

Für diese vereinfachte Formel müssen folgende Bedingungen gültig sein:

- Generell gilt, dass die Diffusion gerichtet entlang der x-Achse stattfindet. Dies gilt für eine nicht orientierte Kunststoff-Barrierschicht, welche sehr dünn ist im Vergleich zu ihrer Oberfläche
- Die Kunststoff-Barrierschicht ist in ihrer Mikrostruktur homogen und isotrop
- Die Diffusion hat den „Steady-State“ Modus Zustand des Fließgleichgewichts erreicht
- Das Henry-Gesetz ist gültig, d.h. der Sorptionskoeffizient ist keine Funktion der Konzentration

Mit diesen Voraussetzungen können Vereinfachungen getroffen werden, um Berechnungen für den „Steady-State“ Modus zu ermöglichen.

Der Permeatteilchen-Nettostrom kann mit dem ersten Fick'schen Gesetz (Gl.2.11) beschrieben werden. Für den Diffusionskoeffizienten gilt dabei, dass dieser keine Funktion nach der Konzentration ist (siehe Gl.2.17) (Vieth, 1991).

$$D \neq f(c) \quad (2.17)$$

Aus der Gl.2.17 und der Annahme des ersten Fick'schen Gesetzes mit Vereinfachungen, folgt die Gl.2.18, welche den Fluss durch eine Kunststoff-Barrierschicht darstellt. Die Kunststoff-Barrierschicht befindet sich im „Steady-State“ Modus.

$$J = D * \left(\frac{c_1 - c_2}{l} \right) \quad (2.18)$$

Die Faktoren c_1 und c_2 repräsentieren die Konzentration auf beiden Seiten. Der Faktor l repräsentiert die Dicke der Kunststoff-Barrierschicht (Vieth, 1991).

Das Henry-Gesetz gekoppelt mit dem vereinfachten ersten Fick'schen Gesetz, ergibt die Gl.2.19.

$$J = D * S * \left(\frac{p_1 - p_2}{l} \right) \quad (2.19)$$

Durch das Einsetzen der Gl.2.16 in Gl.2.19 ergibt sich eine weitere Form, nämlich die Darstellung des Permeationskoeffizienten P :

$$P = \frac{J * l}{(p_1 - p_2)} \quad (2.20)$$

Aus der Gl.2.20 geht hervor, dass für die Permeation eine Abhängigkeit von Konzentration, Partialdruckdifferenz ($p_1 - p_2$) und Dicke l der Barrierschicht existiert.

In der Tab.2.2 sind einige verschiedenen Einheiten des Permeationskoeffizienten aufgelistet.

Tabelle 2.2: Einige mögliche Einheiten des Permeationskoeffizienten (Menges et al., 2002).

Voraussetzung	Einheit
SI-Einheit	$[P] = \frac{m^2}{s * Pa}$
Für Gase	$[P] = \frac{cm^3 * \mu m}{m^2 * Tag * bar}$
Für Wasserdampf	$[P] = \frac{g * \mu m}{m^2 * Tag}$

Für die Beschreibung der Permeationseigenschaften kann auch eine andere Größe herangezogen werden, die der Durchlässigkeit oder Permeabilität Π . Die Permeabilität gibt darüber Auskunft, welches Permeatvolumen bei einem Partialdruckdifferenz von 1bar eine Kunststoff-Barrierschicht mit der Dicke l und einer Einheitsfläche von $1m^2$ in einem Tag durchwandert. An der Kunststoff-Barrierschicht muss eine Partialdruckdifferenz zwischen den beiden Seiten von 10^5 Pa vorliegen (Menges et al., 2002).

$$\Pi = \frac{P}{l} \quad (2.21)$$

Der zeitliche Verlauf der Permeation wird in der Permeationskurve dargestellt. Sie zeigt drei verschiedene Stadien (siehe Abb.2.12). Im ersten Stadium wird kein Permeat detektiert. Daher ist nur eine Grundlinie in der Nähe vom Nullniveau zu sehen. Treten die ersten Permeatteilchen aus dem Kunststoff aus steigt die Konzentration des Permeats. Diese Zeit bis zum Durchbruch des Permeats wird als

„Time-Lag“ t_L bezeichnet. Es folgt ein linearer Anstieg der Permeatkonzentration. Mit zunehmender Konzentration sinkt die resultierende Triebkraft, somit mündet die Kurve in ein Plateau, das den Gleichgewichtszustand („Steady-State“ Modus) beschreibt. Dort ist der Netto-Teilchenstrom konstant. Diese Kurve wird bei üblichen Permeationsexperimenten aufgenommen.

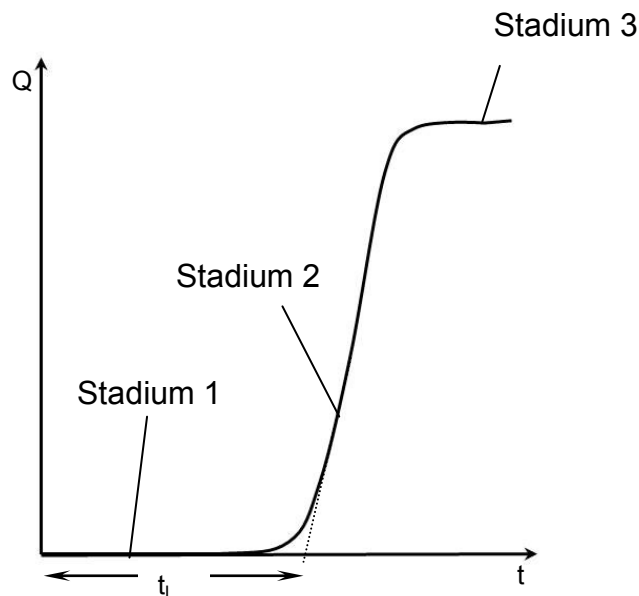


Abb. 2.12: Permeatteilchenanzahl Q über der Zeit t ; drei Stadien, t_L „Time-Lag“ (Vieth, 1991).

2.1.6 Einflussfaktoren auf die Permeation

Kunststoffe weisen bei verschiedenen Medien, welche auch in unterschiedlichen Aggregatzuständen vorliegen können, verschiedenste Permeationskoeffizienten auf. Der Permeationskoeffizient ist, wie bereits erläutert, das Produkt aus Diffusionskoeffizient und Sorptionskoeffizient. Daher werden die Einflüsse nicht für jeden dieser beiden Koeffizienten betrachtet, sondern als Summeneinflüsse in Bezug auf den Permeationskoeffizienten dargestellt (Orzinski, 2007).

2.1.6.1 Einfluss der Temperatur

Barrer (Barrer, 1941) war der Erste, der erkannte, dass die Diffusion kleiner Teilchen ein wärmeaktivierter Prozess ist (Klopffer und Flaconnèche, 2001). Die Sorption ist genauso ein wärmeaktivierter Prozess (Menges et al., 2002). Bei höherer Temperatur tendieren die Molekülsegmente des Polymers zu stärkeren Bewegungen. Diese stärkeren Molekülsegmentbewegungen haben zur Folge, dass ein

„Springen“ von diffundierenden Molekülen bzw. Atomen zwischen den inter- und intramolekularen Bereichen des Polymers statistisch wahrscheinlicher wird (Orzinski, 2001; Menges et al., 2002). Daraus resultiert, dass für das Passieren der diffundierenden Permeatteilchen eine geringere kinetische Energie notwendig ist. Das Permeatteilchen selbst erhält eine höher thermische Energie, was dazu führt, dass durch die stärkere Eigenbewegung der Platzwechsel begünstigt wird. Die Arrhenius-Gleichung findet zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der einzelnen Koeffizienten ihre Anwendung (Orzinski, 2001; Menges et al., 2002). Die folgenden Gleichungen geben eine gute Annäherung bei kleinen Temperaturbereichen.

Diffusionskoeffizient

Für die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temperatur wird eine Aktivierungsenergie E_D definiert. Dies ist jene Energie, die ein Mol Permeatteilchen benötigt, um zwischen zwei Freiräumen des Polymers zu springen.

$$D(T) = D_o * e^{-\frac{E_D}{R*T}} \quad (2.21)$$

Aus dieser Gleichung geht hervor, dass mit steigender Temperatur der Diffusionskoeffizient steigt (Menges et al., 2002).

Sorbtionskoeffizient

Der Sorbtionskoeffizient hängt von zwei Prozessen ab: einerseits von der exothermen Kondensation des Permeats und andererseits von dem endothermen Mischungsprozess des Permeats mit dem Polymer. Diese beiden Prozesse werden in der Sorbtionsenthalpie ΔH_S zusammengeführt. Der temperaturabhängige Sorbtionskoeffizient lässt sich durch die Gl.2.22 beschreiben (Menges et al., 2002).

$$S(T) = S_o * e^{-\frac{\Delta H_S}{R*T}} \quad (2.22)$$

Permeationskoeffizient

Wie zuvor bei der Definition des Permeationskoeffizienten, setzt sich auch hier der temperaturabhängige Permeationskoeffizient aus Sorbtions- und Diffusionskoeffizienten zusammen.

$$P(T) = P_0 * e^{-\frac{E_P}{R*T}} \quad (2.23)$$

P_0 setzt sich aus den Koeffizienten nach Gl.2.24 zusammen.

$$P_0 = D_0 * S_0 \quad (2.24)$$

Die Aktivierungsenergie E_P setzt sich wie P_0 aus den beiden Koeffizienten, repräsentativ für die Energie zusammen (siehe Gl.2.25) (Menges et al., 2001).

$$E_P = E_D + \Delta H_S \quad (2.25)$$

Durch Piringer und Baner wurde in zahlreichen Versuchen der Beweis erbracht, dass bei erhöhter Temperatur auch eine erhöhte Permeation festzustellen sei (Piringer und Baner, 2000).

2.1.6.2 Einfluss des Partialdrucks

Sorbtionskoeffizient

Das Henry-Gesetz für ideale Gase nimmt einen konstanten Sorbtionskoeffizient S an. Die Konzentration ist also proportional zum Partialdruck. Je höher der Partialdruck und die molare Masse des Permeats ist, desto komplexer wird die Interaktion der Permeatteilchen. Somit ergibt sich eine Druckabhängigkeit des Sorptionskoeffizienten; man weicht vom Henry-Gesetz ab (Massey, 2002).

Diffusionskoeffizient

Bei höherem Partialdruck wirken verschiedene Effekte auf den Diffusionskoeffizienten ein. Einerseits findet durch die Erhöhung des Druckes eine Verdichtung des Polymers statt. Dies führt dazu, dass die Dichte des polymeren Materials ansteigt. Daraus folgt, dass das freie Volumen auch geringer wird. Weiters geht eine Druckerhöhung mit einer Erhöhung der Permeatkonzentration in der Kunststoff-Barrierschicht einher. Dies führt zu einer Plastifizierung des polymeren Materials, womit wieder mehr freies Volumen für die Diffusion vorhanden ist (Klopffer und Flaconnèche, 2001).

2.1.6.3 Einfluss des Kristallinitätsgrades

Die meisten Modelle, welche den Kristallinitätseinfluss beschreiben, basieren auf dem 2-Phasen-Modell. In teilkristallinen Polymeren existiert ein 2-Phasen-System, da teilkristalline Polymere kristalline und amorphe Strukturen ausbilden. Da in der kristallinen Phase das Permeat nicht gelöst und somit nicht permeiert werden kann, behindern kristalline Phasen das Permeat an der Diffusion und gleichzeitig zwingen sie das Permeat zu Umwegen. Daher werden die Diffusionswege bedeutend länger. Der Diffusionskoeffizient für amorphe Phasen muss daher mit Mindefaktoren dividiert werden, welches in Gl.2.26 zu sehen ist.

$$D = \frac{D_a}{\psi * B} \quad (2.26)$$

D_a ist der Diffusionskoeffizient des amorphen Polymers. Der Umwegfaktor ψ beschreibt den erweiterten Diffusionsweg durch die kristalline Struktur, welcher mit dem Kristallinitätsgrad wächst. Faktor B ist der Blockierungsfaktor. Dieser Blockierungsfaktor berücksichtigt die Behinderung der Molekülsegmente durch Kristallite. Beide Faktoren müssen durch Experimente bestimmt werden (Menges et al., 2002; Batzer, 1985).

Der Lösungsvorgang beschränkt sich auf die amorphen Bereiche des Polymers. Mit der Gl.2.27 wird die Abhängigkeit des Sorbtionskoeffizienten von der Kristallinität beschrieben.

$$S = S_a * (1 - \alpha) \quad (2.27)$$

S_a repräsentiert die Löslichkeit im amorphen Bereich und $1-\alpha$ beschreibt den Volumenanteil der amorphen Phase.

Unter der Berücksichtigung der neuen Faktoren aus dem Diffusionskoeffizienten und dem Sorbtionskoeffizienten, ergibt sich für ein teilkristallines Polymer folgender Permeationskoeffizient:

$$P = S_a * (1 - \alpha) * \frac{D_a}{\psi * B} \quad (2.28)$$

Der Permeationsfaktor steigt überproportional an, wenn der amorphe Anteil vergrößert wird (siehe Abb.2.13). Dies liegt begründet im Umwegfaktor. In Abb.2.13 ist die Permeabilität verschiedener Gase durch PE in Abhängigkeit vom Kristallinitätsfaktor α dargestellt (Batzer, 1985).

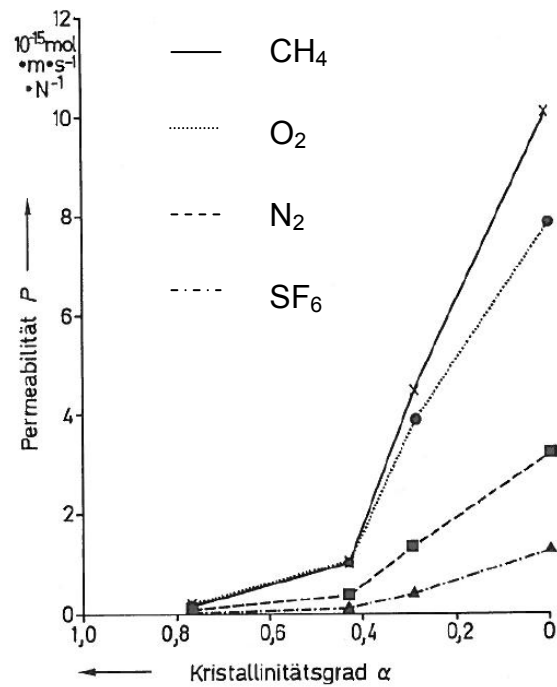


Abb. 2.13: Permeabilität von verschiedenen Gasen durch Polyethylen, Einfluss des Kristallinitätsgrades α (Batzer et al., 1985).

2.2 Analytische Messverfahren in der Permeation

Die analytischen Messverfahren sind ein wichtiger Bestandteil zur wissenschaftlichen Betrachtung der Permeation. Damit ist es möglich eine qualitative und quantitative Bestimmung des Permeats durchzuführen. Mit diesen Apparaturen können die Permeationsraten permeabler Materialien detektiert werden, um damit eine effektive Materialentwicklung sowie Materialauswahl zu ermöglichen.

2.2.1 Normen und Standards

Grundlage der Messungen sind Normen oder Standardisierungen. Für die Charakterisierung der Barriereigenschaften von Kunststoffen hinsichtlich unterschiedlicher Medien haben sich verschiedene Normen durchgesetzt. Einen kleinen Auszug bietet die Tab.2.3. Mit der in Tab.2.3 angeführten ASTM-Norm, kann die Barrierewirksamkeit eines Materials hinsichtlich Sauerstoffdurchlässigkeit bestimmt werden. Die angeführten DIN- und ISO-Normen haben sich zur Bestimmung der Barriereigenschaften von Kunststoffbarriereschichten hinsichtlich ihrer Gasdurchlässigkeit mittels verschiedenster Detektionsmethodiken durchgesetzt.

Tabelle 2.3: Überblick über allgemein gültige Standards und Normen (Massey, 2003; Mecadi, 2011).

Standards u. Normen	Bezeichnungen
ASTM	ASTM D1434 – Bestimmung der Gasdurchlässigkeit von Kunststofffolien. ASTM D3985 – Bestimmung der Sauerstoffdurchlässigkeitsrate von Kunststofffolien und -flächengebilden.
DIN	DIN 53380 – Testmethode zur Bestimmung der Gasdurchlässigkeit von Kunststofffolien. DIN EN ISO 2556:2001-01 – Bestimmung der Gasdurchlässigkeit von Folien und dünnen Tafeln unter atmosphärischem Druck.
ISO	ISO 15105-1:2007-10 – Bestimmung der Gasdurchlässigkeit bei Folien – Differentialdruckverfahren. ISO 15106-1:2003-01 – Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit bei Filmen und Folien – Feuchtenachweis-Sensorverfahren.

Bei der Festlegung auf eine Norm oder einen Standard für die Permeationsprüfung, müssen drei Aspekte beleuchtet werden:

- Aufbau des Messsystems
- Medien
- Umgebungsbedingungen

Der Aufbau des Messsystems beschreibt einerseits die Prüfkammer und andererseits das Analyseverfahren. Die Prüfkammer umschließt den Prüfkörper ganz oder zum Teil und dient dazu den Partialdruckgradienten aufzubringen und das Permeat zu sammeln, um es den Analyseverfahren zuzuführen. Mit dem entsprechenden Analyseverfahren wird das Permeat qualitativ und quantitativ bestimmt. Die eingesetzten Medien sollten den realen Medien nachempfunden sein. Die Auswahl geeigneter Analyseverfahren ist entsprechend der eingesetzten Medien zu treffen. Die Normen und Standards sind größtenteils für die Verpackungsindustrie und Bekleidungsindustrie formuliert worden. Dies spiegelt auch die eingesetzten Medien in Tab.2.4 wieder.

Tabelle 2.4: Wichtigste Medien in der Permeation (Massey, 2003).

Aggregatzustand	Medien
Flüssig	Wasser; organische Medien
Gasförmig	Sauerstoff, Wasserstoff, Helium, Kohlendioxid Methan
Dampfförmig	Wasserdampf

Weiters sollten auch die Umgebungsbedingungen den realen Gegebenheiten entsprechen. Insbesondere spielen die Temperatur und die Druckdifferenz eine bedeutende Rolle.

2.2.2 Messsystem

Das Messsystem besteht aus Messzelle und Analysegerät. Die Messzelle ist jener Teil des Messsystems, in dem die Permeation stattfindet. Der Messzelle nachgeschaltet ist das Analysegerät. Als Analysegerät wird beispielsweise ein Gaschromatograph (GC) mit den erforderlichen Detektoren verwendet. Das Analysegerät muss auf das Permeat abgestimmt sein.

2.2.2.1 Messzelle

Die Messzelle kann für verschiedene Typen von Probekörpern gefertigt werden. Die gängigsten zurzeit existierenden Messzellen finden ihre Anwendung für Folien, Flaschen und Rohre. Dies spiegelt auch jene Industrien wieder, welche den größten Bedarf an Permeationsmessungen haben.

Die Messzelle für Folien (siehe Abb.2.14) hat sich aufgrund ihres einfachen Aufbaus in vielen Bereichen durchgesetzt. Die Kunststoffolie teilt die Kammer in zwei Bereiche. Im oberen Bereich werden jene Medien eingeleitet, welche getestet werden sollen. Im unteren Bereich findet der Abtransport der desorbierten Medien in den vorgesehenen Detektor statt (Menges et al., 2001). Die Folienmesszelle kann für ein schnelles Material-Screening herangezogen werden

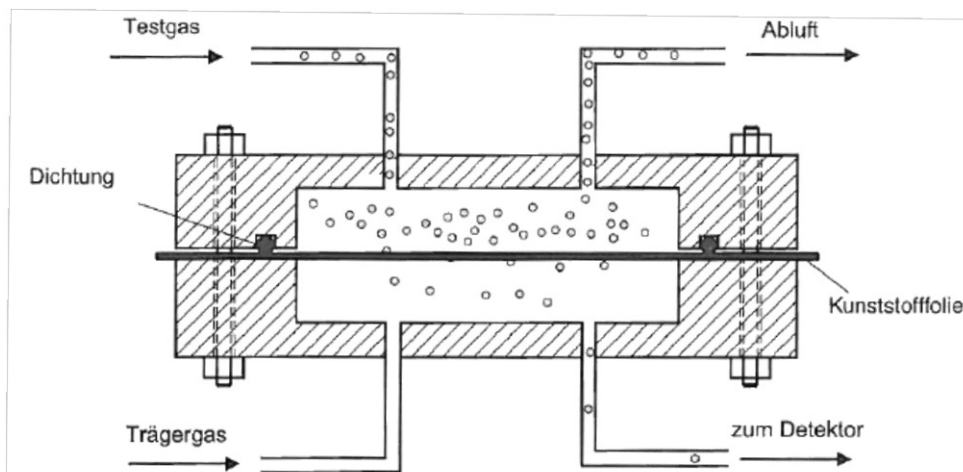


Abb. 2.14: Aufbau einer Folienmesszelle (Menges et al., 2001).

Die Messzellen für Hohlkörper, Flaschen und Rohre sind vom Aufbau ähnlich. Es existieren zwei Messprinzipien welche für Hohlkörper und Rohre eingesetzt werden können. Das eine Messprinzip ist in Abb.2.15 abgebildet. Hier wird das Per-

meat in der Kammer verteilt und das Permeat permeiert in das Produkt (Flasche oder Rohr) hinein. Von dort gelangt das Permeat auch zum Analysegerät mit Detektor (Orzinski, 2007). Das andere Messprinzip, welches in Abb.2.16 dargestellt ist, verfolgt den umgekehrten Weg. Dort wird das Permeat in den Hohlkörper geleitet und die Permeation aus dem Produkt in die Kammer betrachtet. Die Kammer hat einen Anschluss, welcher mit dem Analysegerät verbunden ist (Müller-Syring, 2006).

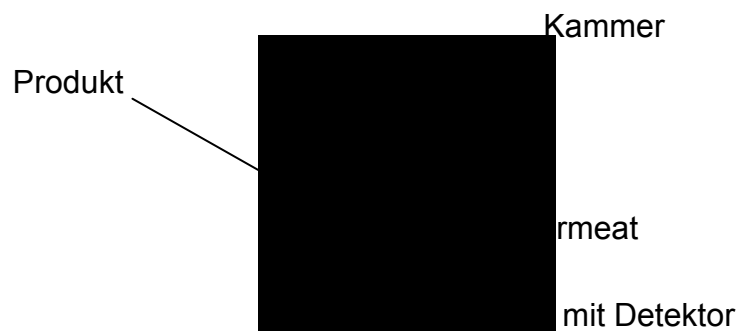


Abb. 2.15: Das Permeat dringt von der Kammer in das Produkt hinein (Orzinski, 2007).

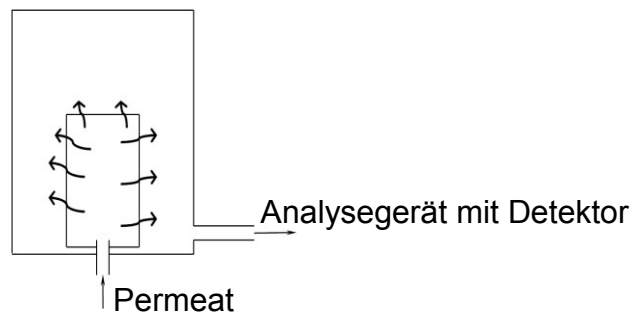


Abb. 2.16: Das Permeat dringt vom Produkt in die Kammer hinein (Müller-Syring, 2006).

Sowohl kommerziell erhältliche, als auch üblicherweise für Forschungsvorhaben verwendete sonderangefertigte Permeations-Mess-Apparaturen sammeln das Permeat nach der Desorption auf der Austrittsseite des Prüfkörpers in einem Gas. Alternativ kann das Permeat allerdings auch in flüssiger Phase, z.B. entionisiertes Wasser, gesammelt werden. Die im Folgenden beschriebenen Detektionsverfahren sind grundsätzlich zur Detektion von Analyten im gasförmigen Sammelmedium geeignet. Bei Vorliegen einer Messzelle, die mit flüssigem Sammelmedium arbeitet, ist es erforderlich, das Permeat durch geeignete Maßnahmen in die Gasphase überzuführen, um die beschriebenen Detektionsverfahren anwenden zu können.

2.2.2.2 Analyseverfahren und Detektoren

Gaschromatographie

Um eine Trennung verschiedener Permeate zu erreichen, kann dem Detektor eine chromatographische Trennsäule vorgeschaltet werden (siehe Abb.2.17). Es können kleine Probemengen in den Einlass (Injektor) zugeführt werden. Die Probe verdampft im Einlass und wird vom Trägergas durch eine chromatographische Säule transportiert. Dabei werden die Substanzen infolge unterschiedlich starker Interaktionen mit der Innenwandung der Säule unterschiedlich stark zurückgehalten. Daraus ergeben sich substanzspezifische Verweilzeiten (Retentionszeiten) in der Säule. Die Säule wird für eine optimale Auftrennung der Substanzen temperiert. Das Trägergas transportiert das Permeat zum Detektor am Säulenausgang, der die aus der Säule eluierten Permeatteilchen registriert (Baugh, 1996).

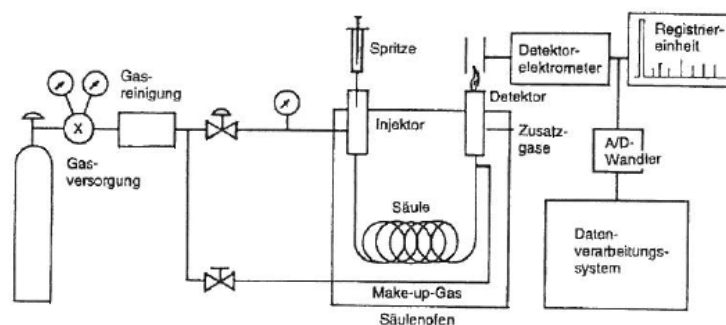


Abb. 2.17: Instrumentarium einer modernen Gaschromatographie (Baugh, 1996).

Detektoren

Besondere Bedeutung kommt den Detektoren zu. Diese spielen eine gewichtige Rolle, denn für verschiedene Substanzgruppen gibt es besonders geeignete Detektoren. Zur Bestimmung flüchtiger Kohlenwasserstoffe bewähren sich folgende Detektoren:

- Flammen-Ionisations-Detektor - FID
- Photo-Ionisations-Detektor – PID
- Ionen-Mobilitäts-Spektrometer – IMS

Diese Detektoren decken ein großes Spektrum für die Detektion von flüchtigen Kohlenwasserstoffen ab.

Der **Flammen-Ionisations-Detektor** benutzt eine Wasserstoff/Luft Flamme, um organische Substanzen zu ionisieren. Die zu analysierende Substanz wird durch die Flamme thermisch ionisiert, dabei werden Elektronen frei, welche in der Detektionszone als Strom wahrgenommen werden. Wenn ein Kollektor mit einer anliegenden Spannung in die Nähe der Flamme gebracht wird, werden die Ionen vom Kollektor angezogen und produzieren so einen elektrischen Strom. Dieser elektrische Strom ist proportional zur ionisierten Probenmenge in der Flamme. Wie in Abb.2.18 gezeigt, wird das Säuleneluat mit Wasserstoff gemischt und erreicht erst dann die Flamme. Die Brennluft wird separat zugeführt. Das Flammenprofil und die Nähe zur Detektorzone haben einen entscheidenden Effekt auf die Empfindlichkeit (Buffington und Wilson, 1989).

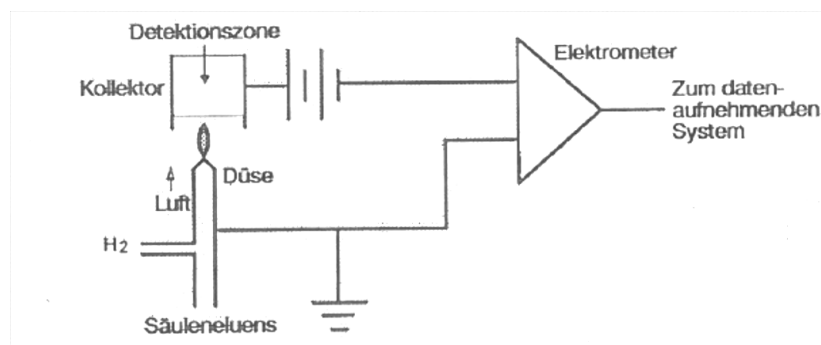


Abb. 2.18: Schema eines Flammen-Ionisations-Detektors (Buffington und Wilson, 1989).

Beim **Photo-Ionisations-Detektor** gelangt das Trägergas in eine Zelle, wo das transportierte Permeat mit ultraviolettem Licht bestrahlt wird (siehe Abb.2.19). Die Wirkungsweise des Photo-Ionisations-Detektors beruht auf der Ionisation der Permeatteilchen durch UV-Absorption. Die Gl.2.29 beschreibt die Aufnahme der UV-Strahlung.



Dadurch entstehen geladene Teilchen. Das Elektrodenpaar, mit anliegender Potentialdifferenz von 50 bis 200 Volt, registriert die ionisierten Permeatteilchen. Der daraus resultierte Strom wird verstärkt und liefert das Detektorsignal. Der entstandene Strom ist proportional zur Probenkonzentration. Die Selektivität wird durch die emittierende Strahlungsenergie der UV-Lampe bestimmt. Permeatteilchen welche ein geringeres Ionisierungspotential als die Lampenenergie aufweisen, können ionisiert werden und ein dementsprechendes Signal erzeugen (Baugh, 1996; Buffington und Wilson, 1989). Es sind Lampen mit Energien von 9.5, 10.0, 10.2, 10.9 und 11.7 eV (eV=Elektronenvolt) erhältlich. Die wichtigsten Ionisierungsenergien, die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen, sind in Tab.2.5 dargestellt.

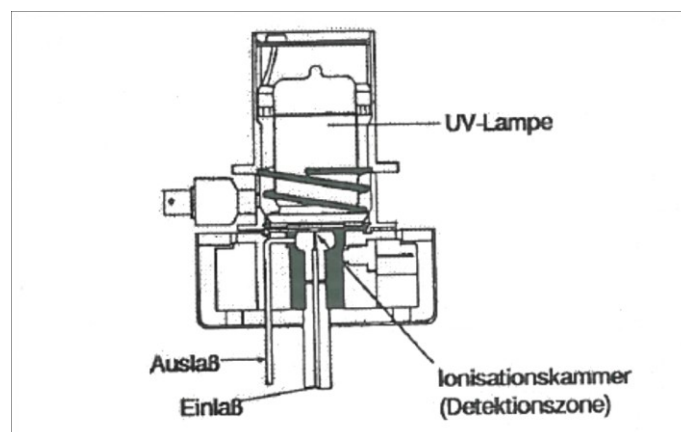


Abb. 2.19: Kommerzieller Photo-Ionisations-Detektor (Buffington und Wilson, 1989).

Die Photo-Ionisation ist eine hervorragende Methodik, für den Nachweis von Benzol, Toluol und m,n,o-Xylol.

Tabelle 2.5: Ionisierungsenergien für bestimmte Kohlenwasserstoffe (HNU-Systems, 1997; Buffington und Wilson, 1989).

<i>Permeat</i>	Ionisierungsenergie [eV]
Benzol	9.3
Toluol	8.8
Ethylbenzol	8.76
m,n,o-Xylol	~8.56
Hexan	10.2
Methan	13

Ein weiterer Detektor, dessen Einsatz im Rahmen dieser Masterarbeit angedacht war, ist das **Ionen-Mobilitäts-Spektrometer (IMS)**. Dieser Detektor wird in der vorliegenden Anwendung speziell für aliphatische Kohlenwasserstoffe (z.B. in Treibstoffen oder Rohöl enthalten) verwendet. Es gibt verschiedene Versionen von Ionen-Mobilitäts-Spektrometern.

Für die unterschiedlichsten Messaufgaben stehen verschiedene Ausführungsformen zur Verfügung (STEP-Sensor, 2011):

- Gasspurenmonitor (IMS-GSM)
- Kampfstoffmonitor (IMS-CWM)
- Drogenmonitor (IMS-NARC)
- Gaschromatographischer Monitor (GC-IMS)

IMS führen auch ohne vorgeschaltete Säule zu einer Trennung der Analyten. Das physikalische Messprinzip (siehe Abb.2.20) beruht auf den unterschiedlichen Driftgeschwindigkeiten von Ionen im elektrischen Feld und arbeitet in Luft bei Normaldruck. Umgebungsluft-Permeat-Gemisch gelangt in eine Ionenquelle und wird mittels einer schwach radioaktiven ($\sim 100\text{mBq}$, $\sim 1\text{MeV}$) Betastrahlers (Tritium) ionisiert. Dabei entstehen Luftionen NH^+ , NO^+ und $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$, die den positiven

Reaktionspeak RP^+ bilden (siehe Gl.2.30). Negative Ionen wie O_2^- und $(H_2O)^-_m$ beschreiben den negativen Reaktionspeak RP^- (siehe Gl.2.31).

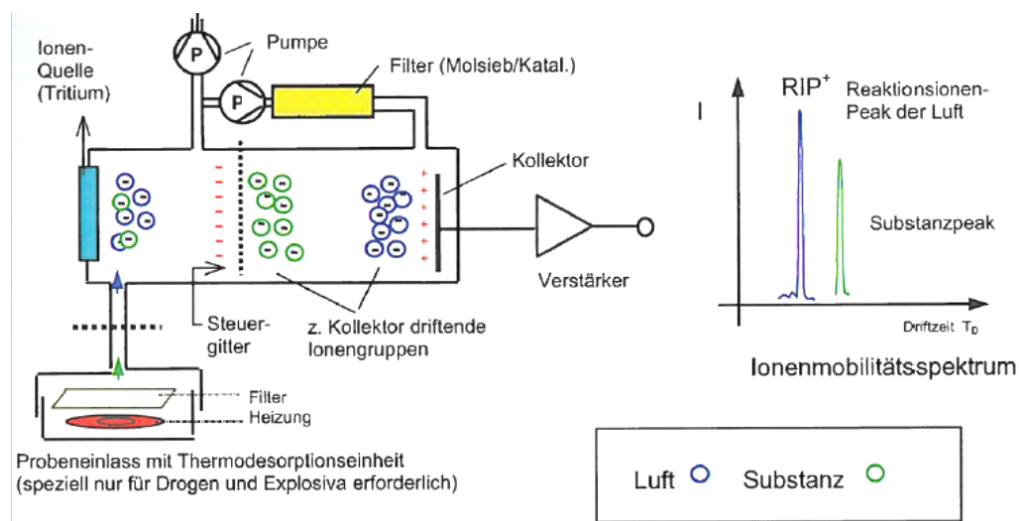
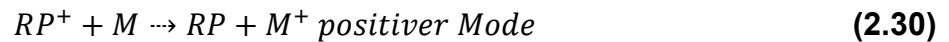


Abb. 2.20: IMS Funktionsprinzip (STEP-Sensor, 2011).

Diese Ionen der Luft sind dauernd verfügbar. Befindet sich ein Analyt in der Ionisationskammer übernimmt der Analyt die Ladung der Reaktionsionen. Im Umgebungsluft-Permeat-Gemisch findet ein Ladungstransfer von den Reaktionsionen zu den Permeatteilchen statt (STEP-Sensor, 2011).

Durch elektrische Impulse am Steuergitter, gelangt das Ionengemisch aus der Umgebung der Ionenquelle in ein elektrisches Feld, in dem die Ionen sich anhand ihrer Driftgeschwindigkeiten ordnen. Damit wird erreicht, dass die Ionen zu unterschiedlichen Zeiten die Kollektorelektrode erreichen. Die daraus resultierenden unterschiedlichen Driftzeiten können zur Identifizierung des Permeats herangezogen werden. Der gemessene Kollektorstrom gibt die Konzentration der Moleküle im Umgebungsluft-Permeat-Gemisch wieder (STEP-Sensor, 2011). Im Spektrogramm ist ein Peak ersichtlich, dessen Peakhöhe in Counts (Cts) dargestellt wird.

Das Verhältnis zwischen der Antwort des Sensors (engl. Response) und der zu detektierenden Konzentration wird als Responsefaktor oder Sensorsteilheit bezeichnet (siehe Gl.2.32).

$$\text{Responsefaktor} = \frac{\text{Counts}}{\text{Konzentration}} \quad (2.32)$$

3 EXPERIMENTELLE ENTWICKLUNG und METHODIKENTWICKLUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit, wurden zwei Konzepte verfolgt. Zum einen lag ein Fokus auf der Weiterentwicklung und Evaluierung einer bereits verfügbaren Messapparatur, welche entionisiertes Wasser als Sammelmedium einsetzt. Entsprechend des Aufbaus der verwendeten Messzelle werden diese Experimente als „*Glaszylinderversuche*“ bezeichnet. Die Glaszylinder wurden auf Basis einer Konstruktion des Projektpartners, von der Glastechnischen Werkstätte GmbH (Währinger-Gürtel 11, 1180 Wien) gefertigt.

Das Ziel der Masterarbeit lag in der Entwicklung einer automatisierten Permeations-Mess-Apparatur, dass ein gasförmiges Sammelmedium und Transportmedium einsetzt. Insbesondere wurde sowohl die Entwicklung eines Permeations-Laborprüfstandes als auch die Entwicklung geeigneter Messzellen für den In-Situ-Einsatz verfolgt.

3.1 Entionisiertes Wasser als Sammelmedium („Glaszylinder“)

Die einleitend erwähnten Glaszylinder sind in Abb.3.1 dargestellt. Die 400mm langen Glaszylinder mit einem Durchmesser von 70mm umfassen das beidseitig verschlossene zu prüfende Kunststoffrohr (siehe Abb.3.1). In diesem Glaszylinder agiert entionisiertes Wasser (Volumen ~ 1,2l) als Sammelmedium für die von der Kunststoffrohroberfläche desorbierten Permeatteilchen. In früheren Untersuchungen, wurden aus diesen Glaszylindern, in regelmäßigen Abständen Wasserproben entnommen und an den Projektpartner zur Analyse geschickt. Es sollte damit die komplette Permeationskurve, d.h. „*Time-Lag*“ und „*Steady-State*“ (vgl. Grundlagen, Abb.2.12), aufgenommen werden.



Abb. 3.1: Aufbau eines Glaszylinders.

3.1.1 Apparative Optimierung

In dieser Masterarbeit galt es die Analytik der Wasserproben selbst durchzuführen und weiters die Anzahl der funktionierenden Glaszylinder zu erhöhen. Aktiv im Einsatz waren bis zu Beginn der Masterarbeit nur zwei Glaszylinder. Um diese Entwicklung voranzutreiben musste zuerst das Dichtsystem der Glaszylinder weiterentwickelt und optimiert werden, da bislang die Abdichtung zwischen Rohraußenwand und Glaszylinderinnenwand unzureichend gelöst war.

Weiterentwicklung des Kontrollraum-Dichtsystems

Das bislang verwendete Dichtsystem (siehe Abb.3.2) bestand aus einem Aluminium-Drehteil, das durch eine Bohrung im PE-Schraubverschluss geführt wurde. Der Drehteil wurde mit einer kreisrunden Dichtung und einer entsprechenden Überwurfmutter zum PE-Schraubverschluss abgedichtet. Die Abdichtung zum Prüfrohr erfolgte dabei durch drei O-Ringe. Diese O-Ringe lagen in Innennuten des Aluminium-Drehteils. Während bei Raumtemperatur dieses System weitgehend funktionierte, führte eine Auslagerung bei leicht erhöhten Temperaturen ($\sim 30^{\circ}\text{C}$) zu Undichtigkeiten zwischen Glaszylindergewinde und PE-Schraubverschluss.

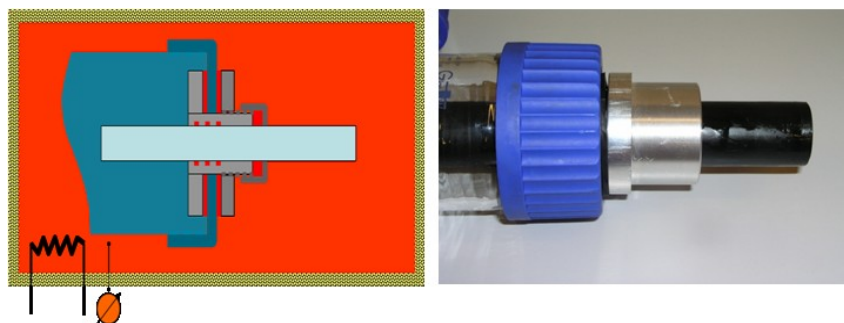


Abb. 3.2: Skizze vom bislang verwendeten Dichtsystem (links); Bislang verwendetes Dichtsystem für Kunststoffrohre mit 32mm Außendurchmesser (rechts).

Es wurde eine neue Lösung für das Dichtsystem gefunden, welche:

- 100-prozentig dichtet
- leichter und schneller montierbar ist
- einfach hergestellt werden kann

In Abb.3.3 ist das neue Dichtsystem dargestellt. Dieses besteht aus drei kreisförmigen Drehteilen aus Edelstahl. Die gedrehten Fasen dienen zur Aufnahme der O-Ringe. Die O-Ringe erzeugen eine Abdichtung gegenüber dem Prüfrohr und dem Glaszylinder. Um eine einheitliche Flächenpressung der Dichtungen zu erzielen, werden die Scheiben mit drei Gewindebolzen verschraubt.



Abb. 3.3: Optimiertes Dichtsystem für Kunststoffrohre mit 32mm Aussendurchmesser: CAD-Zeichnung (links) und Fotografie im eingebauten Zustand (rechts).

Dieses neue Dichtsystem war der Grundstein für eine größere Bestellung von Glaszylindern, um mehrere Messungen parallel durchführen zu können. Bei den nachfolgenden Versuchen waren insgesamt neun Glaszylinder im Einsatz. Somit brachte dieses neue Dichtsystem einen wesentlichen Entwicklungsfortschritt.

Weiterentwicklung der Prüfrohr-Endkappen

Im Ursprungszustand wurden die Prüfrohre mit Schneidringverschraubungen (siehe Abb.3.4) verschlossen. Diese grundsätzlich sehr zuverlässige Methode erfordert allerdings einen beträchtlichen Zeit- und Kraftaufwand. Insbesondere der aufzubringende Kraftaufwand führt zu einem erheblichen Bruchrisiko der Glaszylinder, da die Montage der Endkappen geometriebedingt erst nach der Montage der Glaszylinder erfolgen kann.



Abb. 3.4: Bislang eingesetzte Prüfrohr-Endkappe.

Nach entsprechend langer Suche konnte ein adäquates System eingesetzt werden. Das neue Endkappensystem (siehe Abb.3.5) besteht aus einem Edelstahlkörper mit Nitrilkautschuk als Dichtmaterial. Das Funktionsprinzip ist simpel. Die Endkappe wird in das Rohr hineingeschoben und festgehalten. Dann wird mit entsprechendem Kraftaufwand die Flügelmutter gedreht, so dass sich der Nitrilkautschuk an die Innenwand des Kunststoffrohres anschmiegt und dadurch dichtet.



Abb. 3.5: Neues Prüfrohr-Endkappensystem (Firma SUS GmbH, Schwerin).

Der Nitrilkautschuk ist wasserbeständig und ölbeständig. Mit diesem System wurden alle Rohre ausgestattet, um entsprechende Messungen mit einem Rohrinneindruck durchzuführen.

Allerdings musste eine Sicherheitseinrichtung, ein sogenanntes Widerlager zum Schutz vor möglichen Unfällen, speziell für die neuen Prüfrohr-Endkappen entwickelt werden. Mit diesem Widerlagersystem ist es möglich das Kunststoffrohr mit einem Innendruck zu beaufschlagen. Bei höheren Innendrücken (ab 5bar), erfährt

das verspannte Rohr eine höhere Durchbiegung. Die beträchtliche Durchbiegung des Rohres ab 5bar ist in Abb.3.6 zu erkennen.



Abb. 3.6: Widerlager für ein druckbeaufschlagtes Rohr, um ein Austreiben der Prüfrohr-Endkappen zu verhindern.

Mit diesen neuen Entwicklungen wurde das bestehende Messsystem mit „Glaszylindern“ so weit adaptiert, dass standardisierte Messungen durchgeführt werden konnten.

3.1.2 Detektion aus entionisierten wässrigen Sammelmedium

In der Literatur gibt es einige Verfahren zur Detektion von Kohlenwasserstoffverbindungen, welche alle mit der Gaschromatographie oder mittels Massenspektrometrie gekoppelt wurden (Beck et al., 2003; Flaconnèche et al., 2001; Flaconnèche et al., 2006).

Zur Quantifizierung der Permeatkonzentration im wässrigen Sammelmedium, wurden zwei gas-chromatographische Methoden angewendet, die jeweils eine Probenahme von mehreren ml erfordert, jedoch unterschiedlich aufzubereiten sind. Für die Probenahme erwies es sich als günstig mit einer 1000 μ l Pipette (Eppendorf AG, Hamburg) zu beproben. Damit wurde der Teflonhahn (siehe Abb.3.1) für die Beprobung nicht mehr benötigt. Die entnommene Probemenge wurde mit entionisiertem Wasser wieder aufgefüllt, die Konzentrationsänderung bewegt sich dabei im Bereich von 1ml/1200ml und dies entspricht 0,08%.

„**Head-Space**“ **Gas-Chromatographie (GC)** ist die in der Umweltanalytik übliche Methode, um Kohlenwasserstoffe in wässriger Lösung zu detektieren. Die Probe wird dabei in einem Autosampler erwärmt um den Analyten in die Gasphase zu transferieren. Aus der Gasphase wird automatisch eine Probe gezogen um im Anschluss auf die GC-Säule gebracht zu werden. Ein Teil der Untersuchungen wurde

mittels „*Head-Space*“ GC bei Saubermacher Dienstleistungs AG (Trofaiach, Steiermark) im Analytiklabor durchgeführt.

Die **Klassische GC** erfordert die Injektion einer flüssigen Probemenge von einigen μl in den beheizten Injektor am Säuleneingang des GC. Die Probe wird dort verdampft. Dabei ist darauf zu achten, dass das Dampfvolumen der flüssigen Probe den verfügbaren Injektorraum nicht überschreitet. Wasser besitzt ein sehr großes Verhältnis zwischen Dampfvolumen und Flüssigkeitsvolumen (bei 175°C und 100kPa herrscht ein Verhältnis von $\sim 1025:1$; berechnet mittels dem „*Solvent Vapor Volume Calculator*“). Der „*Solvent Vapor Volume Calculator*“ ist ein Berechnungsprogramm, welches die Volumina von Substanzen mit Berücksichtigung von Druck und Temperatur kalkulieren kann, um damit festzustellen, dass das Injektionsvolumen und das daraus entstehende Probevolumen im Injektorraum zu keiner Überfüllung und somit Probeverlust führt. Dadurch kann nur ein Wasservolumen von etwas $0.1\mu\text{l}$ in den GC-Injektor eingebracht werden. Somit wäre die injizierte Permeatmenge im Bereich von 10^{-12}g ; die Nachweisgrenze ist damit sehr schlecht. Da Kohlenwasserstoffe im Allgemeinen ein deutlich geringeres Verhältnis zwischen Dampfdruck und injiziertem Flüssigvolumen aufweisen, wurde das Permeat durch Flüssig/Flüssig-Extraktion in eine organische Phase überführt. Die Wahl fiel auf Chloroform, da es bedingt durch das kleine Dampfvolumen (bei 175°C und 100kPa herrscht ein Verhältnis von $\sim 231:1$ berechnet mittels dem „*Solvent Vapor Volume Calculator*“) höhere Einspritzmenge erlaubt, eine schnelle Phasentrennung nach der Extraktion zeigt und bedingt, durch die Dichte von $1.48\text{g}/\text{cm}^3$ sich am Boden des Extraktionsgefäßes sammelt (siehe Abb.3.7). Damit ist eine Entnahme mittels GC-Spritzen leichter durchführbar. Um einen ausreichenden Kontrast zwischen Chloroform und Wasserprobe zu erzielen, wurde vor der Injektion des Chloroforms, die Wasserprobe mit $8\mu\text{l}$ Bromthymolblau eingefärbt. Daher erscheint die Wasserprobe in Abb.3.7 leicht violett-blau.

Als Endergebnis zahlreicher Versuche und Optimierungsschleifen kristallisierten sich die in Tab.3.1 dargestellten Extraktionsparameter heraus. Aus den $80\mu\text{l}$ Chloroform wurde $1\mu\text{l}$ entnommen, um damit die GC-Analyse durchzuführen. Verglichen mit der direkten Injektion der wässrigen Lösung, beinhaltet die Injektion des Extraktes etwa die 1000-fache Permeatmenge.



Abb. 3.7: Extraktion des organischen Permeats aus 1ml wässrigen Sammelmedium mit Hilfe von 80 μ l Chloroform, als Kontrastmittel wurde Bromthymol-Blau eingesetzt.

Tabelle 3.1: Extraktionsparameter mit denen die Glaszylinderversuche durchgeführt wurden.

Extraktionsparameter	Einsatzmenge
Wasserprobe	1 ml
Extraktionsmittel Chloroform CHCl₃	80 μ l
Kontrastfarbe Bromthymolblau	8 μ l

Es wurde ein GC des Modells HP-5890 von Hewlett-Packard (siehe Abb.3.8) mit einem Flammen-Ionisations-Detektor (FID) (siehe Abb.3.10) vom Lehrstuhl für Chemie der Kunststoffe in Leoben ausgeliehen.

Das Ziel war, eine geeignete Methodik mit diesem HP-5890 für die Detektion der BTEX Permeat-Moleküle zu entwickeln. Als ersten Schritt musste die gesamte Infrastruktur aufgebaut werden. Es musste ein PC und die notwendigen Gase geordert werden. Weiters wurden die notwendigen Leitungen und Armaturen gekauft, verlegt und in Betrieb genommen. Nachdem diese ersten Schritte erfolgten, wurde die generelle Einsatzfähigkeit des GC HP-5890 getestet. In diesem Test

wurde festgestellt, dass der GC bedienfähig ist und dass keine Undichtheiten hinsichtlich aller eingesetzten Gase bestehen. Im nächsten Schritt mussten alle Gasflüsse neu kalibriert werden. Die Gasflüsse haben einen entscheidenden Einfluss auf die Genauigkeit der Detektion. Die Kalibration der Gasflüsse für Helium (AUX-Gas und Trägergas), Wasserstoff (Flammengas für FID) und synthetischer Luft (Flammengas für FID) wurden mit einem HP-„*Soap-Film-Flowmeter*“ (siehe Abb.3.9) anhand des dazugehörigen Bedienungshandbuches durchgeführt. Die kalibrierten Gase und deren endgültigen Parameter sind aus der Tab.3.2 zu entnehmen.



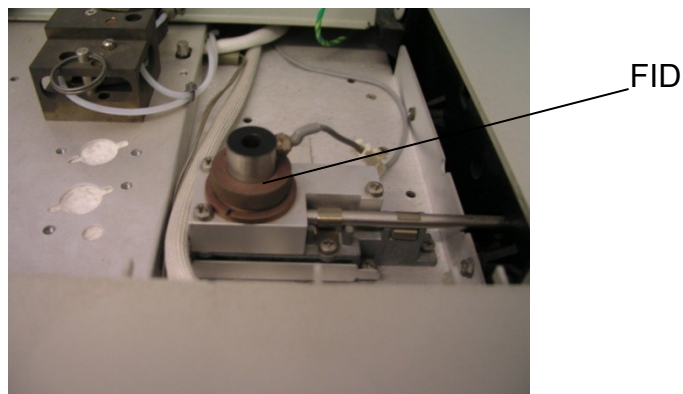
Abb. 3.8: GC-HP5890 mit FID.



Abb. 3.9: HP-„*Soap-Film-Flowmeter*“ zur Messung aller Gasflüsse am GC HP-5890.

Tabelle 3.2: Auflistung aller notwendigen Kalibrierungseinstellung bei den Gasflüssen.

Einsatz	Einstellungen
Leitungsdruck von Helium	4-5 bar
Säulenvordruck	~ 31 kPa
Septumspülungsfluss	~ 1 ml/min
Gesamtfluss bei SPLIT VENT	~ 50 ml/min
Gesamtfluss bei FID mit AUX-Gas	~ 30 ml/min
Gesamtfluss bei FID mit Trägergas und H₂	~ 60 ml/min
Gesamtfluss bei FID mit synthetischer Luft	~ 430 ml/min

**Abb. 3.10:** Flammen-Ionisations-Detektor (FID) für die Detektion von Kohlenwasserstoffen.

Die Auftrennung der Analyten erfolgt in der GC-Säule prinzipiell durch unterschiedliche Interaktionen zwischen der Säulenbeschichtung und dem Analyten. Im Allgemeinen wird dabei die Temperatur des Säulenofens konstant gehalten. Zur Verbesserung der Trennwirkung kann die Säulentemperatur variiert werden. Dadurch wird eine zusätzliche Trennwirkung über Siedepunktunterschiede der Analyten erreicht. In der GC-Methodikentwicklung wurde zuerst auf das Temperaturprofil eingegangen, da dies entscheidend die Retentionszeiten der Analyten be-

stimmt. Die Temperaturkurve darf jedoch die maximal erträgliche Säulentemperatur nicht überschreiten. Die letztlich verwendete Säule (HP-1) war eine Methyl-Silicone Säule mit Abmessungen von 5m Länge und 0,53mm Durchmesser. Die Filmdicke der eingesetzten Säule betrug 2,65µm. Kurzfristig kann diese Säule auf 280°C und langfristig auf 260°C temperiert werden. In dem genutzten Programm (siehe Abb.3.11) wird die Säule mit einer Aufheizrate von 30°C/min auf 280°C aufgeheizt. Die Verweilzeit bei 280°C wurde dementsprechend kurz gewählt, damit keine Schädigung der Säule eintritt. Das Arbeitsfenster der Temperaturkurve aus unserem Programm wird in Abb.3.11 dargestellt. Das Problem war, dass auch mit Diesel als Permeat experimentiert wurde. Diesel enthält Komponenten mit Siedepunkten bis zu 390°C. Diese Komponenten haften größtenteils im Injektionsbereich, der auf 175°C temperiert wurde. Die bei 175°C vollständig in die Gasphase überführten Komponenten werden bei längerem Halten der maximalen Säulentemperatur aus der Säule eluiert. Um Artefakte zu vermeiden muss der Injektor regelmäßig gewartet werden.

Nachdem die grundlegenden Einstellungen ermittelt wurden, sind wässrige Lösungen mit unterschiedlichen BTEX-Konzentrationen untersucht worden. Dabei wurde jede Lösung unter möglichst konstanten Bedingungen und mit möglichst gleicher Vorgehensweise extrahiert und im GC analysiert. Auf diese Art konnte ein Zusammenhang zwischen der Höhe der Peaks im Chromatogramm und der BTEX-Konzentration in der wässrigen Lösung hergestellt werden. Allerdings lag die Reproduzierbarkeit lediglich bei 10-20%, da eine hinreichend reproduzierbare Extraktion manuell nicht realisierbar ist. Zur Abschätzung von Trends ist diese Methode jedoch gut geeignet.

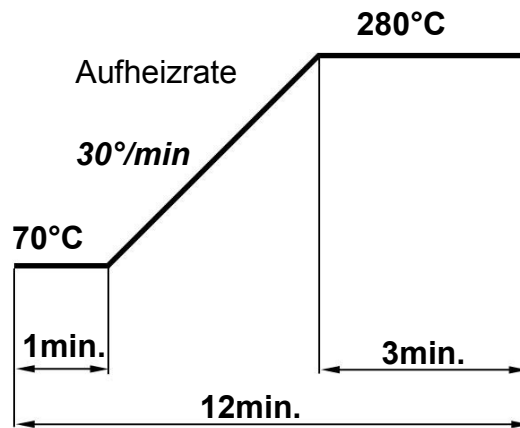


Abb. 3.11: Ermittelte Aufheizkurve für die zu detektierten Kohlenwasserstoffverbindungen.

3.2 Gasförmiges Sammelmedium („Prüfstand“)

Parallel zu den Arbeiten am Messsystem „Glaszylinder“ wurde am Hauptziel der vorliegenden Arbeit, Konstruktion, Aufbau und Inbetriebnahme eines Labor- bzw. In-Situ-Prüfstandes, gearbeitet. Dabei wurde das übliche Konzept der Permeatsammlung in einem gasförmigen Medium verfolgt. Die Dimensionierung basiert auf der erwarteten Permeationsrate, sowie den Erfordernissen des Detektors.

3.2.1 Permeations-Laborprüfstand

Die Dimensionierung des Permeations-Laborprüfstandes ging von einer Permeationsrate aus, die vom Projektpartner durch Massenverlustmessungen mit $50\text{g/m}^2\text{d}$ aus ölgefüllten Rohren abgeschätzt wurde. Um möglichst handhabbare Prüfkörper verwenden zu können und eine einfache Fertigung des Prüfstandes zu ermöglichen, wurde ein ausgewogenes Aspektverhältnis der Prüfkörpergeometrie gewählt. Die Prüflänge von 100mm ergibt bei einem Rohrdurchmesser von 32mm eine Fläche von etwa 10^{-2} m^2 und somit mit $Q=P\cdot A$ eine Permeation von etwa $0,5\text{g/d}$. Bei einem angenommenen Aromatengehalt von 10% liegt die erwartete Aromatenpermeation bei etwa $2\cdot 10^{-3}\text{ g/h}$. Unter Berücksichtigung der molaren Masse von Toluol als Aromatenvertreter mit 92g/mol und einem Dampfdruck unter Laborbedingungen von etwa 25 l/mol erhält man ein Permeatdampfvolumen von etwa $5\cdot 10^{-4}\text{ l/h}$. Nimmt man eine Akkumulationszeit von 10min. (d.h. 10^{-4} l Permeatdampf) und eine Nachweisgrenze der Analytik von 20ppm an, benötigt man ein Volumen des permeatsammelenden Kontrollraums von 50ml. Dies entspricht, mit der Fläche von 10^{-2} m^2 , einer Höhe des Kontrollraumvolumens von 5mm. Der

Durchmesser des Kontrollraumes wurde somit mit 42mm (32mm+2*5mm) festgelegt.

Die Fertigung und Programmierung wurde von Joanneum Research Graz, unter der Leitung von Dipl.-Ing. Martin Tscherner durchgeführt. Der Permeations-Laborprüfstand (siehe Abb.3.12) besteht aus mehreren Komponenten. Die Permeationskammer repräsentiert den wichtigsten Baustein, denn dort wird die Permeation überwacht. In Abb.3.15 (links) ist die Permeationskammer mit einem Aluminiumzylinder für die Kalibration abgebildet. Die Permeationskammer wurde aus einem rostfreien Edelstahl gefertigt, um Interaktionen mit dem Permeat zu vermeiden. Es können optional weitere Kammern gefertigt werden, welche mit dem vorhandenen Befestigungssystem in den Prüfstand eingebaut werden können.

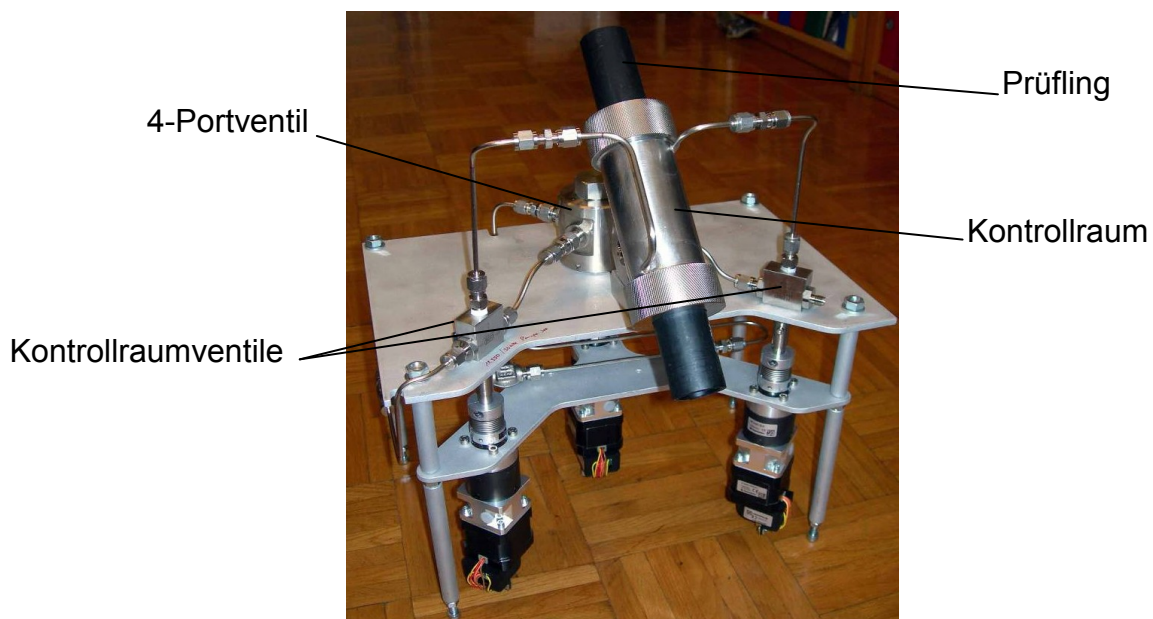


Abb. 3.12: Permeations-Laborprüfstand.

Das Funktionsprinzip kann anhand der Abb.3.13, bis Abb.3.15 folgendermaßen beschrieben werden. Das zu prüfende Rohr (Prüfling) wird in den Kontrollraum (KR) geschoben und mit Hilfe der Überwurfmutter gasdicht ohne Totvolumen fixiert.

Der Messzyklus (siehe Abb.3.14) beginnt mit dem „**Cleanup**“ Modus. Dabei wird ein inertes Spülgas aus der Gasversorgung (siehe Abb.3.13; blauer Pfeil), vorzugsweise Stickstoff oder synthetische Luft (5.0, KW-frei) durch den Kontrollraum geleitet, um etwaige Rückstände von vorangegangenen Messungen zu beseitigen. Während dessen wird über das 4-Portventil der MFC-geregelte Trägergasström zum Detektor beibehalten. Im Anschluss, werden die Kontrollraumventile geschaltet, um den Kontrollraum zu verschließen, der konstante Gasstrom zum Analysegerät bleibt erhalten, um konstante Bedingungen im Detektor zu gewährleisten. Nach einer definierten Akkumulationszeit, in der sich das Permeat im KR sammelt, wird der „**Sample**“ Modus aktiviert. Durch Betätigung des 4-Portventils und der KR-Ventile wird der mittels einem „*Mass Flow Controller*“ (MFC – stellt den Trägergasstrom auf die gewünschte Flussgeschwindigkeit ein) geregelter Trägergasstrom in den KR geleitet. In diesem Modus, werden die im Kontrollraum angereicherten Permeatteilchen mit Hilfe des Spülgases (siehe Abb.3.13; roter Pfeil) vom Kontrollraum in Richtung Analyseeinheit transportiert. Aus dem Kontrollraum werden die Permeatteilchen direkt in die Analyseeinheit transportiert, in der die qualitative und quantitative Bestimmung der Permeatteilchen durchgeführt wird. Nachdem die Analyse der Permeatteilchen abgeschlossen wurde, muss der Kontrollraum wieder einem „*Cleaning*“ Modus unterzogen werden. Nachdem ein Zyklus (siehe Abb.3.14) durchgeführt wurde kann ein neuer Zyklus gestartet werden. Der MakeUp-MFC ist derzeit noch nicht in das Prüfsystem integriert, ist aber als künftige Erweiterung angedacht. Mit wiederholenden Messungen kann die komplette Permeationskurve aufgezeichnet werden. Erreichen die Messwerte ein Plateau, befindet sich das Permeationssystem im Gleichgewicht.

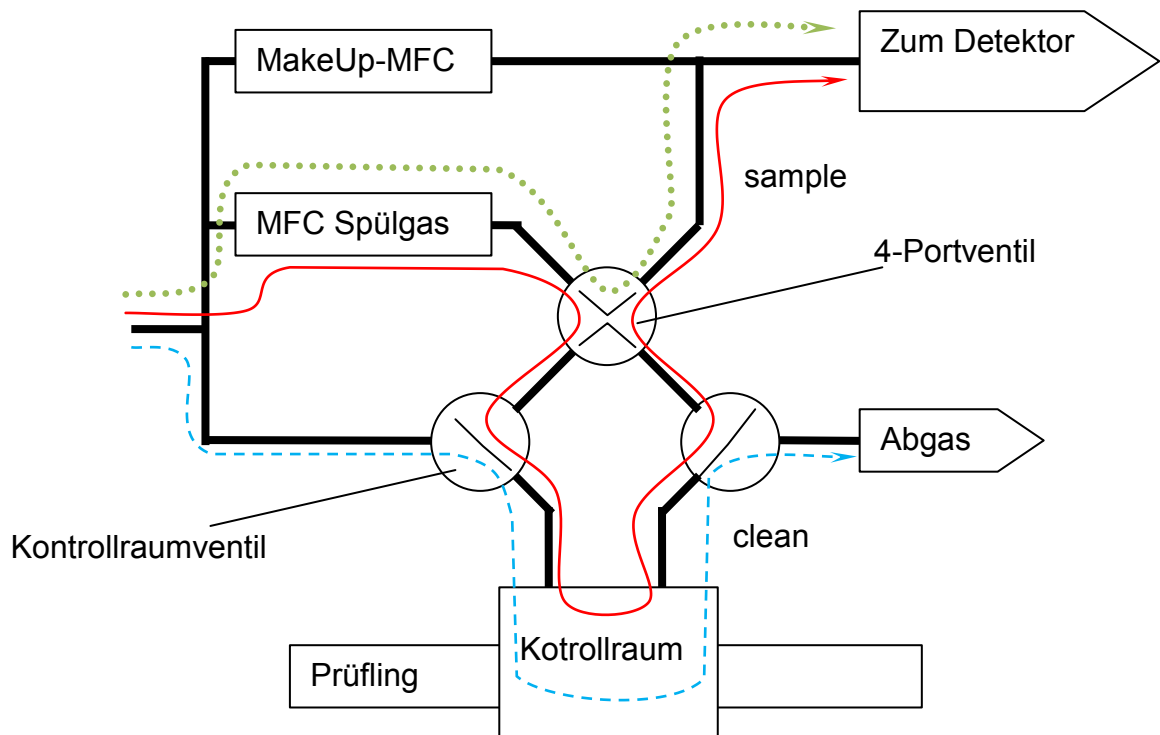


Abb. 3.13: Fließdiagramm des Permeations-Laborprüfstandes (*durchgehend:* Kontrollrauminhalt wird zum Detektor gespült; *punktirt:* während Akkumulation und Freispülen des KR wird die Detektorleitung mit sauberer Luft gespült; *strichliert:* Freispülen des KR).

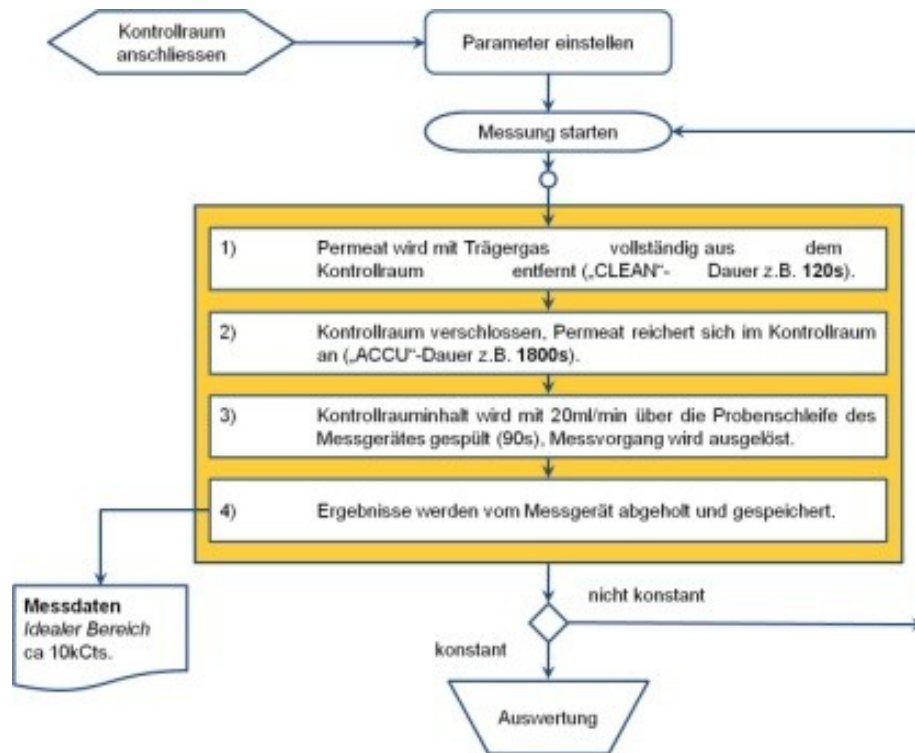


Abb. 3.14: Ablaufdiagramm vom Messzyklus.

Das Hauptventil, ein 4-Port-Ventil (siehe Abb.3.15; mitte) bildet die Schnittstelle zwischen Gasversorgung, Kontrollraum und Analysegerät für einen optimalen Trägergasstrom. Die Kontrollraumventile (siehe Abb.3.15; rechts) werden benötigt um den Kontrollraum für die Akkumulation abzusperrern, zu spülen und über das 4-Portventil das Permeat zum Detektor zu spülen. Die Ventile werden winkeligesteuert mithilfe von Schrittmotoren der Bauart GPLE40-1S-8 geschaltet. Zur Sicherstellung einer konstanten Spülgeschwindigkeit, wurde ein Mass Flow Controller-MFC (Typ GSC-A9SA-BB22) eingebaut. Für den Transport vom Träger- und Spülgas wurden Kupfer- und Stahlleitung mit der Dimension für den Aussendurchmesser von 1/8“ verwendet. Die Anschlussstellen zwischen den Ventilen und dem Kontrollraum sind mit dem Gyrolok-System (Klemmringverschraubung) versehen. Dies sind Verbindungen speziell für gasdichte Verbindungen. Die Steuerung des kompletten Prüfaufbaues wurde mit der Entwicklungsumgebung LabView (National Instruments Ges.m.b.H, Salzburg-Bergheim) realisiert, dessen Oberfläche in Abb.3.16 gezeigt wird.

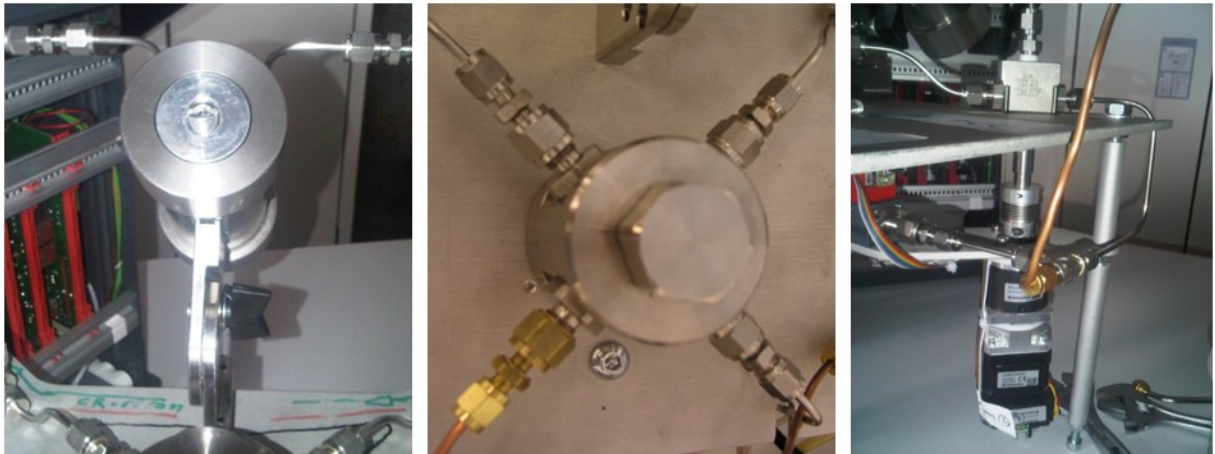


Abb. 3.15: Prüfkammer mit Kalibrationszylinder (links); 4-Port Ventil, zur Verteilung der Gasflüsse (mitte); Steuermotoren mit weiteren schaltbaren Ventilen, zur Regulierung des Gasflusses (rechts).

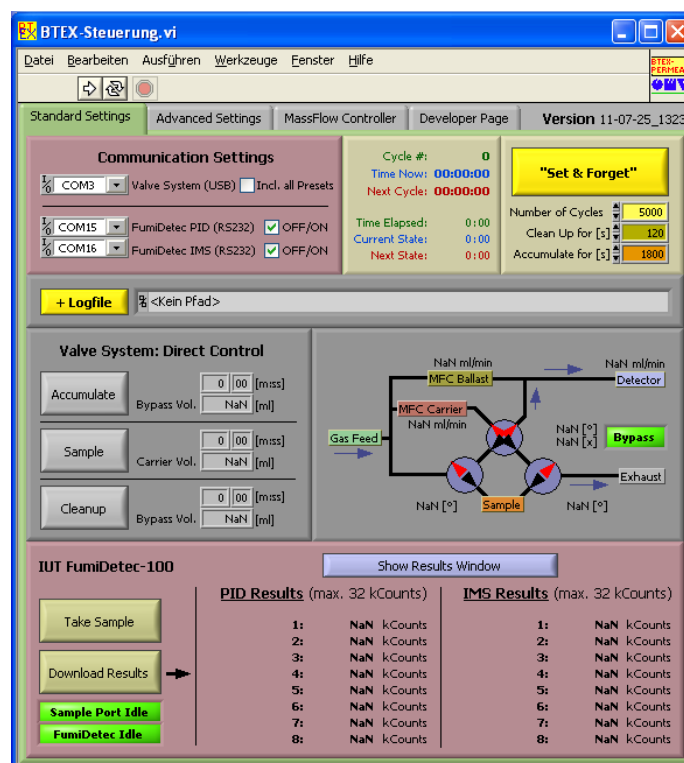


Abb. 3.16: Steuerungsoberfläche von Labview für den Permeations-Laborprüfstand.

3.2.2 In-Situ-Permeations-Mess-Apparatur

Der entwickelte Prüfstand (siehe Kapitel 3.2.1) wurde so konzipiert, dass der Kontrollraum (KR) austauschbar ist. Dies eröffnet einerseits die Möglichkeit beispielsweise Messzellen zur Foliencharakterisierung anzuschließen und andererseits, bei

Konstruktion eines entsprechenden KR, die In-Situ-Messung von in Betrieb befindlichen Rohren, ohne diese auftrennen zu müssen. Dieses Kapitel beschreibt die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erarbeiteten Lösungen zur Realisierung von Kontrollräumen, die die In-Situ-Charakterisierung erlauben.

Da In-Situ-Messungen beispielsweise an vergrabenen, kurzzeitig für die Messung freigelegten Kunststoffrohre erfolgen können, ist es notwendig Probenahme und Analytik direkt Vorort und vor allem zeitnah durchzuführen. Demzufolge ist die, in der Umweltanalytik gängige Variante, der Adsorption des Permeats an z.B. Aktivkohle oder Tenax-Röhrchen nicht anwendbar. Diese Methode benötigt aufwändige Desorptionseinrichtungen, die das akkumulierte Permeat von der Sammelsubstanz trennen, um es einer üblicherweise vollwertigen Gaschromatographieanlage zuführen zu können. Demzufolge wurde das im Kapitel 3.2.1 beschriebene Konzept der Permeatsammlung im Inertgas mit Hilfe eines Kontrollraums weiterverfolgt. Daraus ergaben sich folgende Vorgaben für den In-Situ-Kontrollraum:

- Applikation ohne das zu prüfende Rohr trennen zu müssen
- Inline-Analysemöglichkeit Vorort
- Günstig in der Herstellung
- Leichte Handhabung, leichte Montage
- Unabhängig vom Außendruckmesser der verlegten Rohre
- Unabhängig von etwaigen Abweichungen der idealen runden Rohrform
- Inert gegen das Permeat

Zwei grundsätzlich unterschiedliche Varianten wurden zur Umsetzung dieser Vorgaben verfolgt. Zum einen wurden flexible Lösungen getestet, die unabhängig von der Rohrgeometrie angewendet werden können. Zum anderen wurden starre Lösungen entwickelt und evaluiert, die allerdings weniger robust gegenüber Veränderungen der Rohrgeometrie sind.

Flexible Lösung

Die Abb.3.17 zeigt eine Variante des flexiblen KR. Zur Definition der überwachten Permeationsfläche wird Aluminium-Tape in einem definierten Abstand um das Rohr gewickelt. Auf die Aluminium-Tapes werden formschlüssig Spiralen, mit etwa 3cm Länge, aus PVC-Schläuchen mit 2mm Durchmesser gewickelt. Zur Abdichtung zum Rohr und zwischen den einzelnen Gewindegängen wird Exsikkatorfett aufgetragen. Ein weiterer PVC-Schlauch wird mit deutlich größerer Steigung als Skelett entlang des Prüfraumes gelegt. Über diesen Aufbau wird Aluminium-Folie gewickelt und lagenweise mit Exsikkatorfett abgedichtet. Die Spülung des so entstandenen KR erfolgt durch die formschlüssig gelegten Schläuche, wobei das Trägergas entlang der weitläufigen mittleren Schlauchspirale das Rohr umspült und das Permeat durch die formschlüssige gegenüberliegende Spirale zum Sensor transportiert wird. Während bei kleinem Vordruck, von einigen mbar das System dicht war, zeigte sich, dass bei einer Spülrate von 20ml/min der Staudruck im System zu hoch wurde und zu Undichtigkeiten führte.



Abb. 3.17: Wickelkonstruktion für Kunststoffrohre zum Auffangen von Permeatteilchen; Montage der seitlichen Stütz- und Spülschläuche und Stützschauch als Gewindegang (links); Aufwickeln der Alufolie (mitte); fertige Konstruktion (rechts).

Um den Staudruck in einem gewickelten KR zu verringern wurde ein U-förmiger flexibler Kontrollraum angedacht. Dazu wurde der in Abb.3.18 gezeigte Prototyp einer Gussform entwickelt, die es ermöglichte ein Hohlprofil aus flexibler Gussmasse (Silicoflex; Westerweide) zu fertigen.



Abb. 3.18: Gussform aus Holz für die Fertigung des flexiblen Ringraums.

Dabei wurde bereits in die Form eine Kupferleitung zum Anschluss an den Prüfstand integriert. Die Abb.3.19 zeigt eine Innenansicht des erstellten Silicoflex-Prototypen eines flexiblen Kontrollraums.



Abb. 3.19: Flexibler Ringraum.

Begleitende Quellversuche im Toluol am ausgehärteten Formwerkstoff haben eine deutliche Masseaufnahme gezeigt. Demzufolge wurde diese vielversprechende Idee nicht weiter verfolgt, da von einer massiven Absorption des Permeats im flexiblen KR auszugehen ist.

Starre Lösung

Da im Feld mit einer möglicherweise nicht exakt vorhersehbaren Geometrie der freigelegten Rohre zu rechnen ist, wurde im ersten Schritt die in Abb.3.20 gezeigte Variante verfolgt.



Abb. 3.20: Aluminium-Messzelle.

Die Aluminium-Messzelle misst 1,5 x 5,7cm und enthält eine Fräsung als eigentlichen Kontrollraum. In diese Fräsung wurde ein O-Ring aus Viton (DuPont, Fluorelastomer) eingelegt. Diese Messzelle konnte mithilfe von Metallschellen schnell und leicht montiert werden (siehe Abb.3.21). So ergab sich ein Kontrollraumvolumen von etwa 0,5ml, bei einer Spülgeschwindigkeit von 20ml/min ergibt sich eine Länge des permeatbeladenen Trägergases von 1,5s. Durch geschicktes „*timing*“ kann dieses Probenahmefenster zwar erreicht werden, jedoch ergibt sich durch die Strömung im Rohr eine Verbreiterung und Verflachung des Permeatpfropfens. Diese Einflüsse führten dazu diese Lösung nicht weiter zu verfolgen.



Abb. 3.21: Montage einer Aluminium-Messzelle.

In Abb.3.22 ist die letztlich als geeignet gefundene Variante dargestellt. Bedingt durch den geringen Fertigungsaufwand, ist die Fertigung maßgeschneiderter Zellen bei in vorhinein bekannter Rohrgeometrie einfach möglich. Als eventuelle Möglichkeit auf Formabweichungen reagieren zu können wurde eine semiflexible Variante aus Kupfer-Blech als Prototyp gefertigt. Nachteilig an diesen starren Alumini-

um-Halbschalen mit wasserstrahlgeschnittener Vitondichtung (Franz Grassegger Maschinenbau, Kapfenberg), ist die geringe Toleranz gegen Form und Durchmesservariationen. Die Abb.3.23 zeigt die Halbschale aus Kupfer und einen handelsüblichen Dichtring, der mithilfe von Heisskleber aufgeklebt wurde.



Abb. 3.22: Aluminium-Halbschale als In-Situ-Permeationskammer; Aussenansicht (links); Innenansicht (rechts).



Abb. 3.23: Kupferblech-Halbschale als In-Situ-Permeationskammer.

Die Verbindungsleitungen wurden mittels Heisslötverfahren an das Kupferblech verlötet. Damit wurde es möglich diese Variante auch am Permeations-Laborprüfstand zu testen. Es wurde nur auf Dichtheit getestet. Dies ergab, dass das System funktioniert und eine Durchspülung des Ringraumes erzielt werden konnte.

3.2.3 Detektion aus dem gasförmigen Sammelmedium

Die Verwendung eines gasförmigen Sammelmediums im Permeations-Labor-Prüfstand und in der In-Situ-Permeations-Mess-Apparatur erfordert eine Analyse-methode wie sie typischerweise in der Umweltanalytik zur Bestimmung von Schadstoffkonzentrationen in der Atmosphäre angewendet wird.

Eine, für diesen speziellen Einsatz notwendige Messtechnik wird vom Institut für Umwelttechnologie (environics-I.U.T. GmbH, Berlin) vertrieben. Es handelt sich dabei um ein mobiles Gasanalyzesystem mit der Bezeichnung „FumiDetec100“. Dieses mobile Gerät ist mit einer gaschromatographischen Trennsäule mit nachgeschaltetem Photoionisationsdetektor (PID), sowie einem unabhängig vom GC-PID arbeitenden Ionen-Mobilitätsspektrometer (IMS) ausgerüstet (siehe Abb.3.24).



Abb. 3.24: FumiDetec100 (I.U.T. GmbH, 2010).

Ausgestattet mit diesen Analyseverfahren, kann der FumiDetec100 (FD) für die Detektion von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden. Die im Projekt verwendeten aromatischen Substanzen (Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol) sind UV-ionisierbar und sind daher mit Hilfe des GC-PID detektierbar. Zur Quantifizierung aliphatischer Rohölbestandteile (C5-C8) ist das IMS vorgesehen. Die beiden Messsysteme des FD sind unabhängig voneinander zu kalibrieren. Da das zu bestimmende Permeat an mehreren Ventilen, Dichtungen und potenziellen Adsorptionsflächen vorbei geführt wird ist es nicht ausreichend, lediglich den FD mit Hilfe von Kalibriergasen mit definierten Konzentrationen zu kalibrieren. Zur Berücksichtigung aller Einflüsse wurde ein Kalibrierzylinder aus Aluminium gefertigt, der über eine septumverschlossene Bohrung verfügt.

Somit können die zu kalibrierenden Substanzen (Benzol, Toluol) direkt in den Kontrollraum injiziert werden. Die minimal mögliche Injektion von etwa 0,2µl Reinsubstanzen in den Kontrollraum führt zu einer Überschreitung der oberen Messbereichsgrenze des FD. Daher war es notwendig Benzol und Toluol in einem geeigneten Lösungsmittel (Hexan) zu verdünnen. Um Querempfindlichkeiten durch andere Kohlenwasserstoffe der Füllmedien auszuschließen wurde zudem die Reaktion auf den GC-PID von Diesel mit überprüft. Es erwies sich als günstig Benzol-Toluol-Diesel-Hexan-Mischungen im Verhältnis 1-1-1-3 zu verwenden. Damit konnte das Injektionsvolumen gesteigert werden, was die Fehlerquote bei der Aufnahme der Substanzen in die Mikroliterspritze reduziert. Weiters war darauf zu achten, dass den injizierten KW hinreichend Zeit zur Verteilung im Kontrollraum zur Verfügung stand. Bei der Kalibration wurde somit im ersten Schritt der Einfluss der Equilibrierungszeit untersucht. In der Abb.3.25 (links) wird gezeigt, dass nach einer Equilibrierungszeit von 5min sich ein Plateau in den Messwerten (Response) des PID einstellt.

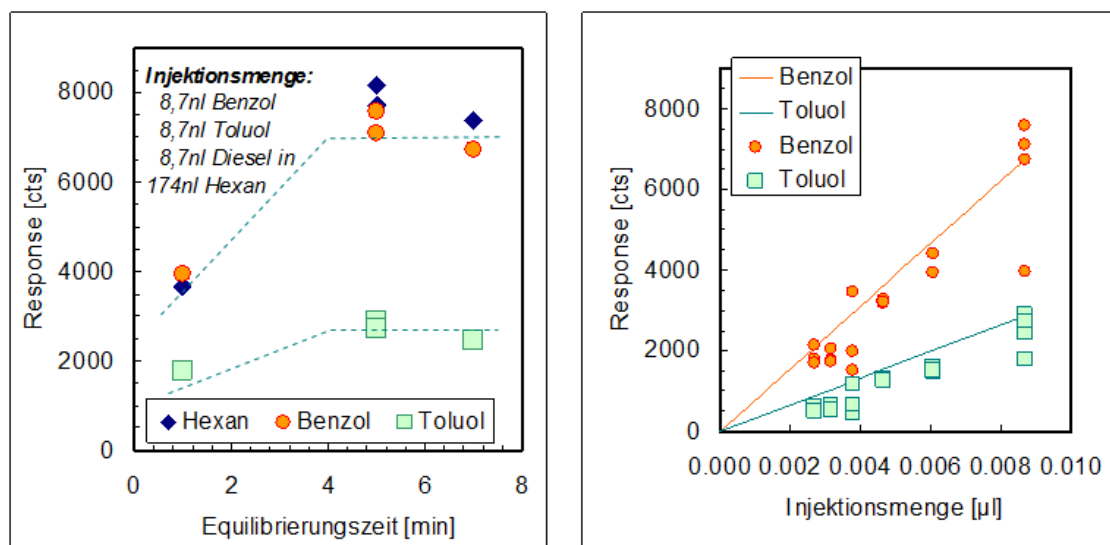


Abb. 3.25: Kalibrationskurve von Toluol für die Gesamtapparatur.

Auf Basis dieser gewonnenen Erkenntnisse konnte die Kalibration (siehe Abb.3.25; rechts) vorgenommen werden. Sie zeigt den Response des PID bei verschiedenen Injektionsvolumina. Darin ist ersichtlich, dass die Substanzen Benzol und Toluol einen linearen Zusammenhang zwischen Injektionsvolumina und Response

aufweisen. Mit der Steigung (Responsefaktor) der dargestellten Kalibrationskurven, kann über die Kontrollraumgeometrie die Umrechnung in Permeationsmengen in mg/m^2 durchgeführt werden. Mit der im Rahmen der Messung bekannten Permeationszeit kann aus den Messwerten die Permeationsrate im $\text{mg}/\text{m}^2\text{d}$ berechnet werden.

4 EXPERIMENTELLES

4.1 Untersuchte Werkstoffe

Die folgenden Untersuchungen wurden an Polyethylen vom Rohrtyp PE-100 durchgeführt. Die Rohre wurden von der Firma Agru zur Verfügung gestellt.

4.2 Eingesetzte Medien

Für die Permeationsversuche wurden folgende Medien eingesetzt,

- Entionisiertes Wasser
- Toluol
- Diesel

Diese Medien repräsentieren die Hauptbestandteile des Rohöles. Alle Gemische für die Füllung der Kunststoffrohre wurden daraus hergestellt, um die Versuchsreihen mit entionisiertem Wasser als Sammelmedium und die Versuchsreihen mit gasförmigem Sammelmedium durchzuführen.

4.3 Prüfkörper

Entionisiertes Wasser als Sammelmedium („Glaszylinder“)

Für die Permeationsmessungen mit entionisiertem Wasser als Sammelmedium wurden Kunststoffrohre verwendet (vgl. Kapitel 3.1). Diese Kunststoffrohre wurden auf eine Länge von 500mm zugeschnitten und entsprechend Kap.3.1 für die Versuche vorbereitet.

Gasförmiges Sammelmedium

Für die Permeationsmessungen mit dem Permeations-Laborprüfstand mittels gasförmigen Sammelmediums, wurden spezielle Prüfkörper entwickelt. Die Herstellung der neuen Prüfkörper (siehe Abb.4.1) wurde von der Firma Agru Kunststofftechnik GmbH (Bad Hall) übernommen. Der modifizierte Prüfkörper besteht aus drei Teilen:

- Anschlussstück - mit Metalleinsatz für die Verbindung mit Druckleitungen

- Mittelteil - das zu messende Kunststoffrohr aus PE-100
- Endstück - runde Endkappe aus PE-100

Diese drei Komponenten wurden miteinander verschweißt und ergaben im Durchschnitt eine Gesamtlänge von 150-180mm.



Abb. 4.1: Agru PE-100 Rohrprüfling.

Die durch die Schweißung hervorgerufenen Wülste wurden vom Prüfkörper entfernt, um einen reibungslosen Einbau in den Permeations-Laborprüfstand zu ermöglichen.

4.4 Permeationsversuche mit entionisiertem Wasser als Sammelmedium („Glaszylinder“)

Die ersten Permeationsversuche mit entionisiertem Wasser als Sammelmedium, im Glaszylinder, wurden an Kunststoffrohren PE-100 durchgeführt. Gesamt wurden damit vier Versuchsreihen umgesetzt, mit dem Ziel die Permeationsrate bei Konzentrationen unterhalb der Löslichkeitsgrenze von Toluol in Wasser zu bestimmen. Oberhalb der Löslichkeitsgrenze von Toluol würde ein zwei Phasensystem im Kunststoffrohr vorliegen. Innerhalb der vier Versuchsreihen (siehe Tab.4.1) wurden die Kunststoffrohre mit Diesel und Toluol zu Konzentrationen 10, 60 und 470mg pro Liter destilliertes Wasser befüllt. Je Konzentration wurden zwei Kunststoffrohre ausgelagert. Bei der ersten und zweiten Versuchsreihe wurden die Kunststoffrohre drucklos ausgelagert. Die dritte Versuchsreihe wurde mit 2bar, und die vierte Versuchsreihe mit 5bar Rohrrinnendruck durchgeführt. Alle vier Versuchsreihen fanden bei Raumtemperatur ($\sim 23^{\circ}\text{C}$) statt. Innerhalb der vierten Versuchsreihe wurden drei weitere Kunststoffrohre konditioniert. Zwei Kunststoffrohre wurden bei 35°C und drucklos ausgelagert. Dabei kamen eine Konzentration von 470mg/l und eine Konzentration von reinem Diesel mit 10% Toluol zum Einsatz. Versuchsweise wurde ein Kunststoffrohr unter Raumtemperatur mit 90% Diesel

und 10% Toluol drucklos befüllt und in eine luftgefüllten Glaszylinder montiert. Dieser Aufbau sollte die Möglichkeit schaffen, das Permeat ohne Extraktion der Analyse zuzuführen. Da eine reproduzierbare Probeentnahme nicht realisiert werden konnte, wurde dieser Aufbau nicht weiter untersucht. In der Versuchsreihe 4 wurde während der laufenden Versuche bei drei Rohren Druck angelegt. Die Beprobung wurde drei bis vier Wochen nach der Befüllung der Kunststoffrohre gestartet, um sicher zu gehen, dass sich die Rohre im Gleichgewicht („Steady-State“ Modus) befinden. Aus den Glaszylindern wurden täglich zwei Wasserproben zu je 4ml entnommen und im Kühlschrank gelagert. Nach der Entnahme wurde die gleiche Menge an entionisiertem Wasser in den Glaszylinder rückgeführt (vgl. Kapitel 3.1.2). Je eine der Probe wurde an Saubermacher zur Analyse geschickt, und nach DIN 38407-F9 analysiert. Die zweite Probe wurde entsprechend Kapitel 3.1.2 durch Flüssig/Flüssig-Extraktion und GC-FID analysiert.

Tabelle 4.1: Detaillierte Auflistung der durchgeführten Versuche bei entionisiertem Wasser als Sammelmedium („Glaszylinder“).

Versuchsreihe	Rohranzahl	Toluol-Konzentration [mg/l dest. Wasser]	Dieselskonzentration [mg/l dest. Wasser]	Rohrinnendruck [bar]	Temperatur [°C]
1	1	60	-	drucklos	23 (RT)
2	2	10	-	drucklos	23 (RT)
	2	60	-	drucklos	23 (RT)
	2	470	-	drucklos	23 (RT)
	2	10	10	2	23 (RT)
3	2	60	60	2	23 (RT)
	2	470	470	2	23 (RT)
	2	10	10	5	23 (RT)
4	2	60	60	5	23 (RT)
	2	470	470	5	23 (RT)
	1	470	470	drucklos	35
	1	10%	90%	drucklos	35
	1	10%	90%	drucklos	35

4.5 Permeationsversuche mit gasförmigen Sammelmedium („Prüfstand“)

Ziel der Untersuchung mit dem Permeations-Laborprüfstand, war die konzentrationsabhängige Charakterisierung des Gleichgewichtszustandes im Permeationsverhalten mediengefüllter PE-Rohre bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur mittels gasförmigen Sammelmediums. Aus Gründen der Arbeitssicherheit musste die Auslagerung befüllter Rohre in den Laborräumlichkeiten des Projektpartners OMV in Gänserndorf durchgeführt werden. Folglich war auch erforderlich den Messstand nach Gänserndorf zu transferieren und die Messungen dort durchzuführen. Den In-Situ-Permeationsversuchen ging eine vierwöchige Auslagerungszeit der neun Versuchsrohre voraus. Als Kontrollraum wurde die im Kapitel 3.2.2 beschriebene Halbschalenlösung angewendet. Dadurch konnte der Prüfstand außerhalb des Wärmeschrankes belassen werden. Der Wärmeschrank wird dazu benötigt um die konditionierten Kunststoffrohre mit der montierten Halbschale bei 35°C bei konstanten Bedingungen auszulagern. Die Anbindung des KR an den Prüfstand erfolgte durch 1/8“ – Kupferleitungen, die durch die Türdichtung des Wärmeschrankes geführt wurden. Vier Rohre wurden für die Versuchsreihen (siehe Tab.4.2) mit 90% Diesel und 10% Toluol ausgelagert. Weitere vier Rohre mit 90% destilliertes Wasser mit 5% Toluol und 5% Diesel sowie mit 9% Diesel und 1% Toluol. Ein weiteres Rohr wurde mit 100% Toluol ausgelagert. Alle neun Rohre wurden im Wärmeschrank bei 35°C und 5bar Rohrrinnendruck ausgelagert. Die Versuche selbst wurden bei 35°C und 3bar Rohrrinnendrucks durchgeführt.

Tabelle 4.2: Auflistung der Versuchsreihen mit dem gasförmigen Sammelmedium („Prüfstand“).

Rohranzahl	dest. Wasser [%]	Diesel [%]	Toluol [%]
4	-	90	10
2	90	5	5
2	90	9	1
1	-	-	100

Für die Versuche wurden die Aluminiumhalbschalen auf die modifizierten Prüfkörper geschnallt. Dabei wurde auch eine Vitondichtung zwischen Aluminiumhalbschale und Prüfkörper für die ordnungsgemäße Abdichtung eingelegt. Es mussten zu Beginn der Messungen etliche Einstellungsmessungen durchgeführt werden um die optimale Akkumulationszeit für die entsprechenden Füllungen zu ermitteln. Danach wurden die Messungen von den OMV-Mitarbeitern selbstständig durchgeführt. Die Auswertung der Daten wurde im Rahmen der Arbeit durchgeführt. Die Auswertung der Toluol-Konzentration im Halbschalen-KR beinhaltet die Umrechnung der aufgezeichneten PID-Antwort auf Permeationsraten, unter Berücksichtigung der Kontrollraumgeometrie und der Akkumulationszeit.

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

5.1 Entionisiertes Wasser als Sammelmedium („Glaszylinder“)

Im Rahmen von insgesamt 4 Versuchsreihen bei Raumtemperatur in denen wassergefüllte Rohre mit Toluol und Diesel in Konzentrationen zu je 10, 60 und 470 ppm gefüllt waren, wurde die Konzentration im Sammelmedium vornehmlich durch Head-Space-GC bei Saubermacher durchgeführt. Während durch Head-Space-GC der Wasserproben kein Toluol nachgewiesen werden konnte, führte die Toluolbestimmung via Extraktionen und GC-Analyse zum in Abb.5.1 gezeigten Ergebnis. Nach einer Permeationszeit von drei Wochen erfolgt der Durchbruch des Permeats. Nach etwa vier Wochen lag die Konzentration außerhalb des Rohres deutlich erhöht. Die aus den Konzentrationen ermittelten Permeatmengen korrelieren mit den Füllkonzentrationen und lagen im Bereich von etwa 10ng/m² für die niedrigen Füllkonzentrationen und 300ng/m² für die hohen Konzentrationen. Kein Unterschied ergab sich hingegen zwischen Rohren, deren initialer Innendruck von 2bar nicht nachgeregelt wurde und Rohren, deren initialer Überdruck von 5bar gehalten wurde.

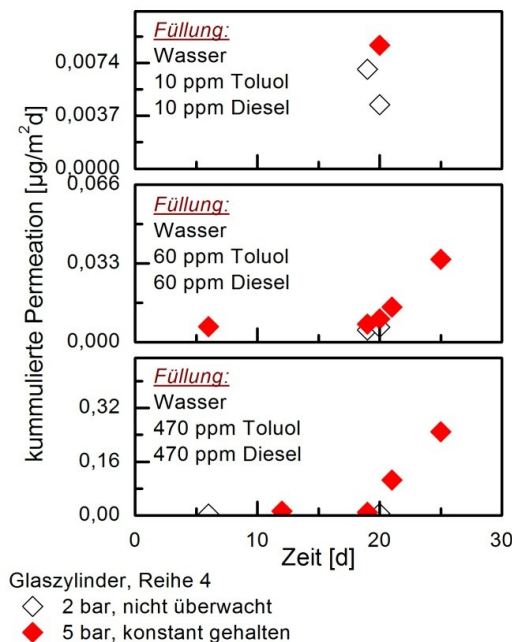


Abb. 5.1: Kumulierte Toluolpermeation durch PE-Rohre bei Raumtemperatur unter verschiedenen Druckbedingungen.

5.2 Gasförmiges Sammelmedium („Prüfstand“)

Anhand der Kunststoffrohre mit der Bezeichnung IV (90%Diesel, 10% Toluol), VI (90% Wasser, 5% Diesel, 5% Toluol), VII (90% Wasser, 9% Diesel, 1% Toluol) sowie IX (100% Toluol), werden die Ergebnisse aus den Permeationsversuchen mit Toluol dargestellt und diskutiert. Dies bildet die Ergebnisse der Untersuchungen repräsentativ ab.

5.2.1 Ergebnisse der Permeationsversuche mit dem gasförmigen Sammelmedium

Rohr IV - 90%Diesel, 10% Toluol

Die erste Messung mit dieser Konzentration (siehe Abb.5.2, links), zeigt einen anfänglichen höheren Verlauf, bis sich nach fünf Stunden ein konstanter Bereich ausbildet. Dies liegt darin begründet, dass bei diesem Versuch anfänglich eine höhere Akkumulationszeit von 2200s eingestellt war. Danach wurde auf eine Akkumulationszeit von 1800s reduziert. Nach dieser Zeitreduktion stellte sich ein annähernd konstanter Verlauf bei Werten um $1200\text{mg/m}^2\text{d}$ ein. Jedoch zeigt die Kurve den Trend Richtung $1000\text{mg/m}^2\text{d}$, welcher durch frühzeitiges Abbrechen der Messung nicht mehr beobachtet werden konnte. Die zweite Permeationsmessung mit dem gleichen konditionierten Rohr ist in Abb.5.2 (rechts) dargestellt. Bei dieser Messung stellt sich von Beginn an, nach einer kleinen Einschwingphase, ein konstanter Messwert der Permeationsrate von $1000\text{mg/m}^2\text{d}$ ein. Jedoch ist hier zu erwähnen, dass diese Messung bei einer Akkumulationszeit von 1000s durchgeführt wurde. Trotz unterschiedlicher Akkumulationszeiten weisen die Ergebnisse beider Messungen eine Korrelation auf. Dies ist, wie erwartet, damit begründet, dass durch höhere Akkumulationszeiten auch mehr Permeatteilchen in den Kontrollraum permeieren können und dies wiederum verursacht einen höheren Responsewert. Bei der Berechnung der Permeationsrate wird der Zeitfaktor mitberücksichtigt und somit ergibt sich, dass trotz unterschiedlicher Akkumulationszeiten sich eine annähernd gleiche Permeationsrate einstellt. Der Abfall am Schluss in der rechten Abbildung ist darauf zurückzuführen, dass sich der Wärmeschrank unvorhersehbar abgeschaltet hat.

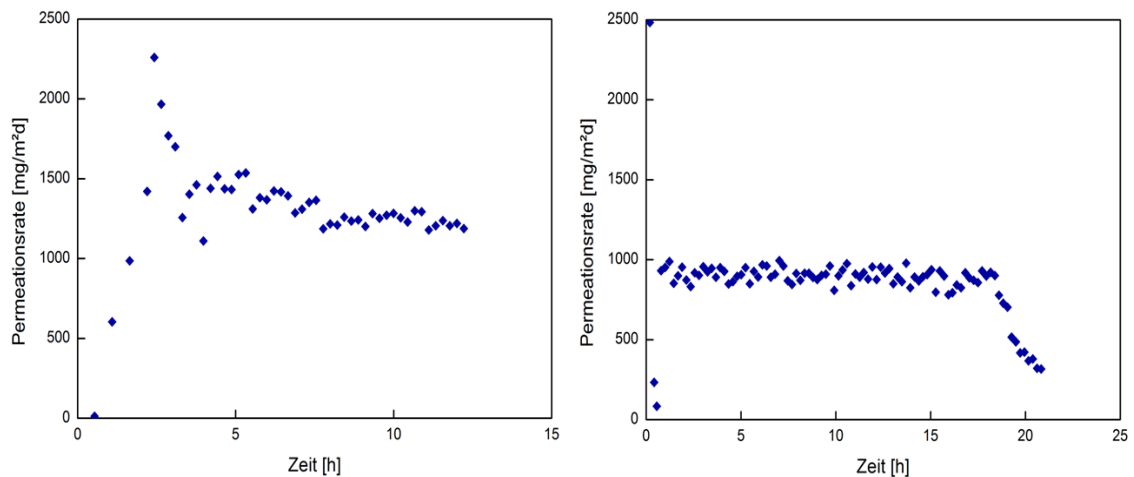


Abb. 5.2: Rohr IV – 90%Diesel, 10%Toluol, PE-100, 35°C, 3bar Innendruck, erste Messung vom 26.05.2011 (links); zweite Messung vom 04.07.2011 (rechts).

Rohr VI - 90% Wasser, 5% Diesel, 5% Toluol

Bei Rohr VI war bei der ersten Messung (siehe Abb.5.3, rechts) auffällig, dass sich nach der Einschwingphase über den Aufnahmezeitraum eine Schwingbewegung ausgebildet hat. Eine fundierte Begründung warum dieses Schwingen der Messwerte während des Messzykluses eintritt kann nicht geliefert werden. Die Permeationsraten der ersten Messung bei einer Akkumulationszeit von 1000s bewegen sich im Bereich um 700mg/m²d. Die zweite Messung wurde unter den gleichen Bedingungen vorgenommen. In der Abb.5.3 (rechts) stellt sich eine konstante Permeationsrate von 700mg/m²d ein. Am Anfang ist ein kleiner Einschwingbereich ersichtlich. Ab der 15.Stunde ist ein Pendeln der Messwerte ersichtlich. Hier wurde ein Problem mit dem 4-Port Ventil erkannt, das zu diesen schwankenden Messwerten führte. Dieses Problem wurde durch eine Anpassung der Ansteuerfrequenz des 4-Portventils behoben. Jedoch ist auch hier eine leichte Schwingbewegung in Abhängigkeit vom Messzeitraum (zwischen 2.Stunde und 15.Stunde) zu sehen. Beide Messungen des Rohr VI korrelieren miteinander. Weiters kann eine Korrelation hinsichtlich der Messung mit 90% Diesel und 10% Toluol abgeleitet werden. Bei den Messungen mit 5% Diesel und 5% Toluol stellt sich die halbe Permeationsrate zu den Permeationsraten der vorangegangenen Messungen ein.

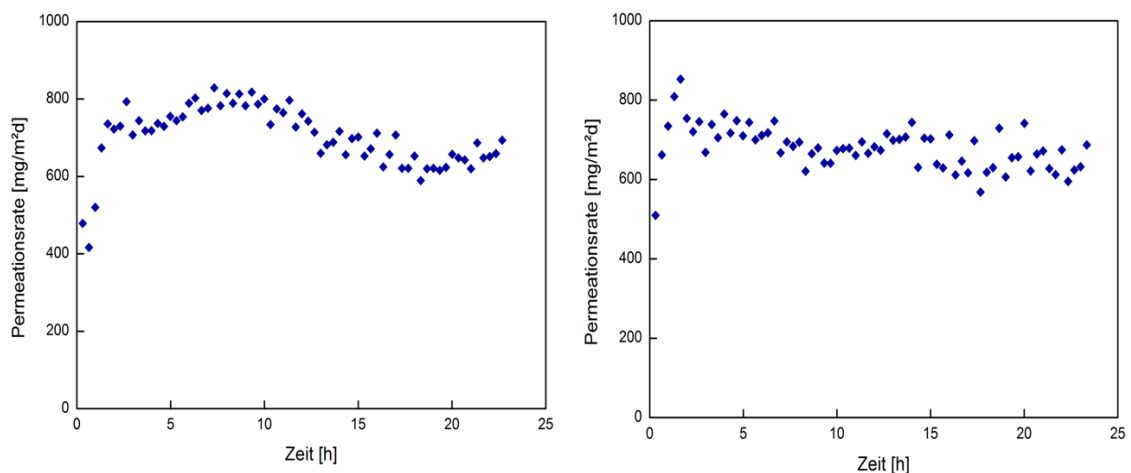


Abb. 5.3: Rohr VI – 90% Wasser, 5% Diesel, 5% Toluol, PE-100, 35°C, 3bar Innendruck, erste Messung vom 31.05.2011 (links); zweite Messung vom 05.07.2011 (rechts).

Rohr VII - 90% Wasser, 9% Diesel, 1% Toluol

In Abb.5.4 (links) ist die erste Permeationsmessung vom Rohr VII dargestellt. Die Akkumulationszeit betrug bei dieser Messung 1500s. Die Datenpunkte zeigten eine leichte Schwankung, jedoch im Mittel stellt sich eine Permeationsrate von 70mg/m²d ein. Trotz der geringen Anzahl an Datenpunkten konnten für diese Messung repräsentative Permeationskennwerte generiert werden. Bei der zweiten Messung (siehe Abb.5.4, rechts) betrug die Akkumulationszeit 3000s. Mit der Verdopplung der Akkumulationszeit wurde erreicht, dass das Response-Signal im FumiDetec100 für den PID besser dargestellt wird. Nach der Einschwingphase am Anfang stellt sich ein konstanter Messbereich von 80mg/m²d ein. Damit wurde erneut bestätigt, dass sich bei verschiedenen Permeationszeiten verschiedene Permeatkonzentrationen im Kontrollraum anreichern und über den Zeitbezug identische Permeationsraten ermittelt werden können. Die Permeationsrate von rund 80mg/m²d für das Kunststoffrohr mit einem Toluolgehalt von 1%, entspricht etwa 1/10 der bei 10% Toluolgehalt bestimmten Permeate von rund 800mg/m²d.

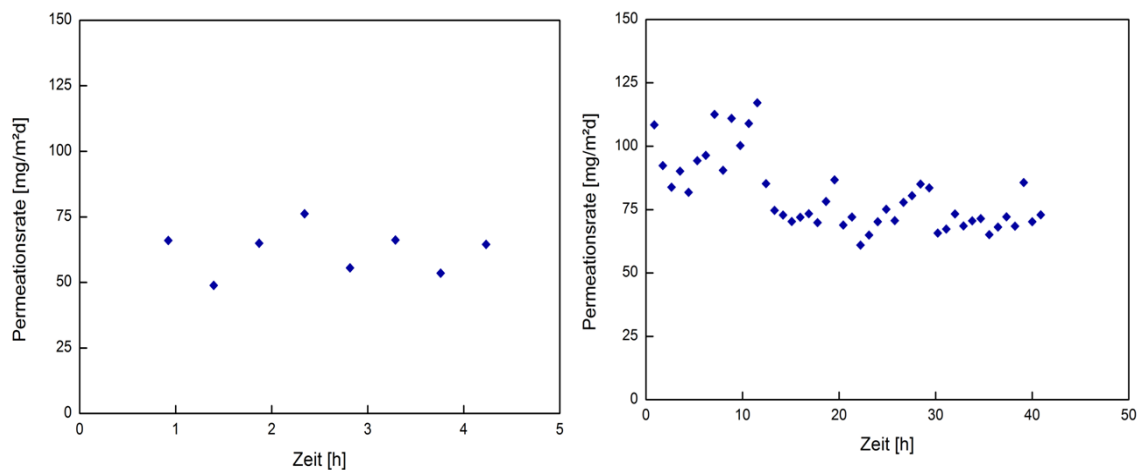


Abb. 5.4: Rohr VII – 90% Wasser, 9%Diesel, 1%Toluol, PE-100, 35°C, 3bar Innendruck, erste Messung vom 14.06.2011 (links); zweite Messung vom 06.07.2011 (rechts).

Rohr IX – 100% Toluol

Bei dem mit 100%-Toluol gefülltem Rohr wurde jedoch eine massive Übersteuerung des Messgerätes festgestellt. Dies äußert sich dadurch, dass sich die aufgezeichneten Messwerte, trotz einer geringen Akkumulationszeit von 100s, auf dem oberen Ende der Messwertskala des FumiDetec100 bei 30.000 Cts bewegen und somit nicht verifiziert werden kann ob dies die tatsächlichen Messwerte sind. Weiters erwies sich diese Messung als nicht zweckmäßig, da die Verteilung des Permeats im Kontrollraum nicht hinreichend gegeben ist und weil sich innerhalb der kurzen Akkumulationszeit kein Gleichgewicht einstellen kann. Somit ist diese Messung nicht auswertbar und darf für weitere Betrachtungen nicht herangezogen werden. Bei hohen Konzentrationen im Kontrollraum ist die Verdünnung des Messflusses durch einen MakeUp-Gasfluss erforderlich. Die entsprechende Adaptierung des Prüfstandes ist in Arbeit.

Korrelation der Permeationsrate zur Toluol-Konzentration

Einen interessanten Zusammenhang stellt die Abb.5.5 dar. Hier wird die Permeationsrate über die vorliegende Toluol-Konzentration (siehe Tab.5.1) im Kunststoffrohr aufgetragen. Damit kann gezeigt werden, dass für die untersuchten Kunst-

stoffrohre ein linearer Zusammenhang zwischen deren unterschiedlichen Toluol-Konzentrationen und den gemessenen Permeationsraten besteht. Die Gemische mit den verschiedenen Toluol-Konzentrationen weisen unterschiedliche Konzentrationen der Trägerflüssigkeiten Diesel und Wasser auf. Bei den durchgeführten Messreihen konnte ein Einfluss der Trägerflüssigkeiten auf die Permeationsrate nicht beobachtet werden. In der Abb.5.5 ist die 100%ige Toluol-Konzentration bewusst nicht dargestellt, da die Messwerte nicht auswertbar sind.

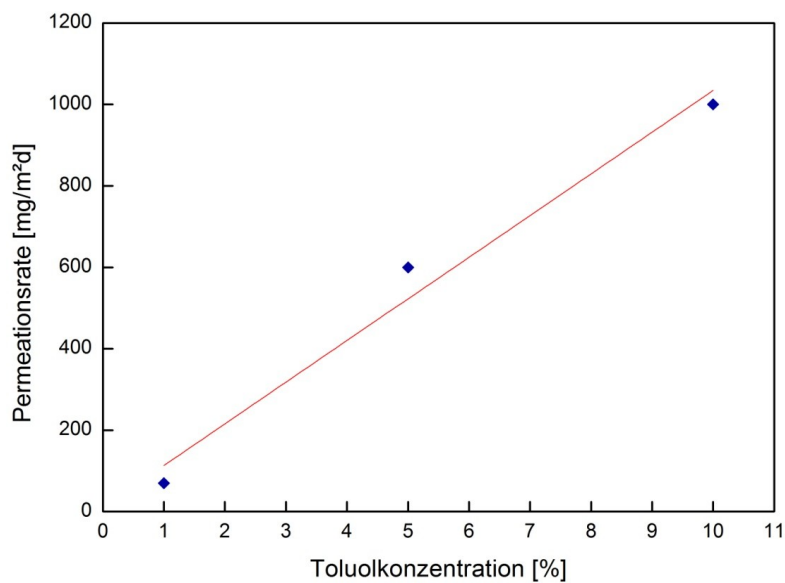


Abb. 5.5: Lineare Korrelation zwischen Permeationsrate und entsprechender Toluol-Konzentration in den Gemischen der Messreihen ohne 100%-Toluol.

5.2.2 Zuverlässigkeit des Messsystems mit dem gasförmigen Sammelmedium („Prüfstand“)

Neue Messsysteme stehen auch unter dem Beobachtungsfokus der System-Zuverlässigkeit. Es muss gewährleistet werden, dass reproduzierbare und richtige Ergebnisse mit dem Messaufbau bei den gegebenen Bedingungen produziert werden. Neben den oben dargestellten reproduzierbaren Ergebnissen, traten bei den Messungen und im Zuge der Entwicklung und Optimierung des Messsystems auch nicht korrelierbare Ergebnisse auf, auf die in der Folge eingegangen wird.

Solche von der Norm abweichende Messungen sind in den Abb.5.6 bis 5.11 dargestellt. Das Rohr III in Abb.5.6 mit der Füllung von 90% Diesel und 10%Toluol zeigte Messwerte um die 3000mg/m²d. Dies bedeutet eine Verdreifachung der Messwerte im Vergleich zu den oberen Messwerten. Des Weiteren trat eine starke nicht begründbare Schwingbewegung auf.

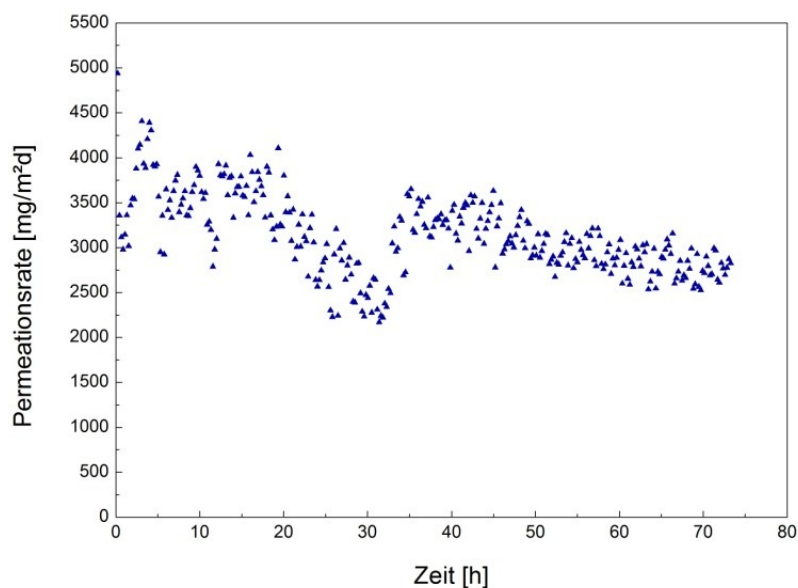


Abb. 5.6: Rohr III - 90%Diesel, 10%Toluol, PE-100, 35°C, 3bar Innendruck, 26.05.2011.

Eine weitere Darstellung von einer Rohr III Messung ist in Abb.5.7 gezeigt. Dieses Ergebnis stellt einen extremen Gegensatz zu den anderen Messungen aus

Abb.5.2 mit gleicher Füllung dar. Hier liegen die Messwerte um den Faktor 10 unter den Messungen vom Kunststoffrohr IV. Ein derart schneller Verbrauch des Toluols über die verschiedenen Messzeiträume kann aufgrund der hohen Konzentration an Toluol ausgeschlossen werden. Eine genaue Begründung für diese unterschiedlichen Messergebnisse kann nicht geliefert werden.

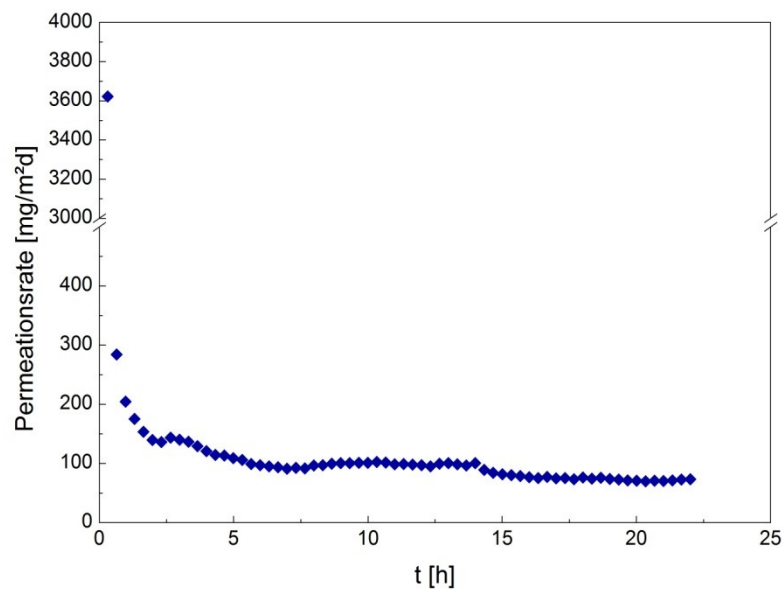


Abb. 5.7: Rohr III - 90%Diesel, 10%Toluol, PE-100, 35°C, 3bar Innendruck, 15.06.2011.

Genauso bei den Füllungen von 90% Wasser mit 5%Diesel und 5%Toluol wurden Messungenauigkeiten festgestellt. Dazu zeigt Abb.5.8 zu Beginn einer Messung keine Messwerte. Im weiteren Verlauf ist zu erkennen dass die Werte bis zu 3000mg/m²d gemessen wurden und sich dann im Bereich von 1500mg/m²d einpendeln. Diese Pendelphase liegt darin begründet, dass hier bewusste Umstellungen der Akkumulationszeit vorgenommen wurden. Jedoch die 1500mg/m²d liegen um das Doppelte über den Werten vom Rohr VI. Auffällig ist dass die Messwerte dieser Messung zwischen den Messungen vom Rohr VI aus Abb.5.3 liegt und eine extreme Schwankung aufweist.

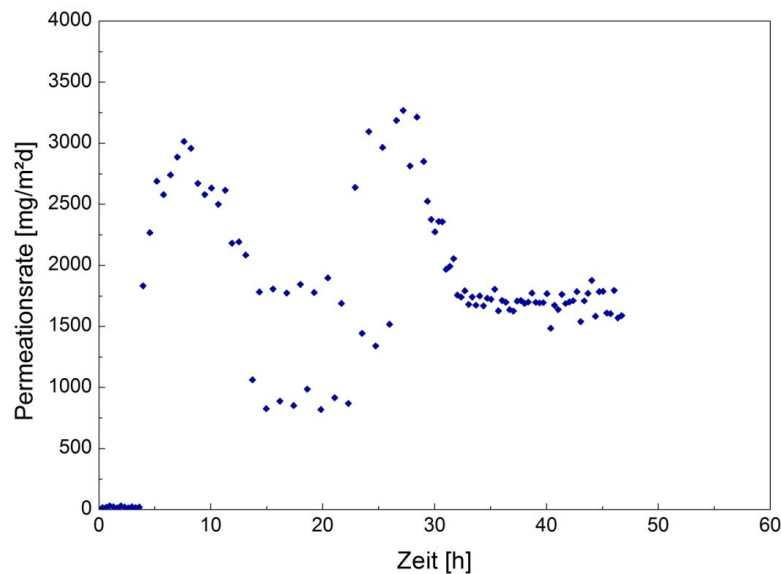


Abb. 5.8: Rohr V – 90%Wasser, 5%Diesel, 5%Toluol, PE-100, 35°C, 3bar Innendruck, 06.06.2011

Die in Abb.5.9 gezeigten Messwerte zeigen einen stetigen Abfall in Richtung 800mg/m²d (jener Wert der den gefundenen Korrelationen entspricht). Dieser stetige Abfall kann als Einschwingen interpretiert werden. Beispielsweise kann dies dadurch hervorgerufen werden, dass aus vorhergehenden Messungen mit höheren Konzentrationen im Messsystem adsorbierter Analyt desorbiert wird und zu einer Erhöhung der aktuellen Konzentration führt. Nach etwa 10h beginnen die Messwerte stark zu schwanken. Diese zyklischen Hoch/Tief-Wechsel wurden durch einen Schrittverlust im Schrittmotor zur Steuerung des Multiportventiles hervorgerufen. Dieses Problem wurde durch eine Adaptierung der Steuersoftware gelöst.

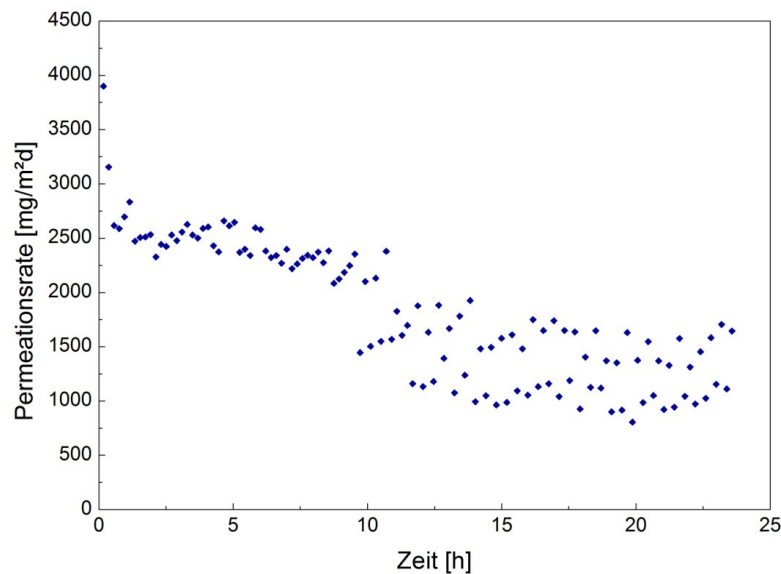


Abb. 5.9: Rohr V – 90%Wasser, 5%Diesel, 5%Toluol, PE-100, 35°C, 3bar Innendruck, 07.06.2011

Auf Basis aller Versuche kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass das entwickelte System bei den vorherrschenden Bedingungen reproduzierbare und plausible Permeationsmesswerte für die Substanz Toluol liefert. Allerdings kann es durch die Komplexität der zu untersuchenden Permeationsvorgänge und der demzufolge nötigen Komplexität des Messsystems zu nicht plausiblen Einzelergebnissen kommen. Wie auch bei der Messung vieler anderer komplexer physikalischer Eigenschaften ist eine kritische Plausibilitätsüberprüfung jeder einzelnen Messung unumgänglich.

6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Arten der Messung des Permeationsverhalten von Toluol durch Polyethylen(PE)-Rohre untersucht bzw. erarbeitet. Zu einem wurde eine Messapparatur optimiert und evaluiert, die das Permeat in entionisiertem Wasser sammelt. Dazu wurde ein aufwändiges Qualifizierungsverfahren auf Basis einer Flüssig/Flüssig-Extraktion mit nachfolgender gaschromatographischen Analyse erarbeitet. Mit Hilfe dieser Vorgehensweise konnte für Füllungen mit wässrigen Kohlenwasserstoff(KW)-Lösungen eine Durchbruchzeit von etwa drei Wochen ermittelt werden. Zum anderen wurde eine deutliche konzentrationsabhängige Permeationsrate von der KW-Konzentration im Rohr nachgewiesen. Zum anderen wurde ein Prüfstand zur Charakterisierung des Permeationsverhaltens von Rohren entwickelt, implementiert und angewendet. Der Prüfstand verfügt über eine vollautomatische Steuerung der Beprobung und Analytaufgabe. Die Quantifizierung erfolgt über ein in den Prüfstand eingebautes Gasanalysegerät. Das Gasanalysegerät verfügt zudem über zusätzliche Analytik, die die Charakterisierung aliphatischer Restbestandteile und anderer Substanzen ermöglicht. Messungen mit dem Prüfstand an im Gleichgewichtszustand befindlichen PE-Rohren zeigten einen linearen Zusammenhang zwischen der Toluol-Konzentration innerhalb der Rohre (1-10%) und der gemessenen Toluol-Permeationsrate (80-1200mg/m²d). Die Reproduzierbarkeit der Daten konnte ebenso nachgewiesen werden, wie die Funktionsfähigkeit eines eigens entwickelten Probenahme-systems, dessen Anwendbarkeit des Prüfstandes bei im Betrieb befindlichen Kunststoffrohren bewiesen wurde. In weiterer Folge soll auf Basis der erarbeiteten Messmethodik ein mobiler Prüfstand konstruiert werden, mit dem Messungen im Feld vorgenommen werden können. Weiters ist das bereits implementierte IMS auf zusätzliche Analyten zu kalibrieren. Dadurch werden intensive Untersuchungen von Permeationseigenschaften mit komplexen Medienzusammensetzungen ermöglicht.

7 LITERATUR

Atkins, P.W. (1990). „Physikalische Chemie“, 2.Auflage, VCH, Weinheim.

Barrer, R. M. (1941). „Diffusion in and Through Solids“, 2.Auflage, Cambridge University Press, Cambridge.

Batzer, H. (1985). „Chemie und Physik“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.

Baugh, P.J. (1996). „Gaschromatographie“, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden.

Beck, K. Kreiselmaier, R., Peterseim, V., Osen, E. (2003). Kautschuk Gummi Kunststoffe **12**, 657.

Buffington, R., Wilson, M.K., Klopffer, M-H (1989). „Detektoren für die Gaschromatographie“.

Crank, J. (1975). „The Mathematics of Diffusion“, 2. Auflage, Oxford University Press, New York.

Crank, J., Park, G.S. (1968). „Diffusion in Polymers“, Academic Press Inc., New York.

Elias, H-G. (1990). „Makromoleküle“, 5.Auflage, Hüthig & Wepf, New York.

Flaconneche, B., Klopffer, M-H., Taravel-Condât, C. (2006). In Proc. „5th INTERNATIONAL MERL CONFERENCE - Oilfield Engineering with Polymers“, (Thomson, B., Harris, J.), pp. Paper7 1-16, Rapra Technology Ltd., London, UK.

Flaconneche, B., Martin, J., Klopffer, M-H (2001). Oil & Gas Science and Technology **56**, 245.

Klopffer, M.H., Flaconneche, B. (2001). „Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review“, Oil & Gas Science and Technology – Rev. 56, pp 224-244.

Massey, L.K., (2003). „Permeability Properties of Plastics and Elastomers“, 2.Auflage, Plastic Design Labrary, Norwich.

Menges, G., Haberstroh, E., Michaeli, W., Schmachtenberg, E. (2002): „Werkstoffkunde Kunststoffe“, 5. Auflage, Hanser, München / Wien.

Müller-Syring, G. (2006). Wasser Praxis **12**, 70.

Orzinski, M. (2007). „Untersuchung der Permeation von anorganischen Gasen und organischen Verbindungen durch barriereverbesserte Kunststoffflaschen und ihre messtechnische Erfassung“, Doktorarbeit, Fakultät III-Prozesswissenschaften, Technische Universität Berlin, Berlin.

Piringer, O.-G., Baner, A. L. (2000). „Plastic Packaging Materials for Food“, Wiley VCH, Weinheim, 2000.

Rück, Ch. (2009). „Untersuchung der Permeation von Etikettenklebstoffen auf Polyacrylatbasis durch pharmazeutische Kunststoffbehältnisse“, Doktorarbeit, Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie, Universität Berlin, Berlin.

Vieth, W. R. (1991). „Dual Sorption Theory“, Journal of Membrane Science **1**, (2) 177.

Vieth, W.R. (1991). „Diffusion In and Through Polymers“, Carl Hanser, München.

Wedler, G. (1987). „Lehrbuch der physikalischen Chemie“, VCH, Weinheim.

Wijmans, J.G., Baker, R.W. (1995). Journal of Membrane Science **107**, 1.

Zhang, Li-Zhi (2008). International Journal of Heat and Mass Transfer **51**, 5288.

http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw1_ge/kap_6/backbone/r6_2_2.html;
18.August 2011, 14:00.

<http://www.ifw-dresden.de/institutes/imw/lectures/lectures/pwe/c8-diff1.pdf>;
18.August 2011; 14:00.

www.step-sensor.de; 18.August 2011; 19:00.

www.mecadi.de; 9.September 2011; 11:30.

8 ANHANG

8.1 Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: Darstellung der möglichen Gradienten mit existierenden Einflussfaktoren; Flussrichtung für den Ausgleich des Ungleichgewichtes (Vieth, 1991).	4
Abb. 2.2: Die vier Teilprozesse der Permeation nach dem Lösungs-Diffusions-Modell (Müller-Syring, 2006).	5
Abb. 2.3: Henry-Sorbtkurve; Linearer Zusammenhang zwischen Partialdruck und Konzentration (Klopffer und Flaconnèche, 2001).	8
Abb. 2.4: Langmuir-Sorbtkurve mit der Grenzkonzentration $c^{\infty}L$ (Klopffer und Flaconnèche, 2001).	9
Abb. 2.5: Dual-Sorbtkurve (Klopffer und Flaconnèche, 2001).	10
Abb. 2.6: Flory-Huggins Kurve (Klopffer und Flaconnèche, 2001).	12
Abb. 2.7: BET-Modell Kurve (Klopffer und Flaconnèche, 2001).	13
Abb. 2.8: Schematische Darstellung der Diffusion durch eine Barrierschicht aus Kunststoff; Diffusionsrichtung von linker Seite zur rechten Seite.	14
Abb. 2.9: Konzentrationsverteilung der Moleküle bzw. Atome des Permeats auf beiden Seiten; $c_1 > c_2$; d Barrierschichtdicke (Vieth, 1991).	14
Abb. 2.10: Teilchenstrom durch eine Einheitsfläche A aufgrund des	16
Abb. 2.11: Betrachtung eines Volumenelements für das 2.Fick'sche-Gesetz; lokale Flussänderung (Universität-Kiel, 2011).	18
Abb. 2.12: Permeatteilchenanzahl Q über der Zeit t ; drei Stadien, t_L „Time-Lag“ (Vieth, 1991).	21
Abb. 2.13: Permeabilität von verschiedenen Gasen durch Polyethylen, Einfluss des Kristallinitätsgrades α (Batzer et al., 1985).	25

Abb. 2.14: Aufbau einer Folienmesszelle (Menges et al., 2001).	28
Abb. 2.15: Das Permeat dringt von der Kammer in das Produkt hinein (Orzinski, 2007).	29
Abb. 2.16: Das Permeat dringt vom Produkt in die Kammer hinein (Müller-Syring, 2006).	29
Abb. 2.17: Instrumentarium einer modernen Gaschromatographie (Baugh, 1996).	30
Abb. 2.18: Schema eines Flammen-Ionisations-Detektors (Buffington und Wilson, 1989).	31
Abb. 2.19: Kommerzieller Photo-Ionisations-Detektor (Buffington und Wilson, 1989).	32
Abb. 2.20: IMS Funktionsprinzip (STEP-Sensor, 2011).	34
Abb. 3.1: Aufbau eines Glaszylinders.	37
Abb. 3.2: Skizze vom bislang verwendeten Dichtsystem (links); Bislang verwendetes Dichtsystem für Kunststoffrohre mit 32mm Außendurchmesser (rechts).	37
Abb. 3.3: Optimiertes Dichtsystem für Kunststoffrohre mit 32mm Aussendurchmesser: CAD-Zeichnung (links) und Fotografie im eingebauten Zustand (rechts).	38
Abb. 3.4: Bislang eingesetzte Prüfrohr-Endkappe.	39
Abb. 3.5: Neues Prüfrohr-Endkappensystem (Firma SUS GmbH, Schwerin)...	39
Abb. 3.6: Widerlager für ein druckbeaufschlagtes Rohr, um ein Austreiben der Prüfrohr-Endkappen zu verhindern.	40
Abb. 3.7: Extraktion des organischen Permeats aus 1ml wässrigen Sammelmedium mit Hilfe von 80µl Chloroform, als Kontrastmittel wurde BromThymol-Blau eingesetzt.	42

Abb. 3.8: GC-HP5890 mit FID.....	43
Abb. 3.9: HP-„Soap-Film-Flowmeter“ zur Messung aller Gasflüsse am GC HP-5890.....	43
Abb. 3.10: Flammen-Ionisations-Detektor (FID) für die Detektion von Kohlenwasserstoffen.	44
Abb. 3.11: Ermittelte Aufheizkurve für die zu detektierten Kohlenwasserstoffverbindungen.....	46
Abb. 3.12: Permeations-Laborprüfstand.	47
Abb. 3.13: Fließdiagramm des Permeations-Laborprüfstandes (<i>durchgehend</i> : Kontrollrauminhalt wird zum Detektor gespült; <i>punktiert</i> : während Akkumulation und Freispülen des KR wird die Detektorleitung mit sauberer Luft gespült; <i>strichliert</i> : Freispülen des KR).	49
Abb. 3.14: Ablaufdiagramm vom Messzyklus.	50
Abb. 3.15: Prüfkammer mit Kalibrationszylinder (links); 4-Port Ventil, zur Verteilung der Gasflüsse (mitte); Steuermotoren mit weiteren schaltbaren Ventilen, zur Regulierung des Gasflusses (rechts).....	51
Abb. 3.16: Steuerungsoberfläche von Labview für den Permeations-Laborprüfstand.....	51
Abb. 3.17: Wickelkonstruktion für Kunststoffrohre zum Auffangen von Permeat-teilchen; Montage der seitlichen Stütz- und Spülschläuche und Stützschauch als Gewindegang (links); Aufwickeln der Alufolie (mitte); fertige Konstruktion (rechts).....	53
Abb. 3.18: Gussform aus Holz für die Fertigung des flexiblen Ringraums.	54
Abb. 3.19: Flexibler Ringraum.....	54
Abb. 3.20: Aluminium-Messzelle.....	55
Abb. 3.21: Montage einer Aluminium-Messzelle.....	55

Abb. 3.22: Aluminium-Halbschale als In-Situ-Permeationskammer; Aussenansicht (links); Innenansicht (rechts).....	56
Abb. 3.23: Kupferblech-Halbschale als In-Situ-Permeationskammer.....	56
Abb. 3.24: FumiDetec100 (I.U.T. GmbH, 2010).....	57
Abb. 3.25: Kalibrationskurve von Toluol für die Gesamtapparatur.	58
Abb. 4.1: Agru PE-100 Rohrprüfling.....	61
Abb. 5.1: Kumulierte Toluolpermeation durch PE-Rohre bei Raumtemperatur unter verschiedenen Druckbedingungen.	65
Abb. 5.2: Rohr IV – 90%Diesel, 10%Toluol, PE-100, 35°C, 3bar Innendruck, erste Messung vom 26.05.2011 (links); zweite Messung vom 04.07.2011 (rechts).....	67
Abb. 5.3: Rohr VI – 90% Wasser, 5%Diesel, 5%Toluol, PE-100, 35°C, 3bar Innendruck, erste Messung vom 31.05.2011 (links); zweite Messung vom 05.07.2011 (rechts).	68
Abb. 5.4: Rohr VII – 90% Wasser, 9%Diesel, 1%Toluol, PE-100, 35°C, 3bar Innendruck, erste Messung vom 14.06.2011 (links); zweite Messung vom 06.07.2011 (rechts).	69
Abb. 5.5: Lineare Korrelation zwischen Permeationsrate und entsprechender Toluol-Konzentration in den Gemischen der Messreihen ohne 100%- Toluol.	70
Abb. 5.6: Rohr III - 90%Diesel, 10%Toluol, PE-100, 35°C, 3bar Innendruck, 26.05.2011.....	71
Abb. 5.7: Rohr III - 90%Diesel, 10%Toluol, PE-100, 35°C, 3bar Innendruck, 15.06.2011.....	72
Abb. 5.8: Rohr V – 90%Wasser, 5%Diesel, 5%Toluol, PE-100, 35°C, 3bar Innendruck, 06.06.2011	73

Abb. 5.9: Rohr V – 90%Wasser, 5%Diesel, 5%Toluol, PE-100, 35°C, 3bar Innendruck, 07.06.2011	74
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

8.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Theoretische Sorptionsmodelle (Klopffer und Flaconnèche, 2001).....	7
Tabelle 2.2: Einige mögliche Einheiten des Permeationskoeffizienten (Menges et al., 2002).	20
Tabelle 2.3: Überblick über allgemein gültige Standards und Normen (Massey, 2003; Mecadi, 2011).	26
Tabelle 2.4: Wichtigste Medien in der Permeation (Massey, 2003).	27
Tabelle 2.5: Ionisierungsenergien für bestimmte Kohlenwasserstoffe (HNU-Systems, 1997; Buffington und Wilson, 1989).....	33
Tabelle 3.1: Extraktionsparameter mit denen die Glaszylinderexperimente durchgeführt wurden.	42
Tabelle 3.2: Auflistung aller notwendigen Kalibrierungseinstellung bei den Gasflüssen.	44
Tabelle 4.1: Detaillierte Auflistung der durchgeführten Experimente bei entionisiertem Wasser als Sammelmedium („Glaszylinder“).	62
Tabelle 4.2: Auflistung der Versuchsreihen mit dem gasförmigen Sammelmedium („Prüfstand“).	63