

Merkblätter für die Prüfung von Packungen

Herausgegeben von der Industrievereinigung für Lebensmitteltechnologie und Verpackung e. V. (IVLV)



Merkblatt No. 108/2011

Prüfung von Kunststoffen – Bestimmung der Sauerstoffdurchlässigkeit – Optisches Verfahren zur Messung an Packstoffen (Folien und Formteile)



Arbeitsgruppe "Qualität und Sicherheit verpackter Lebensmittel - QSVL", September 2011

Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV, Freising

Inhaltsverzeichnis

1	Anwendungsbereich	1
2	Normative Verweisungen	1
3	Definitionen	1
3.1	Flächenbezogene Sauerstoffdurchlässigkeit	1
3.2	Hohlkörperbezogene Sauerstoffdurchlässigkeit	2
4	Kurzbeschreibung des Verfahrens	2
4.1	Folien-Messung	2
4.2	Hohlkörper-Messung	2
5	Prüfmittel	2
5.1	Trägergas	2
5.2	Sauerstoffgas und Sauerstoffgasgemische	2
5.3	Vakuurfett	2
5.4	Klebstoffe	3
6	Beschreibung der Teile des Messgerätes, die für die Permeationskammer und für die Messung von Hohlkörpern gleichermaßen verwendet werden	3
6.1	Gasanschlüsse	3
6.2	Gasbefeuchtung	3
6.2.1	Gesättigte Salzlösungen	3
6.2.2	Sättigungsdampfdruck	3
6.2.3	Ventile	3
6.2.4	Sensor	4
6.2.5	Datenerfassung	6
7	Kontrolle des Sensors	6
8	Herstellung und Form der Probekörper	6
8.1	Flächige Packstoffe	6
8.2	Hohlkörper	7
9	Prüfung von flächigen Packstoffen	7
9.1	Permeationskammer für flächige Packstoffe	7
9.2	Durchführung	8
9.3	Bestimmung des Nullwerts	9
9.4	Bestimmung der Sauerstoffdurchlässigkeit	10
10	Prüfung von Hohlkörpern	10
10.1	Geschlossene Hohlkörper	10
10.2	Offene Hohlkörper	11
11	Auswertung	12
11.1	Flächenbezogene Sauerstoffdurchlässigkeit	12
11.2	Packungsbezogene Sauerstoffdurchlässigkeit	13
12	Prüfbericht	14

1 Anwendungsbereich

Diese Prüfvorschrift legt ein Verfahren zur Bestimmung der Sauerstoffdurchlässigkeit von Packstoffen fest. Sie gilt für einen Temperaturbereich von 0 °C bis 60 °C. Es wird vorausgesetzt, dass die Packstoffe in diesem Temperaturbereich anwendbar sind.

Das Prüfverfahren ist für die Bestimmung der Sauerstoffdurchlässigkeit von flächigen Packstoffen und von Formteilen geeignet. Es kann für folgende Sauerstoffdurchlässigkeiten angewendet werden:

- flächige Packstoffe: $10^{-2} \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$ bis $10^6 \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$
- Formteile: $10^{-4} \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{Packung} \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$ bis $10^4 \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{Packung} \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$

(STP: englisch standard temperature and pressure = Normaltemp. und -druck: Normtemp.

$T_n = 273,15 \text{ K}$ bzw. $t_n = 0 \text{ °C}$ und den Normdruck $p_n = 101.325 \text{ Pa} = 1,01325 \text{ bar} = 760 \text{ Torr} = 1 \text{ atm}$)

2 Normative Verweisungen

Diese Prüfnorm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation.

DIN 53380 Teil 3: Prüfung von Kunststoffen: Bestimmung der Gasdurchlässigkeit; Teil 3: Sauerstoffspezifisches Trägergas-Verfahren zur Messung an Kunststoff-Folien und Kunststoff-Formteilen

DIN 50008-1: Klimate und ihre technische Anwendung – Konstantklimate über wässrigen Lösungen – Gesättigte Salzlösungen, Glycerinlösungen

DIN 53370: Prüfung von Kunststoff-Folien – Bestimmung der Dicke durch mechanische Abtastung

3 Definitionen

Für die Anwendung dieser Norm gelten die folgenden Definitionen (DIN 53380 Teil 3):

3.1 Flächenbezogene Sauerstoffdurchlässigkeit

Bei flächigen Probekörpern mit konstanter Dicke (z. B. Folien) ist die flächenbezogene Sauerstoffdurchlässigkeit das auf den Normzustand 2) bezogene Volumen an Sauerstoff, das je Fläche, Zeit und Sauerstoff-Partialdruck durch den Probekörper permeiert.

3.2 Hohlkörperbezogene Sauerstoffdurchlässigkeit

Bei Hohlkörpern, deren Oberfläche nicht genau bestimmt werden kann und/oder deren Wanddicke nicht konstant ist, ist die hohlkörperbezogene Sauerstoffdurchlässigkeit das auf den Normzustand bezogene Volumen an Sauerstoff, das je Zeit und Sauerstoffpartialdruck durch den Probekörper permeiert.

4 Kurzbeschreibung des Verfahrens

4.1 Folien-Messung

Bei Folien wird der Probekörper zwischen die beiden Teile der Permeationskammer [Bild 3] eingespannt. Das eine Kammerteil wird mit Stickstoff gespült, das andere Kammerteil mit Sauerstoff. Der durch die Folie in die mit Stickstoff gespülte Kammer permeierende Sauerstoff wird über einen optischen Sensor detektiert, der sich in der mit Stickstoff gespülten Kammer befindet.

4.2 Hohlkörper-Messung

Werden Hohlkörper untersucht, dann wird der Hohlkörper mit Stickstoff gespült und anschließend verschlossen. Der Sauerstoff wirkt von außen auf den Hohlkörper ein.

5 Prüfmittel

5.1 Trägergas

Das Trägergas besteht aus Stickstoff. Es muss trocken sein. Der Volumenanteil an Sauerstoff beträgt nicht mehr als 0,01 Volumen-%.

5.2 Sauerstoffgas und Sauerstoffgasgemische

Das Sauerstoffgas muss trocken sein und einen Volumenanteil an Sauerstoff von mindestens 99,5 Volumen-% aufweisen. Werden Sauerstoffgasgemische (vorzugsweise Sauerstoff mit Stickstoff) angewendet, dann muss der Volumenanteil des Sauerstoffs mit einer Genauigkeit von mindestens $\pm 0,5$ Volumen-% bekannt sein.

5.3 Vakuumfett

Zum Abdichten der Probekörper wird auf der glatten Fläche der oberen Permeationskammerhälfte und auf dem Dichtring der untern Permeationskammerhälfte Vakuumfett verwendet.

5.4 Klebstoffe

Die bei der Prüfung von Hohlkörpern notwendigen Klebungen sind mit einem Zweikomponenten-Klebstoff durchzuführen. Bewährt haben sich schnellhärtende Klebstoffe auf der Basis von Methylmethacrylat oder Zweikomponenten-Kleber auf Epoxidharz-Basis.

6 Beschreibung der Teile des Messgerätes, die für die Permeationskammer und für die Messung von Hohlkörpern gleichermaßen verwendet werden

6.1 Gasanschlüsse

Alle im Messgerät verwendeten Verbindungen der metallischen Gasleitungen müssen gasdicht (Sauerstoffdurchlässigkeit $< 10^{-4} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{Tag}$) ausgeführt werden. Sehr gut bewährt haben sich dafür Schneidringverschraubungen.

6.2 Gasbefeuchtung

Zur definierten Befeuchtung der eingesetzten Gase können verschiedene Verfahren angewendet werden. Vorgeschlagen werden zwei gängige Verfahren zur Einstellung der Feuchte, die ohne hohen technischen Aufwand realisierbar sind (DIN 53380 Teil 3):

6.2.1 Gesättigte Salzlösungen

Man leitet die eingesetzten Gase durch gesättigte Salzlösungen. Geeignete Salzlösungen sind in DIN 50008-1 beschrieben. Die dort aufgeführten Salzlösungen erlauben Konstantklimare von z. B. 12, 33, 53, 75, 85 und 93 % relativer Feuchte bei 23 °C. Die Gaswaschflaschen mit einem Volumen von etwa 250 cm^3 werden etwa 1/3 mit der Salzlösung (einschließlich dem Salzbodenkörper) gefüllt. Die Oberfläche der Salzlösung sollte wenigstens 15 cm^2 betragen. Der Gaseinlass in der Gaswaschflasche endet unterhalb der Salzlösungsoberfläche, aber über dem Salzbodenkörper. Dies gestattet eine visuelle Kontrolle der Gasströme anhand der Gasblasen.

6.2.2 Sättigungsdampfdruck

Das zu befeuchtende Gas wird durch destilliertes Wasser geeigneter Temperatur geleitet. Damit gelingt bei der Messtemperatur von 23 °C die Befeuchtung der Gase im Bereich von 22 % bis 100 % relativer Feuchte. Dazu muss die Waschflasche mit Hilfe eines Thermostaten auf der Sättigungstemperatur gehalten werden, die sich für die gewünschte relative Feuchte mit Hilfe der Dampfdrucktabelle des Wassers ermitteln lässt.

6.2.3 Ventile

Mit 4 Zweiwegeventilen werden die Gasströme (Stickstoff/Sauerstoff) jeweils den beiden Permeationskammern zu- oder weggeschaltet.

6.2.4 Sensor

Das Sensorsystem besteht aus einem Sensorspot mit einer fluoreszierenden sauerstoffsensitiven Schicht, einer Anregungslichtquelle (LED), einem Lichtwellenleiter und einem Detektorsystem (Photodiode), das Fluoreszenz messen kann. Vor der Photodiode ist ein optischer Filter eingebaut, der nur das rote Emissionslicht durchlässt und verhindert, dass Fremdlicht (z. B. Anregungslicht) auf die Photodiode trifft. Bild 1 zeigt ein Schema des optischen Messaufbaus.

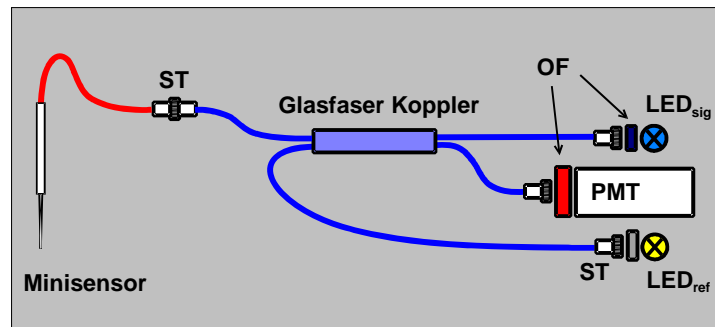


Bild 1: Schema des optischen Aufbaus eines Mess-Systems mit Minisensoren. (LED: lichtabstrahlende Dioden, PD: Photodiode, OF: optischer Filter, ST: Faseranschluss)

Das Messprinzip der optisch-chemischen Sauerstoffmessung basiert auf dem Löschen (engl.: quenching) der Lumineszenz durch molekularen Sauerstoff. Dieses Prinzip wird in Bild 2 veranschaulicht.

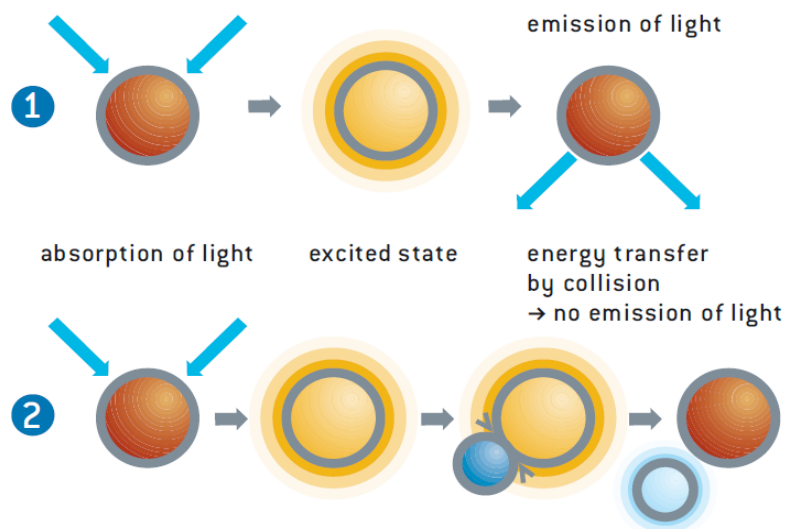


Bild 2: Prinzip des dynamischen Löschens von Lumineszenz durch molekularen Sauerstoff
(1) Lumineszenzprozess ohne Sauerstoff
(2) Deaktivierung des lumineszenten Indikator-moleküls durch molekularen Sauerstoff

In den Sauerstoffsensoren befindet sich ein Farbstoff (Luminiphor), der durch blau-grünes Licht (Wellenlänge: 505 nm) in einen angeregten Zustand überführt wird. In Abwesenheit von Sauerstoff gibt der angeregte Farbstoff die absorbierte Energie in Form von emittierter roter Strahlung ab (1).

In Anwesenheit von Sauerstoff wird eine Lumineszenzlöschung durch eine Kollision des Indikatorfarbstoffs im angeregten Zustand mit dem Quencher (Sauerstoff) verursacht, und resultiert in einer strahlungslosen Deaktivierung des Indikatorfarbstoffs (2). Nach der Kollision kommt es zu einem Energietransfer vom angeregten Indikatormolekül zum Sauerstoff, der in der Folge von seinem Grundzustand (Triplett-Zustand) in den angeregten Singulett-Zustand übergeht. Daraufhin nimmt das Lumineszenzsignal des Indikatormoleküls ab. Die Sauerstoffkonzentration korreliert also mit der Lumineszenzlebenszeit und kann damit über die emittierte rote Strahlung gemessen werden.

Der Indikatorfarbstoff ist in einer Polymermatrix, die permeabel für Sauerstoffmoleküle ist, eingebettet. Es handelt sich hierbei um eine sehr hydrophobe Matrix, die verhindert, dass Störionen bzw. pH-Änderungen Querempfindlichkeiten verursachen. Die sauerstoff-sensitive Schicht wird als Indikator/Matrix-Cocktail am Ende eines Lichtleiters oder als dünne Schicht (Dicke ca. 200 μm) auf ein Trägermaterial aufgetragen. Die Sauerstoffmoleküle diffundieren durch die Sensormembran zum Indikatorfarbstoff, wo sie die fluoreszierende optische Emission des Indikatorfarbstoffes löschen (quenchen). Die fluoreszierende optische Emission des Indikatorfarbstoffes sinkt analog der Menge der vorhandenen Sauerstoffmoleküle ab.

Der Aufbau misst die Lumineszenzabklingzeit, die auch als Lebenszeit bezeichnet wird. Um diese zu bestimmen, wird die Phasenmodulationstechnik angewendet. Hier wird der Fluoreszenzfarbstoff durch sinusförmig moduliertes Licht angeregt. Das resultierende, ebenfalls sinusförmige Fluoreszenzlicht besitzt die gleiche Frequenz wie das Anregungslicht, ist jedoch in der Phase ϕ zeitlich verschoben. Diese Phasenverschiebung kann zur Bestimmung der Fluoreszenzabklingzeit τ herangezogen werden. Die Letztere ist eine Funktion der Sauerstoffkonzentration.

Die Messung der Abklingzeit wird gegenüber der Intensitätsmessung bevorzugt, weil sie folgende Vorteile bietet:

- Die Abklingzeitmessung ist im Gegensatz zur Intensitätsmessung unabhängig von Intensitätsschwankungen der Lichtquelle und der Empfindlichkeit des Sensors.
- Signalminderungen durch die Biegung der Faser oder Intensitätsänderungen durch Verändern der Sensorgeometrie haben keine Auswirkungen auf das Messergebnis.
- Das Messsignal ist bei Überschreiten einer Mindestsignalstärke unabhängig von der Indikatorkonzentration. (Fotobleichung und Auslaugung des Fluoreszenzfarbstoffes haben deshalb keinen Einfluss auf die Abklingzeit, und damit das Messergebnis. Bei Messsystemen, die auf einer Intensitätsmessung basieren, führt Fotobleichung und Auslaugung des Fluoreszenzfarbstoffes zu einer Reduzierung des Messsignals und damit zu fehlerhaften Ergebnissen.)
- Die Abklingzeit ist nicht von Änderungen der optischen Eigenschaften, einschließlich Brechungsindex und Färbung, abhängig.

Vorteile gegenüber anderen Sauerstoff-Sensoren:

- Im Gegensatz zu den herkömmlichen amperometrischen Sensoren verbrauchen die optischen Sensoren ihren Analyten beim Messvorgang nicht.

- Während bei Elektroden der sogenannte "Rühreffekt" auftritt, ist das Messsignal unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit oder Rührergeschwindigkeit des Mediums.
- Das optische Messsignal kann nahezu verlustfrei über große Distanzen übertragen werden und wird durch elektromagnetische Felder nicht beeinflusst.
- Der optische Abklingsensor ist geeignet zum Einsatz in flüssigen, wie auch in gasförmigen Medien, im Gegensatz zu einer Durchflussmesszelle oder zur Impulsmethode.

ANMERKUNG: Es können auch andere Sensoren benutzt werden, sofern Sie folgende Eigenschaften erfüllen:

- Messbereich in Gas: 0 bis 4000 Pascal Sauerstoff
- Messgrenze: 2 Pa Sauerstoff
- Messauflösung: 1 Pa Sauerstoff
- Feuchteunempfindlichkeit
- Keine Reaktion mit Sauerstoff

6.2.5 Datenerfassung

Handmitschrift nach Ablesen der digitalen Anzeige oder Messwerterfassung mit Rechner.

7 Kontrolle des Sensors

Die Überprüfung des Sensors kann durch die Messung des Sauerstoffgehalts mit einem Kalibriergas ($p_{O_2}=1000$ oder 2000 Pa) oder durch Permeationsmessung mit einer Kalibrierfolie (z. B. $100 \mu\text{m}$ PET-Folie) erfolgen.

8 Herstellung und Form der Probekörper

8.1 Flächige Packstoffe

Aus der Probe werden gleichmäßig, über die Fläche verteilt Probekörper entnommen. Diese sollen repräsentativ für die Folie sein und dürfen keine fehlerhaften Stellen (z. B. unerwünschte Löcher) und keine sichtbaren Beschädigungen (z. B. geknitterte Stellen) aufweisen. Soll ein Permeationskoeffizient bestimmt werden, muss die Dicke der Probekörper mit einem Dickenmessgerät nach DIN 53370 ermittelt werden. Besteht der Probekörper aus mehreren, fest miteinander verbundenen Schichten (Verbund), so sind seine Seiten zu markieren und im Prüfbericht die Einwirkseite des Sauerstoff und der relativen Feuchte anzugeben.

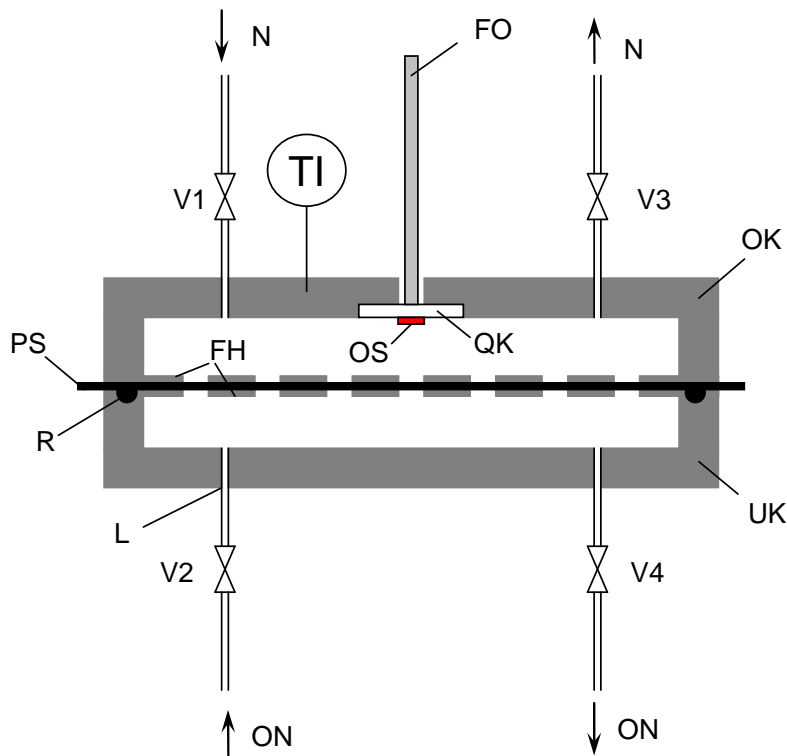
8.2 Hohlkörper

Die Hohlkörper, insbesondere Verpackungsbehältnisse mit Füllgut, sollen repräsentativ für das Erzeugnis sein. In manchen Fällen ist eine Entleerung des Verpackungsbehältnisses vor der Prüfung nötig. Diese hat so vorsichtig wie möglich zu geschehen. Die dazu in das Behältnis geschnittene Öffnung soll nur so groß wie nötig sein und muss an solcher Stelle angebracht werden, an der sie leicht mittels eines Zweikomponenten- Klebstoffes wieder gasdicht verschlossen werden kann.

9 Prüfung von flächigen Packstoffen

9.1 Permeationskammer für flächige Packstoffe

Die Permeationskammer (siehe Bild 3), in welche die zu prüfende Folie eingespannt wird, besteht aus 2 Metallteilen mit kreisrundem Querschnitt. Die nach dem Einspannen der Folie freibleibende Folienmessfläche beträgt zwischen 50 und 200 cm². Das Messkammervolumen der beiden Kammern sollte zwischen 20 und 200 cm³ liegen. Die Temperatur der oberen Kammerhälfte wird mit einem Thermometer gemessen. Die untere Kammerhälfte wird gegen die eingelegte Folie mit einem O-Ring so abgedichtet, dass dieser die Folie auf dem flachen Rand des unteren Kammerteiles möglichst nahe an seinem Innenrand anpresst. Die untere Kammerhälfte (Sensorseite) ist mit einem flachen Rand von etwa 5 bis 10 mm Breite versehen. Da dieser Rand eine kritische Dichtzone ist, gegen die die Folie gepresst wird, muss er glatt und ohne Beschädigungen sein. Der Innendurchmesser der unteren Kammer bestimmt die Permeationsfläche der Folie. Zur Temperierung der Permeationsmesszelle im Temperaturbereich von 0 °C bis 60 °C muss die Permeationskammer in einen Wärme-Kälte-Prüfschrank eingebracht werden. Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass beide Kammerhälften so ausgeführt sind, dass mit Hilfe eines Flüssigkeitsthermostaten die Prüftemperatur eingestellt werden kann.



OS	Optischer O ₂ -Sensor
QK	Quarzglas
FO	Faseroptik
PS	Packstoff
FH	Folienhalterung
R	O-Ring
L	Gasdicht eingebrachte Metallröhre
OK	Obere Permeationskammerhälfte
UK	Untere Permeationskammerhälfte
ON	O ₂ - oder N ₂ -Gasleitung
N	N ₂ -Gasleitung

Bild 3: Schematische Darstellung der Permeationsmesskammer für Folien

9.2 Durchführung

Die Prüfung umfasst zwei Verfahrensschritte. (1) Nach Einlegen des Probekörpers werden zuerst alle Undichtigkeiten des Meßsystems ermittelt. Dazu werden beiden Seiten des Probekörpers mit Stickstoff gespült. Die Ventile werden anschließend verschlossen. Die Sauerstoffzunahme in der oberen Messkammer wird als Basislinie (=Nullwert) registriert.

(2) Anschließend wird die Seite des Probekörpers ohne Sauerstoffsensoren mit Sauerstoff gespült. Der sich einstellende stationäre Sauerstoffanstieg in der oberen Messkammer, vermindert um den Nullwert ergibt die Durchlässigkeit.

Bild 4 zeigt ein typisches Messdiagramm am Beispiel einer 100-µm-PET-Folie. Es sind deutlich die beiden Bereiche der Nullwertmessung und der eigentlichen Permeationsmessung mit Sauerstoff als Messgas zu erkennen.

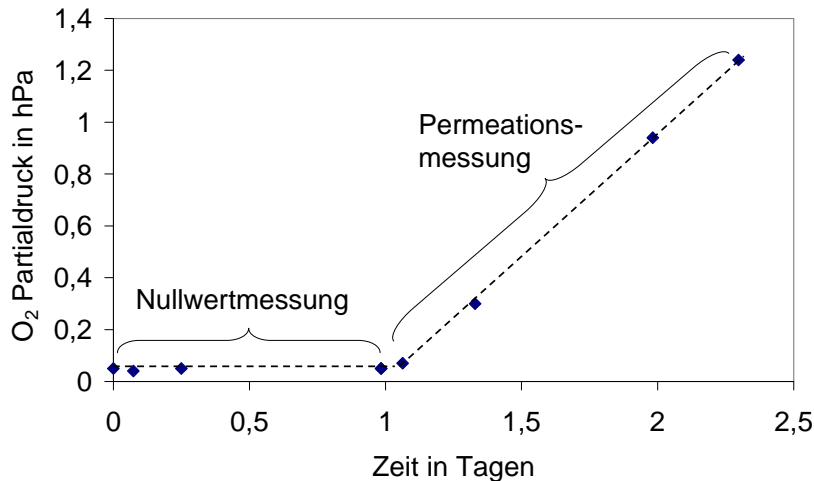


Bild 4: Typisches Messdiagramm der Sauerstoffdurchlässigkeit am Beispiel einer 100-µm-PET-Folie

Einlegen der Probe und Spülen: Nach Öffnen der Messkammer wird auf die Dichtfläche der oberen Permeationskammerhälfte eine dünne Schicht Vakuumpfett aufgetragen. Damit der Packstoff nicht durch Druckunterschiede zwischen oberer und unterer Hälfte oder Schwerkraft verformt wird, werden gitterartige Halterungen über und unter der Probe eingelegt. Sie verhindern, dass die Probe "durchhängt" oder sich während der Messung verformt. Dies würde das Gasvolumen der einzelnen Hälften verändern und damit zu falschen Ergebnissen führen. Um zu verhindern, dass die Permeationsfläche durch die gitterartigen Halterungen die Permeationsfläche verringern, wird zwischen Folie und den beiden Halterungen Seidenpapier gelegt. Dabei darf das Seidenpapier nicht auf der Dichtfläche aufliegen. Das Gasvolumen der oberen Messzellenhälfte beeinflusst den Sauerstoffpartialdruckanstieg in der oberen Messkammer. Danach wird der Probekörper auf die untere mit Dichtring ausgestattete Messkammerhälfte gelegt und vorsichtig glattgestrichen. Das Oberteil wird nun auf das Unterteil aufgesetzt und je nach Konstruktionsart entweder verschraubt oder durch Klemmbügel angedrückt. Die Permeationskammer ist damit gasdicht verschlossen. Über das Ventil V1 und V2 leitet man Trägergas mit einem Volumenstrom von 500 bis 1000 cm³/min durch die Kammerhälften, um die Luft zu entfernen. Nach 5 Minuten werden die Ventile 1 bis 4 wieder geschlossen.

9.3 Bestimmung des Nullwerts

Vor dem Start der eigentlichen Messung muss der Nullwert bestimmt werden. Dazu werden beide Messzellenhälften, wie in 9.2 beschrieben mit Stickstoff gefüllt und die Steigerung der Sauerstoffkonzentration über der Zeit gemessen. Der Nullwert wird verursacht durch die Ausgasung der Probe, undichte Stellen im System oder eine Kombination von beiden Effekten.

Der Nullwert sollte möglichst einen Wert von 0,2 cm³/(m² · d · bar) nicht überschreiten. Bei höheren Werten ist nach der Ursache zu suchen und diese zu beseitigen. Zu beachten ist, dass der Nullwert bei hochdurchlässigen Packstoffen (Sauerstoffdurchlässigkeit >1000 cm³/(m² · d · bar)) durchaus

höher als $0,2 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$ ausfallen kann. In diesem Fall kann der Nullwert vernachlässigt werden.

9.4 Bestimmung der Sauerstoffdurchlässigkeit

Sobald der Nullwert ermittelt ist, wird über das Ventil V2 (siehe Bild 3) der unteren Kammerhälfte Sauerstoff mit einem Volumenstrom von 500 bis 1000 cm^3/min zugeführt. Die Spüldauer sollte etwa 5 Minuten betragen. Der Sauerstoffgehalt in der oberen Messkammer, die vom optischen Sensor angezeigt wird, steigt nach der Durchbruchzeit an und nimmt nach einer gewissen Zeit linear zu. Die Durchbruchzeit kann je nach Kunststoff und Dicke zwischen Sekunden (z. B. dünne Polyolefinfolien) und Tagen (technische Hochbarrierefolien) betragen.

Hinweis: Bei dem beschriebenen Messverfahren wird der Partialdruckunterschied zwischen den beiden Seiten Folie während der Messung als quasikonstant angenommen. Bei sehr langen Messungen folgt der Graph für die Sauerstoffgehalt einer Exponentialfunktion. Bei Exponentialfunktionen kann der Anfangsbereich als linear angenommen.

10 Prüfung von Hohlkörpern

Der optische Sensor kann auch zur Permeationsmessung an Hohlkörpern eingesetzt werden. Es ist zu unterscheiden zwischen geschlossenen und offenen Hohlkörpern (siehe DIN 53380-3).

10.1 Geschlossene Hohlkörper

Als geschlossene Hohlkörper (Verpackungseinheiten) werden Packungen angesehen, bei denen das Füllgut allseitig gasdicht von der Außenatmosphäre abgeschlossen ist. Das Füllgut muss in der Regel vor der Prüfung aus der Packung entfernt werden. Dabei ist mit größter Behutsamkeit vorzugehen, so dass durch die Entleerung dem Probekörper keine Beschädigungen zugefügt werden, die bei der folgenden Prüfung zu verfälschten Ergebnissen führen. Die Öffnung zur Entnahme des Füllgutes ist in der Regel auf einer glatten, gut zugänglichen Stelle anzubringen, da bei Verpackungsprüfungen besonders der Einfluss der Nahtstelle auf die Sauerstoffdurchlässigkeit von Interesse ist und diese deshalb unverändert bleiben müssen. Nach der Entleerung der Packung wird die Öffnung mit einem

porenfreien, gasundurchlässigen Kleber (siehe 5.4) wieder verschlossen (Bild 5).

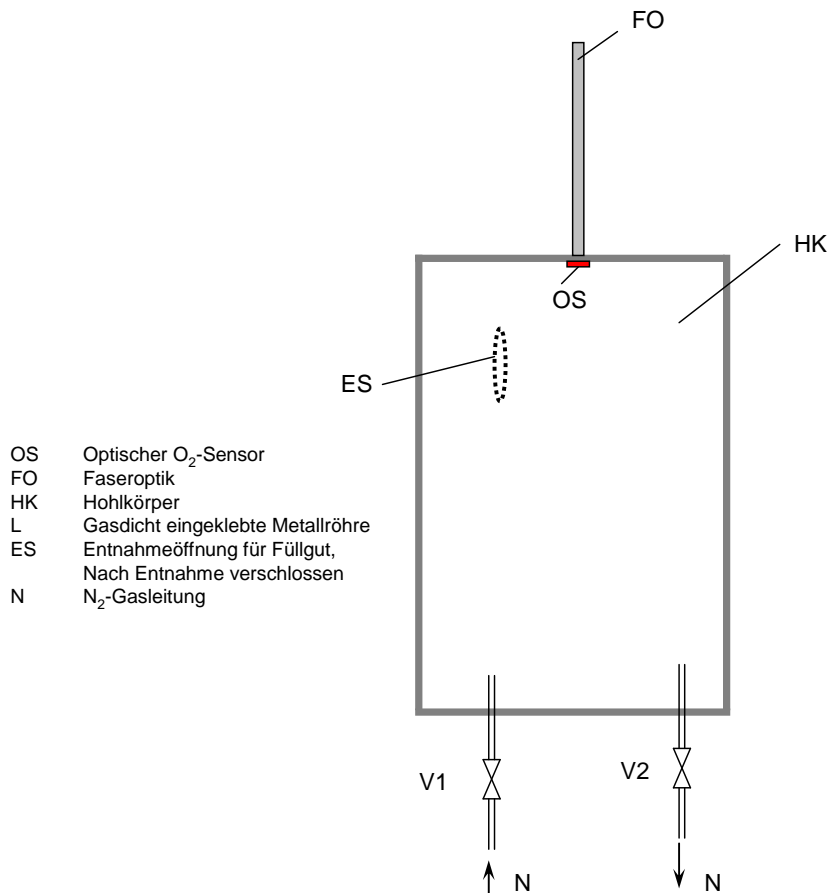


Bild 5: Schematische Darstellung einer Vorrichtung zur Messung der Sauerstoffdurchlässigkeit von geschlossenen Hohlkörpern

Die Hohlkörperprüfungen können gegen Luft (20,9 Volumen-% Sauerstoff) oder mit Hilfe einer Umhüllung – in Form einer starren Glas- oder Metallglocke auf den ebenen Unterteil der Apparatur aufgesetzt – gemessen werden, wie etwa in DIN 53380 Teil 3 beschrieben.

10.2 Offene Hohlkörper

Als offene Hohlkörper gelten alle Gebilde, an denen wenigstens eine Öffnung vorhanden ist. Solche Gebilde sind z. B. Kunststoff-Flaschen und tiefgezogene Kunststoffschalen für Verpackungszwecke, die noch nicht mit einem Deckel versiegelt sind. Vor der Prüfung werden die Öffnungen dieser Behälter durch Aufkleben (Zweikomponentenkleber) passender Stücke einer dicken Aluminiumfolie gasdicht verschlossen. Nach dem Aushärten des Klebers werden die so vorbereiteten Behälter wie geschlossene Verpackungen (siehe 10.1) weiterbehandelt. Eine andere Möglichkeit besteht darin, offene schalen- oder becherförmige Hohlkörper auf eine Grundplatte zu kleben (siehe Bild 6).

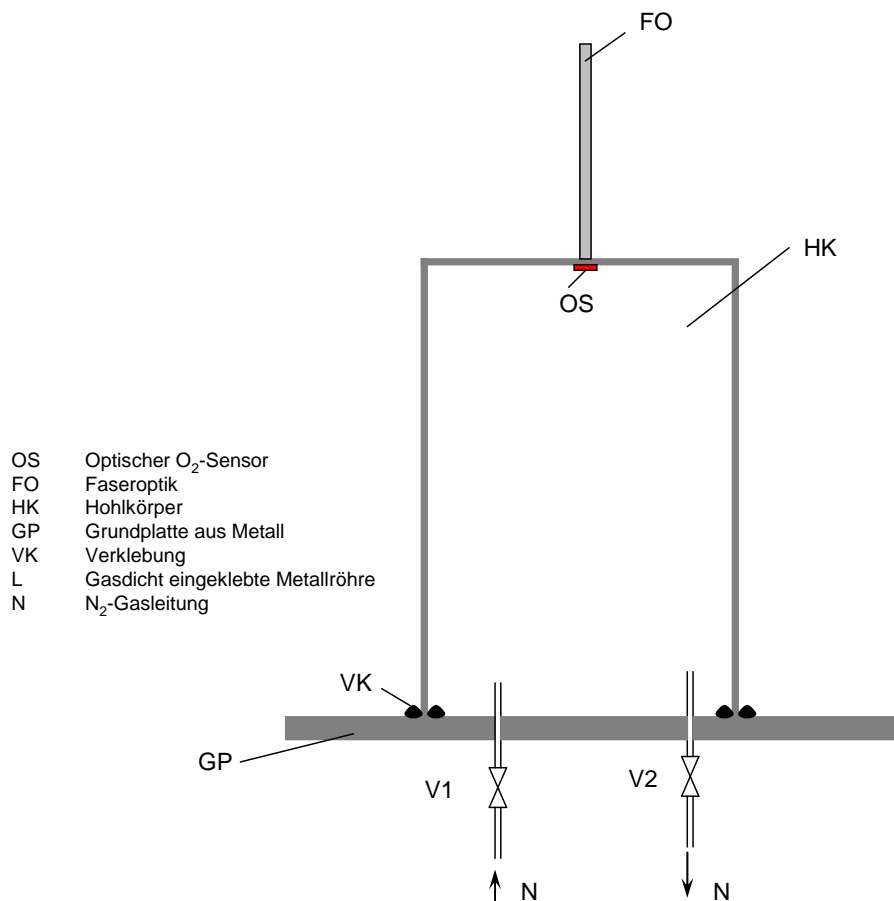


Bild 6: Schematische Darstellung einer Vorrichtung zur Messung der Sauerstoffdurchlässigkeit von offenen Hohlkörpern

Auch bei den offenen Hohlkörpern können die Prüfungen wieder gegen Luft (20,9 Volumen-% Sauerstoff) oder mit Hilfe einer Umhüllung – in Form einer starren Glas- oder Metallglocke auf den ebenen Unterteil der Apparatur aufgesetzt – gemessen werden, wie etwa in DIN 53380 Teil 3 beschrieben.

11 Auswertung

Die Sauerstoffdurchlässigkeit wird nach folgenden Gleichungen berechnet:

11.1 Flächenbezogene Sauerstoffdurchlässigkeit

Unter Einbeziehen des idealen Gasgesetzes:

$$\dot{p}_{O_2} \cdot V_{Messzelle} = p_{Norm} \cdot \dot{V}_{O_2}(STP) = \dot{n}_{O_2} \cdot R \cdot T_{Norm}$$

Wenn die Messung bei 296 K (entspricht 23 °C) durchgeführt wurde, während die Normtemperatur 273 K (entspricht 0 °C) beträgt, kann die Durchlässigkeit Q nach folgender Gleichung berechnet werden.

$$Q = \frac{\dot{p}_{O_2} \cdot V_{\text{Messzelle}}}{p_{\text{Norm}} \cdot A \cdot \Delta p_{O_2}} \cdot \frac{T_{\text{Norm}}}{T_{\text{Messung}}}$$

Symbol	Erklärung	Einheit
\dot{p}_{O_2}	Sauerstoffpartialdruckanstieg in der oberen Messkammer (OK)	hPa · d ⁻¹
$V_{\text{Messzelle}}$	Volumen der OK	cm ³
p_{Norm}	Standarddruck	1013 hPa
$\dot{V}_{O_2}(\text{STP})$	Sauerstoffvolumenstrom in die OK unter Normbedingungen	cm ³ (STP) · d ⁻¹
\dot{n}_{O_2}	Molmassenstrom in die OK	mol · d ⁻¹
R	Allgemeine Gaskonstante (8,314	8,314 J · mol ⁻¹ · K ⁻¹
T_{Norm}	Standardtemperatur	273 K
T_{Messung}	Messtemperatur	K
Q	Durchlässigkeit	cm ³ · m ⁻² · d ⁻¹ · bar ⁻¹
Δp_{O_2}	Sauerstoffpartialdruckdifferenz untere zu oberer Messkammer	bar

Der Sauerstoffpartialdruckunterschied Δp_{O_2} ist die Differenz aus den Sauerstoffpartialdrücken der unteren und der oberen Messzellenhälfte. Die untere Messzellenhälfte ist mit 100 Volumen-% Sauerstoff gefüllt. Daher entspricht hier der Sauerstoffpartialdruck dem Luftdruck.

11.2 Packungsbezogene Sauerstoffdurchlässigkeit

Für Packungen gilt in Anlehnung an die Flächenbezogene Sauerstoffdurchlässigkeitsmessung folgende Gleichung:

$$Q = \frac{\dot{p}_{O_2} \cdot V_{\text{Packung}}}{p_{\text{Norm}} \cdot \Delta p_{O_2}} \cdot \frac{T_{\text{Norm}}}{T_{\text{Messung}}}$$

Hier entfällt der Flächenbezug und anstelle des Messzellenvolumens $V_{\text{Messzelle}}$ ist das Packungsvolumen V_{Packung} einzusetzen.

12 Prüfbericht

Der Prüfbericht muss folgende Angaben enthalten:

- a) Hinweis auf das Merkblatt;
- b) Art und Bezeichnung des geprüften Erzeugnisses;
- c) Zusammensetzung und relative Feuchte des sauerstoffhaltigen Messgases;
- d) Relative Feuchte des Stickstoffs;
- e) Bei Verbundfolien Einwirkrichtung des O₂, sowie der relativen Feuchte;
- f) Temperatur der Permeationskammer;
- g) Sauerstoffdurchlässigkeit nach Gleichung 1 oder 2 (siehe Abschnitt 12), Einzelwerte und Mittelwert;
- h) Von dieser Prüfvorschrift abweichende Bedingungen;
- i) Prüfdatum.

Finanzierung und Danksagung:

Unser Dank gilt der Bayerischen Forschungstiftung, die das Forschungsvorhaben AZ-854-09 'Entwicklung einer optischen Sensortechnik für die kombinierte und zerstörungsfreie Messung von Sauerstoff und Kohlendioxid auch unter Druck und in wässrigen Systemen' gefördert hat.

Freising, 15.09.2011, Dr. Kajetan Müller, Sven Sänglerlaub, Astrid Pant

Für Hinweise und Verbesserungsvorschläge bitte an Dr. Kajetan Müller wenden:
kajetan.mueller@ivv.fraunhofer.de