

MEDEDELING 68

DOORLATENDHEID VAN ENKELE TYPEN DRINKWATERLEIDING-
BUIZEN VOOR METHYLBROMIDE

G. Veenendaal

G. Dibbets

Juli 1981

	INHOUD	blz.
	SUMMARY	3
	SAMENVATTING	7
1	<u>INLEIDING</u>	11
2	<u>LITERATUURONDERZOEK</u>	13
2.1	Verband tussen permeatie, oplosbaarheid en diffusie	13
2.2	Factoren die van invloed zijn op de permeatie	15
2.2.1	Eigenschappen van het polymeer	15
2.2.2	Eigenschappen van de permeant	16
2.3	Permeatie, oplosbaarheid en diffusie van methylbromide in polyetheen	18
2.4	Berekening van de permeatie van methylbromide op basis van literatuurgegevens	24
3	<u>EXPERIMENTEEL ONDERZOEK</u>	27
3.1	Opzet	27
3.2	Proefopstelling	28
3.2.1	Glazen vaten	28
3.2.2	Buizen en afsluiters	29
3.3	Uitvoering	31
3.3.1	Bereiding van methylbromide-oplossingen in water	32
3.3.1.1	Bereiding van vloeibaar methylbromide	32
3.3.1.2	Directe injectie van methylbromide in het vat	32
3.3.1.3	Dosering van methylbromide via een standaard in koud water	33
3.3.2	Monsternamen en analyse	33

blz.

3.3.2.1	Monstername uit het vat	33
3.3.2.2	Monstername uit de buizen	34
3.3.2.3	De analyse van methylbromide	35
3.3.3	Onderzoeksschema	36
3.3.4	Vernietiging van methylbromide	36
4	<u>RESULTATEN</u>	39
5	<u>DISCUSSIE EN CONCLUSIES</u>	41
5.1	Oplosbaarheid methylbromide in water	41
5.2	Onderste analysegrens	41
5.3	Interpretatie analyseresultaten	41
5.4	Slotconclusies en aanbevelingen voor verder onderzoek	45
6	<u>LITERATUUR</u>	47

UDC 539.217.5 : 621.643.2 : 547.223'211

Keywords: permeation, methylbromide, drinkingwater conduits.

SUMMARY

An investigation has been carried out into the permeation of different organic compounds through drinking water conduits.

As a consequence of the current situation it has been decided to carry out an investigation into the permeation of methylbromide through plastic conduits and couplings at metal conduits from the aqueous phase.

Both a literature search and an experimental investigation have been carried out.

The aim of the literature search was to get general information about the processes which occur during the permeation of compounds through polymers and to get specific information about the permeation of methylbromide through plastic conduits.

It appears from the literature that the permeation takes place in three phases:

- dissolution of the penetrating compound (permeant) in the polymer;
- diffusion of the permeant through the polymer;
- running out of the permeant from the polymer.

The permeation of a compound is determined by the solubility in and the diffusion through the polymer. The permeation depends on the properties of both the polymer (e.g. cristallinity, orientation, cross-linking, density, polarity) and the permeant (e.g. polarity, molecular volume).

The permeation of methylbromide through low density polyethylene has been described in literature.

Using the data provided for the permeability coefficient under conditions as prevail during the experimental investigation a calculation has been made for the permeation of methylbromide through low density polyethylene conduits. It appears from this calculation that the methylbromide concentration in the conduits will increase weekly by 0.07 times the concentration outside the conduits.

For the experimental investigation into the permeation of methylbromide a test installation has been designed allowing to control the important parameters for this investigation, like temperature and concentration. This test installation comprised glass vessels (volume: 10 l) with openings for passing through three conduits with a diameter of 32 mm and a length of 400 mm. For the investigation the conduits were provided with valves. Both the pipes and the vessels were filled with drinking water (prepared from groundwater).

Methylbromide was dosed to the content of the vessel. A new vessel with new conduits was used for every exposure period. At the start and at the end of the exposure period the methylbromide concentration in the surrounding water was determined. The methylbromide concentrations in the conduits were determined after the exposures.

The investigation has been carried out with: polyvinylchloride (PVC), high density polyethylene (HDPE), low density polyethylene (LDPE), copper with soft soldered couplings and galvanized steel with screw couplings. The investigation into the permeation has been carried out at two different concentrations of methylbromide i.e. about 10 and 100 mg/l respectively. The investigations were carried out at a temperature of about 20 °C.

The plastic conduits were exposed for 3 days,

1 week, 2 weeks, 4 weeks and 8 weeks respectively. Some results of this investigation are:

- from the experiments on dosing methylbromide it has appeared that methylbromide gas is difficulty soluble in water;
- the concentration of methylbromide in the water in the vessels decreases in time, probably by chemical degradation. It has appeared that the concentration had been halved in about ten weeks;
- no detectable permeation was found through the couplings of the metal conduits;
- no detectable permeation through PVC was found after 8 weeks;
- the permeation through LDPE was very substantial. After a start-up period of one week, in which the methylbromide concentration in the polymer increases, the methylbromide concentration in the water in the conduits increases in one week by 5.6 % of the exterior concentration. This increase appeared to be independent of the exterior concentrations for the concentrations used in the investigation. The increase agrees very well with the increase calculated from the data in the literature (6,6 % of the exterior concentration per week);
- When the concentration in the tube increases, the concentration increase per time unit decreases, as the difference between the methylbromide concentration in the tube and outside of the tube decreases;
- the permeation through HDPE is 5 to 8 times lower than the permeation through LDPE.

UDC: 539.217.5 : 621.643.2 : 547.223'211

Trefwoorden: permeatie, methylbromide, drinkwaterleidingen

SAMENVATTING

Sinds 1980 wordt bij het KIWA onderzoek naar de doorlatendheid van drinkwaterleidingbuizen voor verschillende organische verbindingen uitgevoerd. Onder invloed van de actuele situatie is in overleg met de Overheid besloten om in dit kader een oriënterend onderzoek uit te voeren naar permeatie van methylbromide door kunststof buizen en door koppelingen bij metalen buizen vanuit de waterfase.

Er is zowel een literatuur als een experimenteel onderzoek uitgevoerd. Het doel van het literatuuronderzoek was om enerzijds algemene informatie te verkrijgen omtrent de processen die plaatsvinden bij permeatie van stoffen door polymeren en welke eigenschappen van zowel het polymeer als de permeërende stof hierbij van invloed zijn en anderzijds om specifieke informatie te verkrijgen omtrent de permeatie van methylbromide door kunststofbuizen.

Uit de literatuur komt naar voren dat de permeatie verloopt in drie fasen:

- oplossen van de binnendringende stof (permeant) in het polymeer;
- diffusie van de permeant binnen het polymeer;
- uittreden van de permeant aan de andere zijde van het polymeer.

De oplosbaarheid en de diffusie in het polymeer bepalen de permeatie.

De mate van permeatie hangt af van de eigenschappen van zowel het polymeer (b.v. kristalliniteit, oriëntatie, brugvorming, dichtheid, polariteit)

als de permeant (b.v. polariteit, moleculair volume).

In de literatuur wordt de permeatie van methylbromide door lage dichtheid polyetheen beschreven. Op basis van de hierin gegeven waarden voor de permeatiecoëfficiënt onder omstandigheden zoals deze gelden bij het experimenteel onderzoek is een berekening gemaakt van de permeatie van methylbromide door lage dichtheid polyetheenbuizen. Uit deze berekening volgt dat de methylbromideconcentratie in de buizen per week zal toenemen met 0,07 maal de concentratie buiten de buizen.

Voor het experimenteel onderzoek naar de permeatie van methylbromide is een proefopstelling ontworpen waarbij het mogelijk was om de voor het onderzoek van belang zijnde parameters als temperatuur en concentratie te controleren. Deze proefopstelling bestond uit glazen vaten (inhoud 10 l) met doorvoeren voor drie buisstukken met een diameter van 32 mm. Voor het onderzoek werden de buizen voorzien van afsluiters en werden zowel de buizen als de vaten gevuld met drinkwater (bereid uit grondwater). Aan de inhoud van het vat werd methylbromide gedoseerd.

Voor iedere expositietijd werd een vat met nieuwe buizen ingezet. Aan het begin en aan het einde van de expositie is de methylbromideconcentratie in het omringende water bepaald. De concentratie methylbromide in de buizen werd na de exposities bepaald.

Onderzocht zijn: polyvinylchloride (PVC), hoge dichtheid polyetheen (HDPE) en lage dichtheid polyetheen (LDPE), koper met soldeerverbindingen en verzinkt staal met schroefverbindingen. De permeatie is onderzocht bij twee verschillende methylbromideconcentraties in het omringende water namelijk 10 en 100 mg/l. De onderzoeken vonden plaats

bij een temperatuur van 20°C.

De kunststof buizen zijn gedurende respectievelijk 3 dagen, 1 week, 2 weken, 4 weken en 8 weken geëxposeerd.

Enkele resultaten van het onderzoek zijn:

- Uit de experimenten met het doseren van methylbromide is gebleken dat methylbromidegas moeilijk in water is op te lossen.
- De methylbromideconcentratie in het water in de vaten neemt waarschijnlijk door chemische afbraak af in de tijd. Het is gebleken dat na ongeveer 10 weken de concentratie gehalveerd is.
- Door de metalen buizen met koppelingen vond geen aantoonbare migratie plaats.
- Door PVC vond na 8 weken nog geen aantoonbare permeatie plaats.
- De permeatie door LDPE blijkt groot te zijn. Na een aanloopperiode van 1 week, waar binnen de concentratieopbouw van methylbromide in het polymeer plaatvindt, stijgt de methylbromideconcentratie in het water in de buizen per week met 5,6 % van de buitenconcentratie. Deze stijging blijkt, voor de bij het onderzoek toegepaste concentraties, niet afhankelijk te zijn van de buitenconcentratie. De toename komt zeer goed overeen met de op basis van literatuurgegevens berekende toename (6,6 % van de buitenconcentratie per week). Wanneer de concentratie in de buis toeneemt, neemt de concentratietoename per tijdseenheid af, omdat het verschil tussen de methylbromideconcentratie in de buis en buiten de buis kleiner wordt.
- De permeatie door HDPE is een factor 5-8 lager dan de migratie door LDPE.

INLEIDING

Naar aanleiding van het op enkele plaatsen aantonen van organische verbindingen in drinkwater, stromend door kunststof leidingen die gelegen zijn in met organische stoffen verontreinigde grond, is in 1980 onderzoek gestart naar de doorlatendheid van drinkwaterleidingen voor verschillende typen organische verbindingen.

Na het bekend worden van de contaminatie van drinkwater met methylbromide in kassen na "methylen" heeft de Sector Drink- en Industrierwater van het Ministerie van Volksgezondheid en Milieuhygiëne het KIWA verzocht om in eerste instantie het onderzoek uit te voeren met deze verbinding. Daarop is in overleg met de Begeleidingsgroep Technisch Onderzoek Methylbromide van het Ministerie van Volksgezondheid en Milieuhygiëne een programma opgesteld voor het onderzoek naar de permeatie van methylbromide door drie typen thermoplastische kunststoffen n.l. polyvinylchloride (PVC), lage dichtheid polyetheen (LDPE), hoge dichtheid polyetheen (HDPE) en metalen leidingen n.l. koper en staal met koppelingen vanuit de water- en vanuit de gasfase.

Het onderzoek naar de migratie vanuit de gasfase is uit veiligheidsoverwegingen vooralsnog niet uitgevoerd, evenmin als een onderzoek naar de aantasting van materialen (technische eigenschappen). In dit rapport wordt verslag gedaan van de opzet en de resultaten van het chemisch onderzoek naar de migratie van methylbromide door zowel 3 typen thermoplastische kunststoffen als 2 typen metalen leidingen met koppelingen met expositietijd variërend van 3 uur tot 8 weken.

2 LITERATUURONDERZOEK

2.1 Verband tussen permeatie, oplosbaarheid en diffusie

Moleculen van een stof, die zich in de gas-, damp-, vloeistof-, of zelfs een vaste fase bevindt, kunnen een uit rubber of polymere kunststof bestaand membraan passeren (lit. 1). Een dergelijk verschijnsel wordt met permeatie aangeduid. Permeatie onderscheidt zich van diffusie doordat deze laatste alleen betrekking heeft op transport binnen een membraan, als gevolg van een concentratiegradiënt. Het permeatieproces daarentegen verloopt in drie fasen (lit. 1, 2):

- 1) de binnendringende stof (permeant) lost op aan de oppervlakte van het membraan,
- 2) de permeant diffundeert vervolgens onder invloed van een concentratiegradiënt door het membraan,
- 3) de permeant treedt daarna aan de lagedrukzijde van het membraan uit.

Het permeatieproces wordt door twee onafhankelijke fysische processen beheerst namelijk enerzijds door de oplosbaarheid in het membraan en anderzijds door de diffusie binnen het membraan. Deze processen zijn onderworpen aan de wetten van Henry respectievelijk Fick, waarbij:

$$C = S.p \quad (1)$$

en

$$q = \frac{D.A.t. (C_1 - C_2)}{d} \quad (2)$$

Hierin is q de hoeveelheid permeant, die door een

membraan met oppervlak A en laagdikte d in de tijd t diffundeert onder invloed van een constante concentratiegradiënt (C_1-C_2), D is de diffusiecoëfficiënt, S de oplosbaarheidscoëfficiënt en p de partiële gas- c.q. dampdruk die veroorzaakt wordt door een gas- c.q. dampconcentratie C. Na substitutie van (1) in (2) volgt hieruit:

$$q = \frac{P.A.t. (p_1-p_2)}{d} \quad (3)$$

Waarin p_1 en p_2 de evenwichtsdrukken aan de beide zijden van het membraan voorstellen. De nieuwe coëfficiënt P is de permeatiecoëfficiënt. Deze stelt voor de flux (stroomdichtheid) onder standaardomstandigheden en hangt als volgt van de diffusie- en de oplosbaarheidscoëfficiënt af:

$$P = D.S \quad (4)$$

Zowel diffusie als oplosbaarheid zijn temperatuurafhankelijk (lit. 2). Voor gassen en dampen neemt de diffusiecoëfficiënt D toe bij stijging van temperatuur. De oplosbaarheidscoëfficiënt neemt met de temperatuur toe voor gassen, echter af voor dampen. Het verband tussen temperatuur en coëfficiënt volgt een Arrhenius vergelijking:

$$D = D_0 \cdot e^{-E_d/RT} \quad (5)$$

$$S = S_0 \cdot e^{-\Delta H/RT} \quad (6)$$

Hierin zijn D_0 en S_0 materiaalconstanten. E_d is de activeringsenergie voor diffusie (een maat voor de benodigde energie tot het vormen van holle ruimten tegen de cohesieenergie van de moleculen in het polymeer in) ΔH is de oploswarmte, R de gasconstante en T de absolute temperatuur.

Als $P = D.S$. (4) geldt kunnen (4), (5) en (6) worden gecombineerd tot:

$$P = D_0 \cdot S_0 \cdot e^{-(\Delta H + E_d)/RT}$$

zodat

$$P = P_0 \cdot e^{-E_p/RT} \quad (7)$$

P_0 is de zogenaamde intrinsieke permeatiecoëfficiënt die door extrapolatie van $(p_1 - p_2) \rightarrow 0$ wordt verkregen. E_p is de activeringsenergie voor het totale permeatieproces.

2.2 Factoren die van invloed zijn op de permeatie

2.2.1 Eigenschappen van het polymeer

Permeatie vindt hoofdzakelijk plaats door het amorfe gedeelte van het polymeer (lit. 2). De kristallijne gebieden (hoge cohesie-energie) zijn vrijwel ondoordringbaar vergeleken met het amorfe gedeelte van het polymeer. Het mechanisme van de permeatie van homogene amorfe polymeren berust niet op stroming of diffusie door bestaande poriën. De permeant diffundeert door holten van moleculaire afmetingen in het polymeer. Deze holten worden beurtelings geopend en gesloten tengevolge van thermische bewegingen.

De permeatie neemt in het algemeen af bij toenemende dichtheid, kristallisatiegraad, oriëntatie, (de aanwezigheid van polaire en methylgroepen in de polymeermoleculen) en "brugvorming" van de moleculsegmenten (vulcanisatie met zwavel verlaagt de permeatie omdat de gebonden zwavelgroepen polair van aard zijn) (lit. 3.).

Vulstoffen verlagen over het algemeen de permeatie hoewel het effect afhankelijk is van type, vorm en hoeveelheid vulstof en zijn interactie met de per-

meant. Weekmakers werken gewoonlijk permeatieverhogend. Permeanten in de vloeibare fase tenslotte vertonen onder veel praktijkomstandigheden een enigszins hogere permeatiesnelheid dan de overeenkomstige verzadigde damp (lit. 3, 4). De oorzaak hiervan wordt wel toegeschreven aan de vorming van een statische grenslaag aan het oppervlak van het membraan waarin zich luchtmoleculen of moleculen van een ander interfererend gas bevinden, zodat de effectieve dampdruk aan het membraanoppervlak kleiner wordt dan de werkelijke verzadigingsdampdruk. Indien damppermeatie-snelheden worden bepaald in afwezigheid van interfererende gassen of indien het gasdampmengsel over het membraanoppervlak wordt gecirculeerd zijn vloeistofpermeatie en verzadigde damppermeatie in de meeste gevallen wel identiek (lit. 4).

2.2.2 Eigenschappen van de permeant

Twee typen situaties kunnen worden onderscheiden:

- I er treedt geen interactie op tussen permeant en polymeer,
- II er treedt wel een interactie op tussen permeant en polymeer.

ad I In dit ideale geval zijn zowel de diffusiecoëfficiënt D als de oplosbaarheidscoëfficiënt S onafhankelijk van de buiten het membraan aangelegde concentratie. De onder 2.1 genoemde wetmatigheden worden gevolgd en permeatiecoëfficiënten kunnen zonder veel problemen uit literatuurgegevens van fysische grootheden worden berekend. De permeatie van gassen als waterstof, stikstof, zuurstof, helium en kooldioxide behoort hiertoe. Dit valt echter buiten het kader van dit onderzoek en wordt

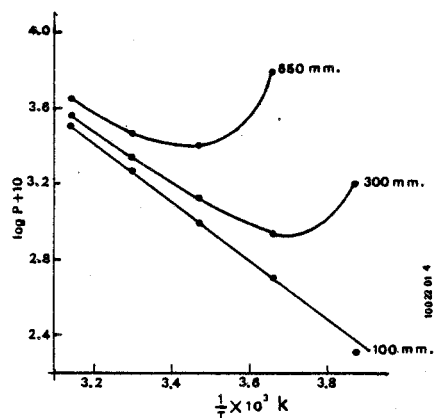
daarom niet verder besproken.

ad II Bij de permeatie van water en organische verbindingen treedt zowel in vloeibare als in dampvorm een interactie op. De invloed van deze interactie wordt sterk bepaald door onder meer de structuur en de chemische eigenschappen van polymeer en permeant, de concentratie c.q. dampdruk van de permeant, de oplosbaarheid van de permeant en de diffusiecoëfficiënt. Voor de meeste systemen geldt dat diffusie- en permeatiesnelheid groter zijn indien polymeer en permeant een overeenkomstige structuur hebben. In polyethen, dat apolair is, is de permeatie het laagst voor polaire stoffen en het hoogst voor apolaire stoffen (verbindingen zoals koolwaterstoffen) (lit. 5). De diffusiecoëfficiënt bij extrapolatie van de concentratie naar nul (D_0) neemt over het algemeen af naarmate het moleculaire volume van de permeant toeneemt, waarbij vertakking van de koolstofketen een grotere rol speelt dan verlenging van de keten. Dit wijst erop dat diffusie bij voorkeur plaatsvindt in de richting van de langste keten van het binnendringend molecuul (lit. 5). De oplosbarheidscoëfficiënt (S_0) daarentegen neemt exponentieel toe met een toename in moleculair volume en dwarse doorsnede van het binnendringende molecuul. Als resultaat van dit compenserend effect van molecuulvorm en grootte op D_0 en S_0 is de permeatiecoëfficiënt P_0 veel minder afhankelijk van vorm en grootte van de permeant dan elke term afzonderlijk.

Als gevolg van de interactie zijn diffusiecoëfficiënt D en oplosbaarheidcoëfficiënt S concentratieafhankelijk. Welke consequenties dit heeft voor de permeatie van methylbromide door polyetheen wordt in de volgende paragraaf beschreven.

2.3 Permeatie, oplosbaarheid en diffusie van methylbromide in polyetheen

De temperatuurafhankelijkheid van de permeatiecoëfficiënt van methylbromide is voor verschillende dampdrukken door Sobolev en medewerkers onderzocht voor lage dichtheid polyetheen (LDPE) en weergegeven in figuur 1 (lit. 6).



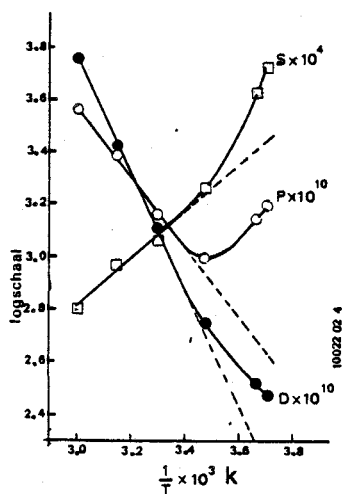
figuur 1: Permeatieisobaren voor methylbromide en LDPE.

Dichtheid LDPE 0,922 g/cm³; kristallisatiegraad ca. 51 %; filmdikte LDPE 0,038 mm.

De isobaren overeenkomend met hogere dampdrukken wijken aanzienlijk af van een normaal lineair verband zoals volgens de Arrheniusvergelijking (7) bij uitzetten van $\log P$ tegen $1/T$ zou worden verwacht. De permeatiecoëfficiënten nemen bij afnemende temperatuur aanvankelijk af en vervolgens

progressief toe. De minima van deze isobaren vertonen een verschuiving naar lagere temperaturen bij afnemende dampdruk. Bij voldoende lage dampdruk (100 mm Hg) wordt over het gehele onderzochte temperatuurtraject van -15°C tot $+45^{\circ}\text{C}$ een lineair verband gevonden.

Om beter inzicht in deze verschijnselen te verkrijgen zijn de diffusiecoëfficiënt en de oplosbaarheidcoëfficiënt van methylbromide in LDPE onafhankelijk bepaald. De resultaten in figuur 2 laten zien dat bij lagere temperatuur D en S beiden afwijken van het lineaire verband.



figuur 2: Afhankelijkheid van P, D en S van de temperatuur. dampdruk methylbromide 600 mm kwik.
filmdikte LDPE 0,5 mm.

Opmerking: De absolute waarden van de permeatiecoëfficiënten wijken af van die uit figuur 1 als gevolg van verschil in filmdikte.

Als gevolg van de chemische interactie is de diffusiecoëfficiënt concentratie-afhankelijk en wijkt

de oplosbaarheidsbetrekking af van de wet van Henry. In zijn algemeenheid wordt de concentratieafhankelijkheid van de diffusiecoëfficiënt door een empirische vergelijking gegeven:

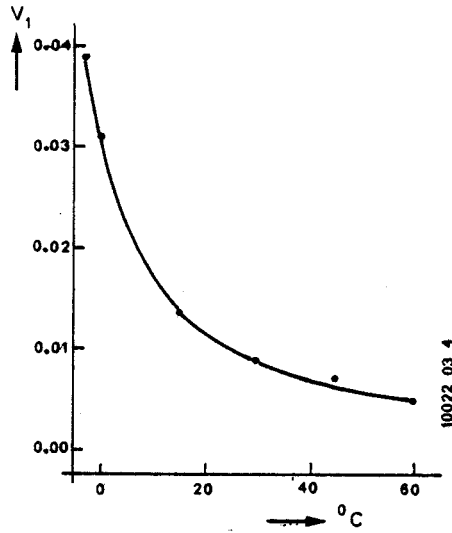
$$D = D_0 \cdot e (\alpha, V_1) \quad (8)$$

Hierin is α een constante en V_1 de volumefractie van de geadsorbeerde damp. De toename in D wordt toegeschreven aan het weekmakereffect van de geadsorbeerde damp. De activeringsenergie voor diffusie E_d neemt af omdat de bewegelijkheid van de polymeerketens in aanwezigheid van een weekmaker minder wordt gehinderd dan bij afwezigheid daarvan (tabel 1).

Tabel 1: Effekt van geadsorbeerde damp op activeringsenergie voor diffusie van methylbromide in polyetheen.

relatieve dampdruk	E_d in Kcal/mol.
0,0	13,9
0,5	11,9
1,0	6,7

Uit figuur 2 blijkt dat bij temperatuurverlaging de diffusiecoëfficiënt uitstijgt boven lineair geëxtrapolerde waarden. Deze toename loopt parallel aan een sterke toename van de volumefractie V_1 van de geadsorbeerde methylbromide (figuur 3).



figuur 3: Volumefractie van gesorbeerd methylbromide in LDPE.
dampdruk methylbromide 600 mm Hg.

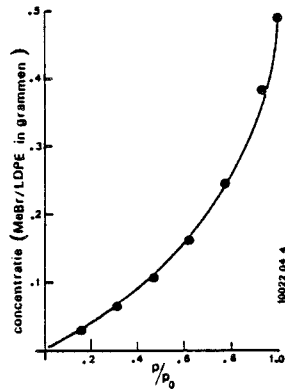
De mate waarin D toeneemt met toenemende V_1 hangt af van de waarde van de constante α in vergelijking (8).

Sorptie-isothermen voor methylbromide worden gekarakteriseerd door een snelle afwijking van het lineaire verband, zoals verwacht volgens de wet van Henry. Voor polymeer-organische dampsystemen is aangetoond dat de sorptie-isothermen voldoen aan de Flory-Huggins vergelijking (lit. 6):

$$\ln a_1 = \ln V_1 + V_2 + u V_2^2 \quad (9)$$

Hierin is a_1 de activiteit (relatieve dampdruk) van het oplosmiddel, V_1 en V_2 zijn de volume fracties van het oplosmiddel respectievelijk het polymeer en u is de interactieconstante die de overmaat vrije mengwarmte vertegenwoordigt bij menging van 1 mol oplosmiddel met een oneindige hoeveelheid polymeer. Daar sorptie hoofdzakelijk plaats-

vindt in het amorge gedeelte van het polymeer worden V_1 en V_2 berekend op dit amorge gehalte. De op deze basis berekende sorptie-isotherm komt overeen met de experimenteel gevonden waarden (zie figuur 4).



figuur 4: Flory-Huggings oplosbaarheidscurve voor methylbromide in LDPE bij 0°C. (gecorrigeerd voor de kristallisatiegraad van de polymeer)

De berekende waarde van u is 1,32. Deze waarde lijkt redelijk in relatie tot de oplosbaarheidsparameters van methylbromide (9,4) en polyetheen (7,9).

De oploswarmte van methylbromide in polyetheen kan bepaald worden door meting van de temperatuurafhankelijkheid van de oplosbaarheidscoëfficiënt bij lage dampdruk. Zo is de oploswarmte bepaald op 5,7 kcal/mol, terwijl de condensatiewarmte 5,8 kcal/mol bedraagt. Dit wijst erop dat de belangrijkste bijdrage voor de benodigde oploswarmte wordt geleverd door het condensatieproces van methylbromide. Hierdoor is bij constante relatieve dampdruk de oplosbaarheid schijnbaar onafhankelijk van de temperatuur. Gezien dit gegeven leidt verlaging van de temperatuur bij constante druk tot dezelfde op-

Tabel 2: Permeatie van methylbromide door kunststof

LDPE							
Permeatieconstante cm ³ (STP)cm.cm ⁻² .sec ⁻¹ .cmHg ⁻¹	temp. °C	druk cm/Hg	Conditie			Referentie	
			dichtheid g/cm ³	kristallisatiegraad %	wanddikte cm		
1,8.10 ⁻⁹	30	60	0.922	ca 51	0,05	(lit.6)	
1,9.10 ⁻⁸	30	ca 10	0.922	*	*	(lit.7)	
4,7.10 ⁻⁸	60	39,5	*	*	*	(lit.3)	
2,5.10 ⁻⁹	0	P/P ₀ =0,3	0.92	*	*	(lit.4)	
1,5.10 ⁻⁸	30	P/P ₀ =0,3	0.92	*	*	(lit.4)	
HDPE							
2,0.10 ⁻⁹	30	ca 10	0.954	ca 50	*	(lit.7)	

* geen opgave P/P₀= relatieve dampdruk(ten opzichte van verzadigingsdampdruk P₀ bij heersende temperatuur).

eenvolging van gebeurtenissen als verhoging van de druk bij constante temperatuur, met andere woorden: de isobaar bij variabele temperatuur is identiek aan de isotherm bij variabele druk.

Deze discussie laat zien dat verlaging van de temperatuur bij voldoende hoge, maar constante druk, leidt tot de toename in S en D boven de geëxtrapolerde waarden en zelfs tot een toename in de permeatiecoëfficiënt.

Opgave van de permeatiecoëfficiënt is derhalve alleen zinvol wanneer de eigenschappen van het polymeer en variabelen als temperatuur en druk vermeld worden.

In tabel 2 zijn de in de literatuur aangetroffen permeatiecoëfficiënten van methylbromide in LDPE en HDPE samengevat.

2.4 Berekening van de permeatie van methylbromide op basis van literatuurgegevens

Bij de in dit rapport nog te beschrijven experimenten worden buizen met een diameter van 32 mm en een wanddikte van 3,5 mm (LDPE), 3,0 mm (HDPE) en 2,4 mm (PVC), gevuld met water en gebracht in oplossingen van 10 mg/l respectievelijk 100 mg/l methylbromide in water. De in de literatuur gevonden permeatiecoëfficiënten vertonen grote verschillen daar ze onder verschillende condities zijn bepaald (zie tabel 2). Slechts één publikatie (lit. 6) beschrijft onderzoek naar de permeatiecoëfficiënt van methylbromide in LDPE onder verschillende omstandigheden. Betrouwbare waarden van de permeatiecoëfficiënten van methylbromide door HDPE en PVC zijn in de literatuur niet aangetroffen. Op grond van de in de literatuur gevonden waarden van de permeatiecoëfficiënt door LDPE is een schatting gemaakt van de te verwachten toename

per week van de methylbromideconcentratie in de buis bij een buitenconcentratie van 100 mg/l.

De berekening is gebaseerd op de stationaire toestand die zich na verloop van tijd zal instellen, wanneer de concentratie aan methylbromide buiten de buis constant is en het methylbromide dat door de buiswand dringt, direkt wordt afgevoerd en de concentratie binnen de buis dus nihil is. Dit betekent, dat aanloopverschijnselen en verzadigingsverschijnselen buiten beschouwing worden gelaten bij deze globale berekening.

De hoeveelheid methylbromide, die door de buiswand heendringt, wordt gegeven door:

$$M = \frac{P \times A \times t \times \Delta p}{d} \quad (10)$$

waarin:

M = de hoeveelheid methylbromide, die door de buiswand dringt

P = de permeabilitiëtscoëfficiënt

A = het oppervlak van de buis

t = de tijd

Δp = het drukverschil van methylbromide binnen en buiten de buis

d = de wanddikte van de buis

De volgende waarden zijn aangenomen:

$$P = 8,0 \cdot 10^{-8} \quad \text{cm}^3(\text{STP})\text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$$

$$A = 251 \quad \text{cm}^2$$

$$\Delta p = 6,7 \cdot 10^{-3} \quad \text{atm}$$

$$t = 6,05 \cdot 10^5 \quad \text{s}$$

$$d = 0,35 \quad \text{cm}$$

Uit de berekening volgt dat, bij een buitenconcentratie van 100 mg/l, de methylbromideconcentratie in de buis per week zal toenemen met 0,233 cm³,

hetgeen overeenkomt met 6,6 mg/l.

Door de aanloopverschijnselen (oplossen van methylbromide in de kunststof) zal de toename in de concentratie in de eerste fase van het experiment lager zijn dan de berekende waarde. De concentratietoename van methylbromide in de buizen bij een buitenconcentratie in het vat van 10 mg/l zal een faktor 10 lager zijn, namelijk 0,66 mg/l per week.

3 EXPERIMENTEEL ONDERZOEK

3.1 Opzet

Voor het experimenteel onderzoek is een proefopstelling ontworpen waarin het mogelijk is om de voor het onderzoek van belang zijnde grootheden te variëren c.q. controleren.

Deze grootheden zijn:

- Type water

Zowel voor het omringende water als het water in de buizen is drinkwater (bereid uit grondwater) gebruikt.

- Buismaterialen

In het onderzoek zijn betrokken de in Nederland veel toegepaste kunststof leidingen: PVC, HDPE en LDPE, alsmede twee metalen leidingen: koper met zacht soldeerverbindingen en gegalvaniseerd (verzinkt) staal met schroefverbindingen (dichting met hennep). Andere leidingen zoals asbestcement en beton zijn niet onderzocht aangezien deze niet in kleine diameters (kleiner dan 50 mm uitw.) verkrijgbaar zijn.

- Concentratie van het methylbromide in het omringende water

Bij het onderzoek is uitgegaan van twee concentraties namelijk 10 en 100 mg/l. Deze concentraties zijn gekozen omdat deze enerzijds voldoende hoog zijn om de migratie goed te kunnen waarnemen en anderzijds voldoende laag zijn om het effect van diffusie zonder (snelle) aantasting te kunnen onderzoeken.

- Druk

Bij de experimenten is het water in de buizen niet onder druk gezet, aangezien permeatie theoretisch onafhankelijk is van de waterdruk.

- Temperatuur

De experimenten zijn om praktische redenen uit-

gevoerd bij kamertemperatuur.

- Expositietijden

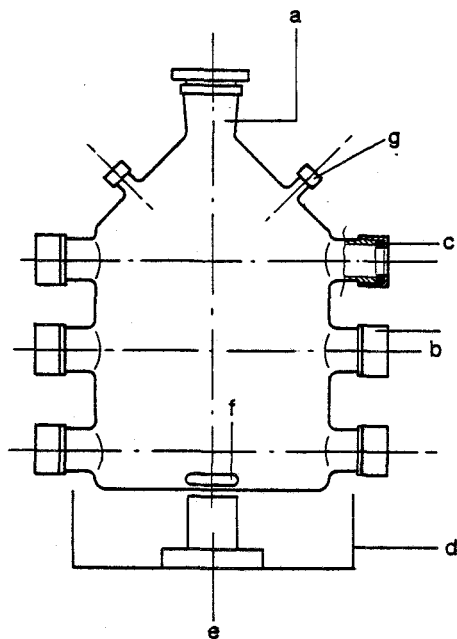
Voor de kunststofbuizen bleek uit het onderzoek dat de in eerste instantie gekozen tijden 3h, 1 dag, 1 week niet voldoende lang waren. Daarna is gekozen voor 3 dagen, 1 week, 2 weken, 4 weken en 8 weken als expositietijden.

Daar het voor de metalen buizen alleen belangrijk is om aan te tonen of er permeatie plaatsvindt door de verbindingen is hierbij gekozen voor 5 weken.

3.2 Proefopstelling

3.2.1 Glazen vaten

Voor het onderzoek zijn vaten ontworpen zoals weergegeven in figuur 5.



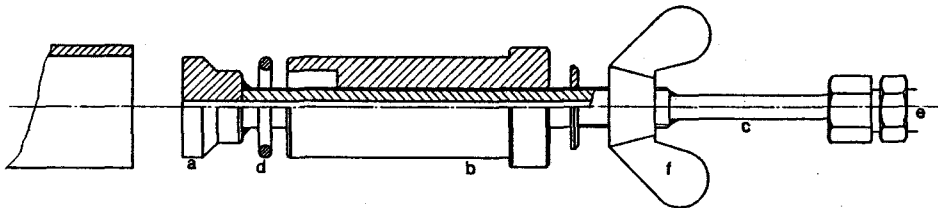
figuur 5: Proefopstelling voor het onderzoek naar de doorlatendheid van leidingen.

De opstelling bestaat uit een glazen fles (pyrex, 10 l inhoud) (a) voorzien van schroef/klemverbindingen (b), die zodanig zijn aangebracht dat drie buisstukken van 32 mm diameter en 400 mm lengte horizontaal door het vat gestoken en met behulp van een getefloniseerde siliconenring (c) vastgeklemd en afgesloten kunnen worden. Het vat is geplaatst boven een polyetheen opvangbak (d). De inhoud van het vat kan gemengd worden met behulp van een magnetische roerder (e) en een teflon roervlo (f). Voor het nemen van monsters uit het vat zijn twee septa (g) op de fles aangebracht.

De proefopstelling bestond tijdens het onderzoek uit maximaal zeven van deze eenheden tegelijkertijd in bedrijf.

3.2.2 Buizen en afsluiters

Voor het onderzoek van de kunststof buizen zijn buisstukken gemaakt met een lengte van 400 mm. Deze buisstukken worden voorzien van afsluiters die deels binnen de buis vallen, zodanig dat, wanneer de buizen in de vaten geplaatst zijn, slechts het gedeelte van de buis dat in contact staat met het omringende water gevuld is met water. In figuur 6 is een doorsnede gegeven van deze afsluiter.

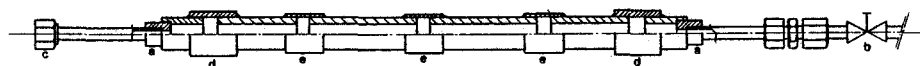


figuur 6: Afsluiter voor kunststof buizen.

Deze afsluiters bestaan uit een messing eindstuk (a) met een rechte voorkant (buiszijde) en een schuine achterzijde, een kunststofhuls (b) en een koperen doorvoer (1/4" diameter) (c) die aan de buitenzijde gedeeltelijk voorzien is van schroefdraad. Na het inbrengen in een buis wordt de vleugelmoer (f) vastgedraaid waardoor de o-ring (d) naar buiten gedrukt wordt. Hierdoor ontstaat een dichte klemmende verbinding. De doorvoeren zijn op plaats (e) aan één zijde van een buis voorzien van een kraan ("toggle-switch"), aan de andere zijde van een afblindnippel (Swagelok).

Deze afsluiters zijn in twee maten gemaakt namelijk uitwendig ϕ 24,8 mm en uitwendig ϕ 27,0 mm voor buizen met inwendige diameters van respectievelijk 25 tot 27 mm en 27,2 tot 29 mm.

De koperen buizen zijn samengesteld zoals weergegeven in figuur 7.



figuur 7: Doorsnede van een voor het onderzoek gebruikte koperbuis.

De buis (ϕ 22 mm uitw.) is aan beide zijden inwendig voorzien van een messing binnenbuis (a) met doorvoeren van koper (1/4") voorzien van een kraan ("toggle-switch") (b) respectievelijk een afblind-

nippel (c). De buis is aan de beide zijden uitwendig voorzien van een messing buis (d) met een uitwendige diameter van 32 mm zodat het geheel in het glazen vat past. De buis is over de lengte die in contact komt met het omringende water, met daarin opgelost het methylbromide, voorzien van 3 messing sokken (e) met zacht soldeer verbindingen.

De gegalvaniseerde stalen buis (ϕ 21,4 mm uitw.) is op dezelfde wijze opgebouwd als de koperen buis, echter zijn de sokken hierbij van staal met schroefdraad verbindingen met hennep.

In het onderzoek betrokken buistypen:

PVC : volgens kwaliteitseis 49; wanddikte: 2,4 mm

HDPE : volgens kwaliteitseis 48; wanddikte: 3,0 mm

LDPE : volgens kwaliteitseis 48; wanddikte: 3,5 mm

Koper: volgens kwaliteitseis 57

Staal: GIVEGEIS 1967/NEN.

3.3

Uitvoering

Het water dat gebruikt werd voor het vullen van de vaten is vooraf ontluicht door verwarmen, om tijdens het onderzoek het vormen van gasbellen in de opstelling te voorkomen.

Het water dat gebruikt werd voor het vullen van de leidingen is vooraf gekookt en gestript met stikstof.

Voor iedere te onderzoeken expositietijd is één vat geprepareerd; voor elke expositie zijn nieuwe buizen gebruikt.

Voor het onderzoek werden steeds 3 kunststof leidingen (PVC, HDPE en LDPE) of een stalen en een koperen buis voorzien van afsluitstukken, gevuld met water en in een vat geplaatst. Vervolgens werd

het vat gevuld met water en het methylbromide daaraan toegevoegd. Na één dag (wanneer de oplossing goed gehomogeniseerd was) werd de methylbromideconcentratie in het water in het vat bepaald. Na de expositietijd werden de methylbromideconcentraties in het water in het vat en in de buizen bepaald.

3.3.1 Bereiding van methylbromide-oplossingen in water

3.3.1.1 Bereiding van vloeibaar methylbromide

Aan de afsluiter van een kleine met methylbromide gevulde cylinder is een RVS spiraal (ϕ 1/16" uitw., totale lengte 0,5 m) bevestigd. Deze spiraal wordt gekoeld tot ca. -70°C in een koolzuur/acetonbad. De uitlaat van de spiraal wordt boven een eveneens gekoeld afsluitbaar flesje (5 ml inhoud) gehouden. Hierna kan dit flesje met ca 3 ml methylbromide gevuld worden.

3.3.1.2 Direkte injectie van methylbromide in het vat

Met een in een vrieskast tot -20°C gekoelde injectiespuit met teflon plunjer werd via het septum aan de bovenzijde van het vat (fig. 5g) 60 μl vloeibaar methylbromide in het water geïnjecteerd. De methylbromide ging hierbij door de relatief hoge temperatuur van het water (20°C) direct over in gasvorm. Het bleek hierna niet mogelijk om het gas voldoende snel in het water op te lossen. Daar het op praktische bezwaren stuit om het gehele vat te koelen tot beneden het kookpunt van methylbromide (3°C) is getracht om via een tussenstap het methylbromide over te brengen in het vat.

3.3.1.3 Dosering van methylbromide via een standaard in koud water

Om het overgaan in de gasfase van methylbromide te voorkomen is getracht om de benodigde hoeveelheid methylbromide op te lossen in een kleine hoeveelheid koud water en dit daarna te mengen met het water in het vat.

Hiertoe wordt een scheitrechter gevuld met \pm 500 ml water en afgesloten met een stop voorzien van een septum. Na afkoelen van deze scheitrechter tot 0°C in een ijs/zoutbad wordt vloeibaar methylbromide met behulp van een gekoelde injectiespuit in het water gebracht. Na homogeniseren van deze oplossing wordt de inhoud van de scheitrechter via een lange buis onder in het water van het op 500 ml na gevulde vat gebracht. Door het grote temperatuurverschil tussen het water in het vat en het toegevoegde water blijft het gekoelde water op de bodem, zodat het vat afgevuld en gesloten kan worden zonder verliezen.

Deze techniek is geschikt voor hoeveelheden methylbromide tot 100 μ l. Grotere hoeveelheden worden ingebracht met een doseerpipet in plaats van een injectiespuit. Dit bleek nodig te zijn omdat de bij het KIWA gebruikte injectiespuiten met een groter volume dan 100 μ l bij de lage temperatuur (-20°C) niet goed werken.

3.3.2 Monstername en analyse

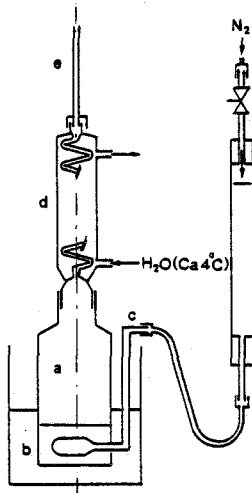
3.3.2.1 Monstername uit het vat

De monstername van het omringende water vindt plaats door met behulp van een injectiespuit via één van de septa (figuur 5 g) een hoeveelheid mon-

ster op te zuigen, terwijl tegelijkertijd via het andere septum een injectie van eenzelfde hoeveelheid water plaatsvindt.

3.3.2.2 Monsternamen uit de buizen

Na het ledigen van het vat na afloop van de expositie worden de buizen uit het vat gehaald en afgespoeld. Vervolgens wordt de afblindnippel van het uiteinde verwijderd en dit uiteinde verbonden met de inlaat van een gasstripopstelling (zie fig. 8 en §3.3.2.3).



figuur 8: Overbrenging van het water uit een buis in de gasstripopstelling.

Het andere uiteinde (met kraan) wordt aangesloten op een onder druk staande stikstofleiding. Na het openen van de kraan wordt het water in het vat geperst. Afhankelijk van de te verwachten concentratie wordt de gehele inhoud of een deel daarvan in het stripvat gebracht. Wanneer men slechts een gedeelte in het vat brengt wordt vooraf zoveel water in het stripvat gebracht dat het eindvolume 150 ml is.

3.3.2.3 Analyse van methylbromide

Voor de analyse van methylbromide is gebruik gemaakt van de gasstripmethode voor de isolatie (zie fig. 8) en een gaschromatograaf met vlamionisatiedetector voor de meting.

Voor deze analyse wordt het monster in het stripvat (a) gebracht. Hierna wordt dit vat met behulp van een waterbad (b) verwarmd tot 90 °C terwijl tegelijkertijd door de inleidbuis (c) gezuiverd stikstofgas stroomt met een snelheid van 40 ml/min. Het methylbromide wordt meegevoerd met de gasstroom en komt via een koeler (d) (5 °C), waar het water condenseert, terecht in een buisje (e) gevuld met tenax en XE-340. Aan deze kunstharsen wordt het methylbromide geadsorbeerd. Na deze adsorptiestap brengt men het buisje over in een speciaal injectiedeel van een gaschromatograaf, waarna de meting plaats kan vinden.

Condities voor de gaschromatografie:

kolom: lengte: 2 meter, diameter 1/8", materiaal:
RVS, vulling: Carbopack C met 0,2 %
Carbowax 1500.

gas : helium. 20 ml/min

detector: FID

temperatuur: injectie: 300 °C

kolom : ca - 100 °C tijdens desorptie

tijdens analyse: 20 °C gedurende
10 minuten

vervolgens 150 °C gedurende 20 minuten

detector: 300 °C

De onderste analysegrens is bij deze analyse 0,05 µg absoluut.

3.3.3 Onderzoeksschema

In onderstaand schema zijn de metingen weergegeven die uitgevoerd zijn op de hiervoor beschreven wijze.

Tabel 3: overzicht van het onderzoeksprogramma.

vat nr.	buistypen	inzet uithaal		gewenste aan-	expositietijd
		datum	datum	vangsconcentratie (mg/l)	
1	K	2-3	2-3	10	3 h
2	K	4-3	5-3	10	1 dg
3	K	3-3	10-3	10	1 wk
4	K	19-3	2-4	10	2 wk
5	K	18-3	15-4	10	4 wk
6	K	18-3	13-5	10	8 wk
7	K	31-3	3-4	100	3 dg
8	K	19-3	26-3	100	1 wk
9	K	25-3	8-4	100	2 wk
10	K	24-3	21-4	100	4 wk
11	M	26-3	27-4	100	5 wk
12	M	26-3	28-4	100	5 wk

K= kunststof; M= metaal

De concentratie van het methylbromide in het omringende water is voor ieder vat zowel op de dag na inzetten (na goede homogenisering van de oplossing) als aan het einde van iedere expositietijd geanalyseerd.

De concentratie in de buizen is aan het einde van de expositie bepaald.

3.3.4 Vernietiging van methylbromide.

Tijdens de experimenten is het water met daarin

opgelost het methylbromide verzameld in glazen afvalvaten. Gebleken is dat de afbraak van methylbromide in water bij 20°C vrij traag verloopt (halveringstijd ca 10 weken). Getracht is deze afbraak te versnellen door toevoegen van natriumhydroxide. De halveringstijd kon door verhogen van de pH tot 14 teruggebracht worden tot ca 5 dagen, zodat na ca 3 weken het methylbromide voor meer dan 95% verdwenen was. In het kader van de experimenten naar vernietiging van methylbromide met behulp van loog is geconstateerd dat er bij pH= 8 methylchloride kan ontstaan.

4

RESULTATEN

De resultaten van de analyses zijn weergegeven in de tabellen 4, 5, 6 en 7.

Tabel 4: Methylbromideconcentraties bij een streefconcentratie in het buitenwater van 10 mg/l.

Monster	Expositietijd				
	3h	1 dg	1 wk	2 wk	4 wk
vat na 1 dag (mg/l)	n.v.t.	10,3	12,5	-	10,9
vat na exp.tijd(mg/l)	8,1	10,5	12,2	12,8	7,1
PVC (µg/l)	n.a.	n.a.	n.a.	*	n.a.
HDPE (µg/l)	n.a.	n.a.	3	66	232
LDPE (µg/l)	n.a.	ca 0,5	78	1,0.10 ³	1,7.10 ³

- = niet bepaald door defekt aan analyse-apparaat

* = waarschijnlijk contaminatie van het monster

n.a.= niet aantoonbaar; onderste analysegrens 0,5 µg/l.

Tabel 5: Methylbromideconcentraties bij een streefconcentratie in het buitenwater van 100 mg/l.

Monster	Expositietijd			
	3 dg	1 wk	2 wk	4 wk
vat na 1 dg (mg/l)	182	100	119	61
vat na exp.tijd (mg/l)	157	86	88	36
PVC (µg/l)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
HDPE (µg/l)	n.a.	25	554	2,0.10 ³
LDPE (µg/l)	11,3	508	7,2.10 ³	9,9.10 ³

n.a. = niet aantoonbaar; onderste analysegrens 2,0 µg/l

Tabel 6: Methylbromideconcentraties na 8 weken expositie bij een streefconcentratie in het buitenwater van 10 mg/l.

Monster	Concentratie na 8 weken expositie
vat na 1 dag (mg/l)	10,1
vat na exp. tijd (mg/l)	0,12
PVC ($\mu\text{g/l}$)	n.a.
HDPE ($\mu\text{g/l}$)	1,8.10 ³
LDPE ($\mu\text{g/l}$)	990

n.a.= niet aantoonbaar; onderste analysegrens 0,5 $\mu\text{g/l}$.

Tabel 7: Methylbromideconcentraties bij een streefconcentratie in het buitenwater van 100 mg/l.

Monster	Expositietijd	
	5 wk	5 wk
vat na 1 dg (mg/l)	105	62
vat na exp.tijd (mg/l)	73	37
koper ($\mu\text{g/l}$)	n.a.	n.a.
staal ($\mu\text{g/l}$)	*	n.a.

* = analyse niet mogelijk door storende blanco

n.a. = niet aantoonbaar; onderste analysegrens 2,0 $\mu\text{g/l}$.

5 DISCUSSIE EN CONCLUSIES

5.1 Oplosbaarheid methylbromide in water

Bij de experimenten met het doseren van methylbromide is gebleken dat methylbromidegas moeilijk in water is op te lossen. Uit de analyseresultaten valt af te lezen dat oplossingen van 100 mg/l methylbromide moeilijk reproduceerbaar zijn te bereiden. De waarde van de methylbromideconcentratie in het vat na 1 dag bij de 10 mg/l concentratie voor 2 weken ontbreekt. Hierdoor is het noodzakelijk bij de berekeningen correcties aan te brengen.

5.2 Onderste analysegrens

Uit de resultaten van het onderzoek blijkt dat de onderste analysegrens niet constant is. Deze grens wordt bepaald door enerzijds de blanco en anderzijds de hoeveelheid water die voor de analyse wordt gebruikt, die beide kunnen variëren; de blanco varieert ten gevolge van wisselende concentraties organische verbindingen in het leidingwater. Het monstervolume varieert tussen 50 en 150 ml.

5.3 Interpretatie analyseresultaten

Opvallend is dat door PVC na 8 weken geen aantoonbare permeatie plaatsvindt. Ook door de metalen buizen is geen permeatie aangetoond.

De resultaten uit tabel 6, de methylbromideconcentraties na 8 weken, zijn niet in onderstaande eva-

luatie opgenomen maar worden aan het einde van dit hoofdstuk apart besproken.

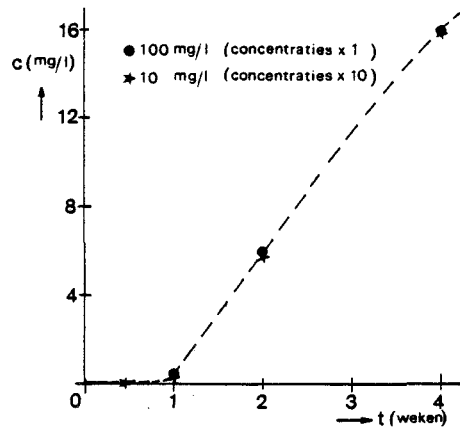
Uit de resultaten verkregen bij de analyses van de buitenconcentratie blijkt dat de methylbromideconcentratie na 9 a 10 weken gehalveerd zal zijn. Of dit veroorzaakt wordt door afbraak, absorptie in de kunststof of adsorptie is niet duidelijk. Bij metalen buizen is deze halfwaardetijd ca 11 weken. Door de grote spreiding in de relatieve afname in de concentratie in het vat zijn dit slechts indicatieve waarden. Wanneer de permeatie bij benadering evenredig is met de buitenconcentratie mogen deze buitenconcentraties genormaliseerd worden op de streefconcentraties, en de binnenconcentraties hiervoor evenredig gecorrigeerd worden. Dit is uitgevoerd en weergegeven in tabel 8 voor HDPE en LDPE bij 10 en 100 mg/l.

Tabel 8: Concentraties methylbromide ($\mu\text{g/l}$) gecorrigeerd voor de buitenconcentratie.

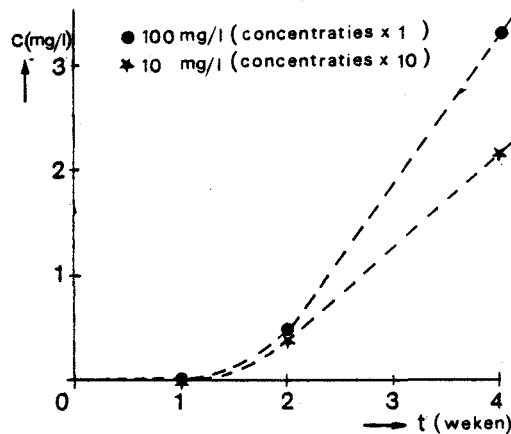
Genormaliseerde concentratie in het vat (mg/l)	10			100		
	1 wk	2 wk	4 wk	1 wk	2 wk	4 wk
Expositietijd						
Monster						
HDPE ($\mu\text{g/l}$)	3	38	213	25	465	3,3.10 ³
LDPE ($\mu\text{g/l}$)	62	578	1,6.10 ³	508	6.10 ³	16.10 ³

Uit de resultaten uit tabel 8 lijkt het gerechtvaardigd te zijn deze correctie toe te passen, aangezien de verhouding tussen de resultaten bij 10 en bij 100 mg/l ca 10 is.

Deze gecorrigeerde waarden zijn uitgezet in figuur 9 respectievelijk 10.



Figuur 9: de gecorrigeerde concentraties methylbromide in LDPE-buizen in de tijd.



figuur 10: de gecorrigeerde concentraties methylbromide in HDPE-buizen in de tijd.

Uit figuur 9 blijkt dat de concentratietoename in het lineaire gedeelte ca 5,6 mg/l per week is. Dit komt overeen met een permeatiecoëfficiënt van $6,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ (STP). cm. cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1}$.

Dit komt zeer goed overeen met de op basis van literatuurgegevens geschatte permeatiecoëfficiënt namelijk $8 \cdot 10^{-8}$ (zie hoofdstuk 2.4), mede gezien de spreiding in deze gegevens.

Uit figuur 10 kunnen de permeatiecoëfficiënten voor HDPE berekend worden. Deze bedragen $1,5 \cdot 10^{-8}$ bij een buitenconcentratie van 100 mg/l, respectievelijk $0,9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ bij 10 mg/l. Dit grote verschil zou te wijten kunnen zijn aan het feit dat beide hellingen van de lijnen bepaald worden door slechts twee punten. Deze meetpunten zijn gebaseerd op enkelvoudige waarnemingen. Het is hierdoor niet mogelijk om aan te tonen of één van beide onjuist is.

De resultaten uit tabel 6, de methylbromideconcentraties na 8 weken expositie, lijken in tegenpraak met alle voorgaande resultaten. De methylbromideconcentratie in het buitenwater is niet gehalveerd, maar is vrijwel geheel tot nul gedaald. Dit zou veroorzaakt kunnen worden door afbraak van methylbromide door bacteriën in dit water. Dit water is namelijk, in tegenstelling tot het water in de buizen niet gekookt. Wanneer een buitenconcentratie lager wordt dan de concentratie in de buizen, zal er permeatie van binnen naar buiten plaatsvinden. Dit zal sneller gaan bij LDPE dan bij HDPE, waardoor het mogelijk is dat de concentratie in de LDPE-buis lager is dan in de HDPE-buis. Om deze verklaringen te staven, zal nader onderzoek noodzakelijk zijn.

Het gehele onderzoek is uitgevoerd bij 20°C , terwijl in de praktijk (buizen in het grondwater) de temperatuur gemiddeld ca 10°C zal zijn. Uit figuur 1 kan men berekenen, dat, wanneer de temperatuur 10°C zou zijn geweest, de permeatiecoëfficiënt voor LDPE ca 27% lager is namelijk $5,0 \cdot 10^{-8}$ in plaats van $6,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$.

5.4 Slotconclusies en aanbevelingen voor verder onderzoek

Uit het onderzoek blijkt dat methylbromide in enkele dagen door zowel LDPE als HDPE buizen kan dringen in hoeveelheden die, zelfs al is de buitenconcentratie vrij laag (10 mg/l) gezien de praktijksituatie, niet aanvaardbaar zijn.

Van koperen en stalen buizen wordt aangenomen dat de materialen als zodanig niet doorlatend zijn, alleen de koppelingen zouden doorlatend kunnen zijn. Uit de experimenten is gebleken, dat wanneer de koppelingen (soldeer respectievelijk schroefverbindingen) op de voorgeschreven wijze aangebracht worden, hiervan geen sprake is.

Door de PVC-buizen bleek in 8 weken nog geen meetbare permeatie plaats te vinden. Dit wil echter nog niet zeggen dat dit materiaal voor methylbromide als volledig veilig beschouwd mag worden. Het is mogelijk dat de aanloopverschijnselen (oplossen van methylbromide in de kunststof) vrij lang duren, waarna dan alsnog permeatie plaats kan vinden. Om dit nader te onderzoeken dienen de experimenten met PVC voortgezet te worden, waarbij het op peil houden van de methylbromideconcentratie in het buitenwater speciale aandacht moet krijgen.

LITERATUUR

1. Wolff; Kunststoffe, Struktur und physikalisches Verhalten, Springer Verlag, Berlin (1962).
2. Huldy, H.J., Gasdoorlatendheid van Kunststoffen en Rubbers TNO, Centraal Laboratorium; Mededeling no. 281.
3. Brandrup and Immergut, Polymer Handbook, First Ed, Interscience Publ., New York (1967).
4. Engineering Design for Plastics. Reinhold Publishing Company New York (SPE 1964).
5. Permeability of Polyethylene Film to Organic Vapors Journ. of Appl. Polymer Sc., 15 (1971) page 327-339.
6. Sobolev, Meyer, Stannett and Szwarc, "Permeation Diffusion and Solubility of Methylbromide and Isobutene in Polyethylene", Indust. Engng Chem., Vol. 49 (1957), no. 3, page 441-444.
Oorspronkelijke artikel geeft geen eenheden. Wel de aangehaalde versie in Kunststoffe Struktur und Physikalisches Verhalten der Kunststoffen van Nitsche en Wolf, 1962, Springer Verlag, Berlin /Göttingen/ Heidelberg.
7. Meyers, Stannett and Szwarc, "The permeability of Polypropylene to gases and vapors", Journal of Pol. Science, Vol 35. no. 128, page 285-288.