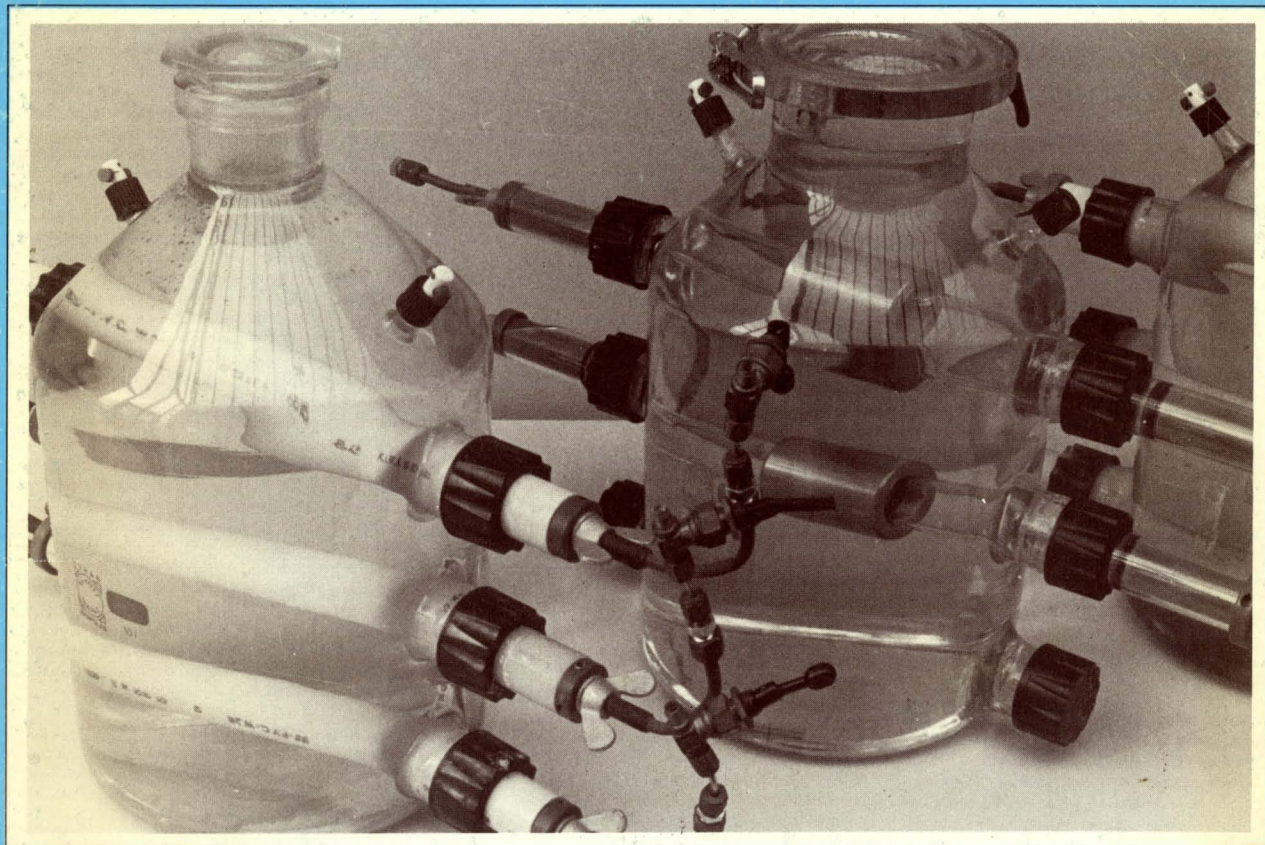


permeatie en drinkwaterleidingen



keuringsinstituut voor waterleidingartikelen kiwa n.v.

mededeling nr. 85

PERMEATIE VAN ORGANISCHE VERBINDINGEN DOOR LEIDING-
MATERIALEN

Onderdeel van het onderzoek "Invloed van bodemver-
ontreiniging en leidingmaterialen op de drinkwater-
kwaliteit"

KIWA N.V.
dr. M.W. Vonk
Vakgroep Analytische Chemie
Nieuwegein, mei 1985

<u>INHOUD</u>	<u>Blz.</u>
CONCLUSIONS	15
SUMMARY	17
CONCLUSIES	31
SAMENVATTING	33
1 HET ONDERZOEKSPROJECT "INVLOED VAN BODEMVERONTREINIGING EN LEIDINGMA- TERIAAL OP DE DRINKWATERKWALITEIT	48
1.1 Inleiding	48
1.2 Doelstellingen van het onderzoek	50
1.3 Het deelproject "Permeatie van or- ganische verbindingen door leiding- materialen	51
1.4 Verantwoording	53
2 PERMEATIE VAN INERTE STOFFEN DOOR POLYMEREN	56
2.1 Het verschijnsel permeatie	56
2.2 Partitie: de wet van Henry	56
2.3 Fickse diffusie	58
2.3.1 De twee diffusiewetten van Fick	58
2.3.2 Diffusie door buizen	60
2.4 Het concentratieprofiel van de permeant in het polymeer	61
2.5 Het time-lag proces van Barrer	65
2.5.1 Theoretische beschrijving	65
2.5.2 Gevolgen voor de experimentele op- zet	68
2.5.3 Experimentele werkwijze bij de me- thode van Barrer	70

	<u>Blz.</u>	
2.6	Conclusies	71
	Appendix 2A	73
	Appendix 2B	75
2.7	Literatuurverwijzingen	79
3	THEORETISCHE ONDERBOUWING VAN DE MICROBALANSMETHODE	80
3.1	Inleiding	80
3.2	Aanleiding tot de ontwikkeling van de balansmethode	80
3.3	Globale beschrijving van de balans- methode	82
3.4	Ficks-sorptiegedrag in polymere bolletjes en films	83
3.4.1	Wiskundige beschrijving van het sorptieproces	83
3.4.2	Interpretatie van Fickse sorptie- curves voor bolletjes en films	87
3.5	Toetsing van die experimentele randvoorwaarden welke bepalend zijn voor het welslagen van Fickse sorp- tie-experimenten met de balansmethode	89
3.5.1	Redenen van toetsing	89
3.5.2	Effect van een niet-uniforme deel- tjesgrootte op het verloop van een sorptiecurve	90
3.5.3	De tijdsduur van een sorptie-expe- riment in relatie tot de dimensies van de polymere deeltjes	94
3.5.4	Onderzoek naar de mogelijkheden tot het praktisch aanvaardbaar gebruik van uit buismateriaal bestaande bolletjes dan wel films in Fickse sorptie-experimenten met de balans- methode	98

	<u>Blz.</u>
3.5.4.1 Uit buismateriaal bestaande bolle- tjes	99
3.5.4.2 Uit buizen verkregen PE-films	100
3.5.4.3 Uit buismateriaal bestaande PVC- films	100
3.5.4.4 Emulsiopolymerisatie PVC-bolletjes	102
3.6 Conclusies	102
3.7 Literatuurverwijzingen en opmerkingen	104
4 PERMEATIE VAN ORGANISCHE STOFFEN DOOR PE	106
4.1 Inleiding	106
4.2 Beschrijving van het diffusiemecha- nisme in PE	106
4.3 Concentratie-afhankelijke permeatie in PE	108
4.4 Interpretatie van concentratie- afhankelijke time-lag experimenten aan PE	111
4.4.1 Effect van de concentratie-afhanke- lijkheid van de diffusiecoëfficiënt op het concentratieprofiel en de Q(t) versus t-curve	111
4.4.1.1 Het concentratieprofiel	112
4.4.1.2 De Q(t) versus t-curve	113
4.4.1.3 Effect van de concentratie-afhanke- lijkheid van de partiticoëfficiënt op de Q(t) versus t-curve	116
4.5 De concentratie aan gepermeëerde stof in de stationaire toestand	116
4.6 De activiteit van een organische verbinding	120
4.7 Factoren die van invloed zijn op permeatie	122
4.8 Theoretische modellen	123

	<u>Blz.</u>	
4.9	Conclusies omtrent de permeatie van organische stoffen door PE en de opzet van het experimenteel onderzoek	125
4.10	Literatuur	127
5	PERMEATIE VAN ORGANISCHE STOFFEN DOOR PVC	128
5.1	Inleiding	128
5.2	Ideale Fickse diffusie	129
5.3	Front-diffusie in PVC	133
5.3.1	Waargenomen permeatie door PVC-buizen	133
5.3.2	Verweking van PVC	136
5.3.3	Relaxatie en diffusie gecontroleerde front-diffusie in PVC	138
5.3.3.1	Relaxatie bepaalde of ideale Case-II diffusie	138
5.3.3.2	Diffusie gecontroleerde front-diffusie	140
5.3.3.3	Intermediaire vormen van front-diffusie	141
5.3.4	Permeatie door PVC-buizen ten gevolge van front-diffusie	142
5.4	Formulering van de probleemstelling	143
5.5	Concentratie dan wel activiteit?	144
5.5.1	Aanleiding	145
5.5.2	De activiteitsbenadering	148
5.5.2.1	De Flory-Huggins vergelijking	148
5.5.2.2	De activiteit als bepalende factor bij beschouwingen over mogelijke permeatie door kunststof buizen	152
5.5.2.3	Gevolgen voor de praktijk	153
5.6	Verlaging van de glastemperatuur	153
5.6.1	De Kelley-Bueche-vergelijking	154

	<u>Blz.</u>	
5.6.2	Criteria voor het beantwoorden van de vraag of al dan niet verweking van PVC kan optreden onder invloed van een specifieke organische bodemverontreiniging	155
5.7	Experimentele onderbouwing van de richtlijnen voor de veilige toepassing van PVC-leidingen in met organische verbindingen verontreinigde grond	159
5.7.1	Probleemstelling	159
5.7.2	Sorptie-experimenten aan PVC-bolletjes voor diverse penetrantactiviteiten	160
5.7.2.1	Ficks-sorptiegedrag in PVC voor lage penetrantactiviteit	160
5.7.2.2	Afwijking van het Fickse sorptiegedrag in PVC voor grotere penetrantactiviteiten	163
5.7.3	Formulering van de richtlijnen	168
5.8	Conclusies	170
5.9	Literatuurverwijzingen en opmerkingen	171
6	DOELSTELLINGEN, OPZET EN BEARGUMENTERING VAN HET VERRICHTTE EXPERIMENTELE ONDERZOEK	174
6.1	Doelstellingen	174
6.2	Beschrijving van het werkplan voor het permeatie-onderzoek aan PE en PVC-buizen met de flesmethode	175
6.2.1	Het verschil in experimentele tijdsduur tussen PE en PVC-buizen	175
6.2.2	De te onderzoeken organische verbindingen	176

	<u>Blz.</u>
6.2.3 De concentratie-afhankelijkheid van het permeatie-proces	178
6.2.4 De noodzaak tot het verrichten van experimenten vanuit de damp- en waterfase	179
6.2.5 De analysecapaciteit van de gas-chromatograaf	180
6.2.6 De experimentele randvoorwaarden voor het time-lag-proces van Barrer	181
6.2.6.1 De buitenconcentratie van de permeant dient constant te zijn in de tijd	181
6.2.6.2 De concentratie van de permeant in het water binnen de buis dient nagenoeg gelijk aan nul te zijn	182
6.2.6.3 De experimentele tijdsduur dient gelijk te zijn aan drie maal T_L	183
6.3 Beschrijving van de mogelijkheden tot het verkrijgen van snellere informatie omtrent de permeabiliteit van verschillende organische verbindingen door PE- en PVC-buizen	185
6.3.1 Permeatie-experimenten met de flesmethode aan buizen met kleinere wanddiktes	186
6.3.2 Permeatie-experimenten aan circa één millimeter dikke PVC-films	187
6.3.3 Sorptie-experimenten met behulp van de microbalansmethode	187
6.3.4 Liquid-immersion-experimenten aan PE- en PVC-buizen	189
7 EXPERIMENTELE UITVOERING	191
7.1 Inleiding	191
7.2 De gevolgde werkwijze in het permeatie-onderzoek met de flesmethode	191

	<u>Blz.</u>
7.2.1 Opstelling	191
7.2.1.1 De fles	191
7.2.1.2 De afsluiters	192
7.2.2 Uitvoering	193
7.2.2.1 De buizen	193
7.2.2.2 De temperatuur	193
7.2.2.3 De druk	194
7.2.2.4 De chemicaliën	194
7.2.2.5 De voorbehandeling van het water	194
7.2.2.6 Het inzetten van een permeatie- experiment	194
7.2.2.7 De monstername	195
7.2.2.8 De analyse	196
7.2.2.9 De betrouwbaarheid van een analyse- resultaat	197
7.3 De gevolgde werkwijze in het onder- zoek naar de permeabiliteit van een macroscopisch dikke PVC-film	197
7.4 De werkwijze bij een liquid-immers- ion-experiment	198
7.5 De microbalansmethode	199
7.5.1 Opstelling	199
7.5.2 Werkwijze	200
7.5.2.1 De ijking van de drukmeter en de balans	200
7.5.2.2 De uitvoering van een sorptie-expe- riment	201
7.5.2.3 Statische electriciteit	202
7.5.3 Praktische beperkingen bij het sorptie-onderzoek met de microbalans	203
8 EXPERIMENTELE RESULTATEN POLYE- THEEN	204
8.1 Inleiding	204

	<u>Blz.</u>
8.2 Permeatie-experimenten met de flesmethode aan PE-buizen voor diverse in water opgeloste organische verbindingen	204
8.2.1 Presentatie en interpretatie van de verkregen resultaten	206
8.2.1.1 Resultaten	206
8.2.1.2 Toelichting bij de gebruikte eenheden	206
8.2.1.3 De concentratie-afhankelijkheid van het permeatieproces	208
8.2.1.4 De permeabiliteitscoëfficiënt \bar{P} voor de onderzochte organische verbindingen	211
8.2.1.5 De partiticoëfficiënt \bar{K}	211
8.2.1.6 De diffusiecoëfficiënt \bar{D}	212
8.2.1.7 Schatting van de permeabiliteitscoëfficiënt voor het systeem fenol (aq/LDPE)	212
8.2.1.8 De dupliceerbaarheid van de time-lag experimenten	213
8.3 Permeatie-experimenten met de flesmethode aan PE-buizen voor diverse organische verbindingen in de dampfase	214
8.3.1 Resultaten	214
8.3.2 Interpretatie van de resultaten	214
8.4 Sorptie-experimenten met de microbalans aan microscopisch dunne PE-films	216
8.4.1 Opzet van de experimenten	218
8.4.2 Resultaten	218
8.4.3 Conclusies	218
8.5 Liquid-immersion-experimenten	219
8.5.1 Resultaten van de liquid-immersion experimenten	220
8.5.2 Interpretatie van de resultaten	225

	<u>Blz.</u>
8.5.2.1 Aromaten	225
8.5.2.2 Alifaten	226
8.5.2.3 Gechloreerde aromaten	226
8.5.2.4 Gechloreerde alifaten	226
8.5.2.5 Overige verbindingen	227
8.5.2.6 De partiticoëfficiënt K_w in relatie tot de octanol-waterconstante	227
8.5.2.7 De diffusiecoëfficiënt van diverse organische verbindingen berekend uit het tijdsafhankelijk sorptiegedrag	228
8.6 Vergelijking van de resultaten die zijn verkregen uit de verschillende toegepaste experimentele technieken	228
8.6.1 De partiticoëfficiënt \bar{K}	229
8.6.1.1 Vergelijking van de partiticoëfficiënten K_w die zijn verkregen met de flesmethode, de microbalans en uit liquid-immersion-experimenten	232
8.6.1.2 Vergelijking van de partiticoëfficiënten die zijn verkregen uit de permeatie-experimenten met de flesmethode vanuit de water- en dampfase	234
8.6.2 De diffusiecoëfficiënt D	235
8.6.3 De permeabiliteitscoëfficiënt P	237
8.6.3.1 Berekening en vergelijking van de P-waarden die zijn verkregen met de flesmethode, de microbalansmethode en uit liquid-immersion-experimenten	237
8.6.3.2 Vergelijking van de permeabiliteitscoëfficiënten die zijn verkregen uit de verrichte permeatie-experimenten vanuit de water- en dampfase	238

	<u>Blz.</u>
8.6.4 Conclusies ten aanzien van de transportparameters D, K en P die zijn verkregen met de flesmethode, de balansmethode en uit liquid-immersion-experimenten	239
8.6.4.1 De diffusiecoëfficiënt	239
8.6.4.2 De partitievoëfficiënt	240
8.6.4.3 De permeabiliteitscoëfficiënt	240
8.6.4.4 Keuze van methoden voor toekomstig onderzoek	241
8.7 Vertaling van het onderzoek aan polyetheen naar de praktijk	242
8.7.1 Algemeen	242
8.7.2 Permeatie vanuit grondwater	244
8.7.3 Permeatie vanuit bodemlucht	247
Appendix 8A	252
Appendix 8B	278
Appendix 8C	291
9 EXPERIMENTELE RESULTATEN VOOR PVC	292
9.1 Inleiding	292
9.2 Liquid-immersion-experimenten	292
9.2.1 Resultaten	292
9.2.1.1 Gebruikte symbolen in de gepresenteerde tabellen	293
9.2.1.2 De tijdsduur van de verrichte sorptie-experimenten	293
9.2.1.3 Gevolgde werkwijze bij de verwerking van de resultaten	297
9.2.2 Conclusies	297
9.2.3 Aanwijzingen voor nader onderzoek	298
9.3 Sorptie-experimenten met de microbalans	299

	<u>Blz.</u>
9.3.1 Praktische problemen bij het sorptie- onderzoek voor die organische verbin- dingen welke een kleinere χ -waarde hebben dan die voor tolueen	299
9.3.2 Resultaten van sorptie-experimenten met gealkyleerde aromaten aan 0,4 μm PVC-bolletjes	300
9.3.2.1 Resultaten voor tolueen	300
9.3.2.2 Resultaten voor ethylbenzeen en propylbenzeen	302
9.3.2.3 De Fickse transportparameters D en K voor tolueen, ethylbenzeen en propyl- benzeen	304
9.3.3 Het sorptiegedrag van tolueen in een 1 micrometer dikke, uit buismateriaal bestaande PVC-film bij een penetrant- activiteit gelijk aan 0,25	305
9.3.4 Conclusies	307
9.4 Permeatie-experimenten aan PVC-buizen met de flesmethode	309
9.4.1 Experimenten vanuit de waterfase	309
9.4.1.1 Resultaten	309
9.4.1.2 De glas/rubberovergang van PVC bij 20 °C voor de onderzochte organische verbindingen	309
9.4.1.3 Factoren die van invloed zijn op de interpretatie van de verkregen resultaten	310
9.4.1.4 Toelichting bij de gepresenteerde resultaten	312
9.4.1.5 Conclusies	313
9.4.2 Experimenten vanuit de dampfase	313
9.4.2.1 Resultaten	313
9.4.2.2 De betrouwbaarheid van de resultaten die zijn verkregen voor PVC-buizen met een wanddikte van 0,8 mm	315

	<u>blz.</u>
9.4.2.3 Permeatie door PVC-buizen voor een nagenoeg verzadigde toluendamp	316
9.4.2.4 Conclusies	316
9.5 Permeatie-experimenten aan circa één millimeter dikke PVC-films	316
9.5.1 Opzet	316
9.5.2 Resultaten	317
9.5.3 Interpretatie van de verkregen resultaten	317
9.5.4 Conclusies	318
9.6 Slotconclusies	318
9.7 Vertaling naar de praktijk	319
Appendix 9A	320
10 RUBBERRINGEN	323
10.1 Aanleiding en doelstelling van het onderzoek	323
10.2 De concentratie aan gepermeëerde stof in de stationaire toestand	323
10.2.1 De contactoppervlak/volume-verhouding	323
10.2.2 Een rekenvoorbeeld	325
10.3 Aanbevelingen voor nader onderzoek	326
11 ASBEST-CEMENT	327
11.1 Inleiding	327
11.2 Experimenteel	327
11.2.1 De opstelling	327
11.2.2 Beschrijving van de verrichte experimenten	329
11.3 Resultaten	333
11.4 Conclusie	333
12 BETON	334
12.1 Inleiding	334
12.2 Experimentele uitvoering	334

	<u>Blz.</u>
12.2.1 Opstelling	334
12.2.2 De druk	336
12.2.3 Uitvoering	336
12.3 Resultaten	339
12.4 Conclusies	339
13 INVENTARISATIE VAN BODEMVERONTREINIGENDE STOFFEN	340
13.1 Inleiding	340
13.2 Opzet van de inventarisatie	340
13.3 Resultaten	342
13.3.1 Resultaten van de eerste inventarisatie	342
13.3.2 Resultaten van de inventarisatie op basis van de databank VROM	345
13.4 Discussie en conclusies	346
13.4.1 Vergelijking resultaten KIWA en VROM	346
13.4.2 Discussie ten aanzien van de gegeven concentraties	346
13.4.3 Beperkingen ten aanzien van de inventarisatie	347
13.4.4 Conclusie	348
14 RELEVANTE FYSISCH-CHEMISCHE EIGENSCHAPPEN VAN DIVERSE ALS BODEMVERONTREINIGING VOORKOMENDE ORGANISCHE VERBINDINGEN	349
14.1 Inleiding	349
14.2 De oplosbaarheid van een organische verbinding in water	349
14.3 De maximale dampspanning van een organische verbinding	350
14.4 Nomenclatuur	351

	<u>Blz.</u>	
14.5	Literatuurverwijzingen	351
	Tabel 14.1 Aromaten	352
	Tabel 14.2 Alkanen	353
	Tabel 14.3 Alkenen	354
	Tabel 14.4 Gechloreerde aromaten	355
	Tabel 14.5 Gechloreerde alkanen en alkenen	356
	Tabel 14.6 Ethers, ketonen en alco- holen	357
	Tabel 14.7 Nitrobenzenen, anilines en chloorfenolen	358

CONCLUSIONS

The results of the laboratory investigation into the permeation of organic compounds through various types of drinking water conduit materials can be summarised as follows.

1. Polyethylene (PE)

Permeation through PE pipes is

- practically equal for LDPE and HDPE pipes of the same pressure rating;
- quite considerable for lipophilic organic compounds such as alkylated aromatics and chlorinated hydrocarbons. The concentration of permeated substance in drinking water which has remained standing in a PE service pipe with an external diameter of 32 mm for a period of 8 hours is generally more than once per cent of the concentration in the water or vapour phase outside the pipe;
- slight for polar organic compounds such as ketones and phenols. If a PE service with an external diameter of 32 mm is laid in ground water contaminated with phenol, for example, the concentration in the drinking water after standing for 8 hours will be less than 0.01 per cent of the external concentration.

2. PVC

Significant permeation through PVC pipes does not take place with

- alcohols, aliphatic hydrocarbons and organic acids;
- an individual compound from the group of alkylated aromatics if the concentration in ground water is less than about 0.25 times the maxi-

mum solubility in water or if the concentration in soil air is less than about 0.25 times the maximum vapour concentration;

- an individual compound from the groups of anilines, chlorinated hydrocarbons, ketones and nitrobenzenes if the concentration in ground water is less than about 0.1 times the maximum solubility in water or if the concentration in soil air is less than about 0.1 times the maximum vapour concentration.

3. Rubber rings

Significant permeation through rubber rings cannot as yet be completely excluded in case of high concentrations of organic compounds in combination with (very) long periods of stagnation of the drinking water. More detailed research is desirable.

4. Concrete and Asbestos-Cement

Under practical conditions permeation through concrete and asbestos-cement does not have any noticeable effect on the quality of the drinking water.

SUMMARY

Since the end of 1981 the Netherlands' Waterworks Testing and Research Institute (KIWA: Keuringsinstituut voor Waterleidingartikelen) has been doing research into the permeation of organic compounds through various types of pipe material for drinking water supply, i.e.: low and high density polyethylene (LDPE and HDPE), polyvinylchloride (PVC), asbestos-cement (AC) and concrete. At the same time pilot research into the permeability of rubber rings has been carried out. For this research the central question is whether the quality required for drinking water can be guaranteed when the above-mentioned types of pipe material are laid in soil contaminated with organic compounds.

This Report presents the results which were obtained during the period from 1982 to 1984. The research carried out over this period was financed in equal proportions by the Netherlands' Waterworks Association (VEWIN: Vereniging van Exploitanten van Waterleidingbedrijven in Nederland), the Ministry of Housing, Physical Planning and Environment (VROM: Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer) and the Manufacturers of Pipes for Drinking Water Supply in the Netherlands (Plastics, Asbestos-Cement and Concrete). The project is attended by the Technical Group for Permeation and the Steering Group for Permeation (see section 1.4).

The investigation of permeation through the above mentioned pipe materials is particularly oriented towards organic compounds which occur frequently in soil contamination. A survey has shown that aromatics, chlorinated alkenes and alkanes occur very

frequently.

In this summary the results of the research are divided up according to type of pipe material i.e.: plastics (subdivided into polyethylene, PVC and rubber rings), concrete and asbestos-cement.

1. Plastics

In connection with the interpretation of the results obtained from the permeation investigation of plastic pipe materials the following comments and remarks should be made first.

- Permeation in plastics is determined by two independent physical processes: on the one hand a partition equilibrium is established at the surface of the polymer; on the other hand diffusion occurs within the polymer.

- At room temperature polyethylene is a semi-crystalline rubber polymer ($T_g < - 80 \text{ }^\circ\text{C}$) whose chains have a high degree of mobility in the amorphous regions.

In contrast PVC belongs to the group of amorphous glassy polymers ($T_g = \pm 80 \text{ }^\circ\text{C}$) whose chains are quite rigid and immobile. This difference in characteristics is the reason why the permeation of organic compounds through PVC pipes requires a different description from that through PE pipes and rubber rings.

- The investigation into the permeation of organic compounds through PE and PVC pipes was limited to the individual components. Mixtures of organic compounds were not investigated.

- The investigation showed that predictions regarding the possible permeation of an organic

compound through plastic pipe materials should be based on the activity of that compound rather than on the concentration. If possible non-ideal effects in unsaturated organic vapours and in unsaturated aqueous solutions of organic compounds with low solubility can be neglected, the activity of an organic compound can be calculated quite simple in terms of concentrations (in this connection see equations (4.5), (4.6) and (14.2) in combination with tables 14.1 - 14.7).

- The experimental results of the permeation investigation together with the conclusions derived from them were obtained by exposing PE and PVC to organic compounds which were in the unsaturated vapour phase and/or where dissolved in water in concentrations lower than the saturation concentration. For the application of these results to practical situations to be fully justified, however, such things as the adsorption characteristics of soil particles, the biological degradability and volatility of organic soil contamination, the mobility of organic compounds in the soil and the pH of soil or ground water should also be taken into account.

1A. Polyethylene (LDPE and HDPE)

Since the polymer chains of polyethylene have a high degree of mobility in the amorphous regions, the diffusion of organic compounds through PE pipes can be described by the two laws of Fick. For this reason the time-lag technique of Barrer could be used in the experimental investigation. In this technique the outside of the PE pipe is exposed to an organic

compound in the form of vapour or dissolved in water, and the concentration of this compound is kept constant. The concentration in the water inside the pipe is artificially held at zero or at a very low level. In this way the experimental conditions imposed agree with those which obtain in practice.

Immediately after exposure a partition equilibrium between the organic substance and the polyethylene matrix is established at the outer surface of the PE pipe. The partition coefficient K , defined as the ratio of the concentration of the organic substance in the polymer (at the interface) to its concentration outside the polymer, is a measure of the affinity of the polymer for the organic substance (the permeant). As the activity is the determining factor the magnitude of the partition coefficient K depends on the phase which the permeant is in outside the polymer, e.g. dissolved in water or in the form of vapour.

Fickian diffusion takes place in the wall of the PE pipe. Under the experimental conditions applied the flow of diffusing substance is directed from the outside of the pipe towards the inside. During the non-stationary part of the diffusion process the solute flow entering the pipe wall from the outside is greater than the flow leaving the pipe wall at the inside. Within the pipe wall this difference in solute flows is reflected in an increase in the local concentration of the permeant as a function of time. As the Fickian diffusion process continues with time the difference between the magnitudes of the incoming and outgoing solute

flows becomes less. As soon as the diffusion process reaches the stationary state the two flows are equal and the amount of organic substance entering the drinking water per unit of time is a maximum. The time which elapses between the moment when the organic compound first contacts the PE pipe and the moment when the stationary state is reached is determined by the diffusion coefficient D of the organic substance in PE and the thickness of the pipe wall (equation (2.12)). The diffusion coefficient D of the organic compound is thus a measure of the rate of the diffusion process in the polymer.

The concentration of organic substance which permeates into the drinking water over a stagnation period of t days in the stationary state is determined by the permeability coefficient P and the activity (or the external concentration) of the organic compound, the wall thickness and the internal radius of the PE pipe (equation (4.4)). The permeability coefficient P is defined as the product of the diffusion coefficient D and the partition coefficient K and may be considered an indicator of the magnitude of the solute flow entering the drinking water in the stationary state.

The time-lag technique of Barrer was used to determine the transport parameters D , K and P for thirteen organic compounds, for an unsaturated solution in water (aq) and/or an unsaturated vapour phase (vap), i.e.: toluene (aq, vap); m-xylene (vap); ethylbenzene (vap); biphenyl (aq); biphenylether (aq); chlorobenzene (aq, vap); 1,3-dichlorobenzene (aq); trichloro-

ethylene (aq, vap); tetrachloroethylene (aq, vap); hexane (vap); nonane (vap); methylethylketone (aq) and phenol (aq). The imposed permeant activity was generally not more than 0.1. Under these conditions it may be expected that the dependence of the transport parameters D, K and P on concentration is slight (see paragraph 8.2.1.3).

The molecular dimensions of the compounds investigated are reasonably similar in order of magnitude. The observed spread in the magnitudes of their diffusion coefficients is relatively small. It therefore seems justified to assume that the magnitude of the diffusion coefficient is primarily determined by the molecular dimensions of the permeant. Many of the organic compounds which frequently occur as soil contaminants have molecular dimensions, reasonably similar to those of the compounds investigated. However, this does not apply to compounds such as PCAs, chlorinated pesticides and PCBs. The diffusion coefficients of the compounds investigated prove to be of such a magnitude that the process of permeation through LDPE and HDPE pipes reaches the stationary state within one year. In practice permeation through PE service pipes which have already been lying for some years in soil contaminated with organic compounds will in most cases have reached the stationary state.

The differences observed in the partition coefficients and thus in the permeability coefficients are quite large for the compounds investigated. Because of the lipophilic character of polyethylene the partition coefficients of li-

lipophilic organic compounds are as much as several thousand times greater than those of polar compounds. Hence the permeability coefficients of aromatic compounds, chlorinated hydrocarbons and such-like are greater than those of ketones, alcohols and phenols with similar molecular dimensions.

The differences in the permeability coefficients of the various groups of organic compounds are reflected in the concentration of organic substance which permeates into the drinking water in the stationary state for given stagnation periods and external concentrations (or activities). This concentration of permeated substance can be calculated for the compounds investigated (equation (4.4)).

From these calculations it can be concluded (see tables 8.12 and 8.13) that:

- the permeation through LDPE and HDPE pipes of the same pressure rating is approximately equal;
- the permeation of lipophilic organic compounds through PE service pipes is quite high. The concentration of permeated substance in drinking water which has remained standing in a PE service pipe with an external diameter of 32 mm for a stagnation period of 8 hours is generally more than one per cent of the concentration in the water or vapour phase outside the pipe;
- the permeation of polar compounds (such as methylethylketone and phenol) through PE service pipes is low. If a PE service pipe is lying in ground water contaminated with phenol, for example, the concentration in the drinking water after standing for 8 hours

will be less than 0.01 per cent of the external concentration.

1B. PVC

Under conditions to be specified in greater detail one or other of the following three types of diffusion can occur in PVC. There is an enormous difference between the exposure times required before significant permeation through PVC pipes can be demonstrated as a result of these three different forms of diffusion.

1. Fickian diffusion

When the permeation process exhibits a Fickian diffusion behaviour (see section on polyethylene for description) the magnitude of the diffusion coefficient determines the time in which the stationary state is reached. However, in PVC the diffusion coefficients of organic compounds are very small because of the glassy character of this polymer. This implies that any permeation through PVC pipes as a consequence of Fickian diffusion is negligible.

2. Front-diffusion

In the case of front-diffusion there is a process of plasticisation with time, in which the sharp transition from softened to glassy PVC gradually moves from the outside to the inside of the pipe with time. Under these circumstances significant permeation through PVC pipes can already happen after exposure periods of a few weeks or months. Front-diffusion can only occur in PVC if the organic compound is able to reduce the in-

teractive forces between the PVC chains to such an extent that the PVC is converted from a glassy polymer to a rubbery one. (If plasticisation of PVC occurs this will generally be the case for permeant activities greater than 0.8.). The mobility of the polymer chains in the plasticised, "rubbery" PVC is quite high, while the packing of the chains is less close than that in glassy PVC.

3. Anomalous diffusion

The term "anomalous diffusion" is used in this report to designate those forms of diffusion in glassy PVC which do not exhibit Fickian behaviour. As a consequence of the interaction between permeant and polymer chains some plasticising of the polymer matrix may occur on the microscopic scale, while from the macroscopic viewpoint the glassy structure of the plastic is retained. In the phenomenon of plasticising on the microscopic scale the polymer chains move slightly apart with the consequence that a flow of diffusing substance is induced. Besides this type of diffusion there is also Fickian diffusion. Anomalous diffusion can thus be considered an intermediate form between Fickian and front-diffusion in some respects. Significant permeation through PVC pipes as a consequence of anomalous diffusion is therefore a possibility which cannot be excluded in advance.

The plasticising characteristics of an organic compound in relation to PVC and the activity of

the permeant determine which of the three types of diffusion in PVC outlined will take place. The plasticising characteristics of an organic compound for PVC can be expressed in terms of the Flory-Huggins interaction parameter χ . This parameter can be determined to a good approximation by carrying out a liquid-immersion experiment. (The volume fraction of the organic substance in PVC can be calculated from the observed equilibrium sorption weight increase by means of equation (5.2), after which the parameter χ can be determined from equation (5.4).).

PVC is nearly inert to organic compounds with a χ -value higher than 3. The permeation of such compounds is therefore determined by Fickian diffusion over the whole activity range. The groups of compounds which have a χ -value higher than 3 include the alcohols, the aliphatic hydrocarbons and the organic acids.

With organic compounds whose χ -value is lower than ± 1.2 PVC can change from a glassy polymer to a rubbery one. In most cases the permeant activity must be greater than 0.8 for this to happen. With a number of compounds from the groups of the alkylated aromatics ($\chi \geq 0.8$), chlorinated hydrocarbons ($\chi \geq 0.53$), ketones ($\chi \geq 0.55$), anilines ($\chi \geq 0.55$) and nitrobenzenes ($\chi \geq 0.55$) front-diffusion will occur in PVC at high permeant activities. In view of the quality requirements which are made of drinking water this form of permeation is obviously unacceptable.

With an organic compound having a χ -value lower than 3 and at the same time an activity such that no glass/rubber transition can take place

(front-diffusion) the permeation process is to a greater or lesser degree determined by anomalous diffusion. If the activity of the permeant is very low the phenomenon of plasticising on the microscopic scale is of little significance. The induced flow of diffusion substance is therefore negligibly small. However, this type of diffusion becomes more pronounced with increasing permeant activities. On the other hand, no conclusive answer can be given about the magnitude of this diffusion flow as a function of the permeant activity, because no theoretical models able to describe this diffusion process in glassy polymers such as PVC, can be found in the literature. Thus the question of whether anomalous diffusion in PVC can form a potential threat to the quality of drinking water could not be answered on theoretical grounds.

Experimental sorption investigations of microscopically fine emulsion polymerisation PVC globules and PVC film samples made of pipe material, were therefore required to determine the activity of the permeant up to which the diffusion process is dominated by Fickian diffusion. The sorption experiments were performed by means of a microbalance.

The investigation showed that no significant permeation takes place through PVC pipes with

- alcohols, aliphatic hydrocarbons and organic acids;

- alkylated aromatics if the activity of the permeant is less than 0.25;

- anilines, chlorinated hydrocarbons, ketones and nitrobenzenes if the activity of the permeant is less than 0.1.

1C. Rubber rings

From the results of a model calculation it can be concluded, with reservations, that significant permeation through rubber rings can not always be excluded in advance. With high concentrations of organic compounds in combination with very long periods of stagnation of the drinking water the necessary caution should be exercised for the time being. However, accurate predictions concerning permeation through rubber rings cannot yet be made. For this purpose more detailed research must be done with various kinds of rubber in combination with different organic compounds.

2. Concrete

Concrete is a slightly porous material, so that very small amounts of drinking water can pass outwards through the pores under the influence of the water mains pressure. However, under the action of water the porosity of concrete becomes smaller and smaller; the pipe wall becomes better sealed with time.

The drinking water quality could be affected by organic soil contaminants if the organic compounds could diffuse from outside to inside through the pores against the flow of water. Nevertheless, a mathematical description of this diffusion process cannot be given because the material characteristics of concrete are too complex for that. For this reason the investigation was completely empirical.

The experiments were carried out on pipe sections of the type of concrete which is most frequently used for drinking water conduit purposes. The external diameter of the pipes is

500 mm and they are 1 metre long.

Before starting the experiments the concrete pipes were immered in clean water for 4 weeks in accordance with the test requirements. After this period the pipe sections were closed off and filled with water in which a mixture of nine different organic compounds was dissolved. The concentration of each individual compound was $50 \text{ mg}\cdot\text{litre}^{-1}$ on average. The water inside the pipes was then subjected to a pressure of 5 bar. The water outside the pipes was regularly analysed for the concentration of permeated organic material. The full time taken by each of the experiments was a good 200 days.

The investigation showed that under the conditions described hardly any more organic substance was diffusing through the concrete pipe wall after about 50 days - at most a few microgrammes per litre over an average of 40 days stagnation of the drinking water.

The experimental arrangement described is very extreme. In the tests carried out both the convection flow and the diffusion flow were directed from inside to outside, in contrast to practical situations.

Under practical conditions, therefore, permeation through concrete will not lead to contamination of the drinking water.

3. Asbestos-cement

Like concrete, asbestos-cement is a somewhat porous material which becomes better sealed with time under the effect of water. The pattern of permeation through asbestos-cement (AC) is similar to that through concrete. The inves-

tigation of permeation through AC pipes was also empirically arranged.

The experiments were carried out on two AC pipes with an outer diameter of 100 mm. Before the start of the experiments the pipes were immersed in clean water for 3 to 4 weeks. After this period a mixture of nine organic compounds was added to the water outside the pipes. The concentration for each individual component was on average a few tens of milligrams per litre. The pipes were filled with drinking water. The experimental arrangement for asbestos-cement (see Figure 11.1) is such that both the water inside and that outside the AC pipes can be put under pressure.

Three situations were thus investigated, i.e.:

1. pressure outside (5.5 bar), no pressure inside;
2. no pressure inside or outside;
3. pressure inside (3.5 bar), no pressure outside.

During the experiments the concentration of permeated substance in the drinking water has been analysed at regular intervals. The time taken by each of the three experiments was about three months.

From the three experiments it is evident that after 80 days hardly any more organic substance permeates through the AC pipe wall - at maximum a few microgrammes per litre over an average of 15 to 20 days stagnation of the drinking water. On the basis of these results and taking the characteristics of asbestos-cement into account, it can be concluded that permeation through AC pipes will be negligibly small under practical conditions.

CONCLUSIES

De resultaten van het laboratoriumonderzoek naar de permeatie van organische verbindingen door diverse typen drinkwaterleidingmaterialen kunnen als volgt worden samengevat.

1. Polyetheen

- De permeatie door PE-drinkwaterleidingbuizen is
- vrijwel gelijk voor LDPE- en HDPE-buizen van dezelfde drukklasse;
 - vrij groot voor lipofiele organische verbindingen zoals gealkyleerde aromaten en gechlorreerde koolwaterstoffen. Voor een PE-dienstleiding met een buitendiameter van 32 mm bedraagt de concentratie aan gepermeëerde stof in het drinkwater na een stilstandstijd van 8 uur doorgaans meer dan één procent van de concentratie in de water- of dampfase buiten de buis;
 - gering voor polaire organische verbindingen zoals ketonen en fenolen. Wanneer een PE-dienstleiding met een buitendiameter van 32 mm, bijvoorbeeld in met fenol verontreinigd grondwater is gelegen zal de concentratie in het drinkwater na 8 uur stilstand minder dan 0,01 procent van de buitenconcentratie bedragen.

2. PVC

Bij PVC-drinkwaterleidingbuizen wordt geen permeatie gevonden voor

- alcoholen, alifatische koolwaterstoffen en organische zuren;
- een individuele verbinding uit de groep der gealkyleerde aromaten indien de concentratie

in grondwater kleiner is dan circa 0,25 maal de maximale oplosbaarheid in water of wanneer de concentratie in bodemlucht kleiner is dan circa 0,25 maal de maximale dampconcentratie;

- een individuele verbinding uit de groepen der anilines, gechloreerde koolwaterstoffen, ketonen en nitrobenzenen indien de concentratie in grondwater kleiner is dan circa 0,1 maal de maximale oplosbaarheid in water of wanneer de concentratie in bodemlucht kleiner is dan circa 0,1 maal de maximale dampconcentratie.

3. Rubberringen

Significante permeatie door rubberringen valt vooralsnog niet geheel uit te sluiten voor hoge concentraties van organische verbindingen in combinatie met (zeer) lange stagnatietijden van het drinkwater. Nader onderzoek is gewenst.

4. Beton en Asbest-Cement

Permeatie door beton en asbest-cement zal onder praktijkomstandigheden niet leiden tot relevante beïnvloeding van de drinkwaterkwaliteit.

SAMENVATTING

Sinds eind 1981 wordt bij het KIWA onderzoek verricht naar de permeatie van organische verbindingen door diverse typen drinkwaterleidingbuizen, te weten: lage en hoge dichtheid polyetheen (LDPE en HDPE), polyvinylchloride (PVC), asbest-cement (AC) en beton. Tevens is oriënterend onderzoek verricht naar de permeabiliteit van rubberringen. In het onderzoek staat de vraagstelling centraal of de vereiste kwaliteit van het drinkwater gewaarborgd kan blijven wanneer genoemde typen drinkwaterleidingbuizen in met organische verbindingen verontreinigde grond zijn gelegen.

Deze Mededeling rapporteert de resultaten die zijn behaald gedurende het tijdsbestek 1982-1984. Het gedurende deze periode uitgevoerde onderzoek is evenredig gefinancierd door de Vereniging van Exploitanten van Waterleidingbedrijven in Nederland (VEWIN); het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer (VROM) en de Fabrikanten van Drinkwaterleidingbuizen van Kunststof, Asbest-Cement en Beton. Het onderzoek is begeleid door de Technische Begeleidingsgroep Permeatie en de Stuurgroep Permeatie (zie paragraaf 1.4).

Het onderzoek naar de permeatie door leidingmaterialen is met name gericht geweest op frequent in bodemverontreinigingen voorkomende organische verbindingen. Uit een inventarisatie is gebleken dat zeer frequent voorkomen: aromaten, gechloreerde alkenen en alkanen.

In deze samenvatting worden de resultaten van het onderzoek opgesplitst per type drinkwaterleidingmateriaal: kunststoffen (onderverdeeld in polyetheen,

PVC en rubberringen), beton en asbest-cement.

1. Kunststoffen

Met betrekking tot de interpretatie van de resultaten die zijn verkregen uit het permeatie-onderzoek aan kunststof drinkwaterleidingmaterialen dienen op voorhand de onderstaande kanttekeningen dan wel opmerkingen te worden gemaakt.

- Permeatie in kunststoffen wordt bepaald door twee onafhankelijke fysische processen: enerzijds stelt zich aan de oppervlakte van het polymeer een partitie-evenwicht in; anderzijds treedt diffusie op binnen het polymeer.
- Polyetheen is bij kamertemperatuur een semi-kristallijn rubberpolymeer ($T_{\text{glas}} < - 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$) waarvan de ketens in de amorfe gebieden een hoge mate van beweeglijkheid hebben.

PVC behoort daarentegen tot de groep van de amorfe glaspolymeren ($T_{\text{glas}} = \pm 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$) waarvan de ketens vrij star en onbeweeglijk zijn. Dit verschil in eigenschappen is er de oorzaak van dat de permeatie van organische verbindingen door PVC-buizen een andere beschrijving vereist dan die door PE-buizen en rubberringen.

- Het onderzoek naar het permeatiegedrag van organische verbindingen door PE- en PVC-buizen heeft zich beperkt tot de individuele componenten. Mengsels van organische verbindingen zijn derhalve niet onderzocht.
- Uit het onderzoek is gebleken dat bij voorspellingen over mogelijk optredende permeatie van een organische verbinding door kunststof drinkwaterleidingmaterialen dient te worden

uitgegaan van de activiteit van deze verbinding en niet van de concentratie. Wanneer eventuele niet-idealiteitseffecten in onverzadigde organische dampen en in onverzadigde waterige oplossingen van slecht oplosbare organische verbindingen zijn te verwaarlozen, kan de activiteit van een organische verbinding vrij eenvoudig worden omgerekend in termen van concentraties (zie in dit verband de vergelijkingen (4.5), (4.6) en (14.2) in combinatie met de tabellen 14.1-14.7).

- De experimentele resultaten van het permeatie-onderzoek en de daaruit voortvloeiende conclusies zijn verkregen door PE en PVC bloot te stellen aan organische verbindingen die zich in de onverzadigde dampfase bevinden en/of zijn opgelost in water voor concentraties kleiner dan de verzadigingsconcentraties. Bij een verantwoorde vertaling van deze resultaten naar praktijksituaties dient echter tevens rekening te worden gehouden met de adsorptie-eigenschappen van gronddeeltjes, de biologische afbreekbaarheid en vervluchtiging van organische bodemverontreinigingen, de mobiliteit van stoffen in de bodem, de pH van grond of grondwater en dergelijke.

1A. Polyetheen (LDPE en HDPE)

Omdat de polymeerketens van polyetheen in de amorfe gebieden een hoge mate van beweeglijkheid hebben, kan de diffusie van organische verbindingen door PE-buizen worden beschreven met de twee diffusiewetten van Fick. Hierdoor kon in het experimenteel onderzoek gebruik worden gemaakt van de time-lag techniek van Barrer. De buitenzijde van de PE-buis wordt

hierbij blootgesteld aan een dampvormige of een in water opgeloste organische verbinding, waarvan de concentratie constant wordt gehouden. De concentratie in het drinkwater in de buis wordt kunstmatig nul dan wel zeer laag gehouden. Als zodanig komen de opgelegde experimentele omstandigheden overeen met die welke in de praktijk gelden.

Direct na blootstelling stelt zich aan de buitenzijde van de PE-buis een partitie-evenwicht in tussen de organische stof en de polyetheen polymeermatrix. De partitiecoëfficiënt K , gedefinieerd als de verhouding tussen de concentratie van de organische stof in het polymeer (op het grensvlak) en de concentratie buiten het polymeer, is een maat voor de affiniteit van het polymeer voor de organische stof (c.q. permeant). Omdat de activiteit de bepalende factor is, zal de grootte van de partitiecoëfficiënt K afhankelijk zijn van de fase waarin de permeant zich buiten het polymeer bevindt; bijvoorbeeld opgelost in water of dampvormig.

In de PE-buiswand treedt Fickse diffusie op. Onder de opgelegde experimentele omstandigheden is deze diffusiestroom gericht van de buitenzijde naar de binnenzijde van de buis. Gedurende het niet-stationaire gedeelte van het diffusieproces is de aan de buitenzijde van de buis binnentredende stofstroom groter dan de aan de binnenzijde van de buis uittrekkende stofstroom. In de buiswand weerspiegelt dit verschil in stofstromen zich in een plaatsafhankelijke toename van de permeantconcentratie als functie van de tijd. Naarma-

fase (damp), te weten: toluen (aq, damp); m-xyleen (damp); ethylbenzeen (damp); bifenyl (aq); bifenylether (aq); chloorbenzeen (aq, damp); 1,3-dichloorbenzeen (aq); trichlooretheen (aq, damp), tetrachlooretheen (aq, damp), hexaan (damp); nonaan (damp); methyl-ethylketon (aq) en fenol (aq). De opgelegde permeantactiviteit bedroeg doorgaans niet meer dan 0,1. Onder deze omstandigheden mag worden verwacht dat de concentratie-afhankelijkheid van de transportparameters D, K en P gering is (zie paragraaf 8.2.1.3).

De moleculaire dimensies van de onderzochte verbindingen komen qua orde van grootte redelijk goed met elkaar overeen. De waargenomen spreiding in de grootte van de diffusiecoëfficiënten is relatief gering. De veronderstelling lijkt derhalve gewettigd dat de grootte van de diffusiecoëfficiënt voornamelijk wordt bepaald door de moleculaire dimensies van de permeant. Voor vele van de frequent als bodemverontreiniging voorkomende organische verbindingen komen de moleculaire dimensies redelijk goed overeen met die van de onderzochte verbindingen. Dit geldt echter niet voor verbindingen zoals PCA's, chloorpesticiden en PCB's. Voor de onderzochte verbindingen blijkt de diffusiecoëfficiënt zodanig groot te zijn dat het permeatieproces door LDPE- en HDPE-buizen binnen een jaar in de stationaire toestand is beland. In de praktijk zal het permeatieproces door PE-drinkwaterleidingbuizen, die reeds enkele jaren in met organische verbindingen verontreinigde grond zijn gelegen, in het merendeel der gevallen dan ook in de stationaire toe-

stand zijn beland.

De waargenomen verschillen in de partitievoëfficiënten en daarmee in de permeabiliteitscoëfficiënten zijn voor de onderzochte verbindingen vrij groot. Vanwege het lipofiele karakter van polyetheen zijn de partitievoëfficiënten van lipofiele organische verbindingen tot enkele duizenden malen groter dan die van polaire verbindingen. De permeabiliteitscoëfficiënten van aromatische verbindingen, gechlореerde koolwaterstoffen en dergelijke zijn dan ook groter dan die van ketonen, alcoholen en fenolen met vergelijkbare moleculaire dimensies.

De verschillen in de permeabiliteitscoëfficiënten voor de diverse groepen van organische verbindingen komen tot uitdrukking in de concentratie aan organische stof, die in de stationaire toestand bij gegeven stagnatietijd en buitenconcentratie (c.q. activiteit) in het drinkwater permeëert. Voor de onderzochte verbindingen kan deze concentratie aan gepermeëerde stof worden berekend (vergelijking (4.4)).

Uit deze berekeningen kan worden geconcludeerd (zie tabel 8.12 en 8.13) dat:

- de permeatie door LDPE- en HDPE-buizen van dezelfde drukklasse ongeveer even groot is;
- de permeatie van lipofiele organische verbindingen door PE-drinkwaterleidingbuizen vrij groot is. Voor een PE-dienstleiding met een buitendiameter van 32 mm bedraagt de concentratie aan gepermeëerde stof in het drinkwater na een stagnatietijd van 8 uur doorgaans meer dan één procent van de concentratie in de water- of dampfase bui-

ten de buis;

- de permeatie van polaire verbindingen (zoals methylethylketon en fenol) door PE-dienstleidingen gering is. Wanneer, bijvoorbeeld, een PE-buis in met fenol verontreinigd grondwater is gelegen zal de concentratie in het drinkwater na 8 uur stilstand minder dan 0,01 procent van de buitenconcentratie bedragen;

1B. PVC

Onder nader te specificeren omstandigheden kan in PVC één van de drie hieronder genoemde typen van diffusie optreden. Het verschil in expositietijd alvorens significante permeatie door PVC-buizen kan worden aangetoond, is voor deze drie vormen van diffusie gigantisch groot.

1. Fickse diffusie. Wanneer het permeatieproces een Ficks diffusiegedrag vertoont (zie voor beschrijving: polyetheen) is de grootte van de diffusiecoëfficiënt maatgevend voor de tijd waarin de stationaire toestand wordt bereikt. De diffusiecoëfficiënten van organische verbindingen in PVC zijn vanwege het glasachtige karakter van dit polymeer echter zeer klein. Dit impliceert dat eventuele permeatie door PVC-buizen ten gevolge van Fickse diffusie verwaarloosbaar is.
2. Front-diffusie. In het geval van front-diffusie is sprake van een tijdsafhankelijk verwekingsproces, waarbij de scherpe overgang van gezwollen naar glasachtig PVC zich geleidelijk in de tijd verplaatst van de buitenzijde naar de binnenzijde van de buis. Onder deze omstandigheden kan significante

permeatie door PVC-buizen reeds optreden na expositietijden van enige weken tot maanden. Front-diffusie kan in PVC slechts dan optreden wanneer de organische verbinding in staat is de wisselwerkingskrachten tussen de PVC-ketens zodanig te verminderen dat het PVC kan overgaan van een glas in een rubberpolymeer (wanneer verweking van PVC optreedt zal dit doorgaans het geval zijn voor permeantactiviteiten groter dan 0,8). De beweeglijkheid van de polymeerketens in het verweekte "rubberachtige" PVC is vrij groot, terwijl de pakking van de ketens minder dicht is dan die voor glasachtig PVC.

3. Anomale diffusie. Onder het begrip "anomale diffusie" worden in dit rapport die vormen van diffusie in glasachtig PVC verstaan welke een niet-Ficks gedrag vertonen. Ten gevolge van de wisselwerking tussen permeant en polymeerketens kan op microschaal enige verweking van de polymeermatrix optreden terwijl, vanuit macroschaal gezien, de glasstructuur van de kunststof behouden blijft. Door het verschijnsel van verweking op microschaal verwijden de polymeerketens zich enigszins van elkaar met als gevolg dat een diffusiestroom wordt geïnduceerd. Naast deze diffusiestroom is er ook nog een Fickse diffusiestroom. Anomale diffusie kan in zeker opzicht dan ook worden beschouwd als een intermediaire vorm van Fickse en front-diffusie. Significante permeatie door PVC-buizen ten gevolge van anomale diffusie kan derhalve op voorhand niet worden uitgesloten.

De verwekingseigenschappen van een organische

verbinding voor PVC en de activiteit van de permeant bepalen echter welke van de drie geschetste typen van diffusie in PVC zal optreden.

De verwekingseigenschappen van een organische verbinding voor PVC kunnen worden uitgedrukt in termen van de Flory-Huggins interactie-parameter χ . Deze parameter kan in goede benadering worden bepaald door het uitvoeren van een liquid-immersion-experiment (uit de waargenomen evenwichtssorptie-gewichtstoename kan door middel van vergelijking (5.2) de volumefractie van de organische stof in het PVC worden berekend, waarna de parameter χ valt te bepalen uit vergelijking (5.4)).

PVC is nagenoeg inert voor organische verbindingen met een χ -waarde groter dan 3. Het permeatieproces van deze stoffen wordt over het gehele activiteitsgebied dan ook bepaald door Fickse diffusie. Tot de groepen van verbindingen die een χ -waarde groter dan 3 hebben, behoren de alcoholen, de alifatische koolwaterstoffen en de organische zuren.

Voor organische verbindingen met een χ -waarde kleiner dan $\pm 1,2$ kan PVC overgaan van een glas in een rubberpolymeer. De permeantactiviteit moet in het merendeel der gevallen dan wel groter zijn dan 0,8. Voor een aantal verbindingen uit de groepen der gealkyleerde aromaten ($\chi \geq 0,8$), gechloreerde koolwaterstoffen ($\chi \geq 0,53$), ketonen ($\chi \geq 0,55$), anilines ($\chi \geq 0,55$) en nitrobenzenen ($\chi \geq 0,55$) zal, bij hoge permeantactiviteit, front-diffusie in PVC optreden. Gezien vanuit het oogpunt van de kwaliteitseisen die aan drinkwater worden gesteld is deze vorm van permeatie vanzelfsprekend on-

aanvaardbaar.

Voor een organische verbinding met een χ -waarde kleiner dan 3 en waarvan de activiteit tevens zodanig is dat geen glas/rubberovergang van PVC kan optreden (front-diffusie), wordt het permeatieproces in meer of mindere mate bepaald door anomale diffusie. Voor zeer lage permeantactiviteit is het verschijnsel van verweking op microschaal weinig significant. De geïnduceerde diffusiestroom is derhalve verwaarloosbaar klein. Voor toenemende permeantactiviteiten wordt deze diffusiestroom echter groter. Uitsluitel omtrent de grootte van deze stofstroom als functie van de permeantactiviteit kan daarentegen niet worden gegeven omdat er geen theoretische modellen in de literatuur voorhanden zijn die deze diffusieprocessen in glaspolymeren zoals PVC kunnen beschrijven. De vraag of anomale diffusie in PVC een potentiële bedreiging van de drinkwaterkwaliteit kan vormen was derhalve op theoretische gronden niet te beantwoorden.

Experimenteel sorptie-onderzoek met de microbalans aan microscopisch fijne emulsiepolymerisatie PVC-bolletjes en uit buismateriaal bestaande PVC-filmpjes heeft derhalve moeten uitwijzen tot welke activiteit van de permeant het diffusieproces wordt gedomineerd, dan wel wordt bepaald door modelmatig te beschrijven Fickse diffusie.

Uit dit sorptie-onderzoek is gebleken dat géén significante permeatie door PVC-drinkwaterleidingbuizen optreedt voor

- alcoholen, alifatische koolwaterstoffen en organische zuren;
- gealkyleerde aromaten indien de permeantacti-

- viteit kleiner is dan 0,25;
- anilines, gechloreerde koolwaterstoffen, ketonen en nitrobenzenen indien de permeant-activiteit kleiner is dan 0,1.

1C. Rubberringen

Uit de resultaten van een modelberekening kan, onder voorbehoud, worden geconcludeerd dat significante permeatie door rubberringen op voorhand niet altijd valt uit te sluiten. Voor hoge concentraties aan organische verbindingen in combinatie met zeer lange stagnatietijden van het drinkwater dient vooralsnog de nodige voorzichtigheid te worden betracht.

Nauwkeurige voorspellingen betreffende de permeatie door rubberringen zijn echter nog niet te geven. Hiertoe zal nader onderzoek moeten worden uitgevoerd voor diverse typen rubber in combinatie met verschillende organische verbindingen.

2. Beton

Beton is een enigszins poreus materiaal, waardoor zeer geringe hoeveelheden drinkwater onder invloed van de waterleidingdruk door de poriën naar buiten kunnen treden. Onder invloed van water wordt de porositeit van beton echter steeds kleiner; de buiswand wordt dichter in de tijd.

Beïnvloeding van de drinkwaterkwaliteit door organische bodemverontreinigingen zou op kunnen treden wanneer de organische verbindingen, tegen de waterstroom in, door de poriën van buiten naar binnen kunnen diffunderen. Een mathe-

matische beschrijving van dit diffusieproces is echter niet te geven omdat de materiaaleigenschappen van beton daar te complex voor zijn. Het onderzoek is derhalve geheel empirisch opgezet.

Het experimentele onderzoek is uitgevoerd aan buisstukken van het type beton dat het meest wordt toegepast voor drinkwaterleidingdoeleinden. De uitwendige diameter van de buizen bedraagt 500 mm; de lengte is gelijk aan 1 meter. Voordat is gestart met de experimenten zijn de betonnen buizen, overeenkomstig de keurings-eisen, gedurende 4 weken ondergedompeld in schoon water. Na deze periode zijn de buisstukken afgesloten en gevuld met water waarin een mengsel van negen verschillende organische verbindingen is opgelost. De concentratie per individuele verbinding bedraagt gemiddeld 50 mg. liter⁻¹. Het water binnen de buizen is vervolgens onder een druk van 5 bar gezet. Het water buiten de buizen is op regelmatige tijden geanalyseerd op de concentratie aan gepermeëerde organische stof. De totale looptijd van de experimenten heeft ruim 200 dagen bedragen.

Uit onderzoek is gebleken dat onder de beschreven proefomstandigheden na circa 50 dagen vrijwel geen organische stof meer door de betonnen buiswand diffundeert; maximaal enkele microgrammen per liter bij gemiddeld 40 dagen stilstand van het drinkwater.

De beschreven proefopzet is zeer extreem. In de verrichte experimenten is zowel de convectiestroom als de diffusiestroom van binnen naar buiten gericht; dit in tegenstelling tot praktijksituaties.

Permeatie door beton zal onder praktijkomstan-

digheden derhalve niet tot relevante verontreiniging van het drinkwater leiden.

3. Asbest-Cement

Asbest-cement is evenals beton een enigszins poreus materiaal, dat onder invloed van water dichter wordt in de tijd. Het permeatiegedrag door asbest-cement is overeenkomstig dat door beton. Het onderzoek naar de permeatie door AC-buizen is eveneens empirisch opgezet.

Het experimenteel onderzoek is uitgevoerd aan AC-buizen van 100 mm diameter. Voor de aanvang van de experimenten zijn de buizen gedurende 3 tot 4 weken ondergedompeld in schoon water. Na deze periode is aan het water buiten de buizen een mengsel van negen organische verbindingen toegevoegd. De concentratie per individuele component bedraagt gemiddeld enkele tientallen milligrammen per liter. De buizen zijn gevuld met drinkwater. De experimentele proefopstelling voor asbest-cement is zodanig dat zowel het water binnen als buiten de AC-buizen onder druk kan worden gezet. Derhalve zijn drie situaties onderzocht, te weten:

1. druk aan de buitenzijde (5,5 bar), drukloos aan de binnenzijde;
2. drukloos aan beide zijden;
3. druk aan de binnenzijde (3,5 bar), drukloos aan de buitenzijde.

Tijdens de experimenten is de concentratie aan gepermeëerde stof in het drinkwater op regelmatige tijden geanalyseerd. De totale looptijd heeft voor elk van de drie experimenten ongeveer drie maanden bedragen.

Uit de drie verrichte experimenten is gebleken

dat na 80 dagen vrijwel geen organische stof meer door de AC-buiswand permeëert; maximaal enkele microgrammen per liter bij gemiddeld 15 tot 20 dagen stilstand van het drinkwater.

Op grond van de experimentele resultaten en mede gelet op de eigenschappen van asbest-cement kan worden geconcludeerd dat permeatie door AC-buizen onder praktijkomstandigheden verwaarloosbaar klein zal zijn.

1 HET ONDERZOEKSPROJECT "INVLOED VAN BODEMVERONTREI-
NING EN LEIDINGMATERIAAL OP DE DRINKWATERKWALI-
TEIT"

1.1 Inleiding

Sinds 1950 worden in Nederland op steeds uitgebrei-
dere schaal kunststof drinkwaterleidingbuizen toe-
gepast. In 1981 bestond 32 procent (= ± 26.700 km)
van het totale bestand aan hoofd- en distributie-
leidingen ($\phi > 50$ mm) uit kunststof, voornamelijk
PVC. In dit percentage zijn niet die kunststof lei-
dingen begrepen welke worden gebruikt voor de huis-
aansluitingen. Bij dit type leidingen wordt veel-
vuldig gebruik gemaakt van polyetheen (PE).

Sedert het midden van de vijftiger jaren is het
reeds bekend dat zich met kunststof drinkwaterlei-
dingbuizen problemen kunnen voordoen wanneer deze
in contact komen met organische oplosmiddelen. Over
de aard en hoedanigheid van de aantasting van
kunststof leidingen is inmiddels het nodige bekend.
De chemische bestandheid van deze kunststoffen is
voor een groot aantal chemicaliën onderzocht en
vastgelegd in tabellen.

Ook het verschijnsel permeatie, waaronder wordt
verstaan het transport van verbindingen door mate-
rialen, is al meer dan 25 jaar geleden bij kunst-
stof drinkwaterleidingbuizen geconstateerd. In 1959
werd reeds melding gemaakt (KIWA-mededeling nr. 2)
van enkele incidenten waarbij drinkwater, dat werd
aangevoerd via een PE-dienstleiding, naar aardgas
en benzine smaakte. Deze leidingen bleken in de di-
recte nabijheid van een defecte gas- of benzinelei-
ding te liggen. Geconstateerd werd dat bepaalde
stoffen, vermoedelijk aromatische koolwaterstoffen,
in staat zijn door de buiswand van een PE-leiding

te dringen waardoor deze stoffen in het drinkwater terecht konden komen. Sindsdien worden op die plaatsen waar sterke bodemverontreinigingen kunnen worden verwacht, geen kunststof (PE) drinkwaterleidingen toegepast, bijvoorbeeld bij benzinstations. Sinds de tweede helft van de zeventiger jaren zijn in Nederland een groot aantal plaatsen ontdekt waar de bodem sterk verontreinigd blijkt te zijn met organische verbindingen. Desalniettemin duurde het tot 1980 alvorens in meer algemene zin werd onderkend, dat genoemde verontreinigingen een mogelijke bedreiging kunnen vormen voor de kwaliteit van het drinkwater in de ter plaatse aanwezige kunststof drinkwaterleidingbuizen. De directe aanleiding hiertoe was de methylbromide-affaire. In 1980 werd op een aantal locaties in het Westland methylbromide aangetoond in het drinkwater. Deze stof werd in de glastuinbouw gebruikt voor de ontsmetting van de bodem en werd daartoe als gas in de bodem gebracht. Op de genoemde locaties lagen op geringe diepte PE-leidingen in de grond, die daar door de eigenaren van de kassen waren aangelegd.

Naar aanleiding van dit incident werd bij het KIWA een onderzoek gestart, waarbij de vraag centraal stond in hoeverre PE- en PVC-leidingen permeabel zijn voor waterige onverzadigde oplossingen van methylbromide (KIWA-mededeling nr. 68). De resultaten van dit onderzoek en het ervaringsfeit dat drinkwaterleidingen nogal eens in met organische verbindingen verontreinigde grond zijn gelegen, waren er de aanleiding toe dat eind 1981 een breed opgezet onderzoek werd geïnitieerd door de overheid, de fabrikanten van waterleidingbuizen en de VEWIN (zie tevens paragraaf 1.4.), getiteld "Invloed van bodemverontreiniging en leidingmateriaal op de drinkwaterkwaliteit".

1.2 Doelstellingen van het onderzoek

Het onderzoeksproject "Invloed van bodemverontreiniging en leidingmateriaal op de drinkwaterkwaliteit" had enerzijds als doelstelling het verkrijgen van kwalitatief inzicht omtrent de mobiliteit van organische verbindingen in de bodem, anderzijds het verkrijgen van kwantitatief inzicht aangaande de permeabiliteit van deze stoffen in leidingmaterialen en de mogelijke directe gevolgen hiervan op de drinkwaterkwaliteit.

De kennis die uit dit onderzoek wordt verkregen zal, te zamen met de reeds aanwezige kennis van materialen, uiteindelijk moeten leiden tot het opstellen en onderbouwen van praktijkrichtlijnen voor de veilige toepassing van drinkwaterleidingmaterialen in met organische verbindingen verontreinigde grond.

Het gehele onderzoeksproject is, terwille van een gerichte praktische uitvoering, opgesplitst in een drietal deelprojecten met bijbehorende vraagstelling dan wel taakomschrijving, te weten:

I. Inventarisatie van als bodemverontreiniging voorkomende organische verbindingen

In dit deelproject staat de vraagstelling centraal welke organische verbindingen voorkomen in bodemverontreinigingen, alsmede de frequentie en de concentratierange waarin deze verbindingen voorkomen.

II. Transport van organische verbindingen door de bodem

In dit deelonderzoek wordt een inventarisatie gemaakt van die factoren welke van invloed zijn op de mobiliteit van organische verbin-

dingen in de bodem. Uit de verkregen informatie moeten aanbevelingen voortvloeien hoe te handelen in situaties waarbij drinkwaterleidingbuizen zijn gelegen in de nabijheid van een organische bodemverontreiniging.

III. Permeatie van organische verbindingen door leidingmaterialen

Dit project dient uitsluitend te verschaffen omtrent de vraag in hoeverre de gangbare typen drinkwaterleidingmaterialen permeabel zijn voor organische verbindingen. In het onderzoek zijn de volgende buismaterialen betrokken: lage- en hoge dichtheid polyetheen (LDPE en HDPE), polyvinylchloride (PVC), rubberringen, asbest-cement en beton. In paragraaf 1.3 zal de keuze van deze materialen in het kort worden beargumenteerd.

In deze Mededeling wordt verslag gedaan van de resultaten die zijn verkregen uit de deelprojecten I en III. De bevindingen van deelproject II zijn gerapporteerd in Mededeling nr. 86. De resultaten van het gehele onderzoeksproject zijn samengevat in Mededeling nr. 87.

1.3 Het deelproject "Permeatie van organische verbindingen door leidingmaterialen"

In het onderzoek zijn buismaterialen betrokken waarbij permeatie niet uitgesloten is en waaraan het KIWA-keurmerk is verleend.

Omdat organische verbindingen in kunststoffen kunnen oplossen, is de mogelijkheid dat significante permeatie van deze stoffen op kan treden, aanwezig. De kunststoffen PVC, LDPE, HDPE en rubberringen

zijn in het programma opgenomen. Buizen die zijn gemaakt van polybuteen, acrylonitrilbutadienstyreen (ABS), crosslinked polyetheen en dergelijke zijn in principe eveneens permeabel, maar hieraan was bij aanvang van het onderzoek geen KIWA-keurmerk verleend. Deze buizen zijn derhalve niet in het onderzoek opgenomen. De leidingmaterialen asbest-cement en beton zijn enigszins poreus, waardoor het op voorhand niet kan worden uitgesloten dat organische verbindingen de buiswand kunnen passeren. Deze materialen zijn eveneens in het onderzoek betrokken. Aangezien tot dusverre is gebleken dat metalen leidingen niet permeabel zijn voor organische verbindingen, zijn dit type leidingen niet in het onderzoeksprogramma opgenomen.

Het project "Permeatie van organische verbindingen door leidingmaterialen" bestond uit een bureaustudie en een experimenteel onderzoek. In de oorspronkelijk geformuleerde projectomschrijving diende de bureaustudie te bestaan uit de volgende onderdelen:

- literatuurstudie inzake het mechanisme van de permeatie door kunststoffen;
- literatuurstudie inzake het mechanisme van de permeatie door asbest-cement en beton;
- het ontwikkelen van een theoretisch model voor de permeatie door kunststoffen waarin al die parameters van de permeant en de kunststof verwerkt zijn, die van invloed zijn op het permeatieproces;
- het ontwikkelen van een model voor de permeatie door asbest-cement en beton;
- het opzetten van een optimaal experimenteel onderzoek, ten einde de variabelen in de genoemde modellen te kunnen bepalen.

Het experimenteel onderzoek diende de volgende onderdelen te bevatten:

- het ontwikkelen van een snelle methode voor de bepaling van de permeabiliteit van organische verbindingen door kunststoffen;
- het opzetten van een methode voor de bepaling van de permeatiesnelheid door asbest-cement en beton;
- het bepalen van de permeatiesnelheid van diverse organische verbindingen door kunststoffen, asbest-cement en beton ten einde die variabelen te bepalen welke voorkomen in de theoretische modellen;
- het uitwerken van de modellen voor de permeatie door kunststoffen, asbest-cement en beton.

1.4 Verantwoording

Het onderzoeksproject "Invloed van bodemverontreinigingen en leidingmaterialen op de drinkwaterkwaliteit" werd evenredig gefinancierd door de VEWIN, het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer en de Fabrikanten van Drinkwaterleidingbuizen van Kunststof, Asbest-Cement en Beton.

Het onderzoek werd begeleid door de Technische Begeleidingsgroep Permeatie en de Stuurgroep Permeatie. De Technische Begeleidingsgroep heeft zich gericht op de directe begeleiding van het onderzoek; de Stuurgroep op de beleidsmatige aspecten en algehele voortgangscontrole.

De samenstelling van deze groepen is als volgt.

Technische Begeleidingsgroep Permeatie

- ir. J. Schilperoord (KIWA N.V.), voorzitter;
- ir. J. de Feijter (KIWA N.V.), secretaris;

- ir. J.W. Aeyelts Averink (Shell International Research Mij);
- ir. C.G.E.M. van Beek (KIWA N.V.);
- dr. P. Benjamin (Draka Polva B.V.);
- ir. W.F. Geene (Bonna-Vianen);
- ir. H.J. van 't Haaff (Eternit B.V.);
- drs. B.G. van der Heijden (Drinkwaterleiding Rotterdam);
- drs. W. van de Meent (KIWA N.V.);
- ir. J.B.H.J. Linders (Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne);
- prof.dr. A.J. Staverman (Rijksuniversiteit Leiden);
- dr. T. Trouwborst (Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer);
- drs. G. Veenendaal (KIWA N.V.);
- prof.dr.ir. A.K. van der Vegt (Technische Hogeschool Delft);
- dr. M.W. Vonk (KIWA N.V.).

Stuurgroep Permeatie

- Ir. P.J. Verkerk (Directie Drink- en Industriewatervoorziening van het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, voorzitter (tot 1 januari 1985));
- drs. W.E.M.C. Krul (Directie Drink- en Industriewatervoorziening van het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, voorzitter (vanaf 1 januari 1985));
- drs. G. Veenendaal (KIWA N.V.), secretaris;
- dr. P. Benjamin (Draka Polva B.V.; namens de industriële groepering);
- ir. J. Schilperoord (KIWA N.V.);
- ir. A.M. Stofberg (Waterleiding Maatschappij Gelderland; namens de VEWIN);
- ir. W.C. Wijntjes (Gemeentelijk Waterbedrijf Groningen; namens de VEWIN).

De algehele projectcoördinatie van het onderzoek "Invloed van bodemverontreiniging en leidingmateriaal op de drinkwaterkwaliteit" was in handen van drs. G. Veenendaal.

De uitvoerende personen binnen de drie deelprojecten waren:

I. Inventarisatie van als bodemverontreiniging voorkomende organische verbindingen:

- J. Maat;
- drs. G. Veenendaal;
- dr. M.W. Vonk.

De informatie van het Ministerie VROM betreffende de in bodemverontreinigingen aangetroffen verbindingen werd verzorgd door ir. S. Sluis.

II. Transport van organische verbindingen door de bodem:

- ir. C.G.E.M. van Beek (projectleider);
- ir. L.A.H.M. Verheyen.

III. Permeatie van organische verbindingen door leidingmaterialen:

- J.M. Bults (vanaf 1 maart 1983);
- H. Jalink (vanaf 1 maart 1983);
- J. Maat (tot 1 maart 1983);
- drs. G. Veenendaal;
- dr. M.W. Vonk (projectleider).

2 PERMEATIE VAN INERTE STOFFEN DOOR POLYMEREN

2.1 Het verschijnsel permeatie

Moleculen van een stof die zich in de gas, damp, pure, of opgeloste vorm bevinden kunnen een uit polymere kunststof bestaand materiaal binnendringen. Een dergelijk verschijnsel wordt met permeatie aangeduid. Permeatie onderscheidt zich van diffusie doordat dit laatste proces alleen betrekking heeft op transport binnen het polymeer, als gevolg van een concentratiegradiënt. Het permeatieproces verloopt daarentegen in twee of drie fasen, namelijk:

1. aan het grensvlak van het polymeer zal de stof het polymeer intreden als gevolg van partitie-evenwichten;
2. de ingetreden stof (permeant) diffundeert vervolgens onder invloed van een concentratiegradiënt door het polymeer;
3. op die plaatsen waar het polymeer niet is blootgesteld aan de permeërende stof treedt de permeant het polymeer weer uit.

Het permeatieproces wordt derhalve door twee onafhankelijke fysische processen bepaald: enerzijds door het partitie-evenwicht aan de oppervlakte van het polymeer en anderzijds door de diffusie binnen het polymeer. Deze processen zijn voor inerte stoffen respectievelijk te beschrijven met de wet van Henry (zie paragraaf 2.2) en de twee diffusiewetten van Fick (zie paragraaf 2.3).

2.2 Partitie: de wet van Henry

Wanneer een organische verbinding in contact wordt

gebracht met een polymeer zal zich ten gevolge van diverse typen wisselwerkingskrachten aan de oppervlakte van het polymeer een verdelingsevenwicht instellen tussen de organische stof en het polymeer. In het ideale geval kan deze verdeling worden beschreven met de wet van Henry.

$$C(o) = K \cdot C_o \quad (2.1)$$

waarin

$C(o)$ = concentratie permeant in het polymeer aan het grensvlak (g.cm^{-3})

C_o = concentratie permeant buiten het polymeer aan het grensvlak (g.cm^{-3})

K = partitiecoëfficiënt.

De waarde van de partitiecoëfficiënt K kan afhankelijk zijn van de toestand waarin de organische stof zich bevindt. Zo zal bij gelijke concentratie van een organische stof in de dampfase en in een waterige oplossing de waarde voor K_d (K damp/polymeer) doorgaans verschillen van de waarde voor K_w (K aq./polymeer; zie met name hoofdstuk 8).

Al naar gelang van de waarde van K kunnen drie typen verdelingsevenwichten worden onderscheiden.

- a. $K < 1$: de concentratie van de permeant in het polymeer is kleiner dan die in de buitenfase (depletie)
- b. $K = 1$: de concentratie van de permeant in het polymeer is gelijk aan die van de buitenfase
- c. $K > 1$: de concentratie van de permeant in het polymeer is groter dan die in de buitenfase (preferente absorptie).

De partiticoëfficiënt K is een maat voor de affiniteit van het polymeer voor de permeant. Bij de permeatie van organische verbindingen door kunststof drinkwaterleidingbuizen is de grootte van de partiticoëfficiënt K mede maatgevend voor de hoeveelheid organische stof die gedurende een bepaalde standtijd in het drinkwater permeërt. In dit rapport wordt daarom op de experimentele bepaling van K uitvoerig ingegaan alsmede op de vertaling van een gegeven waarde van K naar de praktijk.

2.3 Fickse diffusie

2.3.1 De twee diffusiewetten van Fick

Diffusie van inerte stoffen door polymeren kan mathematisch worden beschreven met de twee wetten van Fick. De eerste wet is gebaseerd op de hypothese dat de hoeveelheid stof die per tijdseenheid en oppervlakte-eenheid door een dwarsdoorsnede van het polymeer diffundeert evenredig is met de concentratiegradiënt loodrecht op deze dwarsdoorsnede [1]

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.2)$$

met: J = stofstroom per oppervlakte-eenheid en per tijdseenheid ($\text{g.cm}^2.\text{sec}^{-1}$)

C = concentratie van de permeant in het polymeer (g.cm^{-3})

D = diffusiecoëfficiënt van de permeant in het polymeer ($\text{cm}^2.\text{sec}^{-1}$)

De diffusiecoëfficiënt D kan gezien worden als een maat voor de snelheid waarmee het molecuul door het polymeer voortschrijdt. Wanneer het diffusieproces

een duidelijk meetbaar tijdsafhankelijk verschijnsel blijkt te zijn wordt de verandering van de concentratie per tijdseenheid in een volume-elementje bepaald door de som van de partiële gradiënten van de stofstromen J_i ($i = x, y, z$), de tweede wet Fick [1].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (2.3)$$

Vergelijking (2.3) houdt rekening met eventuele afhankelijkheden van de diffusiecoëfficiënt D van tijd, plaats en concentratie. Wanneer D afhankelijk is van de concentratie $C(x, y, z)$ of van de plaatscoördinaat x, y, z is het vrijwel onmogelijk deze vergelijking op te lossen [1].

In het geval van diffusie van zouten/polymeren door membranen blijkt dat D binnen een zeker concentratie-interval vaak onafhankelijk is van concentratie, plaats en tijd. De diffusiecoëfficiënt D mag dan buiten de partiële afgeleiden van vergelijking (2.3) worden gehaald waardoor analytische oplossingen mogelijk zijn. Bij de diffusie van organische stoffen door polymeren is D echter meestal niet constant. Zoals gesteld zijn hiervoor voor zover bekend, geen analytische oplossingen mogelijk.

Om toch kwalitatief en kwantitatief enig inzicht in tijdsafhankelijke diffusieprocessen te verkrijgen zal binnen de gestelde permeatieproblematiek uitgegaan dienen te worden van de aanname dat D constant is. In dit geval gaat vergelijking (2.3) over in

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left\{ \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right\} \quad (2.4)$$

met $C = C(x, y, z, t)$.

2.3.2 Diffusie door buizen

Door de symmetrie van (∞ lange) buizen kan vergelijking (2.4) met behulp van poolcoördinaten worden herschreven tot [1].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{r \partial C}{\partial r} \right) \quad (2.5)$$

waarin: r = coördinaat in radiale richting

$C = C(r, t)$

t = tijd (sec).

Hierbij wordt aangenomen dat alle niet-radiale diffusiebijdragen zijn te verwaarlozen; er is slechts diffusie loodrecht door de buiswand.

Uit de wiskunde is bekend dat in het geval van cilindrische problemen de uiteindelijke tijdsafhankelijke oplossingen van vergelijking (2.5) beschreven kunnen worden in termen van Besselfuncties. Daar dit type functies zeer onoverzichtelijk is, is het wenselijk de probleemstelling nog verder te vereenvoudigen. Wanneer de buis wordt beschouwd als een oneindige som van kleine vlakjes kan de diffusie door een buis worden beschreven met behulp van de diffusievergelijking die geldt voor een plat vlak [1].

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (2.6)$$

Indien de dikte van de buiswand klein is ten opzichte van de binnendiameter der buis bedraagt de fout die door deze aanname wordt geïntroduceerd maximaal enkele procenten (zie Appendix 2A). In dit rapport zal bij de beschrijving van het diffusieproces van stoffen door buizen - voor zover toelaatbaar - dan ook worden uitgegaan van de vergelijkingen (2.2) en (2.6).

2.4 Het concentratieprofiel van de permeant in het polymeer

De permeatie-experimenten aan buizen worden uitgevoerd met behulp van de flesmethode. Deze methode wordt uitvoerig beschreven in hoofdstuk 7. Bij dit type experimenten is er - formeel - sprake van drie diffusiegebieden:

- I. diffusie in de buiswand
- II. diffusie van de permeant in het water buiten de buis (met name in de nabijheid van de buiswand)
- III. diffusie van de permeant in het water binnen de buis (drinkwater).

Dit diffusieproces is in een mathematisch framework te vervatten [2]-[5]. De oplossing is echter zeer ingewikkeld en daardoor nauwelijks praktisch toepasbaar. Een bruikbare oplossing voor de beschrijving van het diffusieproces door buizen berust op het werk van Daynes [6] en Barrer [7]. Beiden beschouwd de situatie waarbij een polymere film met dikte d (cm) aan één zijde ($x < 0$) wordt blootgesteld aan een inerte stof met een concentratie C_0 . De door Barrer voorgestelde methode [7] voor de bepaling van D en K kan worden toegepast op de permeatie van stoffen door buizen indien bij de uitvoering en interpretatie van de experimenten met de flesmethode wordt uitgegaan van de volgende aannames:

- I. door roeren is diffusiegebied II te elimineren; de buitenconcentratie C_0 blijft constant in de tijd
- II. de concentratie van de permeant in het water in de buis blijft gelijk aan nul gedurende het experiment

- III. de verdeling (partitie) van de permeant tussen de buitenfase en het polymeer is een proces dat vele malen sneller verloopt dan het diffusieproces en deze verdeling is constant gedurende de tijdsduur van het experiment (K is constant)
- IV. er mag geen adsorptie aan de buiswand optreden. Dit impliceert continuïteit van de stofstroom op $x = 0$ en $x = d$
- V. bij de aanvang van het experiment is de concentratie van de permeant in de buiswand gelijk aan nul
- VI. binnen de buiswand verloopt de diffusie volgens de twee wetten van Fick.

Het permeatieproces is door deze aannames in een vereenvoudigd mathematisch framework te vatten, dat is vermeld in tabel 2.1. De oplossing van dit stelsel vergelijkingen kan worden verkregen door toepassing van de Laplace-transformatietechniek (zie Appendix 2B) en wordt gegeven door

$$C(x,t) = KC_0 \left(1 - \frac{x}{d}\right) - \frac{2KC_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin \frac{n\pi x}{d} \exp \left(\frac{-n^2 \pi^2 D t}{d^2} \right) \quad (2.8)$$

In figuur 2.1 is het concentratieprofiel $C(x,t)/C_0$ van de permeant in de buiswand geschetst voor diverse expositietijden. Op arbitraire gronden is gekozen voor een waarde van K gelijk aan 5 (preferente absorptie). In figuur 2.1 komt dit tot uitdrukking door de concentratiesprong van de permeant op $x=0$. Naast partitie is er voor $t > 0$ sprake van een intreden van de stofstroom $J(0,t)$ op $x=0$ en van een uit treden van de stofstroom $J(d,t)$ op $x=d$. Uit vergelijking (2.2) volgt dat de stofstroom $J(d,t)$ wordt gegeven door

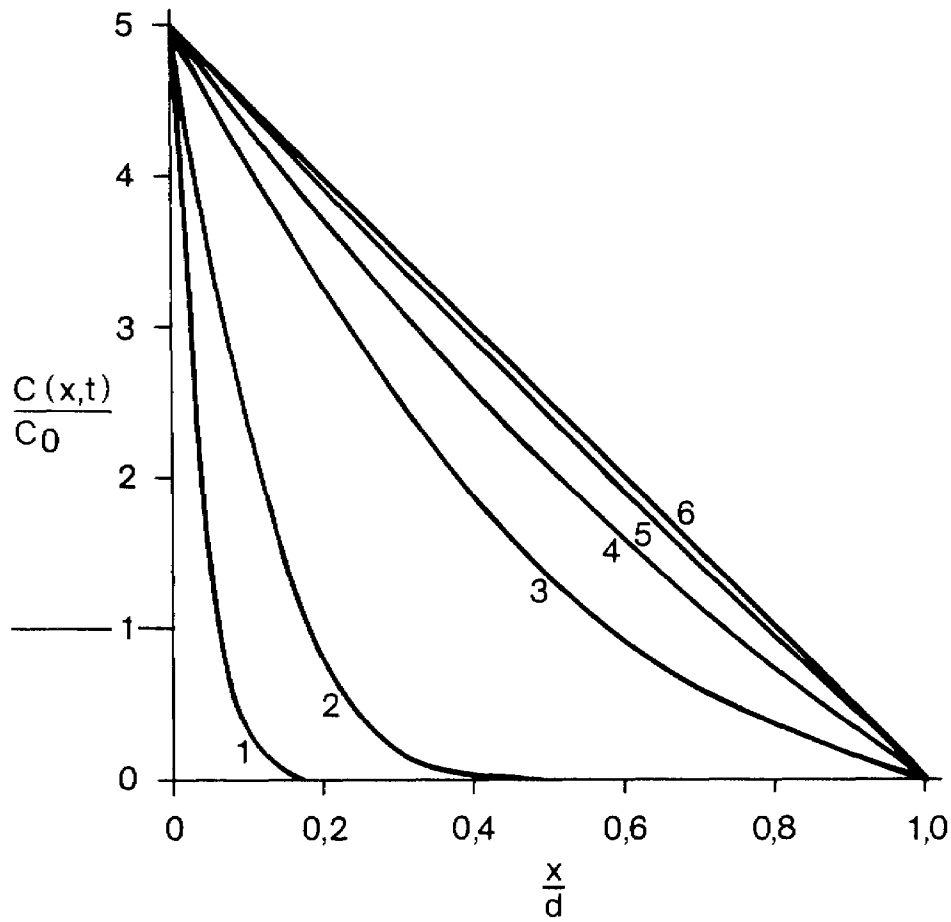
$$J(d,t) = -D \left(\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right)_{x=d} \quad (2.9)$$

Tabel 2.1 - Mathematisch framework voor het time-lag proces van Barrer (zie paragraaf 2.5)

Aanname	Vergelijking	Geldig voor	Verg.
I	$C(x,t) = C_0$	$x \leq 0$	(2.7a)
II	$C(x,t) = 0$	$x \geq d$	(2.7b)
III, IV	$C(0,t) = KC_0$	$t \geq 0$	(2.7c)
V	$C(x,t) = 0$	$0 < x \leq d$	(2.7d)
VI	$J(x,t) = -D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x}$	$t > 0$	(2.7e)
	$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}$	} en $0 \leq x \leq d$	(2.7f)

met:

- x: transportcoördinaat
- d: dikte buiswand (cm)
- x=0: buitenzijde buis
- x=d: binnenzijde buis
- t: tijd (sec.)
- C_0 : buitenconcentratie van de permeant
(g.cm⁻³)
- D: diffusiecoëfficiënt van de permeant
in het polymeer (cm².sec⁻¹)
- K: partiticoëfficiënt
- C(x,t): concentratie van de permeant in het
polymeer op plaats x en tijdstip t
(g.cm⁻³)
- J(x,t): stofstroom in de buiswand op plaats
x en tijdstip t (g.cm².sec⁻¹)



Figuur 2.1 - Concentratieprofiel van de permeant in de buiswand, berekend volgens vergelijking (2.8) voor verschillende waarden van Dt/d^2

curve	Dt/d^2
1	0,001
2	0,01
3	0,1
4	0,2
5	0,3
6	0,5; 1; 5; 10

Indien de grootte van de stofstroom $J(x,t)$ ($0 \leq x \leq d$) afhankelijk is van de tijd spreekt men van niet-stationaire diffusie in het polymeer. Dit wil zeggen dat onder de gekozen omstandigheden de intredende stofstroom $J(0,t)$ groter is dan de uittredende stofstroom $J(d,t)$.

Het verschil in grootte van beide stofstromen weerspiegelt zich in een toename van de concentratie van de permeant als functie van de tijd. Voor kleine tijden ($t < d^2/D$) zullen de ingetreden moleculen zich - ten gevolge van aanname V - nog voornamelijk in de nabijheid van $x=0$ bevinden. Dit is grafisch weergegeven in figuur 2.1 (curve 1) waar een steile afname van het concentratieprofiel voor toenemende waarden van x valt waar te nemen. Voor grotere tijden ($t < d^2/D$) neemt de concentratie van de permeant in de gehele buiswand toe, terwijl voor zeer grote tijden ($t > d^2/D$) het concentratieprofiel nauwelijks tot niet ($t \rightarrow \infty$) verandert als functie van de tijd. Indien het laatste het geval is, bevindt het diffusieproces zich in de stationaire toestand. De grootte van de stofstroom $J(x,t)$ is dan niet langer afhankelijk van plaats en tijd. De intredende stofstroom $J(0,t)$ is dientengevolge gelijk aan de uittredende stofstroom $J(d,t)$.

2.5 Het time-lag proces van Barrer

2.5.1 Theoretische beschrijving

De hoeveelheid stof die per oppervlakte-eenheid in het water in de buis diffundeert wordt gegeven door vergelijking (2.9). Substitutie van vergelijking (2.8) in vergelijking (2.9) geeft een analytische uitdrukking voor $J(d,t)$. Door integratie hiervan naar t wordt de totale hoeveelheid stof $Q(t)$ die

per oppervlakte-eenheid van tijdstip $t'=0$ tot $t'=t$ in het water via de buiswand terecht komt gegeven door:

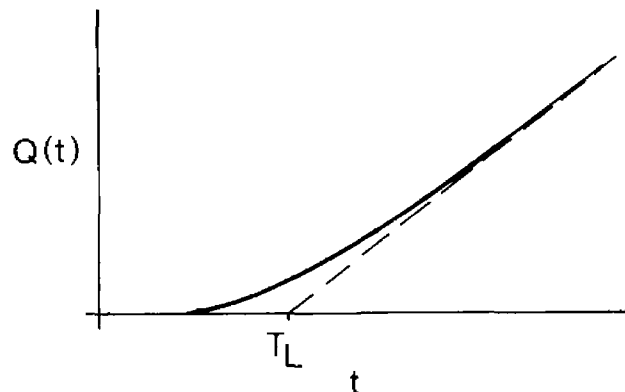
$$Q(t) = d.K.C_o \left\{ \frac{Dt}{d^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp \left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{d^2} \right) \right\} \quad (2.10)$$

met $Q(t)$ in $g.cm^{-2}$

Voor grote tijden doven de e-machten uit waardoor vergelijking (2.10) nadert tot de asymptoot:

$$Q(t) = d.K.C_o \left\{ \frac{Dt}{d^2} - \frac{1}{6} \right\} \quad (2.11)$$

Het verloop van $Q(t)$ tegen t is weergegeven in figuur 2.2, terwijl de asymptoot (vergelijking (2.11)) wordt weergegeven door de onderbroken rechte lijn.



Figuur 2.2 - Verloop van $Q(t)$ in de tijd

De asymptoot (vergelijking (2.11)) heeft een intercept op de t-as, de zogenaamde time-lag van Barrer, die wordt gegeven door:

$$T_L = \frac{d^2}{6D} \quad (2.12)$$

Uit T_L kan D worden berekend waarna met behulp van vergelijking (2.11) ook K valt te bepalen

$$K = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\partial Q}{\partial t} \cdot \frac{d}{C_o D} \quad (2.13)$$

Voor een nauwkeurige bepaling van K en D dient een totale experimentele tijdsduur van $3 \times T_L$ te worden aangehouden. De relatieve fout in K en D bedraagt dan $\pm 4 \%$ [8].

Het gedrag van $Q(t)$ versus t (vergelijking (2.9)) zoals weergegeven in figuur 2.2 kan worden verklaard op grond van het in figuur 2.1 geschetste verloop van de concentratieprofielen $C(x,t)$.

Voor kleine tijden is de concentratie van de permeant in de buiswand nabij $x=d$ (binnenzijde) nagenoeg gelijk aan nul. De gradiënt $(\partial C(x,t)/\partial x)_{x=d}$ en de uittredende stofstroom $J(d,t)$ zijn dientengevolge beiden zeer klein. Voor toenemende waarden van t neemt de uittredende stofstroom $J(d,t)$ steeds grotere waarden aan zoals blijkt uit figuur 2.1 in combinatie met vergelijking (2.9). Het gekromde gedeelte van de $Q(t)$ versus t -curve in figuur 2.2 weerspiegelt dan ook het niet-stationaire diffusiegedeelte van het permeatie-experiment.

Voor grote tijden wordt $J(d,t)$ constant en zal $Q(t)$ als gevolg daarvan naderen tot de rechte gegeven door vergelijking (2.11). Het permeatie-experiment is dan in de stationaire toestand beland. Aangezien de grootte van de stofstroom $J(d,t)$ dan niet langer tijdsafhankelijk is kan het experiment worden beëindigd. Uit vergelijking (2.11) volgt dat de totale hoeveelheid stof die in de stationaire toestand gedurende een tijdsinterval Δt op $x=d$ de buiswand uittreedt wordt gegeven door:

$$\Delta Q(t) = \frac{PC_o \Delta t}{d} \quad (2.14)$$

waarbij de permeabiliteitscoëfficiënt P is gedefinieerd als

$$P = D.K \quad (2.15)$$

De transportparameter P dient gezien te worden als een maat voor de grootte van de stofstroom J in de stationaire toestand.

2.5.2 Gevolgen voor de experimentele opzet

De vergelijkingen (2.10), (2.12) en (2.14) geven informatie over de factoren die van invloed zijn op de hoeveelheid gepermeerde stof als functie van de expositietijd.

Wanneer vergelijking (2.10) wordt gedeeld door d en vervolgens $Q(t)/d$ grafisch wordt uitgezet tegen $t^{1/2}/d$ zal een curve worden verkregen die onafhankelijk is van de wanddikte d . Experimentele bevestiging van deze karakteristieke eigenschap van ideale Fickse diffusie impliceert onder meer dat de waarde van D onafhankelijk is van de wanddikte d . Vertaald naar de praktijk wil dit zeggen dat diffusiecoëfficiënten die zijn verkregen voor zeer dunne films (deeltjes) mogen worden gebruikt voor macroscopisch dikke films (buizen).

Uit vergelijking (2.12) volgt dat de tijd die noodzakelijk is voor het bereiken van de stationaire toestand ($3 \times T_L$):

1. evenredig is met het kwadraat van de wanddikte d van de buis
2. omgekeerd evenredig is met de grootte van de diffusiecoëfficiënt D .

ad 1. Indien de dikte d van de buiswand met een factor 10 wordt verkleind zal de experimentele tijdsduur die noodzakelijk is voor het bereiken van de stationaire toestand met een factor 100 afnemen. Daar permeatie-experimenten aan buizen tijdrovend blijken te zijn (zie hoofdstuk 8 en 9), is het gewenst de

experimentele tijdsduur te verkorten. Een bruikbare methode wordt beschreven in hoofdstuk 3 (de microbalansmethode), die het mogelijk maakt de experimentele tijdsduur met ten hoogste een factor 10^6 te verkorten.

ad 2. De diffusiecoëfficiënt D kan worden bepaald door middel van het geschetste time-lag proces van Barrer.

Indien D daarentegen wordt verkregen op een wijze anders dan via experimenten aan buizen kan vergelijking (2.12) worden gebruikt voor de vertaling naar de praktijk. Met andere woorden; indien D en d bekend zijn geeft vergelijking (2.12) informatie omtrent de tijd die vereist is alvorens het permeatieproces in de stationaire toestand is beland (zie de hoofdstukken 3, 4 en 5).

Vanuit praktijk oogpunt is - onder later te vermelden restricties - vergelijking (2.14) van belang. Indien een kunststof drinkwaterleidingbuis al gedurende lange tijd in met organische verbindingen verontreinigde grond ligt mag in geval van PE worden aangenomen dat het permeatieproces in de stationaire toestand is beland (zie hoofdstuk 8). Toepassing van vergelijking (2.14) vereist, naast C_0 , kennis van de permeabiliteitscoëfficiënt P . Derhalve is P de relevante transportparameter onder praktijkomstandigheden. Uit vergelijking (2.16) blijkt dat de grootte van P mede wordt bepaald door die van K . De partiticoëfficiënt K kan worden bepaald uit het geschetste proces van Barrer (vergelijking (2.10)). Een indicatie omtrent de (maximale) grootte van K en dus indirect van P kan worden verkregen door het uitvoeren van "liquid-immersion"

experimenten (zie de hoofdstukken 4, 5, 8 en 9).

2.5.3 Experimentele werkwijze bij de methode van Barrer

Bij de uitvoering van experimenten met de flesmethode is de conditie $C(d,t) = 0$ bijvoorbeeld op te leggen door de buis continu te spoelen. Wanneer de concentratie van de gepermeërde stof in het water binnen de buis echter nul dan wel zeer laag is, is een betrouwbare meting in de praktijk niet mogelijk.

Het is hierdoor noodzakelijk het water in de buis gedurende een bepaalde tijd stil te zetten. In deze periode wordt een hoeveelheid permeant verzameld welke vervolgens wordt gedetecteerd. Hierna wordt weer schoon water in de buis gebracht en wordt bovenstaande procedure herhaald. De totale concentratie aan gepermeërde organische stof $Q'(t)$ wordt dan gegeven door:

$$Q'(t) = \sum_{i=1}^n q(\Delta t_i) \quad (2.16a)$$

met

$$t = \sum_{i=1}^n \Delta t_i \quad (2.16b)$$

waarin: $q(\Delta t_i)$ = totale concentratie aan stof verkregen in één deelexperiment
(g.cm⁻³)

Δt_i = duur van het deelexperiment

n = totaal aantal deelexperimenten.

De totale hoeveelheid stof $Q(t)$ die tot tijdstip t per oppervlakte-eenheid in het drinkwater is gepermeërd kan nu worden berekend door $Q'(t)$ te vermenigvuldigen met de inhoud van de buis en vervolgens te delen door het inwendig oppervlak van de buis:

$$Q(t) = Q'(t) \cdot \frac{r}{2} \quad (2.17)$$

met: r = de inwendige straal van de buis (cm).

Opgemerkt dient te worden dat door de geschetste werkwijze niet aan aanname II wordt voldaan.

De tijdsduur van een deelexperiment dient bepaald te worden door de resultaten van voorgaande deelexperimenten. Wanneer de tijdsduur Δt_i van ieder deelexperiment namelijk constant gehouden zou worden dan volgt uit de expressie voor de stofstroom $J(d,t)$ (vergelijking (2.9)), dat de totale hoeveelheid stof die gedurende het tijdsinterval Δt_i in het buiswater permeërt steeds groter wordt met de tijd t . Wanneer Δt_i nu vrij groot wordt gekozen zal dit tot gevolg hebben dat het werkelijke concentratieverschil over het polymeer kleiner is dan die volgens de methode van Barrer. Dit heeft invloed op de te bepalen transportparameters D en K . Dientengevolge zal de tijdsduur van het deelexperiment i steeds korter moeten worden gekozen naarmate het totale permeatie-experiment vordert in de tijd.

2.6 Conclusies

1. Het permeatieproces voor inerte stoffen door polymeren wordt bepaald door twee transportparameters: de partiticoëfficiënt K en de diffusiecoëfficiënt D .
2. Het diffusieproces in een buiswand mag in goede benadering worden beschreven met de twee diffusievergelijkingen van Fick voor een plat vlak.
3. De twee transportparameters D en K van een stof kunnen worden bepaald door middel van het time-lag proces van Barrer.

4. De permeatie van een stof door de buiswand is maximaal wanneer het diffusieproces in de stationaire toestand is beland.
5. De voor praktijksituaties relevante permeabiliteitscoëfficiënt P is gedefinieerd als het product van D en K .

Appendix 2A

De buiswand benaderd als een dunwandige film.

Het diffusieproces in een buis dient in feite te worden beschreven door vergelijking (2.5). Wanneer de experimentele randvoorwaarden voldoen aan die van Barrer en het permeatieproces in de stationaire toestand is beland, kan het concentratieprofiel $C(r,t)$ van de permeant in de buiswand worden uitgedrukt door [1]:

$$C(r) = KC_0 \frac{\ln r/a}{\ln b/a} = KC_0 \ln \frac{(1-(1-\frac{r}{a}))}{(1-(1-\frac{b}{a}))} \quad (2A.1)$$

met: a = binnenzijde buiswand

b = buitenzijde buiswand ($b > a$)

r = transportcoördinaat in radiale richting;
met $r=0$ het middelpunt van de buis

Wanneer de dikte van de buiswand klein is ten opzichte van de binnendiameter der buis kan het rechterlid van vergelijking (2A.1) in goede benadering worden herschreven in:

$$C(r) \approx KC_0 \frac{(1-\frac{r}{a})}{1-\frac{b}{a}} = KC_0 (1-\frac{(b-r)}{(b-a)}) = KC_0 (1-\frac{x}{d}) = C(x) \quad (2A.2)$$

waarin: $d \equiv b-a$: dikte van de buiswand

$x \equiv b-r$: transportcoördinaat loodrecht op de film

De fout in de reeksontwikkeling van vergelijking (2A.2) is van de orde $(1-\frac{b}{a})^2$ en zal als zodanig slechts enkele procenten bedragen wanneer zowel a als b groot zijn.

Wanneer het diffusieproces in de stationaire toestand is beland ($t \rightarrow \infty$) gaat de vergelijking voor het concentratieprofiel $C(x,t)$ in een film (vergelijking (2.8)) over in het rechterlid van de vergelijking (2A.2). De buis- en filmbenadering zijn onder de genoemde voorwaarden dan ook nagenoeg equivalent (zie paragraaf 2.3.2).

Appendix 2B

Afleiding van de formule voor het concentratieprofiel van de permeant in het polymeer.

De Laplace getransformeerde van de functie $C(x,t)$ wordt gedefinieerd door:

$$\tilde{c}(p,x) = \int_0^{\infty} C(x,t) e^{-pt} dt \quad (2B.1)$$

Transformatie van de tweede wet van Fick leidt met behulp van vergelijking (2.7d) tot:

$$\frac{\partial^2 \tilde{c}(p,x)}{\partial x^2} - q^2 \tilde{c}(p,x) = 0 \quad (2B.2)$$

met:

$$q^2 = \frac{p}{D} \quad (2B.3)$$

Op analoge wijze gaan de randvoorwaarden, vergelijkingen (2.7a) en (2.7b), respectievelijk over in

$$\tilde{c}(p,0) = \frac{KC_0}{p} \quad (2B.4)$$

en

$$\tilde{c}(p,d) = 0 \quad (2B.5)$$

De algemene oplossing van de differentiaalvergelijking (2B.2) luidt:

$$\tilde{c}(p,x) = A e^{qx} + B e^{-qx} \quad (2B.6)$$

De constanten A en B kunnen worden bepaald uit vergelijking (2B.4)-(2B.6). Op deze wijze verkrijgen we uiteindelijk de Laplace getransformeerde uit-

drukking $\tilde{c}(p, x)$ voor het concentratieprofiel $c(x, t)$ in het polymeer:

$$\tilde{c}(p, x) = \frac{KC_0}{p} \frac{\sinh q(d-x)}{\sinh qd} \quad (2B.7)$$

De teruggetransformeerde van vergelijking (2B.7) kan worden verkregen door toepassing van het theorema van Heaviside, die luidt [9]:

Gegeven de La-Place getransformeerde functie $\tilde{y}(p)$

$$\tilde{y}(p) = \frac{f(p)}{g(p)}$$

Indien:

1. $f(p)$ en $g(p)$ beide polynomen zijn
2. de graad van het polynoom $f(p)$ lager is dan die van $g(p)$
3. $g(p) = (p-a_1)(p-a_2)(p-a_3)\dots(p-a_n)$ waarin $a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$ enkelvoudige nulpunten zijn

dan wordt de teruggetransformeerde functie $y(t)$ gegeven door:

$$y(t) = \sum_{k=1}^n \frac{f(p_k)}{g'(p_k)} e^{p_k t} \quad (2B.8)$$

met

$$g'(p_k) = \left(\frac{dg(p)}{dp} \right)_{p=p_k} \quad (2B.9)$$

In vergelijking (2B.8) mag de lopende index n naderen tot oneindig.

Toepassing van het Heaviside theorema houdt in dat allereerst de nulpunten van $\sinh qd$ bepaald dienen te worden. De functie $\sinh qd$ kan worden geschreven als [10]:

$$\sinh qd = qd \left(1 + \frac{q^2 d^2}{\pi^2}\right) \left(1 + \frac{q^2 d^2}{2^2 \pi^2}\right) \dots \equiv \prod_{n=1}^{\infty} qd \left(1 + \frac{q^2 d^2}{n^2 \pi^2}\right) \quad (2B.10)$$

Met behulp van vergelijking (2B.3) volgt uit vergelijking (2B.10) dat de gevraagde nulpunten worden gegeven door:

$$p_n = - \frac{n^2 \pi^2 D}{d^2} \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots, \infty) \quad (2B.11)$$

Opgemerkt dient te worden dat het punt $p=0$ ($n=0$) een tweede orde nulpunt is in de noemer van vergelijking (2B.7) terwijl de overige nulpunten een eerste orde nulpunt zijn ($n > 1$). Voor een tweede orde nulpunt dient het uitgebreide theorema van Heaviside te worden toegepast. Het punt $p=0$ wordt daarom vooralsnog buiten beschouwing gelaten. Voor de eerste orde nulpunten geldt dat:

$$g'(p_n) \equiv \left(\frac{\partial p \sinh qd}{\partial p}\right)_{p=p_n} = i \cdot (-1)^n \frac{n\pi}{2} \quad (2B.12)$$

en

$$f(p_n) \equiv (KC_0 \sinh q(d-x))_{p=p_n} = -i \cdot KC_0 \cdot (-1)^n \sin \frac{n\pi x}{d} \quad (2B.13)$$

Substitutie van vergelijkingen (2B.11)-(2B.13) in vergelijking (2B.8) geeft

$$C_1^*(x, t) = - \frac{2KC_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin \frac{n\pi x}{d} \cdot e^{-\frac{n^2 \pi^2 D t}{d^2}} \quad (2B.14)$$

Hierin staat $C_1^*(x,t)$ voor dat gedeelte van de uitdrukking voor het concentratieprofiel dat wordt bepaald door de enkelvoudige nulpunten ($n \geq 1$).

Voor het tweede orde nulpunt $p=0$ stelt het uitgebreide theorema van Heaviside dat de teruggetransformeerde $C_2^*(x,t)$ wordt gegeven door:

$$C_2^*(x,t) = \left(p^2 \frac{f(p)}{g(p)} \right)_{p=0} + \left(\frac{d \frac{p^2 f(p)}{g(p)}}{dp} \right)_{p=0} \quad (2B.15)$$

Enige algebra toont aan dat de eerste term van het rechterlid van vergelijking (2B.15) gelijk is aan nul terwijl de tweede term kan worden uitgedrukt door:

$$C_2^*(x,t) = KC_0 \left(1 - \frac{x}{d} \right) \quad (2B.16)$$

Combinatie van vergelijking (2B.14) en (2B.16) geeft het concentratieprofiel $C(x,t)$, dat wordt gegeven door vergelijking (2.8):

$$C(x,t) = K.C_0 \left(1 - \frac{x}{d} \right) - \frac{2KC_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin \frac{n\pi x}{d} \cdot \exp \left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{d^2} \right)$$

2.7 Literatuurverwijzingen

- [1] Crank, J.; The Mathematics of Diffusion, Clarendon Press, Oxford (1975).
- [2] Spacek, P. and Kuben, M.J.; J. Polymer Sci., 16, 705 (1967).
- [3] Paul, D.K. and Dibenedetto, A.T.. J. Polymer Sci., 10, 17 (1965).
- [4] Hoogevorst, C.J.P.; Non-stationary diffusion through membranes, thesis. Leiden (1977).
- [5] Versluijs, C.W.; Transient osmotic pressure across composite membranes, thesis, Leiden (1981).
- [6] Daynes, H.; Proc. R. Soc. A97, 286 (1920).
- [7] Barrer, R.M.; Diffusion in and through Solids, University Press, Cambridge (1951).
- [8] Jenkins, R.C.Ll., Nelson, P.M. and Spirer, L.; Trans. Faraday Soc. 66, 1391 (1970).
- [9] Schwartz, L.; Méthodes Mathématiques pour les Sciences Physiques, Hermann, Paris (1965).
- [10] Abramowitz, M. and Stegun, J.A.; Handbook of Mathematical Functions, Dover Publications, New York (1970).

3 THEORETISCHE ONDERBOUWING VAN DE MICROBALANSMETHODE

3.1 Inleiding

In dit hoofdstuk wordt een experimentele methode beschreven die het mogelijk maakt de relevante transportparameters D en K in relatief vrij kort tijdsbestek te bepalen. Hierdoor is het inzicht in het permeatiegedrag van organische stoffen in polymeren de laatste jaren aanzienlijk toegenomen (zie met name hoofdstuk 5: PVC). Wanneer men slechts is geïnteresserd in de resultaten die met deze methode kunnen worden behaald, dan wordt verwezen naar hoofdstuk 5, 8 en 9.

3.2 Aanleiding tot de ontwikkeling van de balansmethode

Permeatie-experimenten die worden uitgevoerd met de flesmethode zijn doorgaans erg tijdrovend. Zo blijkt uit verrichte time-lag-experimenten aan LDPE-buizen met een wanddikte van 3,5 mm dat, al naar gelang de interactie-eigenschappen en/of de concentratie van de permeant, de totale experimentele tijdsduur kan variëren van ongeveer twee maanden tot een half jaar of meer. Dezelfde tijdsduur is waargenomen voor HDPE-buizen met een wanddikte van 2,0 mm (zie hoofdstuk 8).

Vanwege het complexe permeatiegedrag in het polymeer PVC (zie hoofdstuk 5), kan de totale experimentele tijdsduur voor een PVC-buis met een wanddikte van 1,6 mm variëren van enige weken tot duizenden jaren (zie hoofdstuk 5 en 9).

Aangezien de waargenomen experimentele tijdsduur voor zowel de 3,5 mm LDPE-, de 2,0 mm HDPE- als de 1,6 mm PVC-buizen aanzienlijk langer is dan om praktische redenen is gewenst heeft een gedeelte

van het in dit rapport beschreven onderzoek zich gericht op de ontwikkeling van alternatieve methoden die het mogelijk moeten maken om binnen redelijk kort tijdsbestek de permeatie van organische stoffen door PE- en PVC-buizen, voor zover mogelijk, ten minste semi-kwantitatief te voorspellen. Verkorting van de experimentele tijdsduur kan worden bewerkstelligd door de af te leggen diffusieweg van de permeant in het polymeer te verkleinen. Het ligt in theorie dan ook voor de hand om de time-lag-experimenten uit te voeren aan buizen met een zo gering mogelijke wanddikte. De praktijk wijst echter uit dat het vrijwel onmogelijk is om buizen te vervaardigen met een wanddikte kleiner dan 1 mm (zie hoofdstuk 7). Dit impliceert bijvoorbeeld dat experimenten aan LDPE-buizen met maximaal een factor 12 in tijdsduur kunnen worden bekort ten opzichte van de gangbare 3,5 mm buizen (zie vergelijking (2.12)). Voor PVC bedraagt deze tijdswinst maximaal een factor 3. Verkleining van de wanddikte leidt derhalve nog vaak tot ongewenst lange expositietijden bij experimenten met de flesmethode.

Hoewel de idee van de dunne buiswand in de praktijk onbevredigende resultaten geeft (zie hoofdstuk 9), blijft de gedachte om de diffusieweg van de permeant in het polymeer te bekorten uitermate interessant. Uit paragraaf 2.5 is immers gebleken dat een ideaal Ficks diffusieproces in een film met een dikte van, bijvoorbeeld, 35 μm tienduizend maal sneller zal verlopen dan het overeenkomstige diffusieproces in een buiswand met een dikte van 3,5 mm. Met geschikte apparatuur en een juist theoretisch framework zou het in principe dan ook mogelijk moeten zijn om binnen een paar uur de transportparameters D en K van een organische stof voor PE of

PVC te bepalen. Literatuurstudie wees uit dat met name de microbalansmethode uitermate geschikt is voor dit doel.

Bovendien kan met behulp van deze methode in relatief korte tijd antwoord worden verkregen op de vraag of voor bepaalde penetrantactiviteit Fickse dan wel anomale diffusie in PVC zal optreden (De benaming "anomale diffusie" wordt doorgaans gebruikt voor die vormen van diffusie welke een niet-Ficks gedrag vertonen; zie met name paragraaf 5.7).

3.3 Globale beschrijving van de balansmethode

Bij de microbalansmethode worden een aantal zeer kleine kunststof deeltjes op het weegschaaltje van een zeer gevoelige elektronische balans gebracht. De ruimte waarin deze deeltjes zich bevinden wordt vervolgens geëvacueerd. Daarna wordt damp van de te onderzoeken organische verbinding in deze ruimte gebracht totdat een bepaalde gewenste dampspanning is bereikt. Ten gevolge van het opgelegde concentratieverschil zal de organische stof in de kunststofdeeltjes permeëren waardoor het gewicht van deze deeltjes zal toenemen als functie van de tijd. Door de gewichtstoename continu te registreren op recorderpapier wordt een zogenaamde sorptiecurve verkregen. Uit de verkregen sorptiecurve kunnen de transportparameters D en K vrij eenvoudig worden bepaald, indien de geometrie van de polymere deeltjes bolvormig dan wel filmvormig is (zie paragraaf 3.4). In sorptie-experimenten met de microbalans kan dus zowel gebruik worden gemaakt van polymere bolletjes als films. Afhankelijk van de omstandigheden dan wel vereisten, verdient één van beide typen deeltjes meestal echter de voorkeur. In een later stadium van dit hoofdstuk zal hierop nader

worden ingegaan (zie paragraaf 3.5.3).

Voor een meer gedetailleerde beschrijving van de diverse experimentele aspecten van de balansmethode wordt verwezen naar hoofdstuk 7.

3.4 Ficks-sorptiegedrag in polymere bolletjes en films

3.4.1 Wiskundige beschrijving van het sorptieproces

Zowel een bolletje als een film hebben een eenvoudige symmetrie. Door deze symmetrie kan de diffusievergelijking (2.4) worden herschreven in een wiskundig gezien eenvoudige vorm, indien wordt uitgegaan van de volgende voorwaarden:

- I : De diffusie valt te beschrijven met de twee wetten van Fick (vergelijkingen (2.2) en (2.4));
- II : De diffusiecoëfficiënt is constant gedurende de looptijd van het experiment waardoor D buiten de partiële afgeleiden van vergelijking (2.3) mag worden gehaald;
- III : In het geval van bolletjes is er slechts sprake van radiale diffusie;
- IV : Diffusie in films vindt slechts plaats in loodrechte richting.

De tweede wet van Fick gaat voor een bolletje hierdoor over in [1]:

$$\frac{\partial C(r,t)}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C(r,t)}{\partial r} \right) \quad (3.1)$$

en in het geval van een film in:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (3.2)$$

met: $C(y,t)$ = concentratie van de organische stof

binnen het polymere deeltje op plaats y en tijdstip t (g.cm^{-3}); met $y = x$ of r .

t = tijd (sec).

D = diffusiecoëfficiënt van de organische stof in het polymeer ($\text{cm}^2.\text{sec}^{-1}$)

x = transportcoördinaat loodrecht op de film (cm).

r = transportcoördinaat in radiale richting (cm).

Wanneer men een - groot - aantal kleine bolletjes of dunne films op het schaalte van de microbalans legt en deze vervolgens blootstelt aan de organische damp zal er een gewichtstoename in de tijd optreden. Deze gewichtstoename is met behulp van vergelijking (3.1) of (3.2) eenvoudig te beschrijven onder de volgende extra voorwaarden:

- V : Gedurende het experiment is de dampspanning van de permeant buiten de polymere deeltjes constant en is er geen sprake van concentratiegradiënten in de nabijheid van het oppervlak van de deeltjes;
- VI : Gedurende het experiment is de partiticoëfficiënt K constant;
- VII : De instelling van het partitie-evenwicht is vele malen sneller dan het diffusieproces;
- VIII: Bij bolletjes is er sprake van een éénduidige straal en in het geval van films is de dikte constant;
- IX : De interactie tussen de deeltjes onderling is verwaarloosbaar waardoor de totale gewichtstoename kan worden verkregen door de gewichtstoename per deeltje te berekenen en deze toename vervolgens over alle deeltjes

te sommeren.

Aannemend dat aan al deze voorwaarden is voldaan, valt af te leiden dat de gewichtstoename in het geval van bolletjes valt te beschrijven door [1][2]:

$$\frac{Mt}{M_{\infty}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-4 D n^2 \pi^2 t}{d^2}\right) \quad (3.3)$$

en in het geval van films door [1][2]:

$$\frac{Mt}{M_{\infty}} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left(\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{d^2}\right) \quad (3.4)$$

waarin: M_t = toename in het gewicht van de deeltjes op tijdstip t .

M_{∞} = gewichtstoename van de deeltjes in de evenwichtstoestand ($t \rightarrow \infty$).

D = diffusiecoëfficiënt ($\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$)

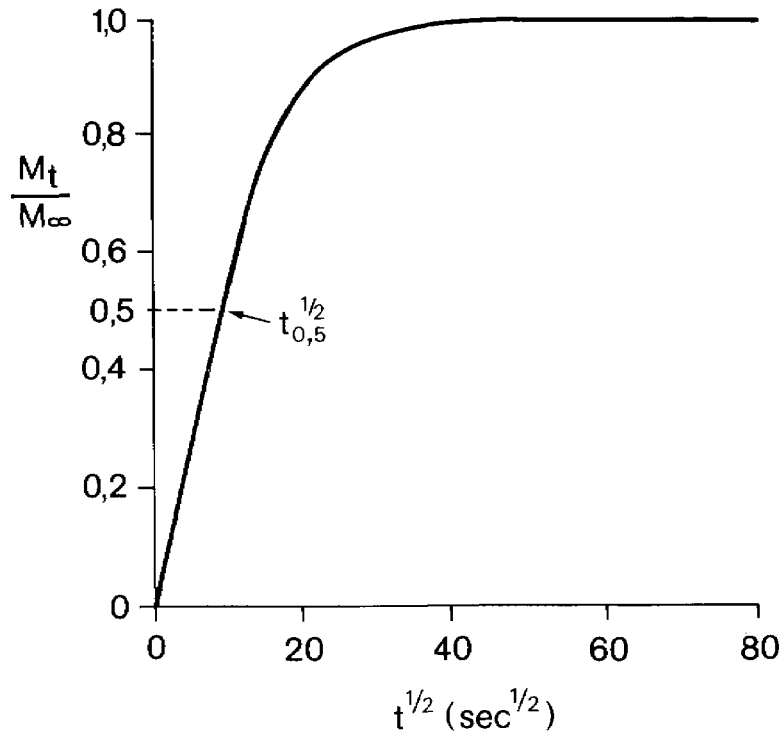
d = dikte van de film of diameter van het bolletje (cm).

De resultaten die met deze methode worden verkregen dienen ter berekening van de permeatie door buizen. Dit leidt tot de volgende aanname:

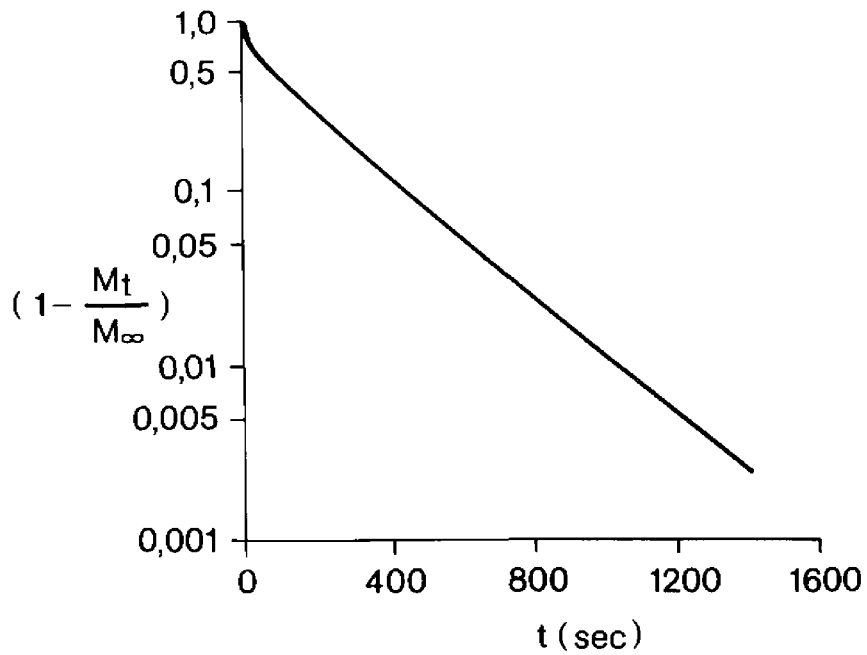
X : De bolletjes en films dienen een polymere structuur te bezitten die vergelijkbaar is met die van de buiswand.

Uit oogpunt van praktische toepasbaarheid geldt de experimentele voorwaarde:

XI: Proeven die worden verricht met behulp van de balansmethode dienen binnen een redelijke tijdsduur uitvoerbaar te zijn.



Figuur 3.1 - $\frac{M_t}{M_\infty}$ tegen $t^{1/2}$ volgens vergelijking (3.3) met $\frac{d^2}{D} = 10^4 \text{ sec}$.



Figuur 3.2 - $(1 - \frac{M_t}{M_\infty})$ op logaritmische schaal tegen t volgens vergelijking (3.3) met $\frac{d^2}{D} = 10^4 \text{ sec}$.

3.4.2 Interpretatie van Fickse sorptiecurves voor bolletjes en films

Wanneer vergelijking (3.3) grafisch wordt uitgezet tegen $t^{1/2}$ met $(d^2/D) = 10^4$ sec., waarbij d^2/D willekeurig is gekozen, zal dit een curve geven zoals is weergegeven in figuur 3.1. Voor kleine tijden is er een vrijwel exact lineair verband tussen Mt/M_∞ en $t^{1/2}$. Onafhankelijk van de waarde voor d^2/D kan worden bewezen [1] dat er significante afwijkingen van dit lineair gedrag zullen optreden zodra $(Mt/M_\infty) > \pm 0,65$. De diffusiecoëfficiënt D valt te berekenen uit [1]:

$$t_{0,5} = 7,66 \cdot 10^{-3} \frac{d^2}{D} \quad (3.5)$$

met t in sec, d in cm en D in $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$

De halfwaarde of halfsorptietijd $t_{0,5}$ is gedefinieerd volgens

$$\frac{M(t_{0,5})}{M_\infty} = 0,5 \quad (3.6)$$

De halfsorptietijd $t_{0,5}$ is eenvoudig te bepalen zodra de volledige sorptiecurve grafisch is uitgezet op de wijze zoals is geschetst in figuur 3.1.

Een andere wijze van uitzetten is $(1-Mt/M_\infty)$ op logaritmische schaal tegen t ; deze is weergegeven in figuur 3.2, weer met $(d^2/D) = 10^4$ sec.

Figuur 3.1 geeft een duidelijk beeld van het Fickse diffusiegedrag voor kleine tijden. In tegenstelling tot figuur 3.2 kan uit figuur 3.1 de halfsorptietijd $t_{0,5}$ nauwkeurig worden bepaald, wat van belang is voor beschouwingen over de snelheid van het diffusieproces in een polymeer. De wijze van uitzetten volgens figuur 3.2 geeft informatie omtrent

de tijdsduur die noodzakelijk is voor een nauwkeurige bepaling van M_{∞} . Algemeen kan worden gesteld dat voor tijden groter dan 20 maal $t_{0,5}$ de sorptie gewichtstoename nauwelijks tot niet verandert en dat derhalve het sorptie-experiment kan worden beëindigd. Redelijk nauwkeurige resultaten kunnen echter al worden verkregen wanneer sorptietijden van 10 tot 12 maal $t_{0,5}$ worden aangehouden. De experimentele fout in M_{∞} bedraagt dan hooguit enkele procenten zoals kan worden geconcludeerd uit figuur 3.2 in combinatie met figuur 3.1.

De partiticoëfficiënt K kan worden berekend uit M_{∞} volgens

$$K = \frac{M_{\infty}}{M} \cdot \frac{\rho}{C_d} \quad (3.7)$$

met: M_{∞} = gewichtstoename van de bolletjes of films voor $t \rightarrow \infty$ (g).

M = gewicht van de bolletjes of films op $t = 0$ (g).

ρ = dichtheid polymeer ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$).

C_d = concentratie van de organische stof in de dampfase ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$).

Sorptiecurven die zijn verkregen voor films zullen een soortgelijk kwalitatief verloop vertonen als dat geschetst in de figuren 3.1 en 3.2. In het geval van films valt D te bepalen uit de relatie

$$t_{0,5} = 0,049 \frac{d^2}{D} \quad (3.8)$$

De partiticoëfficiënt K kan weer worden bepaald uit de experimentele grootte M_{∞} (vergelijking (3.7)).

3.5 Toetsing van die experimentele randvoorwaarden welke bepalend zijn voor het welslagen van Fickse sorptie-experimenten met de balansmethode

De vergelijkingen (3.3) en (3.4) zijn afgeleid onder de aanname dat is voldaan aan de, in paragraaf 3.4.1 vermelde, voorwaarden I tot en met XI. De formulering van deze voorwaarden is gebaseerd op verschillende overwegingen. Zo zijn voorwaarden I en VII algemeen geaccepteerde axioma's in theoretische verhandelingen over tijdsafhankelijke inerte transportprocessen door polymere membranen. Uit paragraaf 4.3 zal blijken dat bij niet-inerte Fickse diffusieprocessen de parameters D (voorwaarde II) en K (voorwaarde VI) constant dienen te worden gehouden aangezien anders geen analytische oplossingen voor vergelijking (2.4) voorhanden zijn. De aannames III en IV kunnen op mathematische gronden vrij eenvoudig worden gerechtvaardigd. De voorwaarden V, VIII, IX, X en XI zijn van experimentele aard en verdienen als zodanig dan ook nadere aandacht.

3.5.1 Redenen voor toetsing

Schending van voorwaarde VIII kan leiden tot aanzienlijke afwijkingen van het in paragraaf 3.4.1 beschreven sorptiegedrag. Hierdoor kan een juiste interpretatie van verkregen sorptiecurves aanzienlijk worden bemoeilijkt. In paragraaf 3.5.2 zal hier nader op worden ingegaan.

De praktische bruikbaarheid van de balansmethode valt of staat met de haalbaarheid van voorwaarden X en XI. De mogelijkheden om te voldoen aan voorwaarde XI zullen derhalve worden onderzocht in paragraaf 3.5.3. Op grond van de in paragrafen

3.5.2 en 3.5.3 verkregen inzichten zal in paragraaf 3.5.4 een antwoord worden gegeven op de vraag of bolletjes dan wel films van zekere dimensies dienen te worden gebruikt in Fickse sorptie-experimenten. Hierbij wordt vanzelfsprekend rekening gehouden met voorwaarde X. Volledigheidshalve wordt opgemerkt dat voor die sorptie-experimenten aan PVC waarbij het onderzoek naar mogelijk optredende anomale diffusie in dit polymeer centraal staat andere maatstaven aan de polymere deeltjes kunnen worden opgelegd [3]. In hoofdstuk 7 zal nader worden ingegaan op de voorwaarden V en IX.

3.5.2 Effect van een niet-uniforme deeltjesgrootte op het verloop van een sorptiecurve

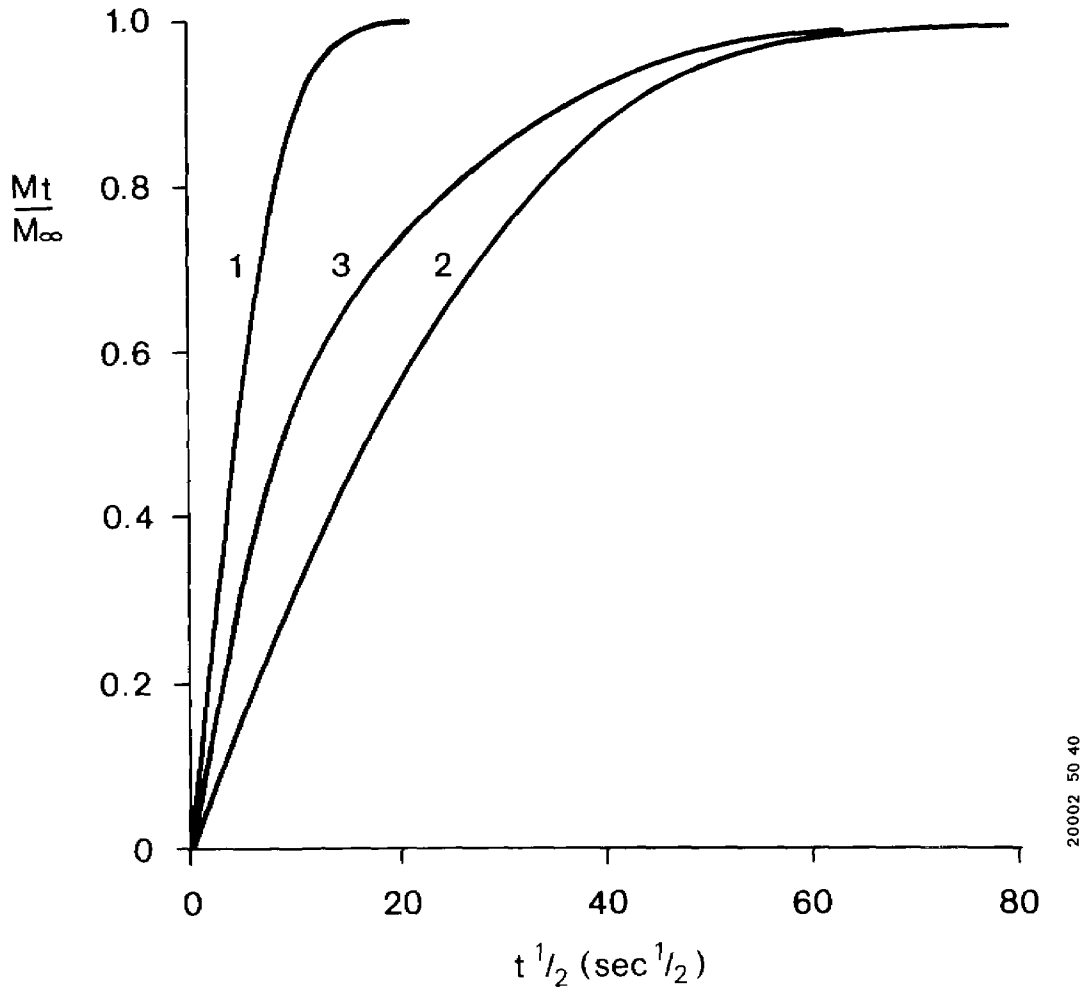
Wanneer in sorptie-experimenten gebruik wordt gemaakt van een mengsel van bolletjes met een niet-uniforme straal, zal de sorptiecurve Mt/M_∞ kunnen worden beschreven door

$$1 - \frac{Mt}{M_\infty} = \frac{6}{\pi^2} \sum_i X_i \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-4Dn^2\pi^2 t}{d_i^2}\right) \quad (3.9)$$

met X_i de gewichtsfractie van de bolletjes met diameter d_i .

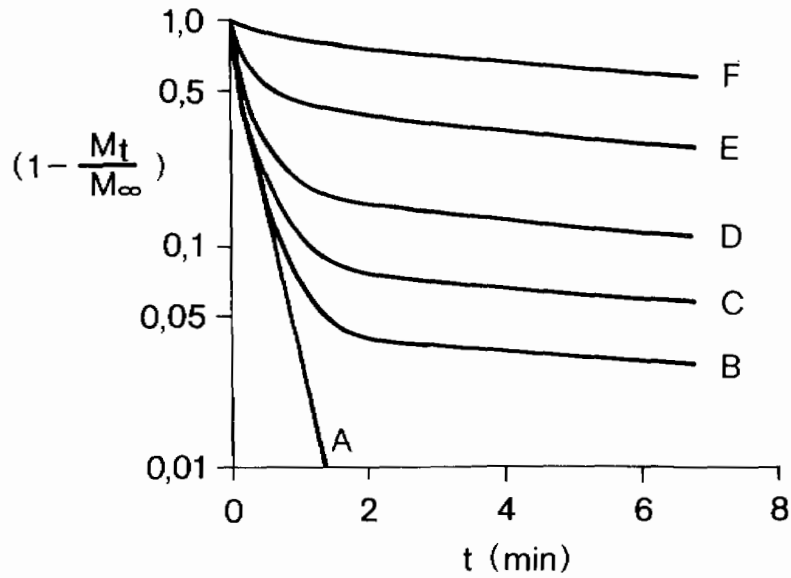
Een voorbeeld van een sorptiecurve voor een mengsel van bolletjes met niet-uniforme diameters is weergegeven in figuur 3.3. Het verloop van deze sorptiecurve kan gedeeltelijk worden verklaard op basis van vergelijking (3.5).

Hiertoe beschouwen we het sorptiegedrag voor een mengsel van bolletjes met diameters d_1 en d_2 , met $d_2 > d_1$. De theoretische invloed van X_1 op het sorptiegedrag voor grote tijden is weergegeven in



Figuur 3.3 - Invloed van de gewichtsfractie X_i op het sorptiegedrag van een mengsel van polymere bolletjes met niet-uniforme diameters. De curven zijn berekend volgens vergelijking (3.9) met $i=2$; $(d_1^2/D) = 2,5 \cdot 10^3$ sec en $(d_2^2/D) = 4 \cdot 10^4$ sec

curve	X_i (i=1,2)
1	$X_1=0$ $X_2=1$
2	$X_1=1$ $X_2=0$
3	$X_1=0,4$ $X_2=0,6$

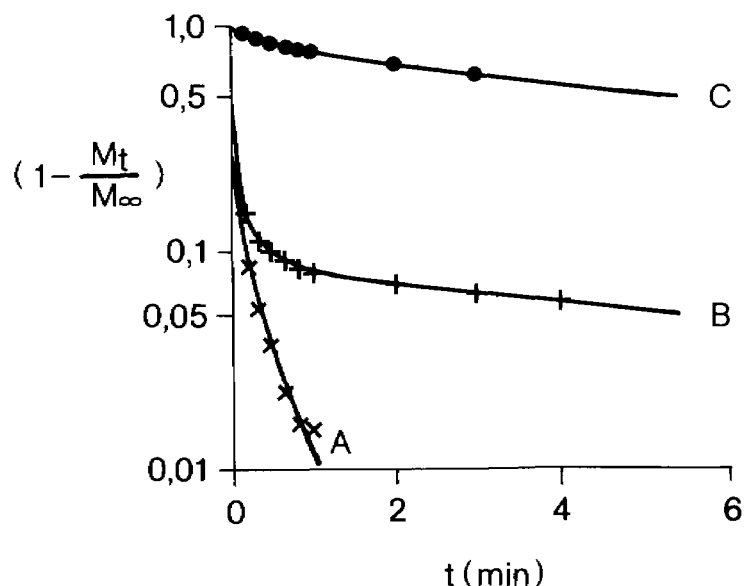


20002 37 41

Figuur 3.4 - Sorptiecurven voor uniforme en niet-uniforme bolletjesgroottes, berekend volgens vergelijking (3.9) met $D = 2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$, $d_1 = 4 \text{ }\mu\text{m}$ en $d_2 = 40 \text{ }\mu\text{m}$

- A : 100 % $4 \text{ }\mu\text{m}$
- B : 95/5 gew. % $4 \text{ }\mu\text{m}/40 \text{ }\mu\text{m}$
- C : 90/10 gew. % $4 \text{ }\mu\text{m}/40 \text{ }\mu\text{m}$
- D : 80/20 gew. % $4 \text{ }\mu\text{m}/40 \text{ }\mu\text{m}$
- E : 50/50 gew. % $4 \text{ }\mu\text{m}/40 \text{ }\mu\text{m}$
- F : 100 % $40 \text{ }\mu\text{m}$

figuur 3.4. Figuur 3.5 geeft een experimenteel verkregen resultaat [4].



Figuur 3.5 - Experimenteel verkregen sorptiecurven voor bolletjes met distributiegroottes:

- A : 100 % 1,9 μm
- B : 90/10 gew. % 1,9 μm/20 μm
- C : 100 % 20 μm

Uit zowel figuur 3.4 als 3.5 blijkt dat het voor grote tijden vooral de grote bolletjes zijn die een dominerende invloed hebben op het tijdsafhankelijke gedrag van de sorptiecurve. Dit sorptiegedrag kan worden verklaard door in herinnering te brengen dat de evenwichtssorptietijd evenredig is met de factor d^2 . Het sorptieproces in de bolletjes met diameter d_1 zal dientengevolge een factor $(d_2/d_1)^2$ sneller verlopen dan dat in bolletjes met diameter d_2 . Voor grote sorptietijden wordt de gewichtstoename dan ook voornamelijk bepaald door de grote bolletjes.

Vervolgens beschouwen we het sorptiegedrag voor kleine tijden. Uit paragraaf 3.4.2 en vergelijking (3.5) volgt dat voor tijden kleiner dan $t_{0,5}^{(1)}$, met $t_{0,5}^{(i)}$ de halfsorptietijd voor bolletjes met diameter d_i ($i = 1, 2$), de gewichtstoename voor zowel de kleine als de grote bolletjes lineair verloopt met $t^{\frac{1}{2}}$. De totale gewichtstoename is derhalve ook lineair met $t^{\frac{1}{2}}$ (zie figuur 3.3). Voor tijden groter dan $t_{0,5}^{(1)}$ maar kleiner dan $t_{0,5}^{(2)}$ is de gewichtstoename voor de grote bolletjes nog steeds lineair met $t^{\frac{1}{2}}$. De gewichtstoename voor kleine bolletjes is echter niet langer lineair met $t^{\frac{1}{2}}$. De totale gewichtstoename is in dit tijdsinterval ($t_{0,5}^{(1)} < t < t_{0,5}^{(2)}$) derhalve ook niet langer lineair met $t^{\frac{1}{2}}$ (zie figuur 3.3).

Uit dit voorbeeld blijkt nog eens dat het kwantitatieve verloop van een sorptiecurve gedurende het gehele sorptie-experiment zal worden bepaald door alle gewichtsfracties van een bepaalde bolletjesgrootte. Dit impliceert dat het voor een nauwkeurige bepaling van de diffusiecoëfficiënt D strikt noodzakelijk is dat de exacte distributie van de bolletjesgroottes bekend is. Een soortgelijke conclusie kan vanzelfsprekend worden getrokken voor een distributie van films met verschillende diktes.

3.5.3 De tijdsduur van een sorptie-experiment in relatie tot de dimensie van de polymere deeltjes

De microbalansmethode dient vanuit praktische overwegingen gezien vrij snel resultaten te geven. Voor een zeer nauwkeurige sorptiemeting dient een tijdsinterval van 20 maal $t_{0,5}$ te worden aangehouden. Nadere analyse van de factoren die de grootte van $t_{0,5}$ bepalen is dan ook gewenst.

De vergelijking voor de halfsorptietijd van een bolletje kan worden herschreven in

$$\text{Log } D = 2 \cdot \text{Log } d - \text{Log } t_{0,5} - 2,116 \quad (3.10)$$

en die voor een film in

$$\text{Log } D = 2 \cdot \text{Log } d - \text{Log } t_{0,5} - 1,310 \quad (3.11)$$

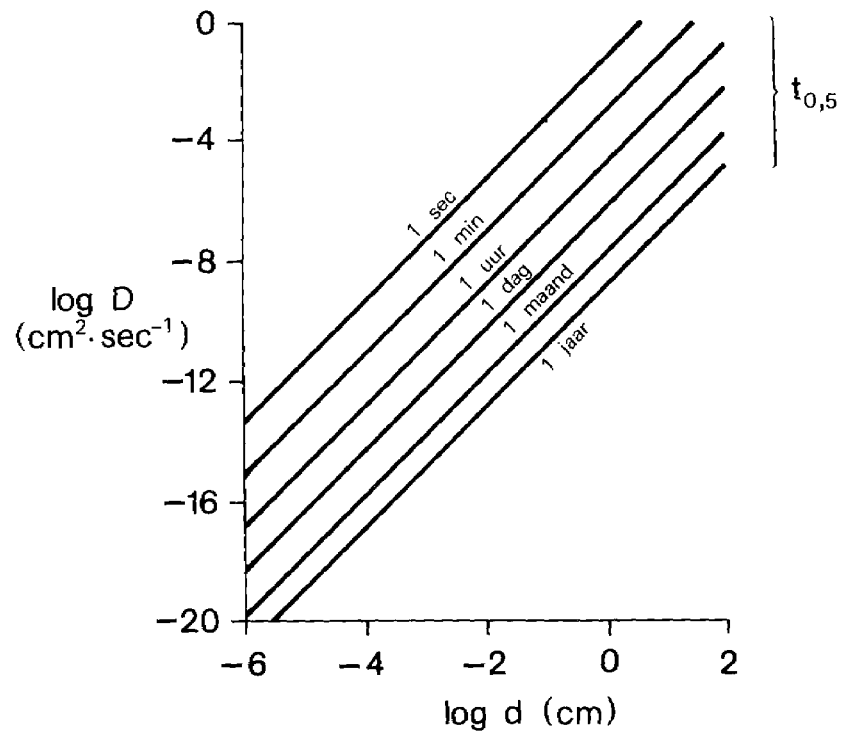
Voor vaste $t_{0,5}$ is er derhalve een lineair verband tussen $\text{Log } D$ en $\text{Log } d$. Een grafische presentatie van de vergelijkingen (3.10) en (3.11) is voor diverse waarden van $t_{0,5}$ weergegeven in figuur 3.6, respectievelijk 3.7.

Uit beide figuren blijkt dat:

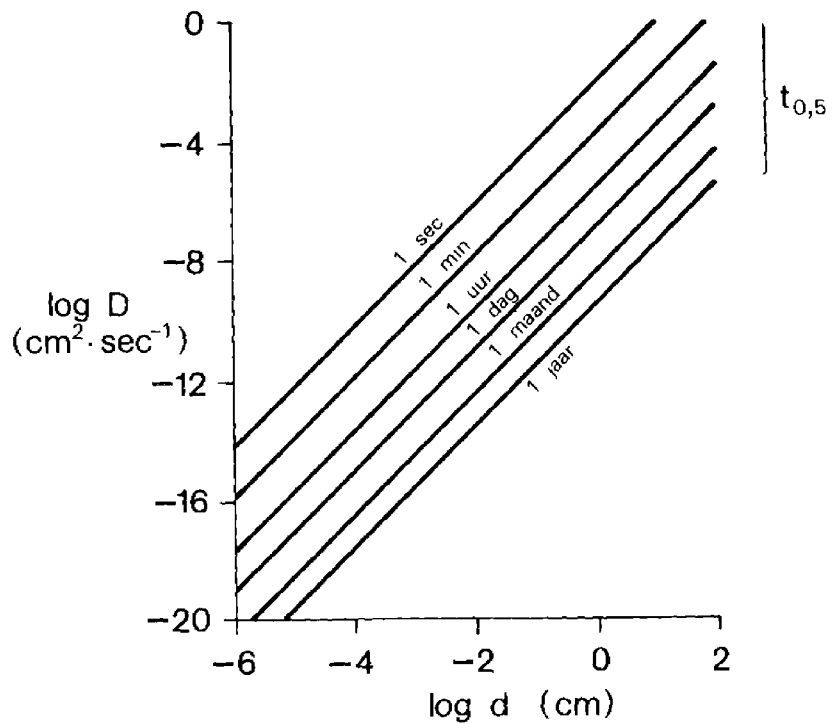
1. bij gelijkblijvende D de tijdsduur van een sorptie-experiment aanzienlijk kan worden bekort wanneer de geometrische factor d wordt verkleind;
2. bij gelijkblijvende $t_{0,5}$ aanzienlijk kleinere diffusiecoëfficiënten kunnen worden bepaald naarmate de geometrische factor d meer wordt verkleind;
3. bij gelijkblijvende d en D de halfsorptietijd $t_{0,5}$ voor een bolletje kleiner is dan die voor een film;

Wil men voor een gegeven waarde van de geometrische factor d een schatting verkrijgen van de tijdsduur van een sorptie-experiment dan is het noodzakelijk dat de orde van grootte van de diffusiecoëfficiënt van een organische stof in PE of PVC globaal bekend is.

De diffusiecoëfficiënten van organische stoffen in polymeren zoals PE variëren over het algemeen van

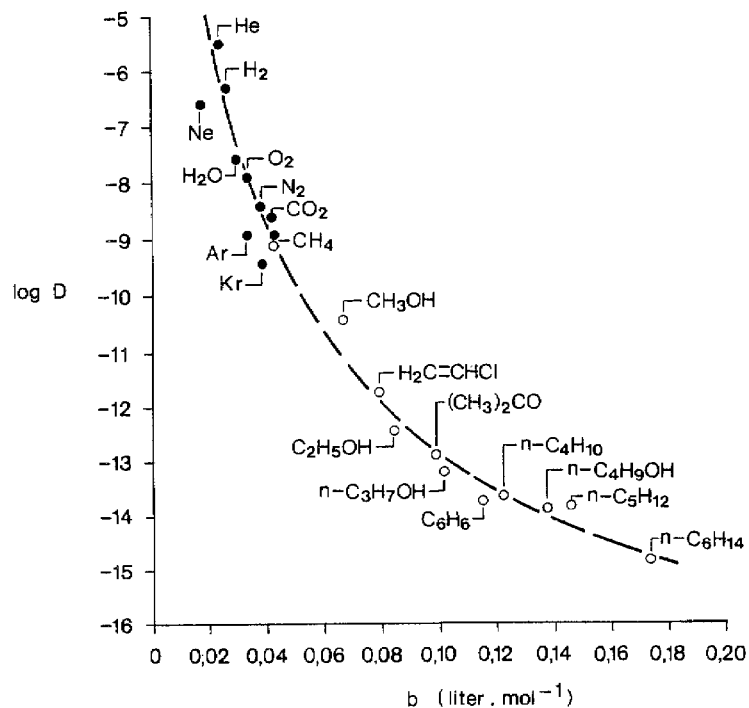


Figuur 3.6 - Halfsorptietijd $t_{0,5}$ voor bolletjes als functie van d en D



Figuur 3.7 - Halfsorptietijd $t_{0,5}$ voor films als functie van d en D

10^{-6} tot 10^{-10} $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ [5]. Dit impliceert dat de halfsorptietijd $t_{0,5}$ voor een PE-bolletje of film met een d van ongeveer $10 \mu\text{m}$ doorgaans niet meer dan een paar minuten zal bedragen. De totale sorptietijd voor PE-deeltjes van dit soort dimensies zal dan ook zelden langer duren dan één tot twee uur.



Figuur 3.8 - Experimenteel gevonden verband [6] tussen de diffusiecoëfficiënt D (in $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$) voor diverse organische verbindingen in PVC en de bijbehorende Van der Waals constante b bij $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (b = molair volume constante)

Figuur 3.8 geeft de diffusiecoëfficiënt voor organische stoffen in PVC. Deze data werden verkregen voor $0,11$ en/of $0,44 \mu\text{m}$ emulsiepolymerisatie PVC-bolletjes [6].

De halfsorptietijd lag voor de verrichte experimenten gemiddeld in de orde van grootte van 500 sec. Hoewel deze data in kwantitatief opzicht niet volledig vergelijkbaar zijn met de overeenkomstige diffusiecoëfficiënten voor een PVC-buis kan desalniettemin de belangrijke conclusie worden getrokken dat Fickse sorptie-experimenten aan PVC dienen te worden uitgevoerd met deeltjes van zeer kleine dimensies. Voor PVC-bolletjes of films met een d van ongeveer $0,5 \mu\text{m}$ kan de totale sorptietijd op deze wijze worden beperkt tot enkele dagen.

3.5.4 Onderzoek naar de mogelijkheden tot het praktisch aanvaardbaar gebruik van uit buismateriaal bestaande bolletjes dan wel films in Fickse sorptie-experimenten met de balansmethode

Resultaten welke zijn verkregen met behulp van de balansmethode moeten kunnen worden vertaald naar buizen. Dit impliceert dat de structuur van de bolletjes of de films vergelijkbaar moet zijn met die van de polymeermatrix van PE of PVC-buizen (voorwaarde X).

Polymere bolletjes kunnen worden verkregen door de buis te vermalen tot een fijn poeder. Omdat een mengsel van bolletjes met niet-uniforme straal van invloed is op het verloop van een sorptiecurve (zie paragraaf 3.5.2), zal het door vermaling verkregen poeder vervolgens moeten worden onderworpen aan een zeefbehandeling. Bepaalde zeeftechnieken maken het voor zover bekend mogelijk om distributiescherptes van 5 tot $10 \mu\text{m}$ te verkrijgen.

Zeer kleine PVC-bolletjes met uniforme diameters kleiner dan $1 \mu\text{m}$ kunnen worden gesynthetiseerd door middel van emulsiepolymerisatie.

Polymere films zijn uit buizen te verkrijgen door

gebruik te maken van een microtoom. Aangezien de dikte van de microtoomcoupe nauwkeurig kan worden ingesteld zal de filmdikte voor een aantal achter-eenvolgende microtoomsneden nagenoeg constant zijn.

3.5.4.1 Uit buismateriaal bestaande bolletjes

Het vermalen van een buis tot bolletjes heeft in theorie zowel de nodige voor als nadelen. Als voordeel dient te worden genoemd dat de bolletjes een polymeerstructuur zullen bezitten die in een aantal opzichten nog vrij grote gelijkenissen zal vertonen met die van de buis. Hierbij moet worden gedacht aan de thermische geschiedenis van de buis, de aanwezigheid van vulstoffen, en dergelijke. Bij het vermalen van de buis treedt echter tevens warmte-ontwikkeling op. Dit impliceert dat een mogelijke structuurverandering van de polymeermatrix in de nabijheid van het bolletjesoppervlak op voorhand niet kan worden uitgesloten. Bovendien is er het nadeel dat een distributie van bolletjesgroottes kwantitatief zeer moeilijk is te bepalen. In hoeverre een distributiescherpte van 5 tot 10 μm van invloed zal zijn op het verloop van een sorptiecurve valt dan ook niet volledig in te schatten. Zolang er alternatieven aanwezig zijn lijkt het daarom wenselijk om sorptie-experimenten aan door vermaling verkregen bolletjes zoveel mogelijk te vermijden.

Bij dunne, uit buizen verkregen films is er veel minder sprake van een niet-uniforme filmdikte. Bovendien is de structuur van deze films vaak nog representatief voor de polymeermatrix van de buis. Derhalve lijken polymere films meer geschikt voor sorptie-experimenten met de microbalans.

3.5.4.2 Uit buizen verkregen PE-films

Polyetheen is een vrij zacht, makkelijk samendrukbaar polymeer. Dit heeft tot gevolg dat vlakke, niet gekreukelde PE-films met een dikte van enkele micrometers slechts dan kunnen worden verkregen wanneer het stukje PE-buis tijdens het snijden met de microtoom wordt gekoeld met vloeibaar stikstof. Een dergelijke omslachtige en tijdrovende procedure behoeft niet te worden gevolgd voor PE-filmdiktes van ongeveer 20 tot 30 μm (zie hoofdstuk 8). Uit paragraaf 3.5.3 kan worden geconcludeerd dat de totale sorptietijd voor PE-films van dit soort dimensies doorgaans niet meer dan een halve dag zal bedragen. Aangezien deze tijdsduur alleszins acceptabel is, kan op grond van dit criterium worden gesteld dat dit soort filmpjes geschikt zijn voor sorptie-experimenten met de microbalans.

Wanneer men echter de lengte van een gesneden PE-filmpje vergelijkt met de lengte van het stukje PE-buis waaruit het filmpje is verkregen, dan blijkt dat het PE-filmpje enigszins is gekrompen. Ten gevolge van deze krimp kan de structuur van de PE-polymeermatrix veranderingen hebben ondergaan. Omdat op voorhand geen uitspraken kunnen worden gedaan omtrent de invloed van de krimp en de daarmee gecorreleerde filmdikte op de grootte van de transportparameters D en K zal een gedeelte van het experimenteel onderzoek met de microbalans gericht moeten zijn op de vraag in hoeverre de waarden voor D en K worden beïnvloed door de dikte van het filmpje.

3.5.4.3 Uit buismateriaal bestaande PVC-films

De structuur van PVC-films met diktes van 7 μm of meer is naar alle waarschijnlijkheid nog representatief voor de PVC-matrix van de buis [7].

Op grond van dit gegeven zou men kunnen concluderen dat deze filmpjes geschikt zijn voor Fickse sorptie-experimenten. De microbalanstechniek moet echter binnen redelijk kort tijdsbestek resultaten opleveren. De halfsorptietijd $t_{0,5}$ van een organische stof met een diffusiecoëfficiënt van 10^{-14} $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ bedraagt voor een $7 \mu\text{m}$ dikke PVC-film ongeveer 4 weken (zie figuur 3.7 of vergelijking (3.8)). Vanuit praktische overwegingen geredeneerd moet derhalve worden geconcludeerd dat geen Fickse sorptieexperimenten dienen te worden verricht aan PVC-films van bovengenoemde diktes. Dezelfde conclusie kan worden getrokken voor, door vermaling verkregen, PVC-bolletjes met een diameter van ongeveer $7 \mu\text{m}$.

Voor kleinere filmdiktes wordt de experimentele tijdsduur bekort. Ten gevolge van de kracht die door de microtoom bij het snijden op het PVC wordt uitgeoefend is het echter de vraag of voor filmdiktes kleiner dan $7 \mu\text{m}$ de structuur van de zo verkregen film ongewijzigd zal blijven. Bovendien blijkt in de praktijk dat tijdens het snijden met de microtoom bij onoordeelkundig gebruik de zeer dunne PVC-filmpjes nog wel eens allerlei ondefinieerbare c.q. gekreukelde vormen kunnen aannemen. Voor praktisch gebruik zijn deze filmpjes dan ook niet erg geschikt. Wanneer echter de nodige ervaring is opgedaan met het snijden van zeer dunne filmpjes, kunnen in principe PVC-films met diktes van één tot twee micrometer worden gesneden.

Fickse sorptie-experimenten aan deze microscopisch dunne PVC-filmpjes zullen vervolgens moeten uitwijzen in hoeverre de waarden voor D en K worden beïnvloed door de dikte van het filmpje (dat wil zeggen door de mogelijk ondergane structuurveranderingen van de polymeermatrix). Een dergelijk onderzoek is

echter zeer tijdrovend, terwijl het rendement naar verwachting vrij gering is (zie paragraaf 5.7.2.2). In het algemeen kan dan ook worden gesteld dat Fickse sorptie-experimenten aan uit buismateriaal verkregen PVC-deeltjes vanwege een diversiteit aan redenen op voorhand zoveel mogelijk vermeden dienen te worden.

3.5.4.4 Emulsiepolymerisatie PVC-bolletjes

Fickse sorptie-experimenten aan PVC worden over het algemeen uitgevoerd met behulp van dit soort bolletjes. Hiervoor zijn twee redenen aan te geven. De diameter van een dergelijk bolletje is doorgaans zeer klein ($d < 1 \mu\text{m}$). De totale sorptietijd bedraagt derhalve zelden meer dan enkele dagen (zie paragraaf 3.5.3). Bovendien is de diameter van dit type bolletjes uniform. Een experimenteel bepaalde Fickse sorptiecurve mag voor dit soort bolletjes dan ook worden beschreven door vergelijking (3.3). Dit impliceert dat D en K zeer eenvoudig zijn te berekenen.

Daarnaast blijkt dit type bolletjes uitermate geschikt te zijn voor die sorptie-experimenten waarbij het onderzoek naar eventueel optredende anomale diffusie in PVC centraal staat (zie paragraaf 5.7).

3.6

Conclusies

1. De diffusiecoëfficiënt D en de partiticoëfficiënt K van een organische stof voor een polymeer kunnen in vrij kort tijdsbestek worden bepaald wanneer sorptie-experimenten worden verricht met behulp van de in dit hoofdstuk beschreven microbalansmethode.
2. De microbalansmethode berust op het gegeven dat de noodzakelijke experimentele tijdsduur ter

bepaling van D en K zal afnemen wanneer de af te leggen diffusieweg van de permeant in het polymeer wordt verkleind.

3. De geometrie van de te onderzoeken kunststofdeeltjes dient filmvormig dan wel bolvormig te zijn.
4. De sorptie-experimenten dienen bij voorkeur te worden uitgevoerd aan polymere bolletjes van uniforme diameter dan wel aan films van gelijke dikte.
5. Voor gelijke geometrische factor \bar{d} is de totale tijdsduur voor een sorptie-experiment aan PVC honderden malen groter dan die voor PE.
6. Fickse sorptie-experimenten aan PVC dienen bij voorkeur te worden verricht aan emulsiepolymerisatie bolletjes. In het geval van PE blijken zeer dunne filmpjes het meest geschikt te zijn.

3.7

Literatuurverwijzingen en opmerkingen

[1] Crank, J.; The Mathematics of Diffusion, Clarendon Press, Oxford (1975).

[2] Het merendeel van de randvoorwaarden welke noodzakelijk zijn voor het afleiden van de vergelijkingen (3.3) en (3.4) zijn reeds geformuleerd in paragraaf 3.4.1. Eén extra randvoorwaarde dient echter nog vermeld te worden, te weten: de gradient van het concentratieprofiel in het middelpunt van het bolletje dan wel in het midden van de film (dat wil zeggen op $x=d/2$) is gelijk aan nul. Deze conditie kan op thermodynamische gronden worden gerechtvaardigd.

Het concentratieprofiel van de permeant in het bolletje of de film kan weer worden berekend met behulp van de Laplace-transformatietechniek (zie Appendix 2B).

Bij de afleiding van het concentratieprofiel in de film dient gebruik te worden gemaakt van het oneindig produkt:

$$\cosh (z) = \prod_{n=0}^{\infty} \left(1 + \frac{4z^2}{(2n+1)^2 \pi^2} \right)$$

De verkregen uitdrukking voor het concentratieprofiel in de film of het bolletje dient vervolgens te worden geïntegreerd over de transportcoördinaat. Wanneer deze geïntegreerde uitdrukking wordt vermenigvuldigd met de dichtheid van de permeant, wordt de toename in het gewicht van het polymere deeltje op tijdstip t verkregen. Wanneer vervolgens wordt gedeeld door de gewichtstoename voor $t \rightarrow \infty$, verkrijgt

men vergelijking (3.3), dan wel (3.4).

- [3] Berens, A.R.; Transport of organic liquids and vapors in rigid PVC: part II, (artikel); wordt gepubliceerd.
- [4] Berens, A.R.; Polymer, 18, 697 (1977).
- [5] Crank, J. and Park, G.S.; Diffusion in Polymers, Academic Press, London (1968).
- [6] Berens, A.R., J. Vinyl Techn., 1, 8 (1979).
- [7] Polva-Nederland B.V., Enkhuizen.

4 PERMEATIE VAN ORGANISCHE STOFFEN DOOR PE

4.1 Inleiding

Het experimenteel onderzoek naar de permeatie van organische stoffen door polymeren heeft sinds de zestiger jaren een toenemende aandacht gekregen.

Het merendeel van deze onderzoeken is, vanwege de korte experimentele tijdsduur, verricht door middel van sorptie (zie paragraaf 3.4) of time-lag experimenten (zie paragraaf 2.5) aan films met een dikte van ten hoogste enkele tientallen micrometers.

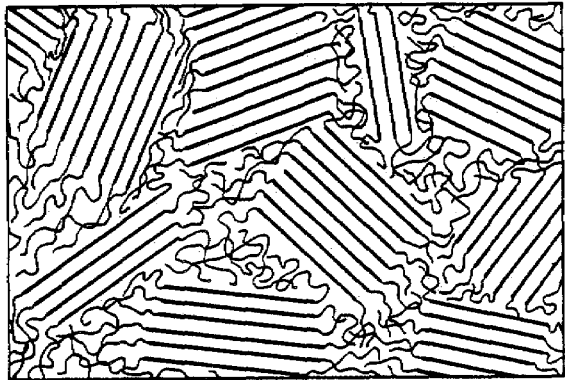
Relevante artikelen betreffende het permeatiemechanisme van organische stoffen door polymere films met een dikte van circa 1 mm of meer (macroscopisch dikke films) zijn slechts sporadisch aangetroffen in de literatuur (zie paragraaf 4.8 en 5.3). Dientengevolge is in eerste instantie bij het in dit rapport beschreven onderzoek uitgegaan van het theoretisch inzicht dat is verkregen uit de gerapporteerde experimenten aan dunne films.

Uit de literatuur blijkt dat de permeatie van organische stoffen door PE een andere benadering vereist dan de permeatie door PVC, aangezien PE bij kamertemperatuur behoort tot de semi-kristallijne rubberpolymeren ($T_{\text{glas}} < -80 \text{ }^{\circ}\text{C}$) waarvan de amorfe gebieden een hoge mate van beweeglijkheid vertonen, terwijl PVC ($T_{\text{glas}} = \text{circa } 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$) behoort tot de amorfe glaspolymeren waarvan de ketens vrij star en onbeweeglijk zijn.

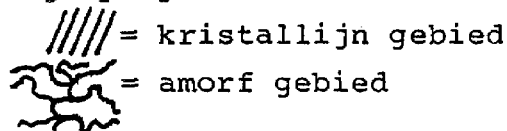
4.2 Beschrijving van het diffusiemechanisme in PE

Zoals gesteld dient PE beschouwd te worden als een gedeeltelijk kristallijn rubberpolymeer, waarin de ketens van het amorfe gedeelte een grote beweeg-

lijkheid bezitten. Wanneer een stof geen interactie vertoont met de polymeermatrix, bijvoorbeeld bij inerte gassen, zal bij PE de diffusie plaatsvinden door de amorse beweeglijke gebieden (zie figuur 4.1) terwijl bij PVC het molecuul zal permeëren door "de vrije volumetjes", welke aanwezig zijn tussen de starre amorse polymeerketens.



Figuur 4.1 - Structuur van een gedeeltelijk kristallijn polymeer



De diffusie van inerte gassen kan worden beschreven door de diffusievergelijkingen van Fick [1].

Wanneer de moleculaire afmetingen van een permeant kleiner zijn dan de monomere eenheid van een polymeerketen en wanneer geen interactie optreedt tussen de permeant en de PE-polymeermatrix is een oscillatie van één of twee monomere eenheden voldoende om de permeant te laten diffunderen van de ene positie naar de andere. Diffusie van inerte stoffen zoals N_2 , O_2 , CO_2 verloopt volgens een dergelijk mechanisme.

Wanneer de grootte van de permeant, bijvoorbeeld die van organische stoffen, vergelijkbaar is met of groter is dan de afmeting van de monomere eenheid

van de polymeerketen, zal een micro-Brownse beweging van meerdere polymeereenheden noodzakelijk zijn voor het optreden van diffusie.

Bij de diffusie van een dergelijk molecuul in de PE-polymeermatrix zal een herrangschikking van de om het molecuul liggende polymeerketens optreden. Aangezien de polymeerketens van de amorfe gebieden van de PE-polymeermatrix een hoge beweeglijkheid bezitten zal dientengevolge de diffusiecoëfficiënt van een organische stof in PE voor het merendeel worden bepaald door de mate waarin deze micro-Brownse beweging optreedt.

Het verhogen van de temperatuur verhoogt de mobiliteit der polymeerketens waardoor de gemiddelde afstand tussen de polymeerketens groter wordt. De sterische hindering tussen permeant en polymeermatrix zal hierdoor kleiner worden waardoor de permeant zich sneller door het polymeer kan voortbewegen. Dientengevolge zal de waarde van de diffusiecoëfficiënt toenemen als functie van de temperatuur.

Een soortgelijk effect treedt op wanneer de permeant een fysisch-chemische interactie kan aangaan met de polymeerketens van PE. Als gevolg van deze interacties zullen de aantrekkingskrachten tussen de polymeerketens verminderen waardoor, evenals door temperatuursverhoging, de gemiddelde afstand tussen de polymeerketens groter wordt. Hierdoor zal de mobiliteit van de permeant eveneens toenemen.

Organische verbindingen vertonen veelal interactie met de polymeermatrix. De mate waarin deze interactie optreedt is onder meer afhankelijk van het verschil tussen de cohesie-energie van de polymeermatrix en de cohesie-energie van de organische stof. De cohesie-energie van een organische verbinding kan worden uitgedrukt in termen van de Hildebrand-

parameter δ [2]. Dolezel stelt [3] dat, hoe dichter dit verschil in cohesie-energiën tot nul nadert des te groter de interactie zal zijn. De mate van interactie is bovendien afhankelijk van de concentratie van de permeant.

Wanneer interactie optreedt zal de structuur van de polymeermatrix veranderingen ondergaan. In geval van PVC kan de permeant ten gevolge van de starheid van de polymeermatrix zwelkrachten veroorzaken (zie hoofdstuk 5). Bij PE zal dit veel minder het geval zijn, aangezien de beweeglijkheid van de polymeerketens de ontwikkeling van een zwelkracht grotendeels verhindert [4]. Vanwege dit verschil in interactie is voor de beschrijving van het permeatieproces in PVC en PE een verschillende benadering noodzakelijk.

4.3 Concentratie-afhankelijke permeatie in PE

Zowel sorptieproeven (zie paragraaf 3.4) als time-lag experimenten die zijn verricht aan dunne PE-films, hebben aangetoond dat ten gevolge van de beweeglijkheid van de polymeerketens het diffusieproces door PE-films mag worden beschreven met de twee algemene wetten van Fick. Tevens toonden deze experimenten aan dat zowel de diffusie- als de partiticoëfficiënt van een organische stof concentratie-afhankelijk kan zijn.

Doordat de betreffende interactie de polymeermatrix doet "zwellen" zullen beide coëfficiënten groter worden naarmate de concentratie van de permeant toeneemt. Voor zeer lage concentraties van organische verbindingen zal de interactie nagenoeg zijn te verwaarlozen (zie paragraaf 8.2.1.3). Het diffusieproces kan dan, evenals voor inerte gassen, worden beschreven met de eerste en tweede concentra-

tie-onafhankelijke diffusiewet van Fick (zie paragraaf 2.3.2).

Uit de inventarisatie van bodemverontreinigingen is gebleken (zie hoofdstuk 13) dat als verontreiniging veel stoffen voorkomen, waarvan de Hildebrand-parameter δ vergelijkbaar is met die van PE. Dit betekent dat experimenten aan PE-buizen voor hogere concentraties van relevante organische verbindingen dienen te worden beschreven met de concentratie-onafhankelijke tweede wet van Fick.

Voor de beschrijving van het permatieproces zal daarom noodgedwongen moeten worden uitgegaan van een concentratie-onafhankelijke diffusiecoëfficiënt (zie paragraaf 2.3.2). Dit heeft tot gevolg dat een exacte mathematische beschrijving van het permatieproces van niet-inerte organische stoffen door PE niet mogelijk is.

Dit kan worden geïllustreerd aan de hand van het volgende voorbeeld.

In de stationaire toestand zal de flux van de permeant ($J(x) = \text{constant}$) mogen worden beschreven door:

$$J = \text{constant} = -D \frac{dC(x)}{dx} \quad (4.1)$$

Wanneer vergelijking (4.1) wordt vermenigvuldigd met dx en vervolgens wordt geïntegreerd van 0 tot d en van $C(0)$ tot 0 (in geval van Barrer) luidt het resultaat:

$$J = -\frac{1}{d} \int_{C(0)}^0 D(C) dC = \overline{D}_{\text{gem.}} \frac{C(0)}{d} \quad (4.2)$$

met

$$\overline{D}_{\text{gem.}} = \frac{1}{C(0)} \int_0^{C(0)} D(C) dC \quad (4.3)$$

Omdat D als functie van C niet bekend is en niet valt te berekenen zal vergelijking (4.3) niet zijn te integreren. Een soortgelijke gedachtengang kan worden gevolgd gedurende de tijd dat het permeatieproces nog niet de stationaire toestand heeft bereikt.

Tijdens het niet-stationaire diffusieproces zal de gemiddelde afstand tussen de polymeerketens groter worden wat resulteert in een toenemende D_{gem} met de tijd. De limietwaarde van D_{gem} zal worden gegeven door vergelijking (4.3). Een analoge beschouwing kan worden gehouden over de concentratie-afhankelijkheid van de partiticoëfficiënt K . Time-lag experimenten verricht volgens Barrer (zie paragraaf 2.5) zullen dientengevolge een gemiddelde \bar{D} en \bar{K} opleveren, aangeduidt door \bar{D} en \bar{K} .

De concentratie-afhankelijkheid van \bar{D} en \bar{K} voor een organische verbinding kan worden onderzocht door voor een aantal concentraties time-lag experimenten te verrichten. Indien een concentratie-afhankelijkheid wordt waargenomen heeft dit tot gevolg dat de waarde van beide coëfficiënten, in principe, slechts geldig is voor de onderzochte concentratie.

4.4 Interpretatie van concentratie-afhankelijke time-lag experimenten aan PE

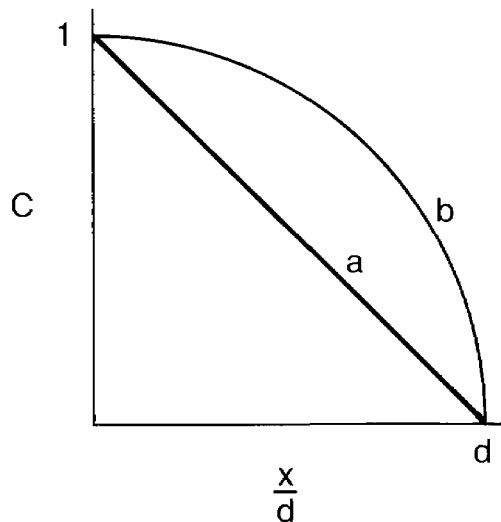
Voor een juiste interpretatie van permeatie-experimenten, verricht volgens het time-lag proces van Barrer, dient bij concentratie-afhankelijke permeatie door PE rekening te worden gehouden met onder meer de volgende punten.

4.4.1 Effect van de concentratie-afhankelijkheid van de diffusiecoëfficiënt op het concentratieprofiel en de $Q(t)$ versus t -curve.

4.4.1.1 Het concentratieprofiel

Wanneer de diffusiecoëfficiënt onafhankelijk is van de concentratie zal het concentratieprofiel binnen het polymeer in de stationaire toestand worden gegeven door een rechte zoals weergegeven in figuur 4.2, curve a.

Wanneer de diffusiecoëfficiënt echter concentratieafhankelijk is zal het concentratieprofiel van deze rechte afwijken. Aangezien de concentratie van de permeant niet uniform is binnen het polymeer zal de diffusiecoëfficiënt afhankelijk zijn van de plaats. Het concentratieprofiel wordt in dit geval gegeven door een curve zoals geschetst in figuur 4.2, curve b.

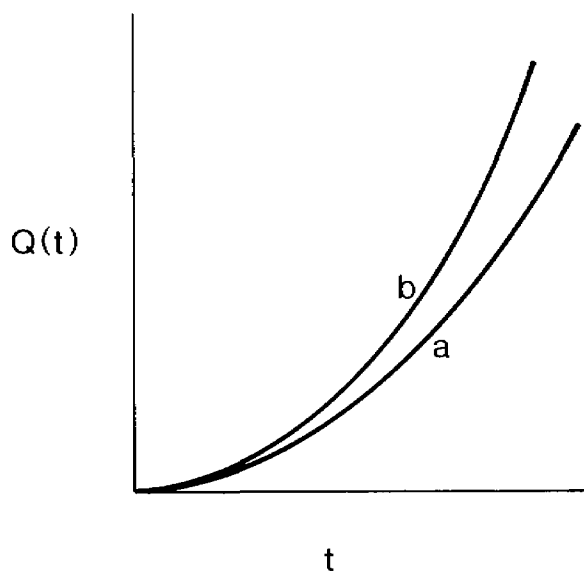


Figuur 4.2 - Concentratieprofielen in de stationaire toestand voor $D = D_0 (1 + f(C))$ met $C(0) = 1$
a: $f(C) = 0$; b: $f(C) = \exp. (3C)$

De stofstroom $J(d,t)$ (vergelijking (2.9)) die het water in de buis binnentreedt kan bij wel of geen concentratie-afhankelijkheid hierdoor orden van grootte verschillen.

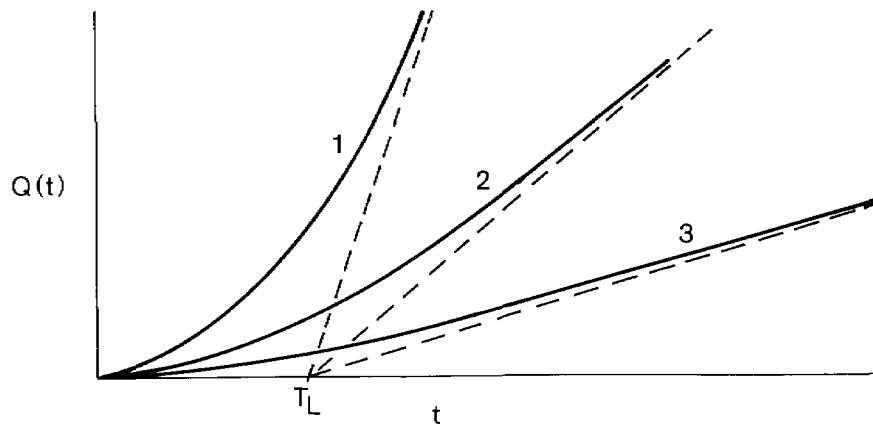
4.4.1.2 De $Q(t)$ versus t -curve

- a. Wanneer de diffusiecoëfficiënt ten tijde van het permeatie-experiment significant verandert zal dit tot uitdrukking komen in het verloop van de gemeten $Q(t)$ versus t -curve. Doordat D ten tijde van het experiment toeneemt zal de gemeten $Q(t)$ curve boven de $Q(t)$ curve liggen die geldt bij een constante diffusiecoëfficiënt (figuur 4.3).

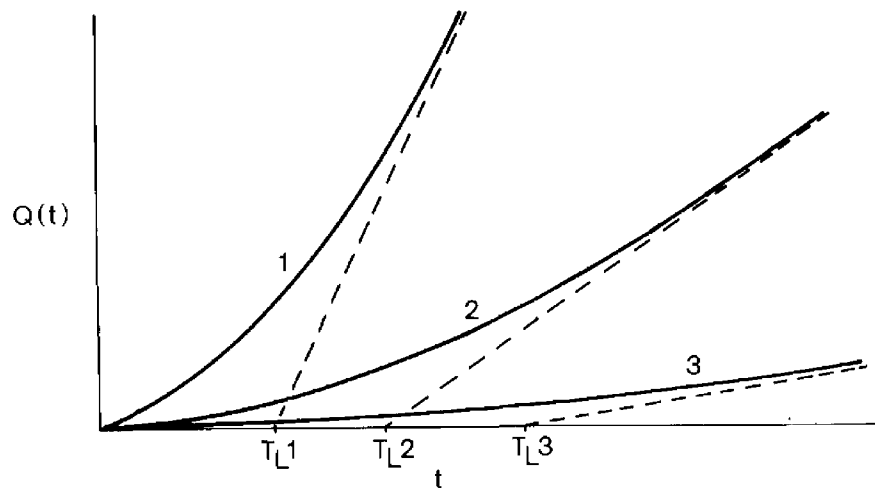


Figuur 4.3 - Effect van concentratie-afhankelijke D gedurende één experiment op het verloop van de $Q(t)$ versus t -curve.
Curve a: D constant;
Curve b: D neemt toe in de tijd

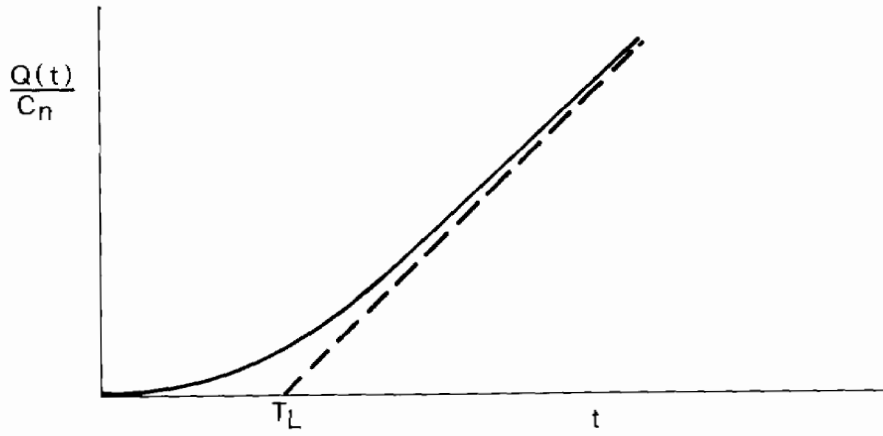
- b1. Wanneer een serie van n permeatie-experimenten wordt verricht bij verschillende concentraties waarbij zowel D als K constant zijn binnen dit concentratie-interval, zal het time-lag procedé $Q(t)$ versus t -curven opleveren zoals is weergegeven in figuur 4.4a.
- b2. Wanneer de diffusiecoëfficiënt daarentegen concentratie-afhankelijk is, zal een aantal experimenten verricht bij verschillende concentraties een (kwalitatief) resultaat geven zoals is weergegeven in figuur 4.4b.



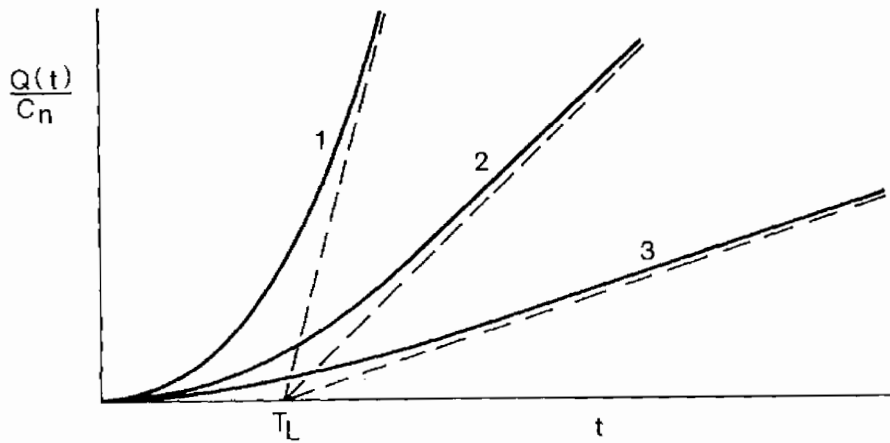
Figuur 4.4a - Verloop van $Q(t)$ in de tijd met concentratie-onafhankelijke D en K , waarbij concentratie $C_1 > C_2 > C_3$ ($n=3$)



Figuur 4.4b - Verloop van $Q(t)$ in de tijd met concentratie-afhankelijke \bar{D} , waarbij concentratie $C_1 > C_2 > C_3$ ($n=3$)



Figuur 4.5a - Verloop van $Q(t)/C_n$ in de tijd met concentratie-onafhankelijke D en K , geldend voor verschillende concentraties C_n



Figuur 4.5b - Verloop van $Q(t)/C_n$ in de tijd met concentratie-afhankelijke \bar{K} (D is constant), waarbij $C_1 > C_2 > C_3$ ($n=3$)

Het verschil in het verloop van de curven geschetst in figuur 4.4b in vergelijking met die van figuur 4.4a kan worden verklaard door het feit dat het time-lag intercept T_L omgekeerd evenredig is met de diffusiecoëfficiënt \bar{D} . Indien de diffusiecoëfficiënt concentratie-afhankelijk blijkt te zijn zal \bar{D} groter worden bij toenemende concentratie. Als gevolg zal T_L kleiner worden.

4.4.1.3 Effect van de concentratie-afhankelijkheid van de partiticoëfficiënt op de $Q(t)$ versus t -curve

Wanneer een serie van n experimenten wordt verricht bij verschillende concentraties C_n ($i = 1, 2, \dots, n$) waarbij zowel D als K concentratie-onafhankelijk zijn zal uitzetten van $Q(t)/C_n$ versus t volgens vergelijking (2.10), (zie paragraaf 2.5.1) een kwalitatief resultaat geven dat is geschetst in figuur 4.5a.

In het - hypothetische - geval dat D niet maar \bar{K} wel concentratie-afhankelijk is zal daarentegen een kwalitatief resultaat worden verkregen zoals is weergegeven in figuur 4.5b.

De helling van de onderbroken lijnen in figuur 4.5a en figuur 4.5b is een maat voor de waarde van de partiticoëfficiënt K , die wordt gegeven door vergelijking (2.13), (zie paragraaf 2.5.1).

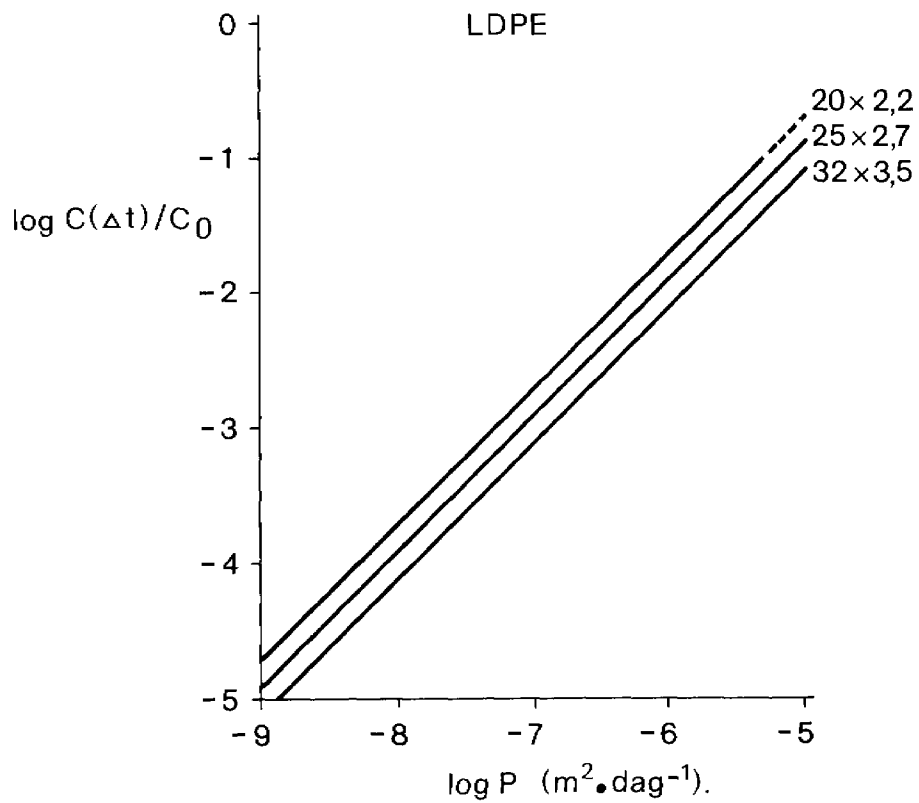
4.5 De concentratie aan gepermeerde stof in de stationaire toestand

Uit de literatuurstudie is gebleken dat de diffusiecoëfficiënten van organische verbindingen in rubberpolymeren doorgaans niet kleiner zijn dan $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ en niet groter dan $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ [1]. In het extreme geval dat de diffusiecoëffi-

ciënt van een bepaalde organische verbinding gelijk is aan $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ zal de time-lag tijd T_L voor een PE-buis met een wanddikte van 3,5 mm ongeveer 6,5 jaar bedragen (vergelijking (2.12)). Omdat de diffusiecoëfficiënten van organische stoffen in PE doorgaans groter zijn dan $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ mag in het algemeen worden aangenomen dat het permeatieproces door PE-buizen binnen enkele jaren in de stationaire toestand zal zijn beland (zie hoofdstuk 8). Uit dit voorbeeld kunnen drie conclusies worden getrokken, te weten:

- de permeabiliteitscoëfficiënt P is de relevante transportparameter onder praktijkomstandigheden;
- time-lag experimenten aan PE-buizen, ter bepaling van de transportparameters D , K en P , kunnen zeer tijdrovend zijn;
- de eenheid $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ leidt tot extra rekenwerk wanneer berekeningen dienen te worden uitgevoerd aan films van macroscopische dimensies (c.q. buiswanden). In een later stadium van dit rapport (hoofdstuk 8) worden de diffusiecoëfficiënt D en de permeabiliteitscoëfficiënt P uitgedrukt in de eenheid $\text{m}^2 \cdot \text{dag}^{-1}$. Vanuit praktijk oogpunt gezien valt met deze eenheid eenvoudiger te rekenen. In deze paragraaf wordt dit geïllustreerd aan de hand van een voorbeeld.

De hoeveelheid stof die in de stationaire toestand per tijdseenheid door een PE-buiswand permeert wordt bepaald door de permeabiliteitscoëfficiënt P , de buitenconcentratie C_0 en de dimensies van de buis (zie vergelijking (2.14)). Wanneer het water in de buis gedurende Δt dagen wordt stilgezet be draagt de concentratie $C(\Delta t)$ in het drinkwater:



Figuur 4.6 - Log $(C(\Delta t)/C_0)$ tegen Log P volgens vergelijking (4.4) met $\Delta t = 8$ uur (0,333 dag) voor drie typen LDPE-dienstleidingen:

- 1: $\phi = 20$ mm; $d = 2,2$ mm
- 2: $\phi = 25$ mm; $d = 2,7$ mm
- 3: $\phi = 32$ mm; $d = 3,5$ mm

$$\frac{C(\Delta t)}{C_0} = \frac{2 \cdot \Delta t \cdot P}{r \cdot d} \quad (4.4)$$

met: $C(\Delta t)$: concentratie van de organische verbinding in het drinkwater na Δt dagen stilstand ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)

C_0 : concentratie van de organische verbinding buiten de buis ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)

Δt : stagnatietijd van het drinkwater (dag)

P : permeabiliteitscoëfficiënt ($\text{m}^2 \cdot \text{dag}^{-1}$)

r : inwendige straal van de buis (m)

d : wanddikte van de buis (m)

Opgemerkt dient te worden dat vergelijking (4.4) slechts geldig is zolang $C(\Delta t) \ll C_0$.

De twee voor de hand liggende keuzes betreffende de grootte van de stagnatietijd Δt zijn 8 uur (stilstand gedurende de nacht) en 2 dagen (stilstand gedurende een weekend).

Figuur 4.6 presenteert voor de drie meest gangbare typen LDPE-dienstleidingen de concentratieratio $C(\Delta t)/C_0$ als functie van de permeabiliteitscoëfficiënt P bij 8 uur stilstand van het drinkwater ($\Delta t = 0,333$ dag). De dimensies van de drie typen LDPE-dienstleidingen zijn: $\phi = 20$ mm, $d = 2,2$ mm; $\phi = 25$ mm, $d = 2,7$ mm en $\phi = 32$ mm, $d = 3,5$ mm. Vanaf zekere waarde van de permeabiliteitscoëfficiënt P is de permeatie door de PE-buiswand zo groot dat vergelijking (4.4) formeel gezien niet meer mag worden toegepast. In figuur 4.6 weerspiegelt zich dit in het onderbroken gedeelte van de rechte.

Uit figuur 4.6 kan worden geconcludeerd dat:

- bij constante P de concentratieratio $C(\Delta t)/C_0$ toeneemt wanneer de inwendige straal en/of de wanddikte van de PE-buis afneemt;
- bij constante C_0 de concentratie aan gepermeerde stof $C(\Delta t)$ afneemt wanneer P kleiner wordt.

4.6 De activiteit van een organische verbinding

In dit rapport komt regelmatig het begrip "activiteit van een organische verbinding" ter sprake. Aangezien er in de literatuur vele thermodynamische handboeken voorhanden zijn die dit onderwerp tot in de fijnste theoretische details behandelen, beperkt deze paragraaf zich tot een korte op de praktijk gerichte beschrijving van het begrip activiteit (zie tevens [5]). Bovendien wordt aangegeven onder welke voorwaarde de activiteit van een organische verbinding kan worden vertaald in termen van concentraties.

In de thermodynamische evenwichtssituatie is de activiteit van een organische verbinding in de pure, vloeibare vorm gelijk aan die in de verzadigde damp en aan die in een verzadigde waterige oplossing. Voor de drie genoemde situaties is de activiteit van de organische verbinding per definitie gelijk aan één.

De activiteit van een onverzadigde organische damp kan worden gedefinieerd als:

$$a_1 = \frac{P}{P_0} \quad (4.5)$$

met: a_1 : activiteit

P : dampspanning van de organische verbinding
in de onverzadigde damp (mbar)

P_0 : maximale dampspanning (mbar).

Uit vergelijking (4.5) volgt dat de activiteit kan variëren van nul tot één.

Voor onverzadigde waterige oplossingen van slecht oplosbare organische verbindingen kan de activiteit worden uitgedrukt door:

$$a_1 = \gamma_1 \frac{C_o}{C_o^{\max}} \quad (4.6a)$$

met: γ_1 : activiteitscoëfficiënt van de organische verbinding in de waterige oplossing

C_o^{\max} : maximale oplosbaarheid van de organische verbinding in water (g.liter⁻¹)

C_o : concentratie van de organische verbinding in water, met $C_o < C_o^{\max}$ (g.liter⁻¹).

De activiteitscoëfficiënt γ_1 is gelijk aan één wanneer de wisselwerkingskrachten tussen de moleculen ontbreken. Het is duidelijk dat dit alleen voor fictieve systemen het geval kan zijn. In werkelijkheid wordt de coëfficiënt γ_1 in zekere mate beïnvloed door de optredende intermoleculaire wisselwerkingskrachten. Onder bepaalde omstandigheden is de invloed van deze wisselwerkingen in eerste instantie te verwaarlozen, wat impliceert dat γ_1 gelijk is aan één. Indien de wisselwerkingen niet verwaarloosbaar zijn treden niet-idealiteitseffecten op. De activiteitscoëfficiënt is dan doorgaans ongelijk aan één. Dit kan met name het geval zijn voor hoge, maar onverzadigde concentraties.

Vanwege een leemte aan experimentele data kunnen tot op heden echter geen kwantitatieve uitspraken worden gedaan omtrent de invloed van deze, eventueel optredende, niet-idealiteitseffecten op de grootte van de activiteitscoëfficiënt γ_1 . Wanneer men de resultaten van het permeatie-onderzoek wil vertalen naar praktijksituaties dan zal ervan moeten worden uitgegaan dat eventuele optredende niet-idealiteitseffecten verwaarloosbaar klein zijn; dat wil zeggen $\gamma_1 = 1$.

De activiteit van een organische verbinding in een onverzadigde waterige oplossing wordt dan gegeven door

$$a_1 = \frac{C_o}{C_o^{\max}} \quad (4.6b)$$

In hoofdstuk 14 wordt voor een groot aantal organische verbindingen de waarden voor C_o^{\max} en P_o gepresenteerd. Voor het merendeel van de organische verbindingen is de verzadigingsconcentratie in de damp- en waterfase verschillend.

Het permeatie-onderzoek dient onder andere uitsluitel te verschaffen omtrent de vraag of de concentratie dan wel de activiteit van de permeant de bepalende factor is bij de permeatie door kunststof drinkwaterleidingbuizen. Omdat de verzadigingsconcentraties in damp- en waterfase doorgaans verschillend zijn, ligt het voor de hand dat permeatie-experimenten worden uitgevoerd vanuit beide fasen.

4.7 Factoren die van invloed zijn op de permeatie

In PE is de permeatie het laagst voor polaire stoffen en het hoogst voor apolaire stoffen (verbindingen zoals koolwaterstoffen). De diffusiecoëfficiënt 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 [1]. De partiticoëfficiënt K daarentegen neemt voor een groep homologe verbindingen exponentieel toe met de toename in moleculair volume en dwarsdoorsnede van het binnendringende molecuul. Als resultaat van dit

compenserend effect van molecuulvorm en grootte op D en K is de permeabiliteitscoëfficiënt P veel minder afhankelijk van vorm en grootte van de permeant dan elke term afzonderlijk.

Algemeen kan worden gesteld dat de permeatie in PE doorgaans afneemt bij toenemende dichtheid, kristallisatiegraad en oriëntatie van de polymeerketens.

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

4.8 Theoretische modellen

Naast het experimentele onderzoek dat is verricht aan permeatie van organische stoffen door PE-films zijn er de afgelopen dertig jaar ook theoretische modellen ontwikkeld voor de permeatie van (eenvoudige) stoffen door semi-kristallijne rubbers.

Hoewel de Fickse-benadering van het diffusieproces door rubberpolymeren het mogelijk maakt de relevante transportparameters D, K en P experimenteel te bepalen geeft het geen enkele informatie omtrent de factoren die de grootte van deze coëfficiënten bepalen. Een tweede benaderingswijze tracht de transportparameters te correleren aan bekende thermodynamische grootheden. Zo wordt het verband tussen temperatuur en diffusie- respectievelijk partitiecoëfficiënt gegeven door een Arrheniusvergelijking.

$$D = D_0 \cdot e^{-E_d/RT} \quad (4.7)$$

en

$$K = K_0 \cdot e^{-\Delta H/RT} \quad (4.8)$$

Hierin zijn D_0 en K_0 de limietwaarden voor D en K indien de temperatuur nadert tot oneindig. E_d is de activeringsenergie voor diffusie, ΔH is de oploswarmte, R de gasconstante en T de absolute temperatuur.

Aangezien $P = D.K$ kunnen de vergelijkingen (4.7) en (4.8) worden gecombineerd tot:

$$P = D_0 \cdot K_0 \cdot e^{-(\Delta H + E_d)/RT} \quad (4.9)$$

zodat

$$P = P_0 \cdot e^{-E_p/RT} \quad (4.10)$$

P_0 is de zogenaamde intrinsieke permeabiliteitscoëfficiënt die is gedefinieerd als de waarde van P in de limiet T nadert tot oneindig. E_p is de activeringsenergie voor het totale permeatieproces.

Op grond van deze globale thermodynamische beschrijving van het permeatieproces kunnen de gepubliceerde modellen worden ingedeeld in een tweetal categorieën:

A. Thermodynamische en statistisch-mechanische modellen

Als voorbeeld van dit soort modellen kunnen de theorieën van Cohen en Turnbull [6], Barrer [7], Brandt [8], Di Benedetto en Paul [9] en Vrentas en Duda [10] worden genoemd. Allen trachten de karakteristieke transportparameters P_0 , D_0 en K_0 uit te drukken in termen van thermodynamische en/of moleculaire grootheden. Het voordeel van dit type modellen is dat ze het theoretisch inzicht aangaande permeatie door rubbers vergroten. In hun gepresenteerde vorm dienen als nadelen de beperkte geldigheid (inerte gassen) als wel de praktische onbruikbaarheid (niet te bepa-

len parameters) te worden genoemd. Onderzoek wees uit dat de genoemde modellen niet zodanig konden worden gemodificeerd dat zij alsnog praktisch toepasbaar werden voor de onderhavige permeatieproblematiek.

B. Empirische modellen

Salame heeft een empirisch model ontwikkeld dat op voorhand de permeabiliteitscoëfficiënt van pure organische stoffen door PE voorspelt [11] (liquid-immersion).

Dit empirisch model is later verfijnd door Laine et al. [12], omdat het model van Salame voor bepaalde groepen verbindingen totaal niet voldeed. In dit empirisch model van Laine wordt de permeabiliteitscoëfficiënt P van een organische verbinding (in pure vorm) gecorreleerd met de Hildebrand-parameter δ van de desbetreffende stof. Voor de onderzochte verbindingen bedraagt de berekende correlatiecoëfficiënt ongeveer 0,66. Derhalve lijkt de vraag gewettigd of het gepresenteerde model ook een daadwerkelijke verfijning is.

4.9 Conclusies omtrent de permeatie van organische stoffen door PE en de opzet van het experimenteel onderzoek

Gezien de randvoorwaarden van het permeatie-onderzoek, de factoren die de permeatie door PE beïnvloeden (zie paragraaf 4.7), alsmede de praktische onbruikbaarheid van de bestaande modellen (zie paragraaf 4.8) is het onmogelijk een theoretisch model te ontwikkelen dat de permeatie door PE op grond van de moleculaire eigenschappen van de organische stof en het polymeer op voorhand weet te

voorspellen.

Dit betekent dat het doel van de experimenten zich ten tijde van het project noodzakelijkerwijs heeft gewijzigd van invullen van een model tot het verkrijgen van een beter inzicht in de processen. Een geschikte wijze om dit doel te verwezenlijken is het uitvoeren van time-lag experimenten met diverse organische verbindingen en voor verschillende concentraties. Tevens verdient het aanbeveling om experimenten uit te voeren vanuit zowel de (organische) dampfase als de waterfase.

4.10 Literatuur

- [1] Crank, J. and Park, G.S.; Diffusion in Polymers, Academic Press, New York (1968).
- [2] Barton, A.F.M.; Handbook of Solubility Parameters and other Cohesion Parameters, C.R.C. Press, Boca Raton (1983).
- [3] Dolezel, B.; Die Beständigkeit von Kunststoffen und Gummi, Carl Hanzen Verlag, München (1978).
- [4] Haward, R.N; The Physics of Glassy Polymers, Applied Science Publishers Ltd., London (1973).
- [5] Verheijen, L.A.H.M.; KIWA-mededeling nr. 86.
- [6] Cohen, M.H. and Turnbull, D.; J. Chem. Phys. 31, 1164 (1959).
- [7] Barrer, R.M.; J. Phys. Chem., 61, 179 (1957).
- [8] Brandt, W.W.; J. Phys. Chem., 63, 1084 (1959).
- [9] DiBenedetto, A.T. and Paul, D.R., J. Polymer Sci. A., 2, 1601 (1964).
- [10] Vrentas, J.S. and Duda, J.L., Macromolecules 9, 785 (1976).
- [11] Salame, M.; S.P.E. Trans, Oct., 153 (1961).
- [12] Laine, R. and Osburn, J.O.; J. Appl. Polymer Sci., 15, 327 (1971).

5 PERMEATIE VAN ORGANISCHE STOFFEN DOOR PVC

5.1 Inleiding

Zoals reeds is vermeld (zie paragraaf 4.1) behoort PVC tot de groep van de amorfe glaspolymeren waarvan de ketens vrij star en onbeweeglijk zijn. In tegenstelling tot het rubberpolymeer PE zullen de polymeerketens van PVC traag reageren op invloeden van buitenaf. Door deze traagheid van de polymeerketens kunnen bij de permeatie van organische stoffen door PVC significante afwijkingen optreden van het in hoofdstuk 2 en 3 beschreven ideale Fickse-diffusiegedrag. Er kan slechts dan significante permeatie door PVC plaatsvinden wanneer de condities voor het optreden van anomale diffusie dan wel front-diffusie aanwezig zijn. In de paragrafen 5.2 en 5.3 zal hier nader op worden ingegaan. Tevens blijkt dat er in de literatuur geen modellen voorhanden zijn die het, tijdsafhankelijke, anomale of front-diffusiegedrag adequaat weten te beschrijven, dan wel de condities kunnen aangeven wanneer afwijkingen van het ideale Fickse diffusiegedrag zullen optreden.

Door voornoemde aspecten kreeg het verrichte onderzoek een sterk empirisch karakter, terwijl de feitelijke probleemstelling in de loop van het onderzoek een steeds meer afgebakend karakter kreeg. In paragraaf 5.4 zal dit nader worden toegelicht waarbij in het bijzonder de meest belangrijke deelproblematieken zullen worden geformuleerd.

De overige paragrafen van dit hoofdstuk zijn gewijd aan de rapportage van zeer recentelijk, overwegend elders, verkregen resultaten die bij nadere analyse een afdoend antwoord blijken te geven op een aantal van de in paragraaf 5.4 vermelde deelproblematie-

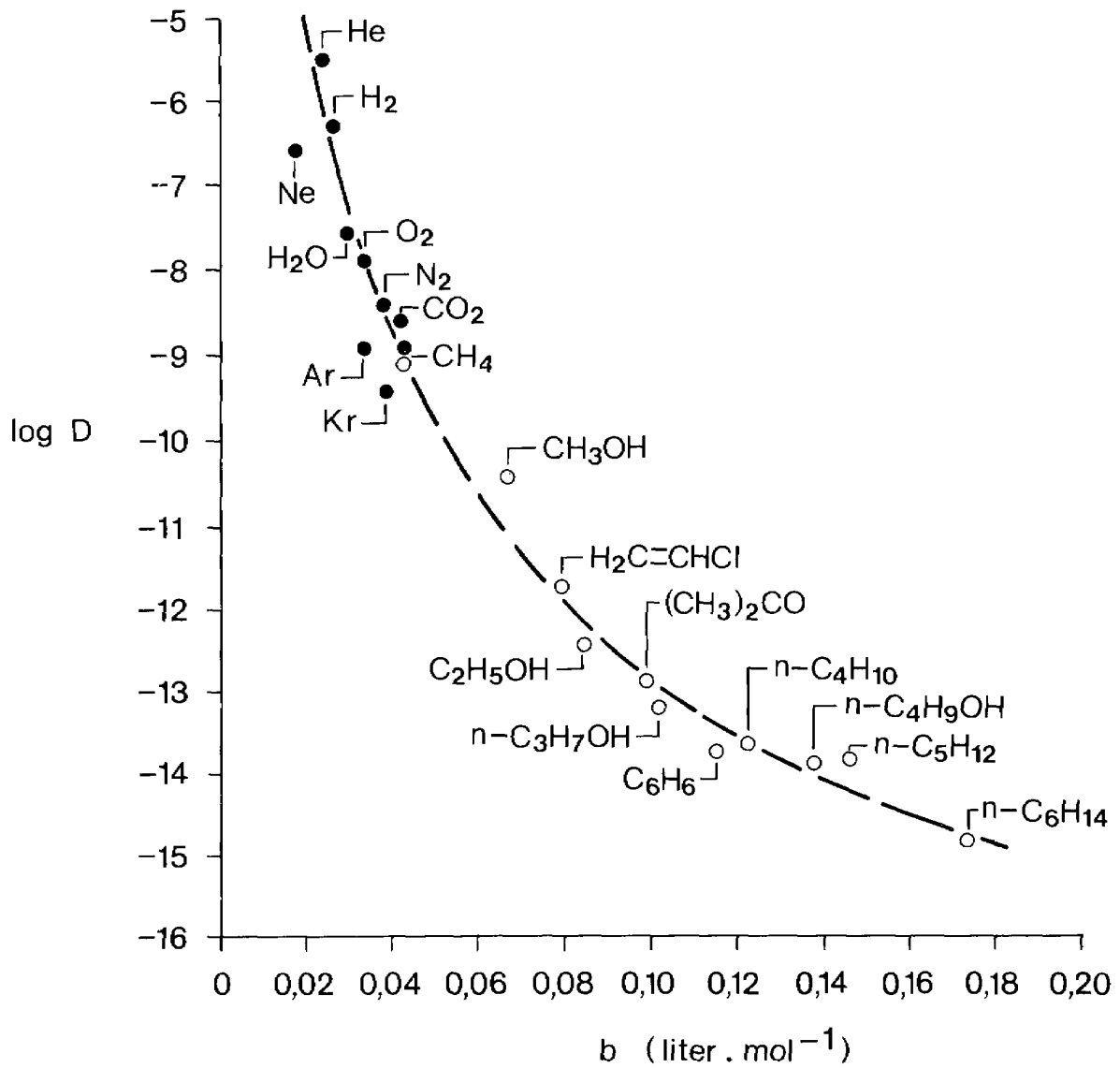
ken.

5.2 Ideale Fickse diffusie

De eerste inzichten in de mogelijke permeatie van organische bodemverontreinigingen door PVC-leidingen werden verkregen op grond van in 1979 gerapporteerde sorptie-experimenten aan microscopisch fijne PVC-poeders [1]. De poeders bestonden uit bolletjes van uniforme deeltjesgrootte (0,11 en/of 0,44 μm) die werden verkregen door emulsiepolymerisatie.

De sorptie-experimenten werden uitgevoerd met behulp van de in hoofdstuk 3 beschreven microbalansmethode. In dit hoofdstuk is uiteengezet dat uit het verloop van de verkregen sorptiecurve kan worden geconcludeerd of het diffusieproces binnen PVC kan worden beschreven met de twee wetten van Fick. Indien een ideaal Ficks sorptiegedrag wordt waargenomen kunnen uit de verkregen sorptiecurve de diffusiecoëfficiënt D en de partiticoëfficiënt K van de organische stof in het polymeer worden bepaald. De sorptie-experimenten aan de zeer fijne PVC-poeders werden allen uitgevoerd bij zeer lage activiteit ($\ll 0,1 P_0$) van de onderzochte organische verbindingen [1]. Voor deze lage penetrantactiviteiten werd een nagenoeg ideaal Ficks sorptiegedrag waargenomen. De aldus bepaalde diffusiecoëfficiënten zijn voor de onderzochte organische verbindingen in figuur 5.1 uitgezet tegen de bijbehorende Van der Waals constanten b (met b de molair volume constante).

Uit deze figuur blijkt dat de grootte van de diffusiecoëfficiënt afneemt wanneer de moleculaire afmeting van de permeant toeneemt. Dit valt te verklaren uit het feit dat de grootte van de diffusiecoëfficiënt - onder meer - wordt bepaald door de



Figuur 5.1 - Experimenteel gevonden verband [1] tussen de diffusiecoëfficiënt D (in $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$) voor diverse organische verbindingen in PVC en de bijbehorende Van der Waals constante b bij $30\text{ }^\circ\text{C}$ ($b = \text{molair volume constante}$)

mate van frictie tussen penetrant en polymeerketens. Door de dichte en starre structuur van de PVC matrix zal de frictie groter worden bij toenemende molecuulgrootte van de permeant. Dit impliceert dat de diffusiecoëfficiënten van de meeste, als bodemverontreiniging voorkomende, organische verbindingen kleiner dan of gelijk zijn aan die van benzeen.

Bij ideale Fickse diffusie is de waarde van de diffusiecoëfficiënt onafhankelijk van de dimensies van het polymeer c.q. PVC deeltje (zie paragraaf 2.5.1). Aangezien er bij lage penetrantactiviteit sprake is van ideale Fickse diffusie mogen de voor microscopisch kleine PVC-deeltjes verkregen diffusiedata van figuur 5.1 ook worden gebruikt voor berekeningen aan deeltjes van macroscopische dimensies, zoals PVC-buizen.

De diffusiecoëfficiënt van een organische stof in een PVC-buis is echter afhankelijk van de thermische omstandigheden tijdens en na het extrusieproces, de aanwezigheid van stabilisatoren in de buis, de geleringsgraad en dergelijke. Onderstaand rekenvoorbeeld toont echter aan dat dit soort factoren hooguit tweede orde effecten zijn.

We beschouwen hiertoe de permeatie van benzeen door een PVC-buis met een wanddikte van 1,6 mm en een buitendiameter van 32 mm. Gemakshalve veronderstellen we dat de diffusiecoëfficiënt van benzeen in de PVC-buis gelijk is aan die uit figuur 5.1; dat wil zeggen $D = 2 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$. Uit [1] en vergelijking (2.1) volgt dat de partiticoëfficiënt K van benzeen ongeveer gelijk is aan 1000.

Indien de experimentele omstandigheden overeenkomen met die van Barrer (zie paragraaf 2.4 en 2.5) bedraagt de time-lag tijd T_L :

$$T_L = \frac{d^2}{6D} = \frac{(0,16)^2}{12 \cdot 10^{-14}} \text{ sec.} = 2,13 \times 10^{11} \text{ sec.} = 6760 \text{ jaar.}$$

In hoofdstuk 2 is aangegeven dat de stofstroom door de buiswand maximaal zal zijn wanneer het permeatieproces in de stationaire toestand is beland ($3 \times T_L$). In dit voorbeeld bedraagt deze tijd dus ongeveer 20.000 jaar. Wanneer de PVC-buis gedurende deze 20.000 jaar continu is blootgesteld aan een buitenconcentratie van benzeen gelijk aan 1 mg.liter⁻¹ (C_o), dan zal in de stationaire toestand de totale hoeveelheid benzeen, $Q(t)$, die bij een stagnatietijd van één week (Δt) per oppervlakte-eenheid het drinkwater intreedt worden gegeven door (zie vergelijking (2.14)):

$$Q(t) = \frac{DKC_o \Delta t}{d} = 7,55 \times 10^{-5} \mu\text{g.cm}^{-2}$$

De concentratie aan benzeen in het drinkwater $Q'(t)$ is na één week stilstand derhalve ongeveer gelijk aan:

$$Q'(t) = Q(t) \cdot \frac{\text{oppervlakte van de buis}}{\text{volume van de buis}} = 0,1 \mu\text{g.liter}^{-1}$$

Uit bovenstaand rekenvoorbeeld blijkt dat de zeer geringe diffusiesnelheid van een organische stof in PVC er de oorzaak van is dat géén significante permeatie optreedt. Zelfs in het - onwaarschijnlijke - geval (zie [2] en de paragrafen 5.7.2.2 en 9.3.3) dat de voornoemde thermische effecten, en dergelijke, er de oorzaak van zijn dat de werkelijke diffusiecoëfficiënt van benzeen in een PVC-buis honderd maal zo groot is als die in het gegeven rekenvoorbeeld, bedraagt de time-lag tijd T_L nog altijd ongeveer 70 jaar.

Aangezien de diffusie- en partiticoëfficiënten van de meest voorkomende organische bodemverontreini-

gingen van dezelfde orde van grootte zijn als die van benzeen kan op grond van het voorgaande worden gesteld dat PVC-buizen in de praktijk ondoorlatend zijn voor organische bodemverontreinigingen indien het permeatieproces een ideaal Ficks diffusiegedrag vertoont.

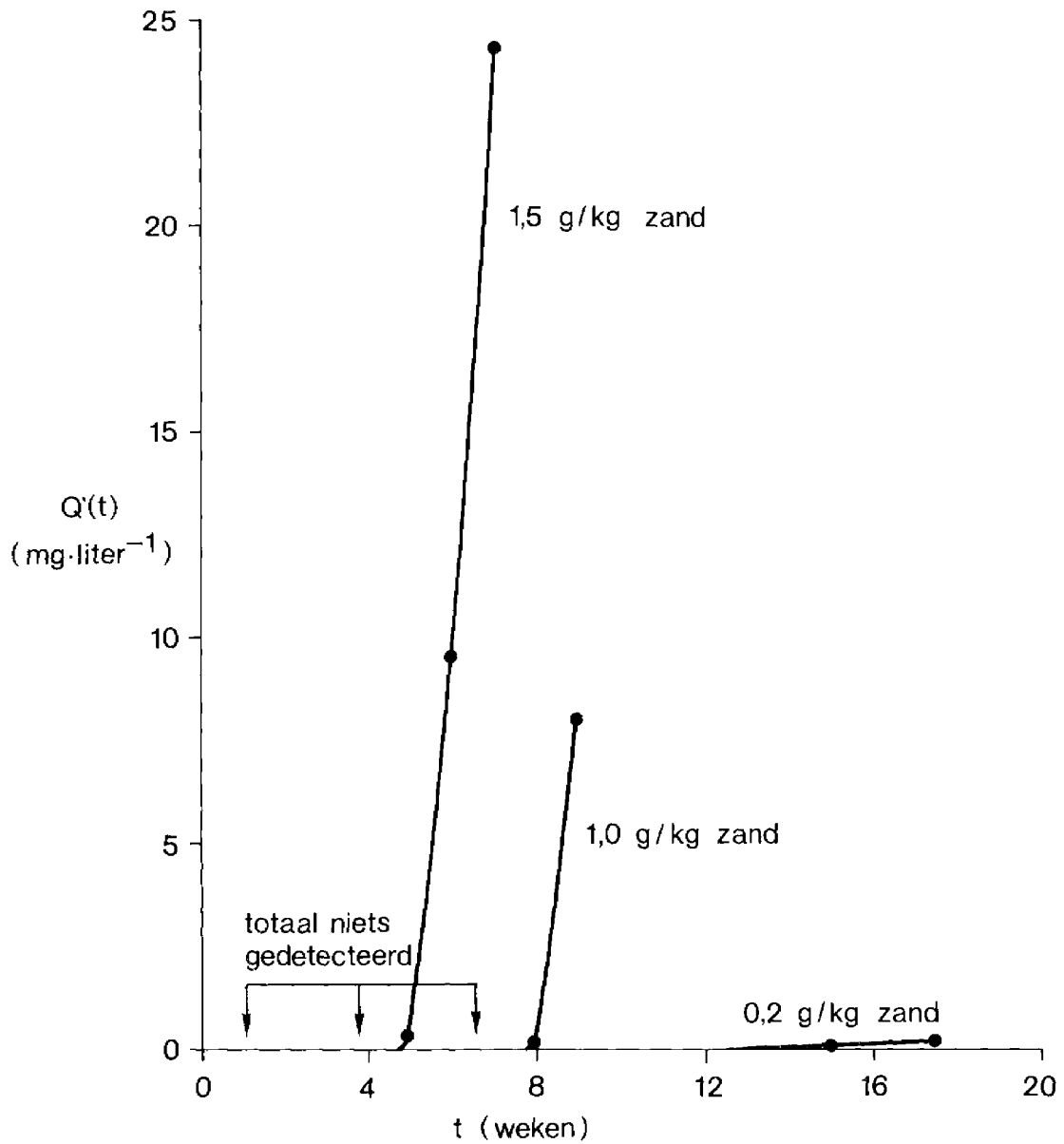
5.3 Front-diffusie in PVC

5.3.1 Waargenomen permeatie door PVC-buizen

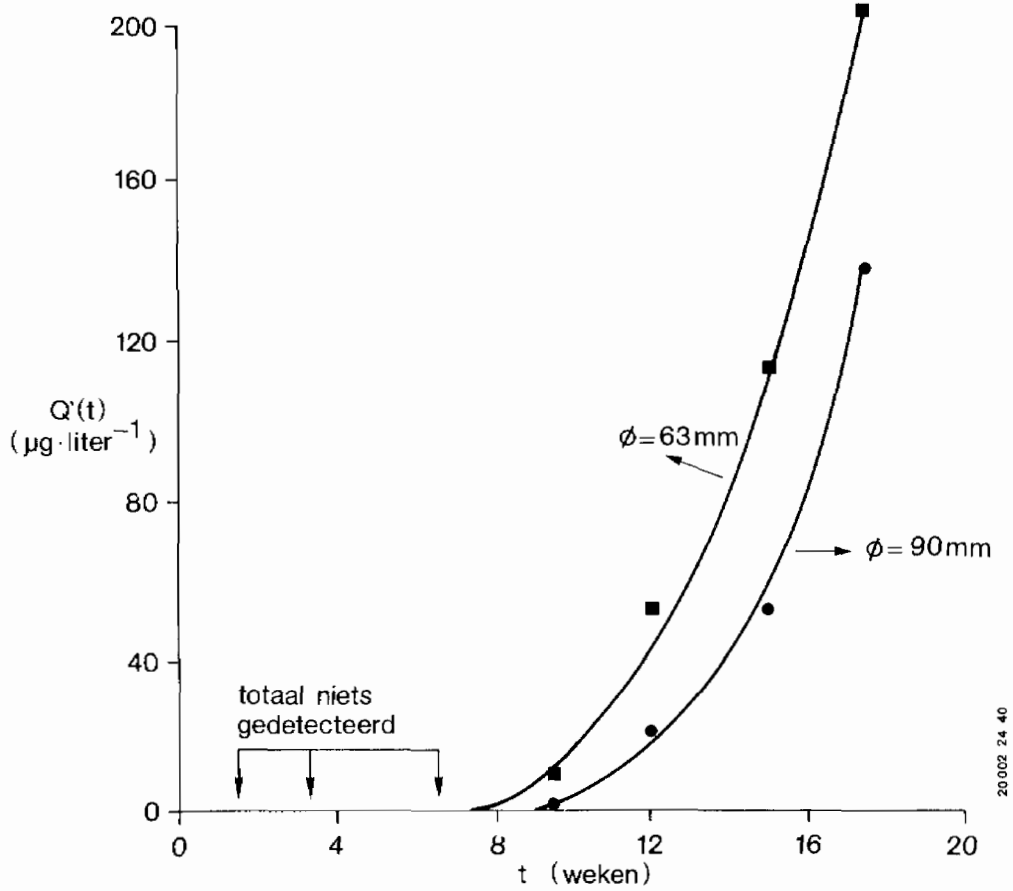
Een tweede belangrijke aanwijzing in het onderzoek naar mogelijke permeatie door PVC-buizen kwam voort uit experimenten die zijn verricht door DWL-Rotterdam [3]. In het onderzoek bij DWL bevonden de PVC-leidingen zich in nat duinzand ($\pm 20\%$ water) waaraan in een drietal experimenten mengsels van toluen en xyleen als verontreiniging waren toegevoegd. De totale concentratie aan aromaten bedroeg voor deze drie experimenten 1,5 g; 1,0 g en 0,2 g per kilogram nat zand. Analooq aan de in paragraaf 2.5.3 beschreven meetmethode werd het drinkwater in de buis regelmatig afgetapt en geanalyseerd waarna de buis weer met schoon water werd gevuld.

De permeatie-resultaten van dit deelonderzoek zijn weergegeven in figuur 5.2 en 5.3. Hierbij is $Q'(t)$ gedefinieerd volgens vergelijking (2.16a). Uit beide figuren kunnen een tweetal belangrijke conclusies worden getrokken:

- in de drie experimenten wordt gedurende zekere tijd totaal géén detecteerbare permeatie aangetoond ($Q'(t) \ll 0,1 \mu\text{g}\cdot\text{liter}^{-1}$). Vanaf een zeker moment neemt de permeatie plotseling toe en wel in een zo sterke mate dat dit geenszins het gevolg kan zijn van ideale Fickse diffusie zoals beschreven in paragraaf 5.2.



Figuur 5.2 - Waargenomen permeatie van toluen en xyleen (gemeten als totaal-parameter) door PVC-leidingen ($\phi = 90$ mm en $d = 3,5$ mm) voor diverse concentraties aan verontreinigingen [3]



Figuur 5.3 - Waargenomen permeatie van toluen en xyleen (gemeten als totaal-parameter) door PVC-leidingen voor 0,2 g aromaten per kilogram nat zand als verontreiniging [3].
 $\phi = 63\text{ mm}$ en $d = 2,4\text{ mm}$
 $\phi = 90\text{ mm}$ en $d = 3,5\text{ mm}$

Blijkbaar is een ander type permeatie-mechanisme verantwoordelijk voor de waargenomen verschijnselen.

- Een vergelijking tussen de $Q'(t)$ -curves voor 1,5 en 1,0 gram enerzijds en 0,2 gram anderzijds toont aan dat de permeatie van aromaten in ieder geval sterk concentratie-afhankelijk is en dat de benodigde experimentele tijdsduur voor het eventueel aantonen van permeatie bij lagere concentraties vrij sterk toeneemt.

5.3.2 Verweking van PVC

Het is algemeen bekend dat in zuivere vorm vele organische verbindingen in staat zijn PVC te doen laten zwellen dan wel op te lossen. Uit het werk van Salame [4] alsmede uit chemische resistentietabellen [5] [6] blijkt dat PVC over het algemeen niet bestand is tegen vluchtige aromaten, gehalogeneerde koolwaterstoffen, ketonen, aldehyden en esters. PVC is daarentegen goed bestand tegen alifatische koolwaterstoffen, alcoholen en organische zuren. Bij nadere bestudering van de literatuur [7] bleek dat het door DWL-Rotterdam waargenomen permeatiegedrag sterke overeenkomsten vertoont met tijdsafhankelijke verwekingsprocessen in glaspolymere zoals PVC.

Het verwekingsproces in PVC kan in sterk vereenvoudigde bewoordingen als volgt worden geschetst. Allereerst merken we op dat verweking van PVC kan optreden wanneer een organische verbinding in staat is de polaire wisselwerkingskrachten tussen de chlooratomen te verminderen. De gemiddelde afstand tussen deze ketens zal dan groter worden. Gezien het glaspolymere karakter van PVC zal dit proces mede relaxatie-bepaald zijn.

Hiervan uitgaande beschouwen we een polymere PVC-film die aan één zijde wordt blootgesteld aan een organische verbinding. Indien verweking optreedt zal dit het eerst optreden in het oneindig dunne laagje wat zich bevindt op het grensvlak polymeer/-organische stof.

In de lokale niet-evenwichtssituatie zal enige verwijdering van de polymeerketens optreden. De ontstane ruimte zal gedeeltelijk worden opgevuld door de organische stof c.q. permeant. Het lichtelijk "gezwollen" gedeelte zal hierdoor een kracht uitoefenen op het nog niet gezwollen starre glasachtige gedeelte van de PVC-matrix en omgekeerd. Omdat de zwelkracht door de starheid van het nog niet aangetaste deel niet kan wegvloeien zal additionele sorptie optreden binnen het reeds gedeeltelijk "gezwollen" polymeer. Aangezien het voor de penetrant eenvoudiger is om binnen te dringen in een al gedeeltelijk "gezwollen" polymeer dan in een volledig glasachtig polymeer zal het sorptieproces autokatalytisch zijn bepaald [12]. Na een aanvankelijk trage start zal de zweldruk dan ook steeds sneller toenemen in de tijd, tot op het moment dat deze de thermodynamische evenwichtswaarde heeft bereikt. De starre polymeerketens van het nog niet gezwollen gedeelte die direct grenzen aan het gezwollen gedeelte zullen zich door de opgebouwde osmotische zweldruk enigszins van elkaar verwijderen. De zo ontstane ruimte in het aangrenzende oneindig dunne laagje zal weer gedeeltelijk door de permeant worden opgevuld waardoor zich weer een zweldruk opbouwt. Het netto-resultaat is dat de verweking zich geleidelijk in de tijd binnen het polymeer zal voortzetten en na verloop van tijd de andere zijde van de film zal bereiken.

In het verweekte gedeelte van de PVC-matrix is de

beweeglijkheid van de PVC-ketens vrij groot doordat de organische stof de wisselwerkingskrachten tussen de ketens voor een, groot, gedeelte heeft weten te niet te doen. Het verweekte gedeelte van PVC kan vanuit permeatie-oogpunt dan ook worden beschouwd als een polymeer met rubberachtige eigenschappen. Dit wil zeggen dat de diffusiecoëfficiënten van organische stoffen in verweekt PVC qua orde van grootte overeenkomen met die welke karakteristiek zijn voor zachte rubberpolymeren (zie tevens paragraaf 5.3.4).

5.3.3 Relaxatie en diffusie gecontroleerde front-diffusie in PVC

Het verloop van het in paragraaf 5.3.2 globaal besproken verwekingsproces wordt naar alle waarschijnlijkheid bepaald door twee onafhankelijke fysische processen [8]:

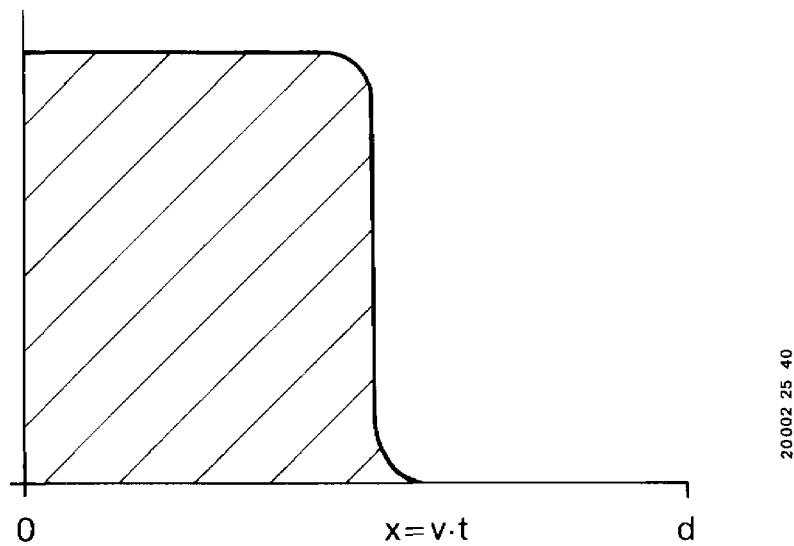
- relaxatie van de polymeerketens op het grensvlak verweekt/niet verweekt PVC;
- diffusie van de permeant in het verweekte PVC.

Wanneer verweking in het PVC optreedt betekent dit dat er een zekere concentratie aan organische stof aanwezig moet zijn op het grensvlak verweekt/niet verweekt polymeer. De enige wijze waarop deze benodigde hoeveelheid organische stof kan worden aangevoerd is door middel van diffusie in het al reeds verweekte gedeelte. Al naar gelang de omstandigheid of de relaxatie dan wel de diffusie de snelheidsbepalende stap is in het verwekingsproces kunnen een tweetal extreme typen front-diffusie in PVC worden onderscheiden.

5.3.3.1 Relaxatie bepaalde of ideale Case-II diffusie

Ideale Case-II diffusie treedt op in PVC wanneer de

relaxatie de snelheidsbepalende stap is. Het diffusieproces in het verweekte gedeelte is in dit geval veel sneller dan de snelheid waarmee het moving-front, dat wil zeggen de overgang van verweekt in niet verweekt PVC, door het polymeer voortschrijdt. Doordat het verwekingsproces relaxatie-bepaald is zal de snelheid van het front constant zijn terwijl de concentratie in het verweekte gedeelte uniform is [9]. Eén en ander is weergegeven in figuur 5.4.



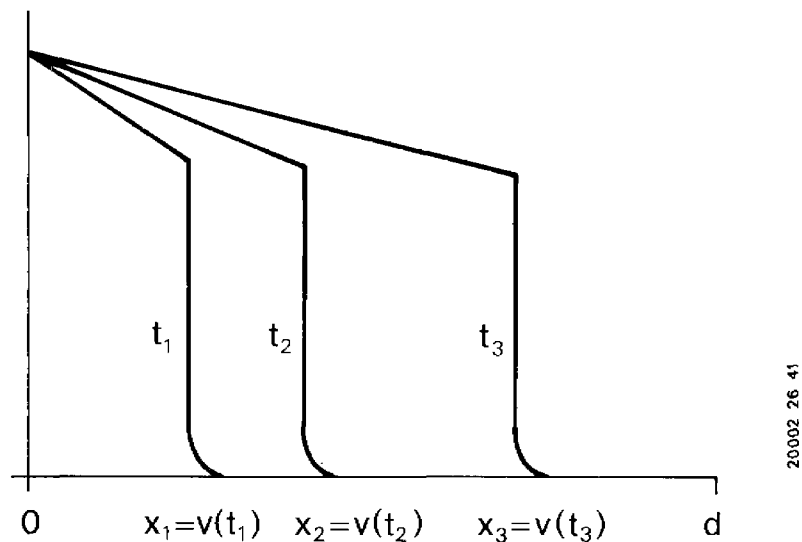
Figuur 5.4 - Ideale Case-II diffusie in PVC

In figuur 5.4 omvat het polymeer de ruimte tussen $x = 0$ en $x = d$. Op $x = 0$ is het polymeer continu blootgesteld aan de zuivere organische stof. Van $x = 0$ tot $x = v.t$ (met $t =$ tijd en $v =$ snelheid van het front) is er sprake van een gezwollen polymeer matrix met "rubberachtige" eigenschappen. De concentratie van de permeant is uniform in het verweekte gedeelte. Op $x = v.t$ bevindt zich de scherpe overgang van gezwollen naar glasachtig polymeer (moving-front). Van $x = v.t$ tot $x = d$ kan een klein, mogelijk Ficks, diffusiestartaarje aan het moving-front voorafgaan [9][10]. Op $t = d/v$ zal het

front de andere zijde van het polymeer ($x = d$) hebben bereikt.

5.3.3.2 Diffusie gecontroleerde front-diffusie

Deze vorm van frontdiffusie treedt op in PVC wanneer het diffusieproces in het verweekte gedeelte de snelheidsbepalende stap blijkt te zijn. Voor die organische stoffen waarvoor de diffusiecoëfficiënt in verweekt PVC klein is en de zwellings- en relaxatie-eigenschappen verhoudingsgewijs groot zijn kan dit resulteren in een afname van de moving-frontsnelheid $v(t)$ bij toenemende penetratiediepte. Een kwalitatieve schets van dit type front-diffusie is weergegeven in figuur 5.5.



Figuur 5.5: Concentratieprofielen voor een drietal tijden ($t_1 < t_2 < t_3$) in diffusie gecontroleerde front-diffusie ($v(t) \neq \text{constante}$)

Vergelijking van figuur 5.4 met figuur 5.5 wijst

uit dat de concentratie van de permeant achter het front geenszins uniform is wanneer de diffusie de snelheidsbepalende stap blijkt te zijn. Wanneer dit type front-diffusie op voorhand niet wordt onderkend kan de interpretatie van die resultaten welke zijn verkregen uit liquid-immersion-experimenten aan PVC aanzienlijk worden bemoeilijkt [8].

5.3.3.3 Intermediaire vormen van front-diffusie

Wanneer de snelheden van het diffusie- en relaxatieproces van vergelijkbare orde van grootte zijn zullen intermediaire typen front-diffusie optreden. In dit rapport zal hier niet verder op worden ingegaan, aangezien daar geen praktische aanleiding toe bestaat. Hiervoor zijn twee argumenten aan te voeren:

1. Vanuit praktische overwegingen geredeneerd is slechts de wetenschap van belang dat front-diffusie eventueel in PVC kan optreden. Wanneer een PVC-buis onder praktijkomstandigheden verweekt, dient deze te worden vervangen (zie paragraaf 5.3.4). Welk type front-diffusie hieraan ten grondslag ligt doet niet ter zake.
2. In de literatuur wordt het front-diffusiegedrag in glaspolymeren veelal geanalyseerd aan de hand van theoretische modellen. De fysische parameters die in deze modellen voorkomen zijn experimenteel echter zeer moeilijk, of geheel niet, te bepalen. De praktische bruikbaarheid van deze modellen is als zodanig dan ook moeilijk te toetsen. Dit heeft tot gevolg dat in theorie allerlei typen front-diffusie kunnen worden gegenereerd zonder dat deze in de praktijk behoeven voor te komen.

De geïnteresseerde lezer wordt dan ook verwezen naar de betreffende literatuur op dit gebied;

als goede invalreferenties kunnen dienen [10] - [18].

5.3.4 Permeatie door PVC-buizen ten gevolge van front-diffusie

Als voorbeeld van front-diffusie in PVC nemen we de situatie waarbij een PVC-buis aan de buitenzijde is blootgesteld aan een zuivere, tot verweking in staat zijnde, organische stof zoals toluen. Wanneer het drinkwater regelmatig wordt geanalyseerd op toluen zal het volgende worden waargenomen.

1. Gedurende een zeker tijdsbestek zal totaal geen toluen in het drinkwater worden aangetoond. Deze periode komt overeen met de tijd gedurende welke het moving-front de binnenzijde van de buis nog niet heeft bereikt. In theorie kan het drinkwater gedurende deze periode alleen worden verontreinigd door de Fickse diffusie in het nog niet verweekte, glasachtige deel van de PVC-buis. Zoals gesteld in paragraaf 5.2 is deze vorm van diffusie echter te verwaarlozen.
2. Zodra het moving-front de binnenzijde van de buis heeft bereikt zal de gehele PVC-buis zijn verweekt. Vanaf dat moment zal voortdurend toluen in het drinkwater permeëren. Een verklaring voor deze plotseling optredende permeatie kan worden gegeven op grond van de rubberachtige eigenschappen van verweekt PVC (zie paragraaf 5.3.2).

De diffusiecoëfficiënten van organische stoffen in rubberpolymeren variëren doorgaans van 10^{-10} tot 10^{-6} $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ [19]. Dit betekent dat het diffusieproces in verweekt PVC tienduizenden malen sneller kan verlopen dan dat in glasachtig PVC en derhalve snel genoeg is om voor kleine stagnatietijden al significante permeatie te veroorzaken.

Aangezien de permeatie-resultaten van DWL-Rotterdam (zie figuur 5.2 en 5.3) een soortgelijk beeld vertonen als boven geschetst lijkt het aannemelijk te veronderstellen dat een front-diffusiemechanisme aan deze resultaten ten grondslag ligt. In paragraaf 5.6.2 zal hier in meer algemene bewoordingen op worden teruggekomen.

Resumerend kan worden gesteld dat PVC-leidingen doorlatend zijn voor organische bodemverontreinigingen zodra er omstandigheden aanwezig zijn die kunnen leiden tot front-diffusie in PVC.

5.4 Formulering van de probleemstelling

Uit de paragrafen 5.2 en 5.3 blijkt dat:

- Permeatie van organische verbindingen in de praktijk niet zal optreden wanneer de concentratie (activiteit) van de permeant erg laag is. Voor deze lage concentraties is er sprake van ideale Fickse diffusie waardoor de time-lag tijd T_L al snel honderden jaren of meer bedraagt.
- Significante permeatie optreedt wanneer de expositie-omstandigheden zodanig zijn dat front-diffusie kan optreden.
- Er geen algemeen geldende modellen in de literatuur voorhanden zijn die het permeatiegedrag door PVC over het gehele concentratie- dan wel activiteitsgebied kwantitatief noch kwalitatief weten te voorspellen (zie [10] - [18]).

Door de randvoorwaarden van het project, financiën en tijd, de leemte aan permeatiedata, de beschikbare kennis en de complexe problematiek, behoort de ontwikkeling van een algemeen beschrijvend model tot de praktische onmogelijkheden. Daarom werd een empirische aanpak gevolgd waarbij het onderzoek in de loop van de tijd in toenemende mate was gericht

op het beantwoorden van een viertal essentiële vragen:

1. Is de concentratie dan wel de activiteit van de organische stof de bepalende factor bij permeatie door PVC? (zie paragraaf 5.5)
2. Welke frequent als bodemverontreiniging voorkomende organische verbindingen zijn in staat PVC te doen verweken? (zie paragraaf 5.6 en hoofdstuk 9)
3. Voor welke concentratie dan wel activiteit van een organische stof treedt - eventuele - verwerking van PVC op? (zie paragraaf 5.6)
4. Tot welke concentratie dan wel activiteit is er sprake van een ideaal Ficks diffusiegedrag binnen PVC? (zie paragraaf 5.7 en hoofdstuk 9)

In de volgende paragrafen zal daarom worden getracht een zo afdoend mogelijk antwoord op deze vragen te geven.

5.5 Concentratie dan wel activiteit?

5.5.1 Aanleiding

De vraag of de concentratie dan wel de activiteit van een organische stof de bepalende factor is bij permeatie door PVC werd voor het eerst relevant toen de in tabel 5.1 gepresenteerde permeatieresultaten werden geanalyseerd aan de hand van de hierna volgende gedachtengang. Gemakshalve is hierbij aangenomen dat een concentratie van x gram verontreiniging per kilogram grond gelijk is aan x gram verontreiniging per liter water [20].

Wanneer de concentratie de bepalende factor is ligt het - gezien de opgelegde concentraties aan verontreinigingen - voor de hand te veronderstellen dat de permeatiedata van DWL-Rotterdam en het KIWA niet

	DWL-Rotterdam [3]	KIWA (zie paragraaf 9.4)
uitw. diameter (ϕ) en wanddikte (d) van de PVC-buis	$\phi = 90 \text{ mm}$, $d = 3,5 \text{ mm}$	$\phi = 32 \text{ mm}$, $d = 1,6 \text{ mm}$
expositiemedium	nat duinzand met $\pm 20 \%$ water	water
aard van de ver- ontreiniging	mengsels van toluen en xyleen	tolueen en m-xyleen afzonderlijk
concentraties	1,5 g, 1,0 g en 0,2 g per kilo nat zand	tolueen: $\pm 344 \text{ mg/liter}$ m-xyleen: $\pm 141 \text{ mg/liter}$
permeatie voor de eerste maal aangetoond	voor 1,5 g: na 5 weken voor 1,0 g: na 7 weken voor 0,2 g: na 10 weken	voor toluen: na 10 maanden voor m-xyleen: na 10 maanden
gen. concentratie permeant bij een stagnatietijd Δt	$\Delta t = 1 \text{ week}$ voor 1,5 g: 12 mg/liter voor 1,0 g: 8 mg/liter voor 0,2 g: 20 $\mu\text{g/liter}$	$\Delta t = 6 \text{ weken}$ voor toluen: 20 $\mu\text{g/liter}$ voor m-xyleen: 2 $\mu\text{g/liter}$

Tabel 5.1 - Waargenomen permeatie van toluen en xyleen door PVC-leidingen voor verschillende experimentele omstandigheden

al te veel van elkaar zullen verschillen. Het tegendeel blijkt echter het geval te zijn zoals blijkt uit tabel 5.1. De veronderstelling dat de concentratie de bepalende factor is lijkt op grond van deze resultaten dan ook niet juist. Het verschil in permeatiedata lijkt beter verklaarbaar te zijn wanneer wordt uitgegaan van het begrip activiteit.

In de thermodynamische evenwichtssituatie geldt dat:

$$\mu_p = \mu_v = \mu_1 \quad (5.1)$$

met: μ_p = chemische potentiaal van de zuivere organische stof;

μ_v = chemische potentiaal van de verzadigde organische damp (P_o);

μ_1 = chemische potentiaal van de organische stof in een verzadigde oplossing in water (C_o^{\max}).

De gelijkheid (5.1) betekent, bijvoorbeeld, dat zuiver toluen bij 20 °C - thermodynamisch gezien - overeenkomt met een concentratie van 106 mg.liter⁻¹ dampvormig toluen (P_o ; zie hoofdstuk 8) of 515 mg.liter⁻¹ in water opgelost toluen (C_o^{\max}). Voor m-xyleen bedragen deze verzadigingsconcentraties respectievelijk 35 mg.liter⁻¹ (P_o) en 190 mg.liter⁻¹ (C_o^{\max}). Daardoor is het percentage toluen of m-xyleen in verweekt PVC onafhankelijk van de - verzadigde - fase (puur, damp, aq) waarin toluen of m-xyleen zich bij blootstelling aan PVC bevindt (zie hoofdstuk 9). Wanneer op grond van dit gegeven de data van tabel 5.1 opnieuw worden geanalyseerd blijkt het waargenomen permeatiegedrag beter verklaarbaar te zijn. Volledig uitsluitel kan daaren-

tegen niet worden gegeven aangezien de interpretatie van de data van DWL-Rotterdam wordt bemoeilijkt door twee factoren:

- Allereerst rijst de vraag welke interpretatie dient te worden gegeven aan het begrip "nat zand".

Het lijkt aannemelijk dat een gedeelte van de gedoseerde aromaten zal zijn opgelost in het aanwezige water terwijl een ander gedeelte zich in de dampvorm zal bevinden. Omtrent de exacte verdeling tussen damp en waterfase valt echter geen uitspraak te doen.

- De tweede complicatie betreft de mogelijke adsorptie van de organische stoffen aan de zandkorrels waardoor de vrije, mobiele concentratie lager is dan de gedoseerde. Anderszijds lijkt het niet erg waarschijnlijk dat het duinzand grote adsorptie-eigenschappen heeft. Hoewel het misschien niet geheel gerechtvaardigd is, wordt dit aspect in het navolgende dan ook buiten beschouwing gelaten.

Wanneer met behulp van de waarden voor C_o^{\max} en P_o van toluen en m-xyleen een stofbalans wordt opge maakt voor de drie experimenten van DWL-Rotterdam kan worden geconcludeerd dat:

- het verontreinigde zand in de experimenten met 1,5 g en 1,0 g aromaten naar alle waarschijnlijkheid "thermodynamisch verzadigd" is (activiteit is gelijk aan één). De voornoemde onbekende verdeling van aromaten tussen damp en waterfase speelt bij deze twee experimenten totaal geen rol aangezien voor iedere gekozen verdeling het zand "verzadigd" blijkt te zijn;
- het verontreinigde zand in het experiment met 0,2 g aromaten waarschijnlijk "thermodynamisch onverzadigd" is. De stofbalansberekeningen tonen

aan dat voor lang niet alle gekozen verdelingen het zand "verzadigd" is maar wel dat de activiteit vrij hoog is.

De gemiddelde activiteiten van toluen en m-xyleen in de KIWA-experimenten bedroegen respectievelijk $\pm 0,67$ en $\pm 0,74$ (zie tabel 5.1 en hoofdstuk 9). Voor deze activiteiten was de permeatie al zeer gering (zie tabel 5.1). De activiteitsbenadering lijkt er dus op te wijzen dat voor hoge activiteiten van een organische verbinding significante permeatie door PVC kan optreden terwijl voor middelgrote activiteiten de permeatie al vrij gering is. Hoewel de in deze paragraaf gepresenteerde gedachtingang eerder een aanwijzing dan een bewijs is, heeft recentelijk elders verricht onderzoek uitgezeten, dat de activiteit de bepalende factor is bij beschouwingen over permeatie door PVC (zie paragraaf 5.5.2).

5.5.2 De activiteitsbenadering

5.5.2.1 De Flory-Huggins vergelijking

De affiniteit van een organische verbinding voor een polymeer kan worden uitgedrukt in termen van de Hildebrand parameters δ . Een tweede veelvuldig gebruikte grootte die de mate van interactie aangeeft tussen een organische stof en een polymeer is de Flory-Huggins parameter χ . In tegenstelling tot de Hildebrand parameter δ , die doorgaans eenvoudig valt te berekenen uit standaardtabellen, wordt de parameter χ over het algemeen langs experimentele weg bepaald. Hiertoe wordt een rubberpolymeer blootgesteld aan een organische stof met activiteit a_1 . Ten gevolge van permeatie zal na verloop van tijd een evenwichtssorptie-gewichtstoename worden waargenomen. De volumefractie van de organische

stof in het gezwollen polymeer kan worden bepaald door de vergelijking:

$$M_{\infty} = \frac{v_1}{1-v_1} \cdot \frac{\rho_1}{\rho_2} \quad (5.2)$$

waarin: M_{∞} = evenwichtssorptie-gewichtstoename per gram polymeer;

v_1 = volumefractie van de organische stof in het polymeer;

ρ_1 = dichtheid van de organische stof (g. m^{-3});

ρ_2 = dichtheid van het polymeer (g.m^{-3}).

De relatie tussen de volumefractie v_1 en de activiteit a_1 wordt gegeven door de Flory-Huggins-vergelijking [21]:

$$\ln a_1 = \ln v_1 + (1-v_1) + (1-v_1)^2 \chi \quad (5.3)$$

met χ de voornoemde Flory-Huggins-interactie-parameter.

Uit vergelijking (5.3) volgt dat de parameter χ zeer eenvoudig kan worden bepaald door het uitvoeren van een liquid-immersion-experiment (zie paragraaf 9.3.2). Aangezien de activiteit van een zuivere (vloeibare of dampvormige) organische verbinding gelijk is aan één ($a_1=1$) gaat vergelijking (5.3) in dit geval over in:

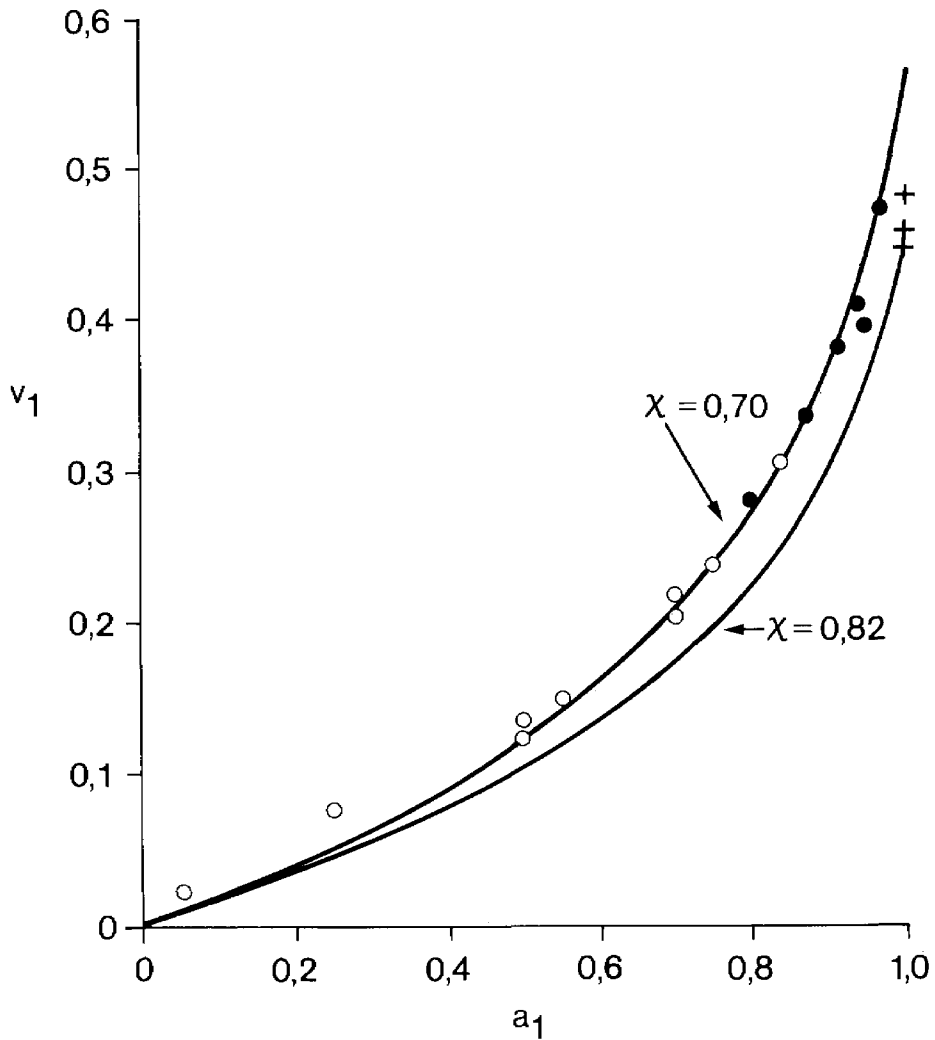
$$0 = \ln v_1 + (1-v_1) + (1-v_1)^2 \chi \quad (5.4)$$

Door middel van vergelijking (5.2) kan uit M_{∞} de fractie v_1 worden berekend, waarna χ valt te bepalen uit vergelijking (5.4). Voor de aldus verkregen χ kan v_1 als functie van a_1 worden berekend uit vergelijking (5.3).

De F-H-vergelijking is indertijd afgeleid voor onvertakte niet-kristallijne rubberpolymeren. Experimenteel onderzoek wees uit dat het evenwichtssorptiegedrag voor dit type polymeren inderdaad mag worden beschreven door deze vergelijking [21]. Voor glaspolymeren en vertakte rubberpolymeren behoeft dit echter niet het geval te zijn [21]. De mogelijke globale geldigheid van de F-H-vergelijking voor het sorptiegedrag in PVC dient dan ook experimenteel onderzocht te worden. Hiertoe is vrij recent de volgende werkwijze gevolgd:

- a) Bepaal voor enkele organische stoffen de evenwichtssorptie-gewichtstoename M_{∞} door liquid-immersion-experimenten uit te voeren. Bereken uit M_{∞} de interactie-parameter χ volgens de vergelijkingen (5.2) en (5.4). Het theoretisch verband tussen v_1 en a_1 kan vervolgens worden berekend uit vergelijking (5.3).
- b) Bepaal voor de betreffende stoffen met behulp van de microbalansmethode de evenwichtssorptie-gewichtstoename $M_{\infty, n}$ voor een n-tal onverzadigde dampdrukken P_n . Uit $M_{\infty, n}$ kan $v_{1, n}$ worden berekend. De activiteit wordt in goede benadering gegeven door de relatie P_n/P_0 (zie paragraaf 4.5).

De toepasbaarheid van de F-H-vergelijking kan nu worden onderzocht door het experimenteel gevonden verband tussen $v_{1, n}$ en a_n te vergelijken met het theoretisch verband dat is verkregen uit a). De volgens bovengeschetste werkwijze verkregen experimentele resultaten voor diverse organische verbindingen zijn voor het systeem toluen/PVC weergegeven in figuur 5.6. Uit deze sorptie-isotherm kan worden geconcludeerd dat de F-H-vergelijking het evenwichtssorptiegedrag van toluen in PVC in vrij goede benadering weet te beschrijven. Soortgelijke



20002 33 41

Figuur 5.6 - Flory-Huggins sorptie-isothermen voor het systeem toluen/PVC bij 30 °C. De sorptiecurve met een χ van 0,70 is experimenteel bepaald, met:
○ de data die zijn verkregen uit dampdrukeexperimenten en
● de data uit PEG 400/toluen sorptieexperimenten (zie paragraaf 5.5.2.2)
De sorptiecurve met een χ van 0,82 is berekend volgens vergelijking (5.3), met χ bepaald uit een liquid-immersion-experiment

experimenten met andere tot verweking in staat zijnde organische verbindingen zoals aceton, trichlooretheen, dichloorethaan en benzeen leiden tot dezelfde conclusie [22].

Derhalve mag redelijkerwijze worden verwacht dat de F-H-vergelijking het evenwichtssorptiegedrag in PVC voor tot verweking in staat zijnde organische verbindingen in vrij goede benadering weet te beschrijven.

Volledigheidshalve dient te worden opgemerkt dat er afwijkingen van het F-H sorptiegedrag kunnen optreden zodra de evenwichtssorptie gewichtstoename van een pure organische stof in PVC erg klein is, dan wel wanneer de activiteit van de permeant laag is. Vanuit praktisch oogpunt geredeneerd zijn deze afwijkingen echter van geen belang, aangezien PVC voor beide gevallen toch glasachtig blijft (zie paragraaf 5.6).

5.5.2.2 De activiteit als bepalende factor bij beschouwingen over mogelijke permeatie door kunststofbuizen

Uitsluitel omtrent de vraag of de concentratie dan wel de activiteit de bepalende factor is, kan vervolgens worden verkregen door het volgende experiment uit te voeren [22].

- a) Voor een aantal onverzadigde dampdrukken wordt met behulp van de microbalansmethode de evenwichtssorptie-gewichtstoename van toluen in PVC bepaald.
- b) Voor een aantal mengverhoudingen polyethyleen-glycol 400 (PEG 400)/toluen wordt door middel van liquid-immersion-experimenten de evenwichtssorptie-gewichtstoename van PVC bepaald. Aangezien PEG 400 impermeabel is in PVC en bovendien in alle verhoudingen mengbaar is met toluen,

kan worden gesteld dat de gewichtstoenames van PVC bij deze experimenten zijn toe te schrijven aan de sorptie van toluen in PVC.

Door de zeer lage dampspanning van PEG 400 is de activiteit van toluen in het mengsel gelijk aan die van dampvormig toluen boven het mengsel. Het wordt hierdoor mogelijk de volumefracties (c.q. gewichtstoenames) welke zijn verkregen onder a) en b) grafisch uit te zetten tegen de - bekende - activiteit van toluen. Dit is weergegeven in figuur 5.6. Gezien het feit dat de PEG 400/tolueen-sorptiedata nagenoeg samenvallen met die van de dampdruk-experimenten moet de conclusie worden getrokken dat de activiteit de bepalende factor is. Resultaten die zijn verkregen uit permeatie-experimenten aan PE-buizen leiden tot dezelfde conclusie (zie hoofdstuk 8).

5.5.2.3 Gevolgen voor de praktijk

Wanneer in praktijksituaties de activiteitsbenadering wordt gevolgd impliceert dit dat de maximale dampdruk (P_0) of de maximale oplosbaarheid (C_0^{\max}) van een organische stof bekend dient te zijn. Derhalve zal in hoofdstuk 14 een overzicht worden gegeven van de C_0^{\max} en/of P_0 -waarden voor een groot aantal, als bodemverontreiniging voorkomende, organische verbindingen.

5.6 Verlaging van de glastemperatuur

Hoewel er diverse chemische resistentietabellen voor PVC bekend zijn [4]-[6] geven zij geen van allen geheel uitsluitend omtrent de chemische resistentie van dit materiaal voor vele, frequent voorkomende, organische bodemverontreinigingen. Bovendien geven deze tabellen meestal alleen de che-

mische resistentie van PVC aan voor die gevallen waarin het polymeer is blootgesteld aan de pure organische stof. In de praktijk is dit nu juist meestal niet het geval.

Een goede indruk betreffende mogelijke verweking van, dan wel permeatie door PVC van een organische verbinding voor activiteiten kleiner dan of gelijk aan één kan worden verkregen door combinatie van de reeds besproken Flory-Huggins-vergelijking en een vereenvoudigde vorm van de Kelley-Bueche-vergelijking.

5.6.1. De Kelley-Bueche-vergelijking

Het glaspolymere karakter van PVC is voornamelijk het gevolg van de sterke polaire wisselwerkingskrachten van de chlooratomen. Door deze interacties is de beweeglijkheid van de polymeerketens beneden de glastemperatuur (T_g) zo gering dat hooguit één tot twee koolstofatomen aan de staart van een PVC-keten kunnen oscilleren. Bij temperatuursverhoging neemt de thermische energie van de ketens toe. Voor temperaturen kleiner dan T_g is deze energie echter nog zodanig dat de conformatie van het polymeer in vrij sterke mate bepaald blijft door de chloorinteracties. Eerst om en nabij de glastemperatuur is de thermische energie zodanig groot dat de beweeglijkheid van de ketens niet langer wordt gedomineerd door de wisselwerkingen van de chlooratomen. Boven T_g gedraagt PVC zich dan ook als een rubberpolymeer met diffusiecoëfficiënten die karakteristiek zijn voor rubberpolymeren.

Wanneer de permeant in staat is de wisselwerkingskrachten van de chlooratomen te verminderen is het op grond van het voorgaande begrijpelijk dat er een verlaging van de glastemperatuur van PVC kan

plaatsvinden. Hiervoor moet vanzelfsprekend wel voldoende permeant in het PVC aanwezig te zijn. Het verband tussen de - verlaging van de - glastemperatuur en de volumefractie van de permeant in het PVC wordt in goede benadering gegeven door de Kelley-Bueche-vergelijking [23].

$$T_{g,v} = \frac{v_1 \alpha_r T_{g,1} + (1-v_1)(\alpha_r - \alpha_g) T_{g,2}}{v_1 \alpha_r + (1-v_1)(\alpha_r - \alpha_g)} \quad (5.5)$$

met: $T_{g,v}$ = (verlaagde) glastemperatuur van PVC ($^{\circ}\text{K}$)

$T_{g,2}$ = glastemperatuur van zuiver PVC (383 $^{\circ}\text{K}$)

$T_{g,1}$ = glastemperatuur van de permeant ($^{\circ}\text{K}$)

v_1 = volumefractie van de permeant in PVC

α_r = thermische expansiecoëfficiënt boven T_g

α_g = thermische expansiecoëfficiënt beneden T_g

Indien α_r veel groter is dan α_g kan vergelijking (5.5) met behulp van de relatie $T_{g,1} = 0,63 T_{m,1}$ [24] worden vereenvoudigd tot:

$$T_{g,v} = 0,63 v_1 T_{m,1} + (1-v_1) T_{g,2} \quad (5.6)$$

met $T_{m,1}$ het smeltpunt van de permeant ($^{\circ}\text{K}$)

Recentelijk verricht onderzoek heeft uitgewezen dat vergelijking (5.6) de verlaging van $T_{g,v}$ inderdaad redelijk nauwkeurig weet te beschrijven [22].

5.6.2 Criteria voor het beantwoorden van de vraag of al dan niet verweking van PVC kan optreden onder invloed van een specifieke organische bodemverontreiniging

In de praktijk worden PVC-drinkwaterleidingbuizen

zelden blootgesteld aan omgevingstemperaturen hoger dan 30 °C . Uit vergelijking (5.6) volgt dat bij 30 °C verweking van PVC zal optreden wanneer de volumefractie van de organische bodemverontreiniging in PVC groter of gelijk is aan:

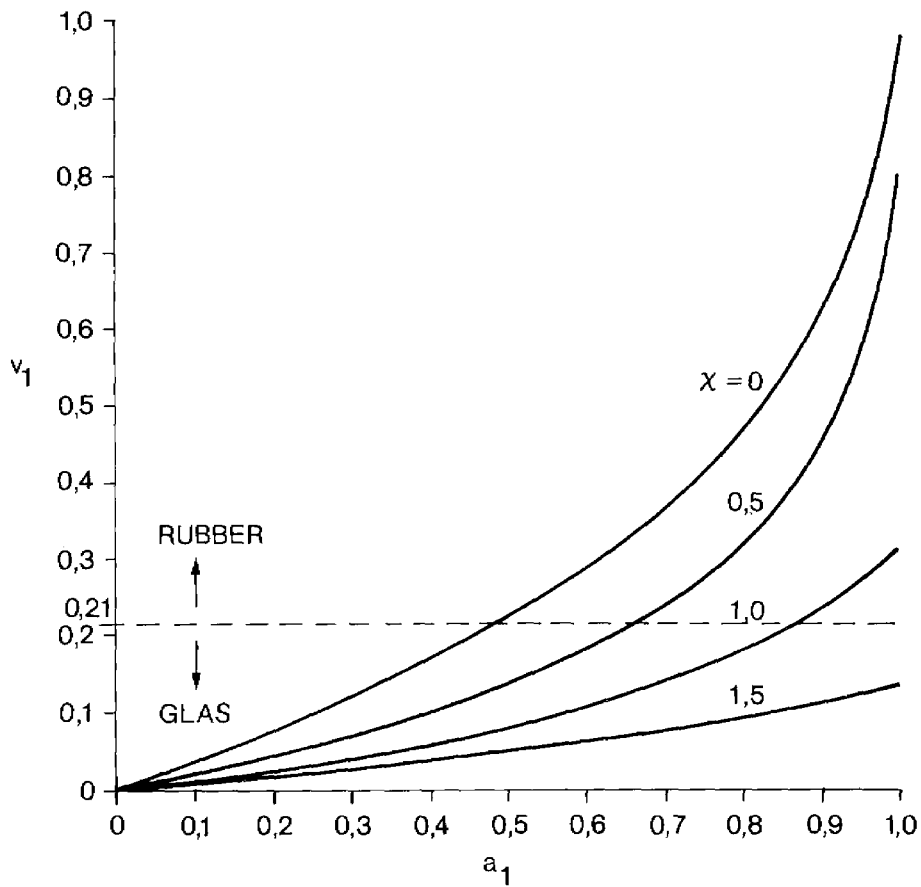
$$v_1 \geq \frac{353 - T_{g,v}}{353 - 0,63 T_{m,1}} = \frac{50}{353 - 0,63 T_{m,1}} \quad (5.7)$$

Voor een vluchtige tot verweking in staat zijnde organische stof als toluen met een laag smeltpunt (178 °K) treedt verweking van PVC, volgens vergelijking (5.7), dus pas op wanneer de volumefractie v_1 groter of gelijk is aan 0,21. Voor volumefracties $v_1 < \pm 0,21$ blijft het PVC glasachtig terwijl voor $v_1 > \pm 0,21$ het PVC overgaat in een rubberpolymeer.

Uit de Flory-Huggins sorptie-isotherm van toluen (figuur 5.6) kan worden geconcludeerd dat de volumefractie van toluen in PVC bij 30 °C de waarde 0,21 overschrijdt zodra de activiteit van toluen groter is dan $\pm 0,75$. Dat wil zeggen dat voor activiteiten groter dan 0,75 het PVC overgaat van een glas in een rubberpolymeer en dat derhalve significante permeatie door PVC mag worden verwacht. Voor activiteiten kleiner dan 0,75 is het PVC glasachtig en valt op grond van het voorafgaande geen noemenswaardige permeatie te verwachten (zie echter ook paragraaf 5.7).

Bovenstaand voorbeeld toont aan dat eventuele verweking van PVC als functie van de penetrant activiteit slechts afhankelijk is van twee parameters.

1. Het smeltpunt van de permeant. Voor stoffen met een smeltpunt groter dan dat van toluen dient de volumefractie v_1 van de permeant groter dan 0,21 te zijn (vergelijking (5.7)).
2. De Flory-Huggins parameter χ voor het systeem



Figuur 5.7 - Flory-Huggins sorptie-isothermen voor diverse waarden van χ . Tevens is de glas/rubberovergang van PVC voor tolu-een ($v_1=0,21$) bij 30 °C aangegeven

permeant/PVC. (Opgemerkt dient te worden dat χ enigszins temperatuur-afhankelijk is).

Voor een organische stof met een $\chi > 1,5$ bedraagt de maximale waarde van de volumefractie v_1 ongeveer 0,15. Indien het smeltpunt bovendien groter dan wel gelijk is aan dat van toluen wil dit zeggen dat PVC over het gehele activiteitsgebied van de betreffende stof glasachtig blijft (zie figuur 5.7). Permeatie valt op grond van het voorafgaande dan ook niet te verwachten (zie echter paragraaf 5.7). Uit figuur 5.7 blijkt dat voor afnemende waarden van χ ($\chi < 1,5$) de maximale waarde van v_1 toeneemt. Het smeltpunt van een groot aantal frequent voorkomende, matig, vluchtige organische bodemverontreinigingen komt in vrij goede benadering overeen met dat van toluen.

Wanneer de volumefractie $v_1 = 0,21$ voor toluen als referentiewaarde wordt gehanteerd kan uit figuur 5.7 worden geconcludeerd dat voor organische verbindingen met een "verwekings-volumefractie" van $\pm 0,21$ en een χ -waarde gelijk aan:

- a) $0 < \chi < 0,5$; PVC zal oplossen in de zuivere organische verbinding ($v_1 = 1$ voor $a_1 = 1$). De glas/rubberovergang van PVC zal al optreden voor activiteiten om en nabij de 0,5.
- b) $0,5 < \chi < \pm 1,2$; PVC verweekt maar niet zal oplossen in de organische verbinding ($v_1 < 1$). De glas/rubberovergang vindt plaats voor grotere activiteiten van de permeant ($a_1 > 0,5$).
- c) $\chi > \pm 1,2$; geen glas/rubberovergang van PVC zal optreden.

Resumerend kan worden gesteld dat uit de waarden voor χ , $T_{m,1}$ en $T_{g,v}$ (indien daar praktische aanleiding toe is) kan worden bepaald of PVC kan verweken dan wel voor welke activiteit van de permeant

de glas/rubberovergang zal optreden.

5.7 Experimentele onderbouwing van de richtlijnen voor de veilige toepassing van PVC-leidingen in met organische verbindingen verontreinigde grond

5.7.1 Probleemstelling

Op grond van het voorgaande zou niet geheel ten onrechte de conclusie kunnen worden getrokken dat detecteerbare permeatie door PVC-leidingen niet valt te verwachten zodra de penetrantactiviteit kleiner is dan die activiteit waarbij verweking van PVC optreedt. Literatuurstudie wees echter uit dat een dergelijke conclusie niet volledig kan worden onderbouwd c.q. bevestigd.

Sorptie-experimenten aan PVC-bolletjes hebben namelijk aangetoond dat voor relatief lage activiteiten van de permeant al zwellings-relaxatie-verschijnselen in PVC kunnen optreden. Na afloop van de experimenten was het polymeer nog steeds glasachtig [1] [25].

Zwelling-relaxatieprocessen in PVC verlopen in kwalitatief opzicht nagenoeg hetzelfde als de in paragraaf 5.3 geschetste verwekingsprocessen. Desalniettemin kunnen de nodige verschillen worden aangegeven. Ten eerste blijft het "gezwollen" gedeelte van de PVC-polymeermatrix glasachtig. Verder is de zweldruk in het PVC afhankelijk van de activiteit van de permeant buiten de buis [19]. Voor lage activiteiten is deze zweldruk doorgaans vrij klein. Dit heeft tot gevolg dat de ketens van de PVC-matrix zich slechts langzaam en in zeer geringe mate van elkaar zullen verwijderen. De stofstroom die door dit zwellings-relaxatie-effect wordt geïnduceerd zal voor zeer lage penetrantactiviteiten dan

ook vaak veel kleiner zijn dan de stofstroom welke het gevolg is van het Fickse diffusieproces in PVC. Bij toenemende activiteit wordt de zweldruk groter. De polymeerketens zullen zich hierdoor sneller en in sterkere mate van elkaar verwijderen. De zwelling-relaxatie geïnduceerde stofstroom in PVC wordt derhalve ook groter. Uitsluitel omtrent de grootte van deze stofstroom als functie van de penetrantactiviteit kan daarentegen niet worden gegeven, daar er geen modellen in de literatuur voorhanden zijn die dit soort diffusieprocessen in glaspolymeren weten te beschrijven.

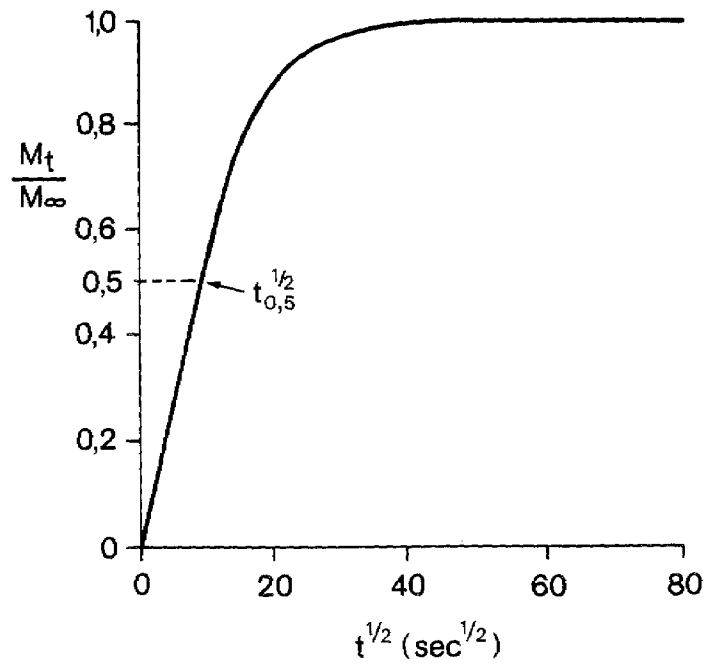
De stelling dat geen significante permeatie door PVC-leidingen zal plaatsvinden zolang de activiteit van tot verweking in staat zijnde organische stoffen maar kleiner is dan ongeveer 0,7 (als gemiddelde "verwekingsactiviteit"), kan op theoretische gronden dan ook niet worden onderbouwd.

Vanuit praktische overwegingen geredeneerd dienen echter strenge criteria te worden gesteld om de vraag te kunnen beantwoorden tot welke activiteit van een organische bodemverontreiniging PVC-leidingen met absolute zekerheid niet permeabel zijn. Dit wil zeggen dat experimenteel onderzoek moet uitwijzen tot welke activiteit van de permeant het diffusieproces in PVC wordt gedomineerd dan wel wordt bepaald door - modelmatig te beschrijven - Fickse diffusie. In deze paragraaf staat deze vraagstelling centraal.

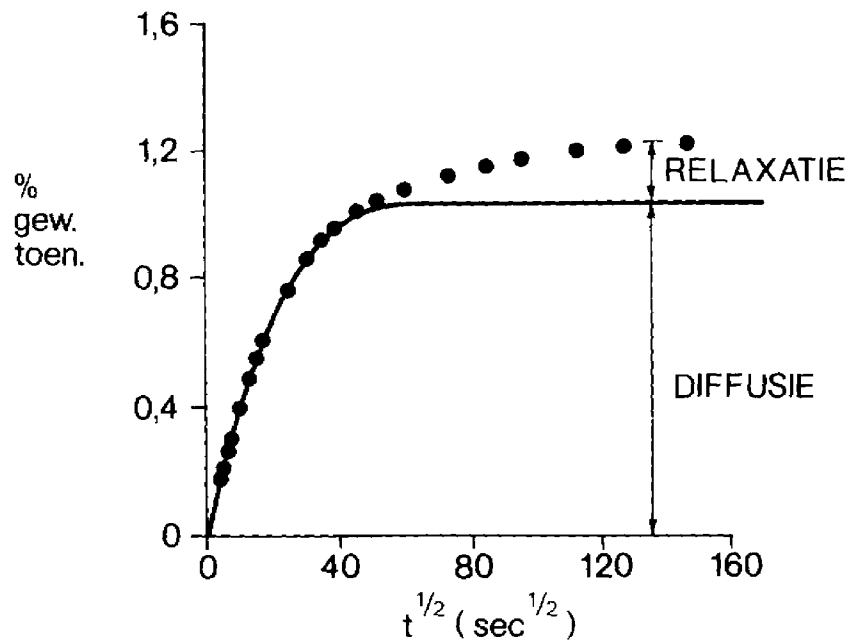
5.7.2 Sorptie-experimenten aan PVC-bolletjes voor diverse penetrantactiviteiten

5.7.2.1 Ficks-sorptiegedrag in PVC voor lage penetrantactiviteiten

Fickse sorptie-experimenten aan PVC dienen te wor-



Figuur 5.8a - Ideaal Ficks-sorptiegedrag in polyme-
re bolletjes



Figuur 5.8b - Sorptiegedrag van benzeen in 0,22 μ m
PVC-bolletjes bij 30 °C voor een ac-
tiviteit van 0,05

den uitgevoerd aan PVC-bolletjes van zéér kleine dimensies ($d < \pm 2 \mu\text{m}$). Wanneer hieraan niet wordt voldaan kan de experimentele tijdsduur al snel enkele weken of meer bedragen (zie paragraaf 3.5.3). Bovendien is het voor een juiste interpretatie van een verkregen sorptiecurve essentieel dat een sorptie-experiment wordt uitgevoerd aan PVC-bolletjes van uniforme grootte (zie paragraaf 3.5.2).

Indien het sorptie-proces een ideaal Ficks diffusiegedrag vertoont zal een sorptiecurve worden verkregen zoals is weergegeven in figuur 5.8a. Voor tijden kleiner dan of gelijk aan de halfsorptietijd $t_{0,5}$ is de gewichtstoename altijd lineair met $t^{\frac{1}{2}}$ (zie paragraaf 3.4.2). Dit sorptiegedrag voor kleine tijden kan dan ook worden beschouwd als een karakteristieke eigenschap van ideaal Fickse sorptieprocessen.

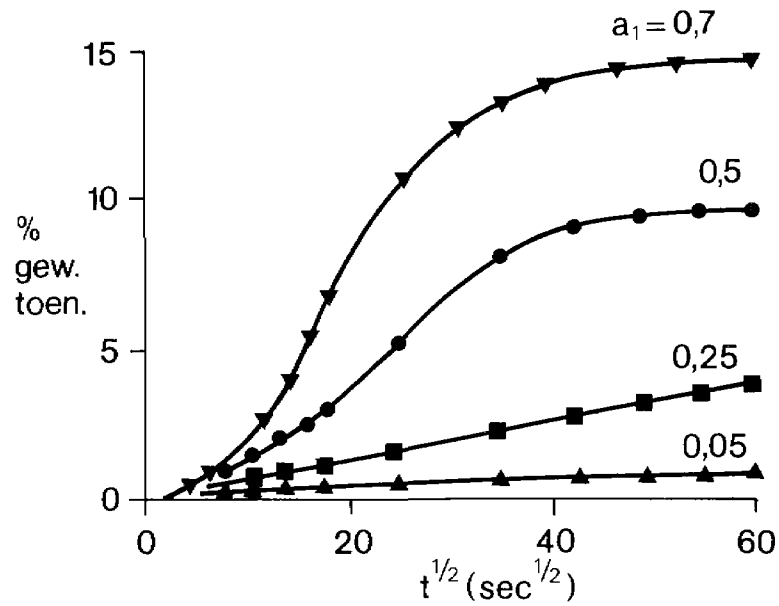
Figuur 5.8b toont een experimenteel verkregen sorptiecurve voor benzeen [1]. De activiteit bedroeg 0,05. Het sorptie-experiment werd uitgevoerd aan PVC-bolletjes met een uniforme diameter van 0,22 μm . Wanneer figuur 5.8a en figuur 5.8b met elkaar worden vergeleken valt op dat de sorptiecurve van benzeen voor grotere expositietijden enigszins afwijkt van de ideaal Fickse sorptiecurve. Aangezien de PVC-bolletjes een uniforme diameter hebben moet de conclusie worden getrokken dat deze afwijkingen het gevolg zijn van zwellingsrelaxatieverschijnselen. Door middel van sorptie-onderzoek met de microbalans kan derhalve een experimenteel onderscheid worden gemaakt tussen ideale Fickse diffusie en zwellingsrelaxatie geïnduceerde diffusie in PVC. Nadere analyse van de sorptiecurve voor benzeen wijst uit dat het sorptiegedrag voornamelijk wordt bepaald door Fickse diffusie. Voor relatief kleine tijden is de gewichtstoename lineair met $t^{\frac{1}{2}}$. Boven-

dien blijkt uit figuur 5.8a dat een ideaal Ficks-sorptieproces in de evenwichtstoestand is beland zodra de sorptietijd gelijk is aan ongeveer 16 maal $t_{0.5}$, ofwel 4 maal $t_{0.5}^{\frac{1}{2}}$ op de $t^{\frac{1}{2}}$ -as. De evenwichtsgewichtstoename van benzeen in figuur 5.8b is dan ook voornamelijk het gevolg van het Fickse diffusieproces. De relaxatie-bijdrage aan de totale gewichtstoename bedraagt slechts een procent of twintig. Sorptiecurven die werden verkregen voor andere organische verbindingen vertoonden voor de opgelegde penetrantactiviteiten ($a_1 < 0.1$) een soortgelijk beeld. Derhalve kan worden geconcludeerd dat het diffusiegedrag in PVC voor penetrantactiviteiten kleiner dan 0,1 wordt bepaald door Fickse diffusie [1][25].

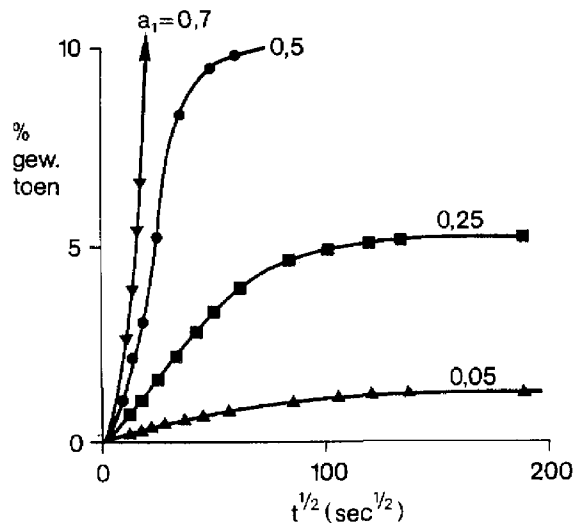
Vertaald naar de praktijk wil dit zeggen dat géén significante permeatie door PVC-leidingen zal plaatsvinden voor penetrantactiviteiten kleiner dan 0,1 (zie paragraaf 5.2).

5.7.2.2 Afwijkingen van het Fickse sorptiegedrag in PVC voor grotere penetrantactiviteiten

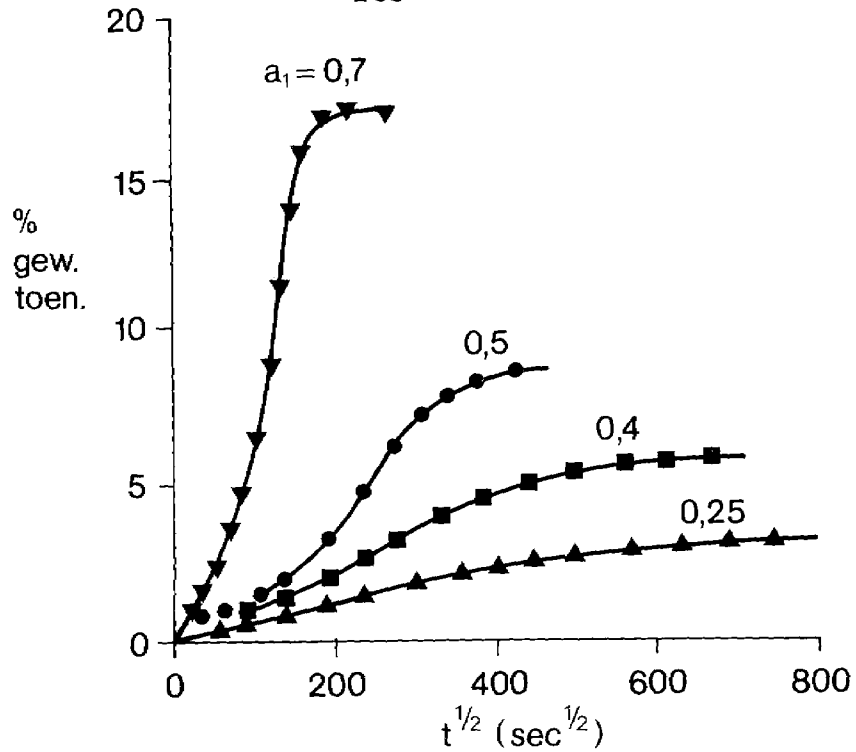
Uit figuur 5.8b kan tevens worden geconcludeerd dat het zwellingsrelaxatieproces zich pas duidelijk manifesteert voor grote exposietijden (op de $t^{\frac{1}{2}}$ -as!). Dit is een rechtstreeks gevolg van de zeer kleine relaxatie geïnduceerde diffusiestroom. Voor toenemende penetrantactiviteit zal deze stofstroom groter worden. De mogelijkheid dat de relaxatie geïnduceerde diffusiestroom vanaf zekere penetrantactiviteit qua grootte de overhand krijgt op de Fickse diffusiestroom is zeker niet denkbeeldig. Wanneer dit het geval is lijkt het aannemelijk dat de karakteristieke eigenschap van Fickse diffusie in sorptie-experimenten geweld wordt aangedaan. Dit



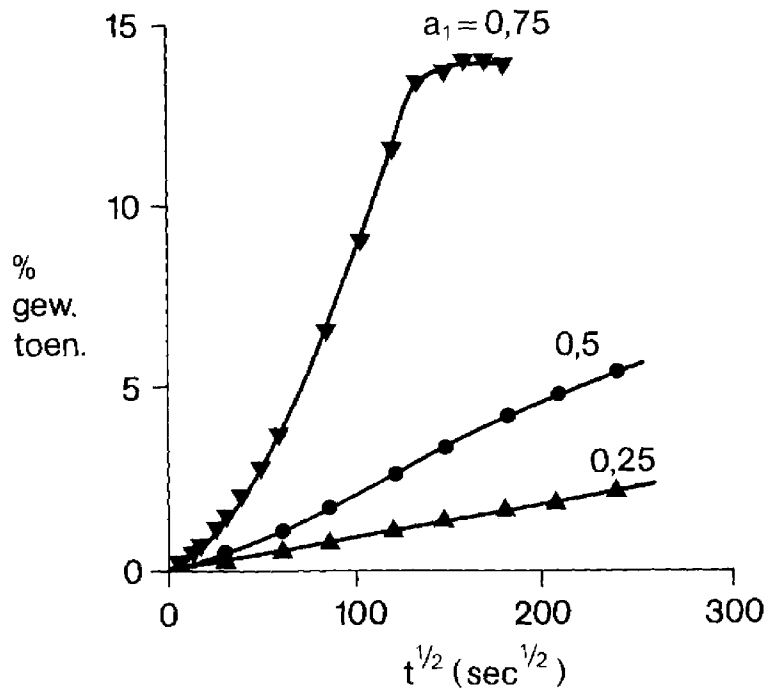
Figuur 5.9a - Tijdsafhankelijk sorptiegedrag van toluene in 0,4 μm PVC-bolletjes bij 30 °C voor diverse activiteiten a_1 (kleine expositietijden)



Figuur 5.9b - Tijdsafhankelijk sorptiegedrag van toluene in 0,4 μm PVC-bolletjes bij 30 °C voor diverse activiteiten a_1 (grotere expositietijden)



Figuur 5.10 - Tijdsafhankelijk sorptiegedrag van toluen in 2 μm PVC-bolletjes bij 30 °C voor diverse activiteiten a_1



Figuur 5.11 - Tijdsafhankelijk sorptiegedrag van benzeen in 2 μm PVC-bolletjes bij 30 °C voor diverse activiteiten a_1

wil zeggen dat de gewichtstoename niet langer lineair is met $t^{\frac{1}{2}}$ voor relatief kleine exposietijden. Gezien de beoogde doelstelling ligt het dan ook voor de hand dat sorptie-experimenten worden verricht aan PVC-bolletjes voor verschillende activiteiten van tot verweking in staat zijnde organische stoffen zoals tolueen of benzeen.

Figuur 5.9 laat sorptiecurven zien voor tolueen, die zijn verkregen door 0,4 μm PVC-bolletjes bloot te stellen aan verschillende activiteiten van tolueen. De figuren 5.10 en 5.11 presenteren soortgelijke resultaten voor tolueen en benzeen voor 2 μm PVC-bolletjes [8]. De 2 μm -bolletjes vertonen in zeker opzicht overeenkomsten met het granulaat dat gebruikt wordt voor de fabricage van PVC-buizen.

Uit de figuren 5.9, 5.10 en 5.11 blijkt dat voor relatief kleine expositietijden al significante afwijkingen van het ideaal Fickse sorptiegedrag zullen optreden zodra de activiteit van de permeant groter, dan wel gelijk is aan 0,5. Een soortgelijk maar minder geprononceerd gedrag valt waar te nemen uit de sorptiecurve voor tolueen met een activiteit van 0,4 (zie figuur 5.10). De gesignaleerde afwijkingen van het ideaal Ficks-sorptiegedrag zijn vanzelfsprekend het gevolg van zwellingsrelaxatieverschijnselen.

Bij de vertaling van deze resultaten naar praktijk-situaties stuit men op een reeds eerder aangestipt fundamenteel probleem. Hoewel de relaxatie-effecten een duidelijk waarneembare invloed hebben op het diffusieproces in microscopisch fijne PVC-bolletjes, impliceert dit geenszins dat dit ook het geval zal zijn voor PVC-deeltjes van macroscopische dimensies zoals PVC-buizen. Zelfs wanneer deze effecten het diffusieproces in een PVC-buis met een factor 100 doen versnellen bedraagt de time-lag

tijd T_L voor een buis met een wanddikte van 1.6 mm nog altijd tientallen jaren. Gedurende deze tijd is de detecteerbare permeatie nihil (zie paragraaf 5.2). Het probleem is echter dat de bovengeschetste gedachtengang niet theoretisch kan worden onderbouwd door het ontbreken van modellen. Daarom moet veiligheidshalve worden geconcludeerd dat PVC-buizen zeker niet mogen worden blootgesteld aan die organische stoffen welke in staat zijn PVC te doen verweken en waarvan tevens is vastgesteld dat de activiteit zodanig is dat afwijkingen van het ideale Fickse diffusiegedrag kunnen optreden.

Tot activiteiten kleiner dan of gelijk aan 0,25 vertonen de, in de figuren 5.9, 5.10 en 5.11 gepresenteerde, sorptiecurves een typisch Ficks sorptiegedrag. De gewichtstoenames zijn voor relatief kleine expositietijden duidelijk waarneembaar lineair met $t^{\frac{1}{2}}$. Uit de desbetreffende sorptiecurves van figuur 5.9b ($a_1 = 0,05$ dan wel 0,25) blijkt bovendien dat de zwellingsrelaxatiebijdrage geen erg belangrijke rol speelt in beide sorptieprocessen. Zodra de expositietijd groter is dan 4 maal $t_{0,5}^{\frac{1}{2}}$ valt uit beide sorptiecurves geen significante gewichtstoename meer af te lezen.

Uit de beide Fickse sorptiecurves van figuur 5.9b ($a_1 = 0,05$ dan wel 0,25) kan de diffusiecoëfficiënt D van toluen worden bepaald. Voor beide sorptiecurves is D gelijk aan $9 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$. De D van toluen voor de $2 \mu\text{m}$ PVC-bolletjes (figuur 5.10) komt binnen een factor 2 overeen met die voor de $0,4 \mu\text{m}$ -bolletjes. Aangezien de $2 \mu\text{m}$ PVC-bolletjes overeenkomsten vertonen met het granulaat voor PVC-buizen kan worden geconcludeerd dat de samenstelling van het granulaat geen erg grote invloed heeft op de grootte van de diffusiecoëfficiënt. Deze conclusie is zeker gerechtvaardigd wanneer wordt ge-

dacht in termen van T_L . De time-lag tijd T_L voor een PVC-buis met een wanddikte van 1,6 mm bedraagt voor organische stoffen immers honderden tot duizenden jaren (zie paragraaf 5.2).

5.7.3 Formulering van de richtlijnen

Het merendeel van de, frequent, voorkomende organische bodemverontreinigingen heeft een χ -waarde die groter dan wel gelijk is aan die van toluen c.q. benzeen (zie hoofdstuk 9). Wanneer een organische stof een grotere χ -waarde heeft, mag worden verwacht dat de zwellingsrelaxatiebijdragen minder groot zullen zijn dan die voor toluen. Significante afwijkingen van het Fickse sorptiegedrag zullen derhalve eerst optreden voor penetrantactiviteiten groter dan 0,25. In zijn algemeenheid kan dan ook worden gesteld dat PVC-buizen niet-permeabel zijn voor deze verbindingen ($\chi > \pm 0,75$) wanneer de penetrantactiviteit kleiner dan of gelijk is aan 0,25.

Een aantal organische verbindingen hebben een χ -waarde die beduidend kleiner is dan die voor toluen (zie hoofdstuk 9). Voor deze groep van verbindingen mag het op voorhand dan ook niet uitgesloten worden geacht dat significante afwijkingen van het Fickse sorptiegedrag kunnen optreden voor activiteiten kleiner dan 0,25. Vanwege een leemte aan gerapporteerde experimentele data kan deze veronderstelling tot op heden niet worden bevestigd dan wel worden weerlegd. Veiligheidshalve dient bij deze groep van verbindingen voorlopig dan ook te worden uitgegaan van een maximaal toegestane penetrantactiviteit van 0,1.

De in deze paragraaf geschetste richtlijnen zijn in zoverre nog vaag dat geen directe vertaling naar

praktijksituaties mogelijk is. Wanneer de activiteit wordt uitgedrukt in termen van concentraties wordt het beeld direct een stuk inzichtelijker. Bij 20 °C komt een activiteit aan toluen van 0,25 in goede benadering overeen met 125 mg toluen per liter water. Dit wil dus zeggen dat PVC-buizen die liggen in met toluen verontreinigd grondwater zeker niet permeabel zijn wanneer de concentratie aan toluen kleiner is dan ongeveer 125 mg.liter⁻¹. (Ter herinnering wordt nog eens opgemerkt dat bij deze vertaling van activiteit naar concentratie ervan wordt uitgegaan dat eventuele niet-idealiteits-effecten in onverzadigde waterige oplossingen van slecht oplosbare organische verbindingen zijn te verwaarlozen).

5.8 Conclusies

1. Bij voorspellingen over mogelijk optredende permeatie van een organische verbinding door PVC-buizen dient te worden uitgegaan van de activiteit van de organische verbinding en niet van de concentratie.
2. De evenwichtssorptie-gewichtstoename van een organische stof in PVC als functie van diens activiteit kan in vrij goede benadering worden beschreven door de Flory-Huggins-vergelijking.
3. De waarde van de Flory-Huggins interactie-parameter χ is een goede maat om de verwekingseigenschappen van een organische stof voor PVC vast te stellen.
4. De Flory-Huggins-parameter χ kan in goede benadering worden bepaald door het uitvoeren van een liquid-immersion-experiment.
5. Voor organische verbindingen met een χ groter dan die voor toluen ($\chi = \pm 0,82$) zijn PVC-buizen niet permeabel zolang de penetrantactiviteit kleiner dan wel gelijk is aan 0,25.
6. Voor organische stoffen met een χ kleiner dan die voor toluen ($\chi = \pm 0,82$) kan met zekerheid worden gesteld dat PVC-buizen niet permeabel zijn voor penetrantactiviteiten kleiner dan 0,1.

5.9 Literatuurverwijzingen en opmerkingen

- [1] Berens, A.R.; J. Vinyl Techn., 1, 8 (1979).
- [2] Ensore, D.J., Hopfenberg, H.B., Stannet, V.I. and Berens, A.R.; Polymer, 18, 1105 (1979).
- [3] Van der Heijden, B.G.; H₂O, 18, 88 (1985).
- [4] Salame, M. and Pinsky, J.; Modern Packaging, April and May, 1964.
- [5] Dolezel, B.; Die Beständigkeit von Kunststoffen und Gummi; Carl Hanzen Verlag, München (1978).
- [6] Chemische bestandheid PE en PVC, Polva-Nederland B.V., Enkhuizen.
- [7] Haward, R.N.; The Physics of Glassy Polymers, Applied Science Publishers Ltd., London (1973).
- [8] Berens, A.R.; Transport of organic liquids and vapors in rigid PVC: part II, (artikel); wordt gepubliceerd. Zie tevens: Berens, A.R.; Prediction of organic chemical permeation through PVC pipe, JAWWA; wordt gepubliceerd.
- [9] Peterlin, A.; Makromol. Chemie, 124, 136 (1969).
- [10] Thomas, N.L. and Windle, A.H.; Polymer, 23, 529 (1982).

- [11] Thomas, N.L. and Windle, A.H.; *Polymer*, 18, 1195 (1977).
- [12] Thomas, N.L. and Windle, A.H.; *Polymer*, 21, 613 (1980).
- [13] Thomas, N.L. and Windle, A.H.; *Polymer*, 22, 627 (1981).
- [14] Alfrey, T., Gurnee, E.F. and Lloyd, W.G.; *J. Polym. Sci*, C-12, 24 (1966).
- [15] Sarti, G.C.; *Polymer*, 20, 827 (1979).
- [16] Sarti, G.C. and Apicella, A.; *Polymer*, 21, 1031 (1980).
- [17] Gostoli, C. and Sarti, G.C.; *Polym. Eng. Sci.*, 22, 1018 (1982).
- [18] Sarti, G.C., Gostoli, C., and Masoni, S.; *J. Membrane Sci*, 15, 181 (1983).
- [19] Crank, J. and Park, G.S.; *Diffusion in Polymers*, Academic Press, London (1968).
- [20] De in deze paragraaf gepresenteerde gedach-
tengang schetst de historische lijn van de
vraagstelling "Concentratie dan wel activi-
teit?" Dat de activiteit de bepalende factor
is, ligt achteraf gezien voor de hand.
- [21] Treloar, L.R.G.; *The Physics of Rubber Elas-
ticity*, Clarendon Press, Oxford (1975).

- [22] Berens, A.R.; Transport of organic liquids and vapors in rigid PVC; part I, (artikel); wordt gepubliceerd.
- [23] Kelley, F.N. and Bueche, F.; J. Polym. Sci, 50, 549 (1961).
- [24] Bondi, A.; Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses, Wiley, New York (1968).
- [25] Berens, A.R. and Hopfenberg, H.B.; Polymer, 19, 489 (1978).

6 DOELSTELLINGEN, OPZET EN BEARGUMENTERING VAN HET
VERRICHTTE EXPERIMENTELE ONDERZOEK

6.1 Doelstellingen

Bij het opstellen van een werkplan voor het experimentele deel van het permeatie-onderzoek aan kunststof drinkwaterleidingbuizen is uitgegaan van een drietal doelstellingen:

- 1: Het onderzoek dient informatie te verschaffen omtrent het permeatiegedrag van een groot aantal groepen van organische verbindingen door PE en PVC-buizen.
- 2: Gezien de actualiteit van de onderhavige problematiek dient het onderzoek zo snel mogelijk resultaten op te leveren.
- 3: De experimentele resultaten moeten zoveel mogelijk kunnen worden vertaald naar praktijksituaties.

De permeatieproblematiek kent in experimenteel opzicht een groot aantal "vrijheidsgraden" c.q. onafhankelijke variabelen. In de voorgaande hoofdstukken is dit impliciet al uitvoerig ter sprake gekomen. De drie geformuleerde doelstellingen kunnen derhalve slechts dan worden verwezenlijkt wanneer de experimentele probleemstelling in sterke mate wordt afgebakend. Dit wil zeggen dat door middel van een inventarisatie van de beschikbare middelen alswel op grond van theoretische overwegingen dient te worden vastgesteld wat van direct belang is dan wel wat in de praktijk haalbaar blijkt te zijn. In paragraaf 6.2 staat deze afweging centraal voor die permeatie-experimenten aan kunststof buizen welke zijn uitgevoerd met behulp van de flesmethode.

Aangezien dit type experimenten zowel tijdrovend

als arbeidsintensief is, heeft het onderzoek zich in experimenteel opzicht tevens gericht op de ontwikkeling van methoden waarvan kan worden verwacht dat deze sneller resultaten zullen opleveren. In paragraaf 6.3 wordt een overzicht van deze alternatieve meetmethoden gegeven. Tevens worden de beoogde doelstellingen geformuleerd.

6.2 Beschrijving van het werkplan voor het permeatieonderzoek aan PE en PVC-buizen met de flesmethode

In het experimenteel onderzoek zijn er gemiddeld twintig flessen beschikbaar voor het uitvoeren van permeatie-experimenten aan PE en PVC-buizen. Per fles kunnen drie tot vier buizen worden onderzocht op hun permeabiliteit (zie paragraaf 7.2). Bij de opzet en uitvoering van de verrichte experimenten met de flesmethode zijn de zes onderstaande punten in overweging genomen.

6.2.1 Het verschil in experimentele tijdsduur tussen PE en PVC-buizen

Uit oriënterende time-lag-experimenten aan LDPE-buizen met biphenyl en biphenylether blijkt dat de waargenomen experimentele tijdsduur voor beide stoffen circa vijf maanden bedraagt. Deze tijdsduur komt qua orde van grootte redelijk goed overeen met de karakteristieke tijdsduur voor rubberpolymeren (zie vergelijking (2.12) met $D = \pm 2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ en $\bar{d} = 0,35 \text{ cm}$). De diffusiecoëfficiënt van een organische stof in HDPE is doorgaans slechts enkele factoren kleiner dan die voor LDPE. De wanddikte van de onderzochte HDPE-buizen (2 mm) is echter ook kleiner dan die van LDPE-buizen (3,5 mm). De totale experimentele tijdsduur is voor beide typen buizen

dan ook nagenoeg gelijk (zie vergelijking (2.12)). De conclusie die hieruit getrokken kan worden is dat in één fles zowel permeatie-experimenten aan LDPE als HDPE-buizen kunnen worden uitgevoerd.

De totale experimentele tijdsduur voor PVC-buizen, met een wanddikte van 1,6 mm, valt zeer moeilijk in te schatten zodra er afwijkingen van het Fickse diffusiegedrag in PVC gaan optreden (zie hoofdstuk 5). Het mag op voorhand dan ook niet uitgesloten worden geacht dat experimenten aan PVC-buizen meer dan een jaar kunnen duren. Dit impliceert dat het voor een optimaal gebruik van het totale aantal flessen absoluut noodzakelijk is dat de permeatie-experimenten aan PE en PVC-buizen in verschillende flessen worden uitgevoerd.

In het onderzoek naar het permeatiegedrag van organische verbindingen door PVC-buizen kan vanwege de lange expositietijden, een relatief groot beslag op het totale flessenbestand worden gelegd. Dit zal met name het geval zijn wanneer experimenten worden verricht voor meerdere onverzadigde concentraties van een redelijk grote verscheidenheid aan organische verbindingen. Wil men het permeatie-onderzoek aan PE-buizen dan ook niet in het gedrang laten komen, dan zal het totale aantal te verrichten experimenten aan PVC-buizen derhalve beperkt moeten blijven.

Bovengeschetste gedachtengang heeft ertoe geleid dat ongeveer de helft van het totale flessenbestand in het onderzoek is gereserveerd voor de experimenten aan PVC-buizen. Met behulp van de overige flessen zijn alle andere experimenten uitgevoerd.

6.2.2 De te onderzoeken organische verbindingen

De organische verbindingen die zijn onderzocht op

hun permeabiliteit door PE en PVC-buizen zijn geselecteerd op grond van de volgende vijf criteria. De te onderzoeken organische verbindingen dienen:

- uit oogpunt van directe praktische toepasbaarheid veelvuldig te worden aangetroffen als bodemverontreiniging;
- representatief te zijn voor een bepaalde groep van organische verbindingen;
- zekere toxische eigenschappen te bezitten;
- routinematig analyseerbaar te zijn;
- een zekere permeabiliteit te bezitten of informatie te verschaffen betreffende de factoren die de permeabiliteit bepalen.

Uit een eerste inventarisatie van gelocaliseerde bodemverontreinigingen in Nederland is gebleken dat een aantal groepen organische verbindingen zeer frequent als verontreiniging zijn aangetroffen (zie hoofdstuk 13). Hierbij moet met name worden gedacht aan de aromaten, de gechloreerde koolwaterstoffen, de polycyclische aromaten en de alifatische koolwaterstoffen. Uitschieters in de genoemde groepen van bodemverontreinigingen zijn benzeen, toluen, de drie xylenen, tri- en tetrachlooretheen, naph-taleen en hexaan. Gechloreerde aromaten zoals chloorbenzeen of dichloorbenzeen zijn in mindere mate als bodemverontreiniging aangetroffen.

De genoemde organische verbindingen voldoen allen min of meer aan de vijf geformuleerde selectiecriteria. Het merendeel van deze organische verbindingen is dan ook gebruikt in time-lag-experimenten aan PE-buizen. Benzeen is vanwege zijn carcinogene eigenschappen niet onderzocht. In plaats van naph-taleen zijn experimenten verricht met biphenyl en biphenylether. Het doel hiervan is de invloed van de verschillende typen zijketens aan de benzeenring op de grootte van de diffusiecoëfficiënt nader te onderzoeken.

Doordat slechts een beperkt aantal experimenten aan PVC-buizen kunnen worden verricht, is besloten slechts een viertal organische verbindingen op hun permeabiliteit door PVC te onderzoeken. De experimenten zijn uitgevoerd voor diverse onverzadigde concentraties van in water opgelost chloorbenzeen, toluen, m-xyleen en propylbenzeen. Deze vier organische verbindingen zijn gekozen omdat mede op basis van literatuurgegevens mag worden verwacht dat de verwekingseigenschappen van deze stoffen in PVC in volgorde van benoeming zullen afnemen. Een aantal van de opgelegde concentraties is zodanig groot gekozen dat afwijkingen van het Fickse diffusiegedrag in PVC kunnen optreden.

6.2.3 De concentratie-afhankelijkheid van het permeatieproces

Het permeatiegedrag van organische stoffen door PE en PVC kan afhankelijk zijn van de concentratie (c.q. activiteit) van de permeant. Voor PE-buizen is een indruk over de grootte van deze concentratie-afhankelijkheid verkregen door voor een zevental onverzadigde concentraties van in water opgelost toluen de relevante transportparameters \bar{D} en \bar{K} te bepalen.

Aangezien er relatief veel experimenten dienen te worden verricht met een betrekkelijk klein aantal flessen is een soortgelijke tijdrovende meetprocedure voor de andere onderzochte organische verbindingen achterwege gelaten. Op grond van liquid-immersion data is aangenomen dat de voor toluen waargenomen concentratie-afhankelijkheid ook voor de andere onderzochte verbindingen in goede benadering zal opgaan.

De concentratie- c.q. activiteitsafhankelijkheid

van het permeatiegedrag in PVC kan voor een groot aantal organische verbindingen binnen een aanvaardbaar kort tijdsbestek slechts worden bepaald met behulp van de microbalansmethode (zie paragraaf 5.7).

6.2.4 De noodzaak tot het verrichten van experimenten vanuit de damp- en waterfase

In de praktijk kan een kunststof buis onder verschillende omstandigheden zijn blootgesteld aan een organische bodemverontreiniging. Vanuit permeatieoogpunt bezien kunnen twee extreme situaties worden onderscheiden, te weten: de kunststof buis kan liggen in met organische verbindingen verontreinigd grondwater dan wel in droge verontreinigde grond. In het laatste geval zullen de vluchtige organische bodemverontreinigingen zich naar alle waarschijnlijkheid in de dampvorm bevinden.

Drinkwaterleidingbuizen zijn in Nederland vrij vaak in het grondwater gelegen, dan wel in natte grond. Dit feit dient zich te weerspiegelen in de te verrichten experimenten. In het merendeel van de permeatie-experimenten zijn de PE-buizen dan ook blootgesteld aan een waterige oplossing van een organische verbinding.

Een kleiner aantal time-lag-experimenten aan PE is verricht vanuit de dampfase. Deze experimenten hebben in eerste instantie tot doel inzicht te verkrijgen betreffende de vraag in hoeverre:

- de hoeveelheid gepermeerde stof vanuit de dampfase groter dan wel kleiner is dan die vanuit de waterfase;
- de permeatiedata voor damp- en waterfase met elkaar kunnen worden vergeleken;
- de verkregen data overeenstemmen met die welke

zijn bepaald met behulp van de microbalansmethode (zie hoofdstuk 3).

Uit een eerste evaluatie van de verkregen resultaten blijkt dat de activiteit van een organische verbinding waarschijnlijk de bepalende factor is bij beschouwingen over permeatie door kunststof buizen. Dit heeft er toe geleid dat enige additionele experimenten zijn verricht.

Tevens zijn enige experimenten verricht waarbij de PVC-buizen zijn blootgesteld aan een aantal concentraties van dampvormig toluen. Een aantal van de opgelegde concentraties zijn weer zodanig gekozen dat afwijkingen van het Fickse diffusiegedrag in PVC kunnen worden verwacht.

6.2.5 De analysecapaciteit van de gaschromatograaf

Bij de planning en uitvoering van de permeatie-experimenten dient rekening te worden gehouden met het praktisch mogelijk aantal te analyseren monsters per dag. Afhankelijk van de retentietijd van een organische verbinding bij een G.C-analyse ligt dit per stof tussen de zes en acht per dag.

In het gehele onderzoek is één gaschromatograaf continu beschikbaar. Wil men de randvoorwaarden van Barrer niet al te veel geweld aandoen, dan moet worden geconcludeerd dat slechts enkele permeatie-experimenten met één specifieke organische verbinding tegelijkertijd kunnen worden uitgevoerd. Door deze werkwijze kan de mogelijke realisering van de in paragraaf 6.1 geformuleerde doelstellingen in gevaar worden gebracht.

De retentietijd van een organische verbinding verschilt over het algemeen van stof tot stof. Een analysemonster dat bestaat uit een mengsel van organische verbindingen kan op basis van het verschil

in retentietijden dan ook doorgaans kwantitatief worden geanalyseerd. Het rendement van het onderzoek kan hierdoor aanzienlijk worden vergroot. Om dit te bewerkstelligen moeten tegelijkertijd zoveel mogelijk permeatie-experimenten worden verricht aan verschillende organische verbindingen met niet-gelijke retentietijden. Deze werkwijze is tijdens het in dit rapport beschreven onderzoek dan ook in grote lijnen gevolgd. De gevolgde aanpak heeft echter het nadeel dat er niet altijd direct kan worden ingespeeld op recent daarvoor verworven inzichten.

6.2.6 De experimentele randvoorwaarden voor het time-lag-proces van Barrer

Bij het onderzoek naar de permeatie van organische verbindingen door PE-buizen wordt gebruik gemaakt van het time-lag-proces van Barrer. Voor een juiste uitvoering en interpretatie van dit type experimenten dient te worden voldaan aan de drie experimentele randvoorwaarden (zie paragraaf 2.4 en 2.5). Omdat het permeatie-onderzoek in relatief kort tijdsbestek veel informatie dient op te leveren, is het begrijpelijk dat aan deze randvoorwaarden niet geheel kan worden voldaan. In deze paragraaf staat dit probleem centraal.

6.2.6.1 De buitenconcentratie van de permeant dient constant te zijn in de tijd

De buitenconcentratie van de permeant kan als gevolg van een viertal factoren afnemen in de tijd, te weten:

- biodegradatie van de organische verbinding;
- adsorptie van de organische stof aan de wand van de fles;

- sorptie van de organische verbinding in de buiswand;
- de totale hoeveelheid aan gepermeerde organische stof in het water binnen de buis.

Biodegradatie en sorptie in de buiswand zijn naar alle waarschijnlijkheid de meest storende factoren. Biodegradatie kan in experimenteel opzicht gedeeltelijk worden ondervangen (zie paragraaf 7.2). Sorptie in de buiswand en de hoeveelheid permeant in het water binnen de buis zijn het gevolg van het te onderzoeken permeatieproces. Adsorptie aan de wand van de fles is niet te voorkomen.

Op grond van genoemde factoren kan worden geconcludeerd dat de buitenconcentratie van de permeant regelmatig dient te worden bepaald. Wanneer een significante concentratie-afname wordt waargenomen zal een extra hoeveelheid permeant aan de buitenconcentratie moeten worden toegevoegd.

De geschetste procedure kost vanzelfsprekend de nodige tijd. Wanneer de buitenconcentratie wordt gecontroleerd voor een gemiddeld flessenbestand van 20 stuks, neemt dit per analyseronde al snel twee tot drie werkdagen in beslag. Regelmatige controle van de buitenconcentratie blijkt in de praktijk dan ook niet altijd haalbaar te zijn.

6.2.6.2 De concentratie van de permeant in het water binnen de buis dient nagenoeg gelijk aan nul te zijn

De $Q(t)$ versus t -curve van Barrer wordt bepaald volgens de in paragraaf 2.5.3 geschetste experimentele werkwijze. In deze paragraaf is beargumenteerd dat de monsternamerequentie van het buiswater dient toe te nemen naarmate het totale permeatie-experiment vordert in de tijd. Tijdens het onderzoek is gebleken dat de permeabiliteit van diverse

organische verbindingen door PE-buizen redelijk groot is. Wil men niet in strijd komen met de voorwaarde dat de concentratie van de permeant in het buiswater veel kleiner is dan de buitenconcentratie dan zullen derhalve vaak meerdere monsters per dag dienen te worden genomen. Uit oogpunt van mankracht, beschikbaarheid apparatuur, de te verrichten experimenten en dergelijke, kan aan deze voorwaarde niet te allen tijde worden voldaan.

Om een indruk te verkrijgen over de aldus geïntroduceerde fout in de transportparameters \bar{D} en \bar{K} , kunnen een aantal experimenten worden verricht waarbij de PE-buis gedurende het niet-stationaire gedeelte van het permeatieproces continue wordt gespoeld met water. Zodra mag worden verondersteld dat het experiment in de stationaire toestand is beland, kan het spoelen worden gestopt. Vervolgens wordt gedurende een zekere stagnatietijd van het buiswater een hoeveelheid permeant verzameld. Nadat de concentratie is bepaald kan met behulp van vergelijking (2.14) de permeabiliteitscoëfficiënt \bar{P} worden berekend. De op deze wijze te bepalen \bar{P} is voor een aantal experimenten vergeleken met het produkt van \bar{D} en \bar{K} voor de overeenkomstige niet-gespoelde experimenten.

Om informatie te verkrijgen over de betrouwbaarheid van de niet-gespoelde permeatie-experimenten zijn tevens een aantal experimenten in duplo uitgevoerd. Dit aantal is beperkt gehouden aangezien ook rekening gehouden dient te worden met de andere variabelen in het onderzoek.

6.2.6.3 De experimentele tijdsduur dient gelijk te zijn aan drie maal T_L

De waargenomen time-lag tijd T_L bedraagt voor het

merendeel van de onderzochte organische verbindingen al snel 40 dagen of meer. Omdat het onderzoek zo snel mogelijk resultaat dient op te leveren, kan de theoretisch noodzakelijke experimentele tijdsduur van 3 maal T_L in de praktijk niet altijd worden gerealiseerd. Dit betekent dat het permeatie-experiment wordt beëindigd zodra het oog van de onderzoeker gedurende een zeker tijdsinterval een $Q(t)$ versus t -verloop waarneemt dat redelijk goed voldoet aan het permeatiegedrag dat wordt voorspeld door vergelijking (2.11).

Vanuit pragmatische overwegingen geredeneerd is er bij de beslissing tot het beëindigen van een permeatie-experiment natuurlijk altijd sprake van enige vorm van subjectiviteit bij de onderzoeker. Derhalve dient nader onderzocht te worden in hoeverre dit van invloed is op de betrouwbaarheid van de verkregen resultaten. Hiertoe is voor een aantal experimenten de onderstaande werkwijze gevolgd.

Uit de verkregen $Q(t)$ versus t -curve kunnen de diffusiecoëfficiënt \bar{D} en de partitiecoëfficiënt \bar{K} worden berekend (zie de vergelijkingen (2.12) en (2.13)). Hiertoe dient het asymptotisch gedrag van de $Q(t)$ -curve te worden bepaald alsmede het time-lag intercept T_L . Dit kan uit de $Q(t)$ versus t -grafiek worden afgelezen. Deze werkwijze komt als zodanig overeen met die welke in de praktijk is gevolgd. De $Q(t)$ versus t -curve kan ook worden onderworpen aan een curve-fittingprocedure. Een standaard curve-fittingprocedure mag, formeel gezien, echter niet worden gebruikt. Hiervoor zijn een viertal redenen aan te voeren:

- de variatie in ieder punt van de $Q(t)$ -curve is niet gelijk (zie vergelijking 2.16);
- de waarde van het n -de meetpunt in de $Q(t)$ -curve wordt bepaald door de voorgaande $(n-1)$ meetpun-

- ten. (De concentratie van de permeant in het buiswater is namelijk ongelijk aan nul);
- de transportparameters D en K behoeven niet constant te zijn gedurende de looptijd van het experiment (zie paragraaf 4.5);
 - de buitenconcentratie van de permeant is niet constant in de tijd.

De ontwikkeling van een curve-fittingprocedure welke wel rekening houdt met enkele van bovenstaande factoren is echter uitermate complex, zo niet onuitvoerbaar. Uit oogpunt van toepasbaarheid dient derhalve te worden gekozen voor de eenvoudige standaard curve-fittingprocedure.

De op visuele en numerieke wijze verkregen waarden voor \bar{D} en \bar{K} zijn voor een aantal experimenten met elkaar vergeleken. Een kwantitatieve vergelijking is eigenlijk niet toegestaan omdat de curve-fittingprocedure in feite niet mag worden toegepast. Desalniettemin kan een redelijk goed inzicht worden verkregen in de betrouwbaarheid c.q. nauwkeurigheid van de verkregen resultaten.

6.3 Beschrijving van de mogelijkheden tot het verkrijgen van snellere informatie omtrent de permeabiliteit van verschillende organische verbindingen door PE- en PVC-buizen

Gelet op de grote hoeveelheid informatie die noodzakelijk is voor het verkrijgen van een goed inzicht in het permeatiegedrag van een grote verscheidenheid aan organische verbindingen door PE- en PVC-buizen, de vaak lange expositietijden die noodzakelijk zijn bij het uitvoeren van permeatieexperimenten aan kunststof buizen met de flesmethode alsmede de kosten die hiermee gepaard gaan, is het wenselijk snellere meetmethoden te ontwikkelen.

Zoals reeds in paragraaf 3.2 is aangegeven kan een verkorting van de experimentele tijdsduur worden bewerkstelligd door de af te leggen diffusieweg van de permeant in het polymeer te verkleinen. Derhalve zijn een drietal op dit principe berustende alternatieven onderzocht op hun praktische bruikbaarheid (zie paragraaf 6.3.1, 6.3.2 en 6.3.3).

Tevens kan op relatief vrij snelle en eenvoudige wijze een indruk van de maximale oplosbaarheid van een organische verbinding in PE of PVC worden verkregen door het uitvoeren van liquid-immersion-experimenten aan stukjes PE- of PVC-buis (zie paragraaf 6.3.4).

6.3.1 Permeatie-experimenten met de flesmethode aan buizen met kleinere wanddiktes

Het verkleinen van de wanddikte kan onder andere worden bewerkstelligd door de technische omstandigheden tijdens het extrusieproces te wijzigen. Zo is Polva Nederland B.V. te Enkhuizen er ten behoeve van dit onderzoek in geslaagd PVC-buizen te vervaardigen met een wanddikte van 0.8 mm. Deze buizen zijn in theorie slechts dan representatief voor de in het kader van dit onderzoek gangbare 1.6 mm dikke PVC-buizen (zie paragraaf 7.2.2.1) wanneer de eigenschappen van de kunststof buis onafhankelijk zijn van de plaats in radiale richting. Omdat tijdens het extrusieproces de buitenzijde sneller afkoelt dan de binnenzijde, zal de binnenzijde van de PVC-buis een dichtere pakking hebben dan de buitenzijde. In hoeverre de structuur van de 0.8 mm PVC-buis overeenkomt met de 1.6 mm PVC-buizen zal uit onderzoek moeten blijken. In een aantal van de flessen die worden gebruikt voor het onderzoek aan PVC, zijn derhalve zowel permeatie-experimenten

verricht aan 1.6 mm als 0.8 mm PVC-buizen.

6.3.2 Permeatie-experimenten aan circa één millimeter dikke PVC-films

PVC-films met een dikte van circa 1 mm kunnen worden verkregen door een PVC-buis te verhitten tot ongeveer 200 °C, waarna de weke PVC-buis vervolgens wordt opengesneden, plat gevouwen en uitgewalst. De op deze wijze verkregen PVC-films zijn voor diverse organische verbindingen onderzocht op hun permeabiliteit.

Voor het permeatie-onderzoek aan films zijn speciaal ontworpen vaatjes gebruikt (zie paragraaf 7.3). In het experimenteel onderzoek aan deze films staat primair de vraag centraal in hoeverre de eigenschappen van deze films vergelijkbaar zijn met die van de buizen. Het moet immers niet uitgesloten worden geacht dat de structuur van de PVC-matrix door het uitwalsen van de weke opengesneden PVC-buis veranderingen zal hebben ondergaan.

6.3.3 Sorptie-experimenten met behulp van de microbalansmethode

De microbalansmethode is reeds uitvoerig besproken in hoofdstuk 3. Bij de in paragraaf 3.5.4 gehouden discussie zijn een drietal punten ter sprake gekomen die mogelijk van invloed kunnen zijn bij de interpretatie van die resultaten welke zijn verkregen uit sorptiecurves voor zeer dunne PE of PVC-films. Meer gespecificeerd kan de vraag worden gesteld in hoeverre:

- de dikte van de PE-film en de daarmee gecorreleerde krimp van invloed is op de grootte van de transportparameters \bar{D} en \bar{K} ;

- voor PVC-films met diktes van 1 tot 2 μm een Ficks-sorptiegedrag wordt waargenomen wanneer de experimentele omstandigheden zodanig zijn dat ook daadwerkelijk een Ficks-sorptiegedrag mag worden verwacht;
- de mogelijkerwijze te bepalen transportparameters D en K voor PVC-filmdiktes van 1 tot 2 μm qua orde van grootte overeenstemmen met de overeenkomstige transportparameters die zijn verkregen voor microscopisch fijne emulsiopolymerisatie PVC-bolletjes.

In het kader van de onderhavige permeatieproblematiek kent het onderzoek met de microbalans nog een tweetal andere doelstellingen. Zo dienen de sorptie-experimenten uitsluitend te geven betreffende de vraag in hoeverre:

- de door middel van time-lag-experimenten bepaalde transportparameters \bar{D} en \bar{K} van een organische verbinding voor een PE-buis overeenstemmen met die welke zijn verkregen voor PE-filmdiktes van ongeveer 20 tot 30 μm (zie tevens paragraaf 6.2.4);
- er significante afwijkingen van het Fickse sorptiegedrag in PVC kunnen optreden voor tot verwerking in staat zijnde organische verbindingen met een penetrantactiviteit groter dan of gelijk aan 0,25. Dit wil zeggen dat de in paragraaf 5.7 gerapporteerde sorptie-experimenten dienen te worden herhaald.

Bij de ontwikkeling van de microbalansmethode hebben zich een aantal onverwachte experimentele moeilijkheden voorgedaan. Gelet op de voor het in dit rapport beschreven onderzoek beschikbaar gestelde tijd is het derhalve noodzakelijk dat de vijf ge-

formuleerde doelstellingen worden onderverdeeld in een drietal prioriteitsklassen.

Ten eerste dienen enkele van de in paragraaf 5.7 beschreven sorptie-experimenten aan PVC-bolletjes te worden herhaald. Bovendien is het van belang dat de sorptie-experimenten aan bolletjes zich ook richten op andere organische verbindingen die in staat zijn PVC te doen verweken. Hierbij moet met name worden gedacht aan die organische stoffen welke een χ -waarde hebben die kleiner is dan die van toluen. Tevens verdient het aanbeveling om tenminste enkele sorptie-experimenten te verrichten aan 1 tot 2 μm dikke uit buismateriaal bestaande PVC-films. Deze experimenten dienen te worden uitgevoerd bij lage penetrantactiviteiten. Wanneer een Ficks-sorptiegedrag wordt waargenomen kunnen de aldus te bepalen transportparameters D en K worden vergeleken met die van de emulsiepolymerisatie PVC-bolletjes.

Als tweede prioriteit kunnen de sorptie-experimenten aan PE-films worden genoemd. Voor een redelijk groot aantal frequent voorkomende organische bodemverontreinigingen zijn time-lag-experimenten aan PE-buizen verricht. Derhalve is reeds een noodzakelijke hoeveelheid informatie beschikbaar voor voorspellingen aangaande de permeatie van frequent voorkomende organische bodemverontreinigingen door PE-buizen in praktijksituaties.

Van relatief ondergeschikt belang is het onderzoek naar de invloed van mogelijke structuurveranderingen in de PVC-matrix op de grootte van de diffusiecoëfficiënt voor filmdiktes kleiner dan 7 μm .

6.3.4 Liquid-immersion-experimenten aan PE- en PVC-buizen

Dit type experimenten moet worden verricht voor een

groot aantal organische verbindingen (zie voor de uitvoering paragraaf 7.4). Voor PE kan op deze wijze de maximale oplosbaarheid van een organische verbinding in dit polymeer worden bepaald terwijl voor PVC de Flory-Huggins interactie-parameter χ kan worden berekend door middel van vergelijking (5.4). Voor veel organische verbindingen kan op deze wijze een indicatie worden verkregen betreffende de mogelijke grootte van de permeabiliteit door PE- of PVC-buizen.

7 EXPERIMENTELE UITVOERING

7.1 Inleiding

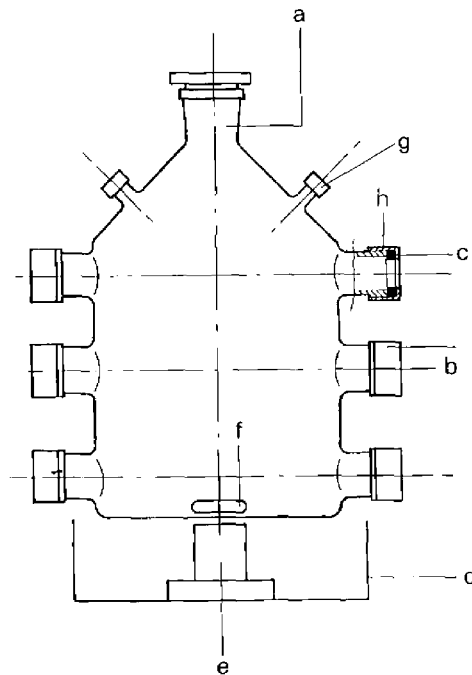
In dit hoofdstuk wordt een beschrijving gegeven van de in het kader van dit onderzoek gebruikte apparatuur en analyse-technieken. Wanneer men slechts is geïnteresseerd in de resultaten die zijn behaald, dan wordt verwezen naar hoofdstuk 8 en 9.

7.2 De gevolgde werkwijze in het permeatie-onderzoek met de flesmethode

7.2.1 Opstelling

7.2.1.1 De fles

Voor het permeatie-onderzoek aan kunststof drinkwaterleidingbuizen zijn speciale flessen ontworpen zoals is weergegeven in figuur 7.1.

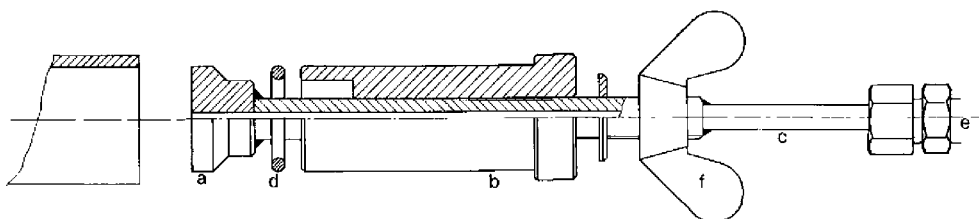


Figuur 7.1 - Schets van de fles die wordt gebruikt voor het onderzoek naar de permeabiliteit van kunststof buizen

De flesopstelling bestaat uit een glazen fles (pyrex) met een inhoud van 10 liter (a), welke is voorzien van 6 dan wel 8 schroef/klemverbindingen (b). Deze schroefverbindingen zijn zodanig aangebracht dat 3 tot 4 buisstukken met een uitwendige diameter van 32 mm en een lengte van 400 mm horizontaal door de fles kunnen worden gestoken. De buisstukken kunnen met behulp van een getefloniseerde siliconenring (c) en een open schroefdop (h) worden vastgeklemd. De flesopstelling is geplaatst boven een polyetheen opvangbak (d). Bij permeatie-experimenten vanuit de waterfase kan de inhoud van de fles worden geroerd met behulp van een getefloniseerd magneetstaafje (f) en een magnetische roerder (e). Voor het nemen van monsters uit de fles zijn twee replacement caps met septa (g) op de fles aangebracht.

7.2.1.2 De afsluiters

Voor het permeatie-onderzoek aan kunststof buizen wordt gebruik gemaakt van buisstukken met een lengte van 400 mm. Deze buisstukken worden voorzien van afsluiters die deels binnen de buis vallen en wel zodanig dat, wanneer de buizen in de flessen zijn geplaatst, slechts dat gedeelte van de buis is gevuld met water welke in contact staat met de omringende buitenconcentratie van de organische verbinding. In figuur 7.2 is een doorsnede gegeven van deze afsluiter.



Figuur 7.2 - Afsluiter voor kunststof buizen

Deze afsluiters bestaan uit een messing eindstuk (a) met een rechte voorkant (buiszijde) en een schuine achterzijde, een kunststof huls (b) en een koperen doorvoer (1/4" diameter) (c) die aan de buitenzijde gedeeltelijk is voorzien van schroefdraad. Na het inbrengen in een buis wordt de vleugelmoer (f) vastgedraaid waardoor de o-ring (d) naar buiten wordt gedrukt. 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.

Ten behoeve van het onderzoek zijn zowel afsluiters gemaakt met een uitwendige diameter van 24,8 mm als 27,0 mm en zijn als zodanig respectievelijk geschikt voor buizen met inwendige diameters van 25 tot 27 mm en van 27,2 tot 29 mm.

7.2.2 Uitvoering

7.2.2.1 De buizen

In het onderzoek zijn de volgende buistypen betrokken:

LDPE: volgens kwaliteitseis 48; wanddikte 3,5 mm

HDPE: volgens kwaliteitseis 48; wanddikte 2,0 mm

PVC : volgens kwaliteitseis 49; wanddikte 1,6 mm

PVC : geen kwaliteitseis; wanddikte 0,8 mm (zie paragraaf 6.3.1).

De uitwendige diameter is voor deze buistypen gelijk en bedraagt 32 mm.

7.2.2.2 De temperatuur

De permeatie-experimenten zijn om praktische redenen uitgevoerd bij kamertemperatuur; dat wil zeggen 20 ± 3 °C.

7.2.2.3 De druk

Omdat permeatie bij afwezigheid van convectiestromen onafhankelijk is van de waterdruk, is het water in de buizen tijdens de experimenten niet onder druk gezet.

7.2.2.4 De chemicaliën

De in het onderzoek gebruikte organische verbindingen zijn allen van pro-analyse kwaliteit.

7.2.2.5 De voorbehandeling van het water

Bij permeatie-experimenten vanuit de waterfase wordt het water buiten de buizen voor de aanvang van een experiment ontlucht door verhitting. Hierdoor kan de vorming van luchtbellen tijdens de looptijd van een experiment gedeeltelijk worden voorkomen. Tevens kan op deze wijze mogelijk optredende biodegradatie voor een korte periode gedeeltelijk worden ondervangen. Voor grote expositietijden is verhitting van het water echter niet afdoende. Daarom wordt voor de aanvang van een experiment 20 g kopersulfaat aan het water toegevoegd en vervolgens met fosforzuur aangezuurd tot pH 4. Het water dat wordt gebruikt voor het vullen van de buizen is vooraf gekookt en gestript met stikstof. Tevens is weer kopersulfaat en fosforzuur toegevoegd.

7.2.2.6 Het inzetten van een permeatie-experiment

In een schone fles worden 3 dan wel 4 buizen gebracht. Over de buizen worden getefloniseerde siliconenringen geschoven. Tussen de ring en het glas wordt siliconenvet aangebracht voor een betere afdichting. De schroefdraad van de schroef/klemverbinding wordt 2 maal omwonden met teflontape waarna de open schroefdop stevig wordt aangedraaid. Ter

voorkoming van lekkage van het buiswater dient de vleugelmoer van de afsluiter zeer stevig te worden aangedraaid.

Bij permeatie-experimenten vanuit de waterfase wordt 10 liter voorbehandeld water met behulp van een trechter en een slang voorzichtig in de fles gebracht. Op deze wijze wordt het ontstaan van luchtbellen grotendeels voorkomen.

Via het septum wordt met behulp van een injectiespuit de organische verbinding aan de buitenfase toegevoegd. Bij de injectie dient men de nodige voorzichtigheid te betrachten omdat er geen kleine druppels van de organische verbinding op de buizen terecht mogen komen.

De buizen kunnen worden gevuld door met een aan de toggle-switch zijde aangesloten waterstraalluchtpomp via de andere zijde het voorbehandelde water aan te zuigen. Wanneer de fles enigszins schuin wordt gehouden kan de gehele buis worden gevuld met water.

7.2.2.7 De monstername

Bij een monstername ter bepaling van de buitenconcentratie wordt gebruik gemaakt van de septumaansluiting en een 100 microliter, gasdichte, injectiespuit. Vervolgens wordt het genomen monster geïnjecteerd in het stripvatje van de gaschromatograaf. Het injectievolume dat afhankelijk is van de te verwachten buitenconcentratie, bedraagt gemiddeld 20 microliter.

Bij een monstername van het buiswater wordt de afblindnippel verwijderd. Vervolgens wordt onder de open zijde van de buis een maatcilinder geplaatst, waarna na opening van de toggle-switch het buiswater voorzichtig kan worden afgetapt. Wanneer de fles enigszins schuin wordt gehouden kan de buis

geheel leeg stromen. Een hoeveelheid van 80 milliliter of minder wordt vervolgens in het stripvatje gebracht en gaschromatografisch geanalyseerd.

7.2.2.8 De analyse

Voor de analyse van vluchtige organische verbindingen wordt gebruik gemaakt van de gasstripmethode voor de isolatie van de verbindingen en een gaschromatograaf met vlamionisatiedetector voor de bepaling van de concentratie van de verbindingen. Voor deze analyse wordt het monster in een stripvat gebracht. Hierna wordt dit vat met behulp van een waterbad verwarmd tot 90 °C terwijl tegelijkertijd door een inleidbuis gezuiverd stikstofgas door het analysemonster stroomt met een snelheid van 40 ml.min⁻¹. De vluchtige organische verbindingen worden meegevoerd met de gasstroom en komen via een koeler (5 °C), waar het water condenseert, terecht in een buisje gevuld met tenax. Aan deze kunsthars worden de vluchtige organische verbindingen geadsorbeerd. Na deze adsorptiestap wordt het buisje statisch gedesorbeerd en kan de meting plaatsvinden.

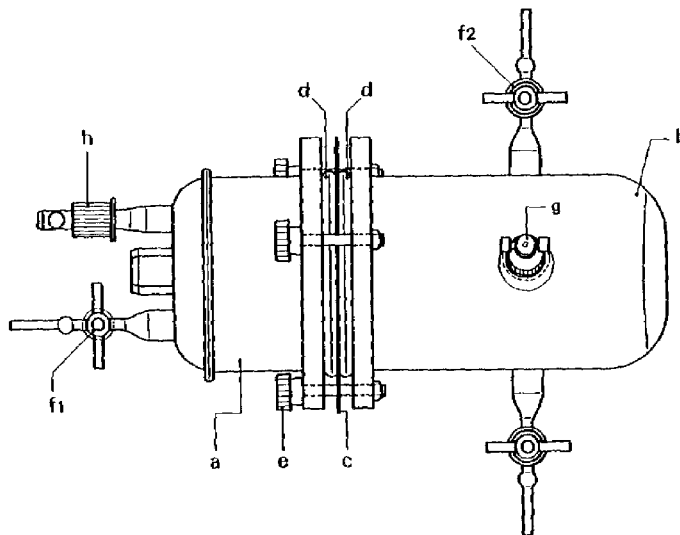
Meetcondities voor de gaschromatografie:

Kolom	:	lengte: 2 meter, diameter 1/8"; materiaal: RVS; vulling: SE 30 op WHP
Gas	:	stikstof; 20 ml.min ⁻¹
Detector	:	FID
Temperatuur: injectie	:	300 °C
kolom	:	30 °C tijdens desorptie (statisch)
tijdens analyse	:	30 °C gedurende 5 minuten, vervolgens 4 °C.min ⁻¹ naar 150 °C
detector	:	300 °C

7.2.2.9 De betrouwbaarheid van een analyseresultaat
Bij een gemiddeld stripvolume van 100 milliliter bedraagt de relatieve fout in de gedetecteerde concentratie ongeveer 10 % voor concentraties groter dan $10 \mu\text{g.liter}^{-1}$. Voor kleinere concentraties neemt de relatieve fout toe. Bij een concentratie van $1 \mu\text{g.liter}^{-1}$ bedraagt deze plusminus 20 % terwijl de fout voor concentraties kleiner dan $0,1 \mu\text{g.liter}^{-1}$ oploopt tot 50 % of meer.

7.3 De gevolgde werkwijze in het onderzoek naar de permeabiliteit van een macroscopisch dikke PVC-films

Voor het permeatie-onderzoek aan PVC-films (zie paragraaf 6.3.2) zijn vaatjes ontwikkeld zoals is weergegeven in figuur 7.3.



Figuur 7.3 - Vaatje voor het onderzoek naar de permeabiliteit van PVC-films

Het ontworpen vaatje bestaat uit twee glazen compartimenten (pyrex; (a) en (b)), tussen welke de te onderzoeken PVC-film (c) is geplaatst. Met behulp

van de afdichtringen (d) en de koppelschroeven (e) kan de PVC-film worden vastgeklemd tussen de twee compartimenten. Het voorbehandelde water (zie paragraaf 7.2.2.5) bevindt zich in compartiment a dat is gevuld via een vulopening (h). Het met de te onderzoeken organische verbinding verontreinigde water bevindt zich in compartiment b en is gevuld via een vulopening (g). Het water in compartiment b is voor de toevoeging van de te onderzoeken organische verbinding eveneens voorbehandeld. De monsternamen uit compartiment b vindt plaats via aftapkraan f_2 . Het eventueel door permeatie verontreinigde water uit compartiment a wordt door middel van kraan f_1 regelmatig afgetapt, waarna het water vervolgens gaschromatografisch wordt geanalyseerd. Na het aftappen wordt compartiment a weer gevuld met voorbehandeld schoon water.

7.4 De werkwijze bij een liquid-immersion-experiment

Door middel van het uitvoeren van een liquid-immersion-experiment kan op relatief snelle en vrij eenvoudige wijze een goede indruk worden verkregen over de maximale oplosbaarheid van een organische verbinding in PE of PVC.

Hiertoe worden circa 10 mm brede ringetjes van een PE en/of PVC-buis afgesneden. Vervolgens worden de stukjes buis ondergedompeld in de pure vloeibare organische verbinding (liquid-immersion), dan wel in een verzadigde oplossing van de organische stof in water of worden blootgesteld aan een vaste organische verbinding. In alle drie de situaties wordt het experiment uitgevoerd in een afgesloten glazen potje.

Op regelmatige tijden dient de gewichtstoename van het stukje PE- of PVC-buis te worden bepaald. Hier-

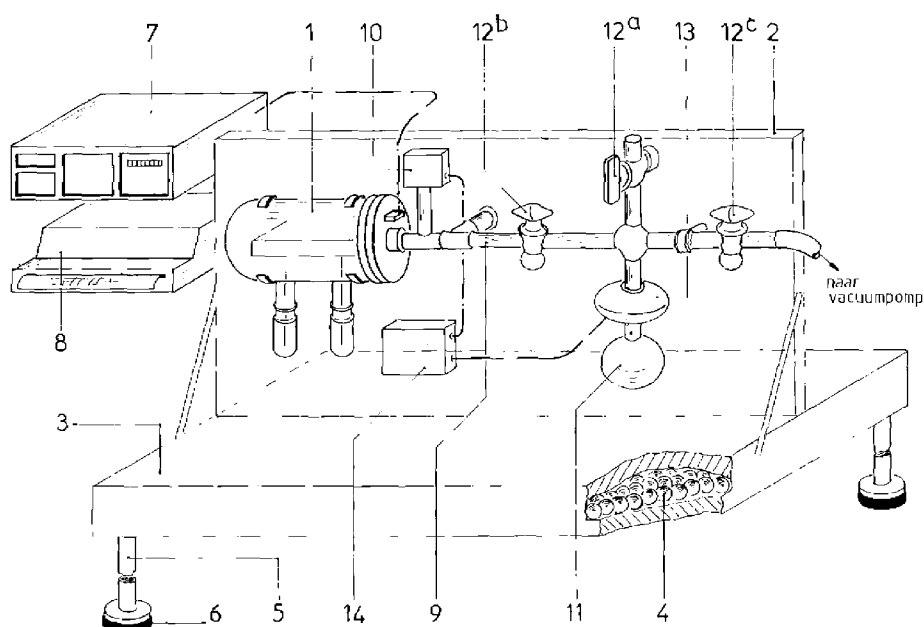
toe wordt het stukje buis uit het potje gehaald, voorzichtig afgedept met een tissue en snel gewogen met behulp van een analytische balans. Vervolgens wordt het stukje buis opnieuw in het glazen potje gebracht dat weer wordt afgesloten.

Zodra geen significante gewichtstoename meer wordt waargenomen kan bovengeschetste procedure worden beëindigd.

7.5 De microbalansmethode

7.5.1 Opstelling

De opstelling voor de microbalans is schematisch weergegeven in figuur 7.4.



Figuur 7.4 - Schematische weergave van de microbalansopstelling

De microbalans (1), merk Cahn, type 2000, bestaat uit een zeer gevoelige elektrische balans die is gemonteerd in een glazen klok. Deze is opgehangen aan een stelling (2) die is vastgeschroefd aan een marmeren blad (3) met een lengte van 90 cm, een breedte van 60 cm en een dikte van 10 cm. Dit blad rust op een groot aantal tennisballen (4) die op een stalen tafel (5) liggen. De poten van de tafel staan op een speciaal type rubber (6) dat zeer grote dempingseigenschappen heeft. Op deze wijze is een zeer stabiele en schokbestendige opstelling verkregen.

De balans is via een versterker (7) gekoppeld aan een x-t-recorder (8) waarop de massa wordt uitgeschreven (10 μ g tot 10 mg op volle schaal).

De glazen klok is via een glazen buis (9) verbonden met een absolute drukmeter (10), merk MKS, type 220 B, en een voorraadkolfje (11). In de glazen buis zijn kranen gemonteerd (12a,b,c). Tussen het voorraadkolfje en de glazen buis zit een servoklep (13). Met deze servoklep kan in combinatie met een regelaar (14) en drukmeter (10) de druk in het systeem nauwkeurig op de vooraf ingestelde waarde worden gebracht en gehandhaafd.

Het uiteinde van de glazen buis is verbonden met een vacuumpomp.

7.5.2 Werkwijze

7.5.2.1 De ijking van de drukmeter en de balans

Zowel de drukmeter als de balans dienen te worden geijkt. Voor de ijking van de drukmeter wordt de onderstaande werkwijze gevolgd.

Het systeem wordt vacuüm gepompt (tot drukken kleiner dan 0,1 mbar.), waarna het nulpunt van de drukmeter wordt ingesteld. Daarna wordt het systeem

naar de buitenlucht geopend en de meter afgesteld op de heersende luchtdruk. Deze ijking dient circa 1 maal per week plaats te vinden. Gebleken is dat de nulpuntsinstelling enigszins afhankelijk is van de temperatuur.

De balans wordt op vergelijkbare wijze geijkt. Allereerst wordt het nulpunt ingesteld van de balans, inclusief de weegschaaltjes. Vervolgens wordt een ijkgewichtje op het weegschaaltje gebracht en wordt de range ingesteld op de massa van het ijkgewichtje. Deze ijking wordt circa 1 maal per week herhaald.

7.5.2.2 De uitvoering van een sorptie-experiment

De polymere films of bolletjes worden op het weegschaaltje van de balans gebracht. De voorraadkolf wordt gevuld met de te onderzoeken organische verbinding. Op dit moment zijn kraan 12a en de servoklep gesloten, terwijl kraan 12b en c zijn geopend. Het systeem wordt met een vacuümpomp vervolgens luchtledig gepompt. Zodra de druk kleiner is dan 0,1 mbar wordt kraan 12c gesloten. Vervolgens wordt de drukregelaar ingeschakeld en wordt met behulp van de servoklep de vooraf ingestelde dampspanning van de organische verbinding in het systeem tot stand gebracht en vervolgens gehandhaafd. Zodra de polymere deeltjes zijn blootgesteld aan de organische damp is het experiment gestart.

Voor vluchtige organische verbindingen is de vooraf ingestelde onverzadigde dampspanning doorgaans binnen enkele seconden bereikt. Naarmate de ingestelde dampspanning meer de maximale dampspanning nadert neemt deze periode toe. Op voorhand mag het dan ook niet uitgesloten worden geacht dat onder bepaalde omstandigheden de ingestelde dampspanning wordt bereikt voor tijden die van dezelfde orde van

grootte zijn als de waargenomen halfsorptietijd $t_{0,5}$. Wanneer dit het geval is wordt niet voldaan aan voorwaarde V uit paragraaf 3.4.1, wat impliceert dat een onnauwkeurigheid wordt geïntroduceerd in de berekende waarde voor de diffusiecoëfficiënt D.

7.5.2.3 Statische electriciteit

Aan de glazen klok van de microbalans bevinden zich glazen tubes. In een van deze tubes zijn de PE- of PVC-filmpjes opgehangen dan wel een aluminiumweegschaaltje met daarop de te onderzoeken PVC-bolle-tjes. Ten gevolge van statische electriciteit kunnen de filmpjes dan wel het weegschaaltje naar de glaswand van de tube worden getrokken waardoor de nauwkeurigheid van het sorptie-experiment ernstig kan worden beïnvloed. Derhalve zijn de tubes geaard. Het gehele oppervlak van de tube is bestreken met zilverpasta (Argentol 70) terwijl aan de voor- en achterzijde van de tubes uitsparingen zijn aangebracht zodat het mogelijk is de weegschaaltjes dan wel de filmpjes te zien. Rondom de tube is een roestvrij stalen gaasje aangebracht dat is verbonden met de zilverpasta. Aan het gaasje is een draad gesoldeerd welke op de aarde van de recorder is aangesloten.

De met behulp van een microtoom gesneden PE- of PVC-filmpjes worden voor de aanvang van het sorptie-experiment zo goed mogelijk ontladen door middel van een zerostatt. Om iedere vorm van statische electriciteit te voorkomen kan in de tube een kleine radio-actieve bron worden geplaatst.

7.5.3 Praktische beperkingen bij het sorptie-onderzoek met de microbalans

Bij de uitvoering van sorptie-experimenten met ketonen of gechloreerde verbindingen hebben zich bij het KIWA en elders onverwachte praktische problemen voorgedaan. De voor dit onderzoek aangeschafte microbalans bleek volgens de opgave van de leverancier bestand te zijn tegen een groot aantal organische verbindingen. Het was reeds bekend dat de balans niet bestand is tegen ketonen. Derhalve is bij de aanschaf van de balans aan de leverancier het verzoek gericht zodanige voorzieningen aan te brengen dat de microbalans in ieder geval wel bestand is tegen aceton. Naar zeggen zijn deze voorzieningen aangebracht. Desalniettemin is gebleken dat de balans vooralsnog niet bruikbaar is voor sorptie-experimenten met verbindingen als aceton en tetrahydrofuraan.

Daarnaast is uit andere bron vernomen dat de balans ook niet bruikbaar is voor sorptie-experimenten met methylchloride. Deze verbinding kan met het in de balans aanwezige aluminium een reactie ondergaan waarbij methyl-aluminiumverbindingen worden gevormd. In sorptie-experimenten met monochlooretheen zijn daarentegen geen reacties met aluminium opgetreden. Ten einde ieder risico te vermijden is desalniettemin besloten dat binnen de voor het in dit rapport beschreven onderzoek beschikbaar gestelde tijd geen sorptie-experimenten worden verricht met gechloreerde organische verbindingen.

Bij de overwegingen tot het nemen van deze beslissing wordt verwezen naar paragraaf 9.3.1.

8 EXPERIMENTELE RESULTATEN POLYETHEEN

8.1 Inleiding

In dit hoofdstuk wordt een overzicht gegeven van de resultaten die zijn verkregen uit het experimentele deel van het permeatie-onderzoek aan LDPE en HDPE-buizen.

De theoretische beschrijving van het permeatieproces door PE is weergegeven in de hoofdstukken 2, 3 en 4. De opzet en uitvoering van het experimentele onderzoek is beschreven in de hoofdstukken 6 en 7. Dit hoofdstuk beperkt zich tot de presentatie en de interpretatie van de resultaten die zijn verkregen met de flesmethode, de microbalans en uit liquid-immersion-experimenten.

In paragraaf 8.7 worden de experimentele bevindingen vertaald naar praktijksituaties. Hierin worden bij gegeven buitenconcentraties van verschillende organische verbindingen schattingen gemaakt omtrent de concentraties aan gepermeerde stof die zich na stagnatietijden van 8 en 48 uur in het drinkwater bevinden.

8.2 Permeatie-experimenten met de flesmethode aan PE-buizen voor diverse in water opgeloste organische verbindingen

Met de flesmethode zijn diverse experimenten uitgevoerd aan LDPE- en HDPE-buizen in combinatie met verschillende in water opgeloste organische verbindingen. Deze experimenten hebben tot doel inzicht te verkrijgen in:

- de grootte van \bar{D} , \bar{K} en \bar{P} voor de onderzochte verbindingen;
- de concentratie-afhankelijkheid van het permea-

Organische verbinding	LDPE			HDPE			C_w^{exp} ($g \cdot m^{-3}$)	C_w^{max} ($g \cdot m^{-3}$)	Totale looptijd (dag)
	$\bar{D} \cdot 10^8$ ($m^2 \cdot dag^{-1}$)	\bar{K}	$\bar{P} \cdot 10^7$ ($m^2 \cdot dag^{-1}$)	$\bar{D} \cdot 10^8$ ($m^2 \cdot dag^{-1}$)	\bar{K}	$\bar{P} \cdot 10^7$ ($m^2 \cdot dag^{-1}$)			
tolueen	7,8	59,2	46	-	-	-	313±47	515	43
tolueen	6,2	39,9	25	-	-	-	167±33	515	62
tolueen*	4,1	39,7	16	-	-	-	91±16	515	69
tolueen	3,4	54,0	18	-	-	-	49±11	515	117
tolueen	3,4	59,7	20	-	-	-	31±5	515	97
tolueen	4,5	22,2	10	-	-	-	8,7±0,7	515	94
tolueen*	3,5	39,1	13	-	-	-	2,9±1,3	515	123
bifenyyl	2,0	24	4,8	-	-	-	1,1±0,5	7,5	161
bifenyylether	2,0	25	5,0	-	-	-	1,4±0,5	21	161
chloorbenzeen*	9,8	35,6	35	4,6	42,1	19	66±20	500	59
1,3-dichloorbenzeen	3,9	47,8	19	1,4	78,7	11	6,0±1,4	123	105
fenol(a)	<3,4	<0,025	<0,0084	-	-	-	408±45	82000	119
trichlooretheen	5,1	32,3	16	1,9	37,8	7,2	38,2±7,4	1100	121
tetrachlooretheen	3,4	22,6	7,7	1,4	27,0	3,8	2,4±1,2	150	121
methylethylketon	3,2	0,18	0,058	0,8	0,36	0,029	(13,1±8,4) · 10 ³	2,7 · 10 ⁵	283

Tabel 8.1 - Experimenteel verkregen waarden voor de transportparameters \bar{D} , \bar{K} en \bar{P} van verschillende in water opgeloste organische verbindingen in combinatie met LDPE- en HDPE-buizen bij 20 °C, verkregen door middel van permeatie-experimenten met de flesmethode

* : experiment in duplo uitgevoerd

- : geen experiment verricht

a : zie paragraaf 8.2.1.7

tieproces door PE;

- de dupliceerbaarheid van de resultaten die zijn verkregen uit de permeatie-experimenten met de flesmethode.

8.2.1 Presentatie en interpretatie van de verkregen resultaten

8.2.1.1 Resultaten

Met behulp van de flesmethode zijn een negental in water opgeloste organische verbindingen onderzocht op hun permeabiliteit door LDPE- en/of HDPE-buizen, te weten: toluen; bifenyl; bifenylether; chloorbenzeen; 1,3-dichloorbenzeen; fenol; trichlooretheen; tetrachlooretheen en methylethylketon.

De buitenconcentraties (C_w^{exp}) van deze organische verbindingen bedragen voor het merendeel van de experimenten niet meer dan 1/10 van de verzadigingsconcentraties (C_w^{max}). Op basis van de resultaten die zijn verkregen uit permeatie-experimenten aan LDPE-buizen voor verschillende onverzadigde concentraties aan toluen (zie paragraaf 8.2.1.3) is op voorhand aangenomen dat de concentratie-afhankelijkheid van het permeatieproces door PE geen grote rol meer speelt voor de opgelegde concentraties van de overige onderzochte verbindingen. De permeatie-data van genoemde experimenten zijn vermeld in Appendix 8A.

In tabel 8.1 zijn weergegeven de op grafische wijze verkregen transportparameters \bar{D} , \bar{K} en \bar{P} voor de onderzochte verbindingen, de gemiddelde buitenconcentraties en de totale expositietijden van de verrichte experimenten.

8.2.1.2 Toelichting bij de gebruikte eenheden

De diffusiecoëfficiënt D en de permeabiliteitscoëf-

Exp. nr.	C_w^{exp} (g.m ⁻³)	$\bar{D} \cdot 10^8$ (m ² .dag ⁻¹)	$\bar{D}_f \cdot 10^8$ (m ² .dag ⁻¹)	\bar{K}	\bar{K}_f	$\bar{P} \cdot 10^7$ (m ² .dag ⁻¹)	$\bar{P}_f \cdot 10^7$ (m ² .dag ⁻¹)	$\bar{P}_{sp} \cdot 10^7$ (m ² .dag ⁻¹)
I	313±47	7,8	4,2	59,2	248	46	100	37
II	167±33	6,2	4,4	39,9	72,1	25	32	-
III	91±16	4,1	3,2	39,7	49,0	16	16	10
IV	49±11	3,4	3,5	54,0	46,3	18	16	31
V	31±5	3,4	3,3	59,7	49,0	20	16	5,0
VI	8,7±0,7	4,5	3,9	22,2	29,8	10	12	-
VII	2,9±1,3	3,5	3,6	39,1	35,5	13	13	4,2

Tabel 8.2 - Resultaten van het onderzoek naar de concentratie-afhankelijkheid van het permeatie-proces van toluen (aq) door LDPE-buizen bij 20 °C

\bar{D} , \bar{K} , \bar{P} : grafisch bepaalde parameters \bar{D} , \bar{K} en \bar{P}
 \bar{D}_f , \bar{K}_f , \bar{P}_f : via standaard curve-fitting berekende parameters \bar{D} , \bar{K} en \bar{P}
 \bar{P}_{sp} : permeabiliteitscoëfficiënt berekend voor een gespoelde buis

ficiënt P zijn in dit hoofdstuk uitgedrukt in de eenheid $m^2.dag^{-1}$. Twee overwegingen hebben een rol gespeeld bij de keuze van deze eenheid, te weten:

- Wanneer de permeabiliteitscoëfficiënt P bekend is kan de concentratie aan organische stof worden berekend die in de stationaire toestand bij gegeven buitenconcentratie en stagnatietijd in het drinkwater permeërt. De voor praktijksituaties van belang zijnde stagnatietijden zullen doorgaans uren dan wel dagen bedragen; bijvoorbeeld 8 uur stilstand gedurende de nacht of 2 dagen stilstand gedurende een weekend (zie tevens de paragrafen 4.5 en 8.7).
- Tijdens de uitvoering van de time-lag experimenten is het drinkwater binnen de PE-buizen in het algemeen om de twee tot drie dagen geanalyseerd op de concentratie aan gepermeëerde organische stof. Gemakshalve is de (totale) expositietijd uitgedrukt in dagen (zie Appendix 8A, B en C).

Als oppervlakte-eenheid is de " m^2 " gehanteerd. Dit impliceert dat bij stilstandsberekeningen (vergelijking (4.4)) de concentratie dient te worden uitgedrukt in de eenheid $g.m^{-3}$. In de tekst van dit hoofdstuk wordt de concentratie uitgedrukt in de "gangbare" eenheid $mg.liter^{-1}$, welke equivalent is met $g.m^{-3}$.

8.2.1.3 De concentratie-afhankelijkheid van het permeatieproces

Om een indruk te verkrijgen omtrent de concentratie-afhankelijkheid van het permeatieproces door PE zijn een zevental experimenten uitgevoerd voor verschillende onverzadigde concentraties van toluen in water in combinatie met LDPE-buizen.

De transportparameters \bar{D} , \bar{K} en \bar{P} zijn bij deze experimenten op twee wijzen bepaald, namelijk op gra-

fische wijze en door toepassing van een standaard curve-fittingprocedure (zie paragraaf 6.2.6.3). Tevens is bij deze experimenten nagegaan wat het effect is van continu spoelen van de buizen. Hiertoe wordt bij ieder experiment één buis continu doorstroomd met leidingwater, totdat mag worden aangenomen dat het permeatieproces in de stationaire toestand is beland. Het water in de buis wordt vervolgens gedurende een bepaalde tijd stilgezet, waardoor de concentratie in het water toeneemt. Nadat deze concentratie is bepaald kan met behulp van vergelijking (4.4) de permeabiliteitscoëfficiënt \bar{P}_{sp} ("P-spoelen") worden berekend (zie tevens paragraaf 6.2.6.2).

De meetgegevens van deze experimenten alsmede de grafische presentatie daarvan zijn weergegeven in Appendix 8A.

Tabel 8.2 presenteert voor de onderzochte concentraties aan toluen de op verschillende wijze verkregen transportparameters \bar{D} , \bar{K} en \bar{P} . In deze tabel ontbreken voor de experimenten II en VI de permeabiliteitscoëfficiënten "P-spoelen" door storingen tijdens de uitvoering.

Uit de in tabel 8.2 gepresenteerde resultaten kunnen de volgende conclusies worden getrokken:

- Voor concentraties aan toluen kleiner dan $100 \text{ mg.liter}^{-1}$ is de concentratie-afhankelijkheid van \bar{D} , \bar{K} en \bar{P} relatief gering ten opzichte van de concentratie-afhankelijkheid boven $100 \text{ mg.liter}^{-1}$.

Het lijkt daarom gerechtvaardigd te veronderstellen dat de permeabiliteitscoëfficiënt \bar{P} voor het systeem toluen (aq)/LDPE voor concentraties kleiner dan 3 mg.liter^{-1} ongeveer gelijk is aan $10^{-6} \text{ m}^2.\text{dag}^{-1}$.

- De concentratie-afhankelijkheid van \bar{D} , \bar{K} en \bar{P}

neemt sterk toe naarmate de concentratie de verzadigingsconcentratie ($515 \text{ mg.liter}^{-1}$) nadert, namelijk een factor 3 tot 5 in het concentratie-interval van 100 tot $300 \text{ mg.liter}^{-1}$.

- Aangezien in praktijksituaties de concentraties van vele als bodemverontreiniging voorkomende organische verbindingen over het algemeen veel kleiner zijn dan de verzadigingsconcentratie, kan worden geconcludeerd dat het voor een vertaling naar de praktijk noodzakelijk is dat de permeatie-experimenten worden uitgevoerd voor concentraties die veel kleiner zijn dan de verzadigingsconcentratie.
- De op grafische wijze en via curve-fitting bepaalde parameters komen vrij goed overeen, zolang de concentratie-afhankelijkheid van het permeatieproces relatief gering is. Dit heeft ertoe geleid dat de transportparameters \bar{D} en \bar{K} voor de overige uitgevoerde permeatie-experimenten alleen op grafische wijze zijn bepaald.
- De permeabiliteitscoëfficiënten bepaald na spoelen (\bar{P}_{sp}) zijn gemiddeld een factor 2 tot 3 kleiner dan de door middel van time-lag experimenten bepaalde permeabiliteitscoëfficiënten \bar{P} . Dit wordt veroorzaakt door het feit dat bij de time-lag experimenten de concentratie in het drinkwater gemiddeld hoger is dan bij het spoelen, waardoor tevens de concentratie van de permeant in de buis aan de binnenzijde hoger is. Hierdoor zal de concentratie in het water binnen de buis na verversen sneller toenemen (zie paragraaf 4.4).

Omdat de concentratie aan de binnenzijde van de buis niet gelijk aan nul is wordt niet voldaan aan één van de voorwaarden van het time-lag proces van

Barrer. Uit bovenstaand deelonderzoek met toluen blijkt dat de fout die hierdoor wordt gemaakt, beperkt blijft tot een factor 2 à 3 bij concentraties die veel lager zijn dan de verzadigingsconcentratie (zie tevens paragraaf 8.6).

8.2.1.4 De permeabiliteitscoëfficiënt \bar{P} voor de onderzochte organische verbindingen

Uit tabel 8.1 blijkt dat het verschil tussen de permeabiliteitscoëfficiënt \bar{P} voor toluen en die voor bifenyl c.q. bifenylether in combinatie met LDPE-buizen maximaal een factor 10 bedraagt voor de onderzochte concentraties. De waarde van \bar{P} voor chloorbenzeen en 1,3-dichloorbenzeen zijn vergelijkbaar met die voor toluen. Bij permeatie-experimenten vanuit de dampfase zijn nog andere gesubstitueerde aromaten onderzocht (zie paragraaf 8.3.1).

De permeabiliteitscoëfficiënt \bar{P} van trichlooretheen is een factor 2 groter dan die voor tetrachlooretheen, maar is ongeveer gelijk aan de waarde van \bar{P} voor toluen indien de concentratie aan toluen kleiner is dan $100 \text{ mg.liter}^{-1}$. De permeabiliteit van methylethylketon, een enigszins polaire stof, is veel lager dan die van toluen (circa een factor 300).

8.2.1.5 De diffusiecoëfficiënt \bar{D}

Uit tabel 8.1 blijkt dat de spreiding in de grootte van diffusiecoëfficiënten voor de onderzochte verbindingen vrij gering is. De moleculaire dimensies van deze verbindingen komen qua orde van grootte redelijk goed met elkaar overeen. Derhalve lijkt de veronderstelling gewettigd dat de grootte van de diffusiecoëfficiënt - vanuit praktijkpunt gezien - voornamelijk bepaald wordt door de molecu-

laire dimensies van de permeant. Een soortgelijke conclusie kan worden getrokken uit de experimentele resultaten die worden gerapporteerd in paragraaf 8.3.

8.2.1.6 De partiticoëfficiënt \bar{K}

Opvallend is dat de partiticoëfficiënt \bar{K} van de onderzochte verbindingen voor HDPE groter is dan die voor LDPE, terwijl op grond van de eigenschappen van beide buistypen het omgekeerde mag worden verwacht. Een afdoende verklaring hiervoor is (nog) niet gevonden.

8.2.1.7 Schatting van de permeabiliteitscoëfficiënt voor het systeem fenol(aq)/LDPE

Bijzondere aandacht verdient fenol. Bij de experimenten aan fenol (aq)/LDPE is voor de analyse gebruik gemaakt van de fenol-indexbepaling (a.a.p-methode). Deze analysemethode is niet selectief voor fenol. Ervaringen bij andere onderzoeken leert bovendien dat met deze methode voor water dat gedurende langere tijd heeft stilgestaan in een kunststof buis welke zich in een schone omgeving bevindt, aanzienlijk verhoogde waarden kunnen worden gevonden (tot meer dan $10 \mu\text{g.liter}^{-1}$), zonder duidelijk aanwijsbare oorzaak.

Tijdens het permeatie-experiment is gedurende 120 dagen geen systematisch beeld gevonden dat duidt op Fickse diffusie. Gedurende de onderzoeksperiode zijn concentraties aan fenol (?) in het buiswater gedetecteerd tussen 0 en $16 \mu\text{g.liter}^{-1}$. Bij deze analyses is de hoeveelheid monsterwater aanzienlijk minder (150 milliliter) dan gebruikelijk is voor de fenol-indexbepaling (1 liter). Op grond van bovenstaande ervaringen en gegevens is derhalve de mogelijkheid aanwezig dat de bij de experimenten gevon-

den fenol-indexwaarden niet daadwerkelijk significant zijn.

De waarde voor de permeabiliteitscoëfficiënt die is vermeld in tabel 8.1 is derhalve geschat.

Gezien het feit dat de moleculaire dimensies van toluen en fenol ongeveer gelijk zijn mag worden verwacht dat de diffusiecoëfficiënt van fenol in LDPE kleiner is dan $3,4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{dag}^{-1}$. De partitiecoëfficiënt van fenol voor LDPE is kleiner dan of gelijk aan 0,025 (berekend uit liquid-immersion; zie paragraaf 8.4). De permeabiliteitscoëfficiënt \bar{P} voor fenol(aq)/LDPE zal derhalve niet groter zijn dan ongeveer $8,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{dag}^{-1}$,

De geschatte waarde voor de permeabiliteitscoëfficiënt \bar{P} van fenol in LDPE is waarschijnlijk te hoog omdat de berekende concentratie aan fenol, die bij een buitenconcentratie van $400 \text{ mg} \cdot \text{liter}^{-1}$ gedurende een stagnatietijd van 14 dagen in het buiswater is gepermeërd, ongeveer $200 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{liter}^{-1}$ bedraagt. (Zie vergelijking (4.4) met $\bar{P} = 8,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{dag}^{-1}$; $r = 0,0125 \text{ m}$ en $d = 0,0035 \text{ m}$). In het permeatie-experiment is de hoogst gemeten fenol-indexwaarde gelijk aan $16 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{liter}^{-1}$.

- 8.2.1.8 De duplicerbaarheid van de time-lag experimenten
- Een aantal experimenten is in duplo uitgevoerd, dat wil zeggen dat in één fles twee identieke buizen zijn onderzocht op hun permeabiliteit; namelijk voor toluen bij buitenconcentraties van $91 \text{ mg} \cdot \text{liter}^{-1}$ en $2,9 \text{ mg} \cdot \text{liter}^{-1}$ en voor chloorbenzeen bij een buitenconcentratie gelijk aan $66 \text{ mg} \cdot \text{liter}^{-1}$. Uit de duplo experimenten worden vrijwel identieke $Q(t)$ versus t -curves en daarmee vrijwel gelijke waarden voor de transportparameters D , K en \bar{P} gevonden (binnen enkele procenten). Gezien het feit

dat andere factoren veel grotere fouten introduceren (zie bijvoorbeeld paragraaf 8.2.1.3) kan de relatieve fout in de duplo-experimenten (veroorzaakt door monstername, toevallige fout in de analyse en dergelijke) worden verwaarloosd.

8.3 Permeatie-experimenten met de flesmethode aan PE-buizen voor diverse organische verbindingen in de dampfase

Met de flesmethode is de permeabiliteit van LDPE- en HDPE-buizen onderzocht voor een achttal organische verbindingen die zich in de dampfase bevinden, te weten: toluen, m-xyleen, ethylbenzeen, chloorbenzeen, trichlooretheen, tetrachlooretheen, hexaan en nonaan. Deze experimenten hebben onder andere tot doel om inzicht te verkrijgen in de invloed van de buitenfase op het permeatieproces.

8.3.1 Resultaten

De meetresultaten van deze experimenten en de grafische weergave daarvan zijn gepresenteerd in Appendix 8B.

In tabel 8.3 zijn per onderzochte verbinding weergegeven de op grafische wijze verkregen transportparameters D , K en P , de gemiddelde buitenconcentratie (C_d^{exp}), de verzadigingsconcentratie (C_d^{max}) en de totale looptijd van het permeatie-experiment.

8.3.2 Interpretatie van de resultaten

Uit tabel 8.3 blijkt dat de permeabiliteitscoëfficiënten van toluen, m-xyleen en ethylbenzeen voor LDPE-buizen vrijwel gelijk zijn.

Opvallend zijn de relatief geringe permeabiliteits-

Organische verbinding	LDPE			HDPE			C_d^{exp} ($g \cdot m^{-3}$)	C_d^{max} ($g \cdot m^{-3}$)	Totale looptijd (dag)
	$\bar{D} \cdot 10^8$ ($m^2 \cdot dag^{-1}$)	\bar{K}	$\bar{P} \cdot 10^7$ ($m^2 \cdot dag^{-1}$)	$\bar{D} \cdot 10^8$ ($m^2 \cdot dag^{-1}$)	\bar{K}	$\bar{P} \cdot 10^7$ ($m^2 \cdot dag^{-1}$)			
tolueen	3,1	245	76	1,1	197	22	5,7±2,6	106	157
m-xyleen	3,2	283	91	-	-	-	2,8±1,3	35,4	101
ethylbenzeen	3,4	245	83	-	-	-	2,7±1,0	43,8	104
chloorbenzeen	4,5	310	140	1,7	340	57	2,3±0,7	54,2	78
trichlooretheen	6,2	133	82	2,2	209	46	51±23	414	79
tetrachlooretheen	3,6	97	35	1,2	187	22	8,9±6,0	125	102
hexaan	2,6	2,7	0,70	0,9	4,6	0,40	98±26	504	186
nonaan	4,1	1,5	0,63	2,4	1,7	0,41	14,3±2,7	23,9	169

Tabel 8.3 - Experimenteel verkregen waarden voor de transportparameters \bar{D} , \bar{K} en \bar{P} voor verschillende organische verbindingen in de dampfase in combinatie met LDPE- en HDPE-buizen bij 20 °C, verkregen door middel van experimenten met de flesmethode

coëfficiënten voor hexaan en nonaan die een factor 100 lager zijn dan die voor de onderzochte aromaten.

Evenals bij de experimenten vanuit de waterfase be draagt het verschil in \bar{P} -waarden tussen LDPE en HDPE slechts circa een factor 2. Ook bij deze experimenten is de \bar{K} voor HDPE hoger dan die voor LDPE. Opvallend is dat er een duidelijk verschil bestaat tussen de permeabiliteitscoëfficiënten die gelden voor permeatie vanuit de waterfase en die voor permeatie vanuit de dampfase. Dit verschil wordt, zoals blijkt uit tabel 8.1 en 8.3, hoofdzakelijk veroorzaakt door het verschil in grootte van de partiticoëfficiënten \bar{K} . De verklaring hiervoor is dat niet de concentratie, op basis waarvan de transportparameters worden berekend, bepalend is in het permeatieproces maar de activiteit. Dat ook voor PE de activiteit de bepalende factor is blijkt onder andere uit de in Appendix 8B gepresenteerde permeatiedata voor toluen, m-xyleen, ethylbenzeen en trichlooretheen. Voor een groot aantal deelexperimenten zijn de concentraties in het water binnen de buis namelijk groter dan de concentraties in de dampfase.

8.4 Sorptie-experimenten met de microbalans aan microscopisch dunne PE-films

Bij de optimalisering van de balansmethode is uitgegaan van het systeem toluen/LDPE, aangezien hieraan relatief veel onderzoek is uitgevoerd met de flesmethode. Hierdoor is een goede vergelijking mogelijk tussen deze twee methodes. Tevens zijn in een vroeg stadium van het sorptie-onderzoek enkele experimenten verricht met m-xyleen aan LDPE-films.

Verbinding	Filmdikte (μm)	Dampspanning (mbar)	$\bar{D} \cdot 10^8$ ($\text{m}^2 \cdot \text{dag}^{-1}$)	\bar{K}	Aantal ex- perimenten
tolueen	10	10	0,9	507	2
tolueen	15	10	1,4	542	2
tolueen	20	10	$1,8 \pm 0,9$	447 ± 40	12
tolueen	25	10	2,0	430	2
tolueen	35	10	2,2	416	2
tolueen	15	15	$1,4 \pm 0,3$	506 ± 37	10
tolueen	20	15	$2,1 \pm 0,6$	465 ± 20	11
tolueen	20	20	1,9	547	4
m-xyleen	17	4,0	4,7	1307	3
m-xyleen	17	4,0	3,6	1380	1

Tabel 8.4 - Resultaten van de sorptie-experimenten met de microbalans voor tolueen/LDPE-films en m-xyleen/LDPE-films

8.4.1 Opzet van de experimenten

Voor het systeem toluen/LDPE is onderzoek uitgevoerd naar de invloed van de dikte van een PE-film en de invloed van de dampdruk van toluen op de grootte van de transportparameters \bar{D} en \bar{K} . Hiertoe zijn in totaal 45 sorptie-experimenten uitgevoerd bij een drietal dampdrukken en voor een vijftal filmdiktes. De films zijn gesneden uit een LDPE-buis waarbij gebruik is gemaakt van een microtoom. Voor m-xyleen zijn 4 experimenten uitgevoerd met filmpjes van 17 μm dikte en bij een dampdruk van 4,0 mbar.

8.4.2 Resultaten

De resultaten van de sorptie-experimenten zijn weergegeven in tabel 8.4.

8.4.3 Conclusies

Uit de experimentele resultaten kunnen de volgende conclusies worden getrokken:

- De diffusiecoëfficiënt \bar{D} lijkt enigszins toe te nemen voor groter wordende filmdiktes. De partiticoëfficiënt \bar{K} lijkt daarentegen iets af te nemen voor toenemende filmdiktes. Een mogelijke oorzaak voor de afwijkingen in de diffusiecoëfficiënt is dat tijdens het snijden van een dunne film met behulp van de microtoom ten gevolge van de optredende krimp de uiteindelijke dikte groter is dan de dikte zoals die is ingesteld op de microtoom. Voor zeer dunne films zal dit effect vermoedelijk groter worden.
- De transportparameters \bar{D} en \bar{K} zijn voor toluen niet significant afhankelijk van de opgelegde

partiële dampspanning.

- De met de balansmethode bepaalde waarden voor \bar{D} en \bar{K} en de daaruit berekende waarden voor \bar{P} komen redelijk tot goed overeen met de overeenkomstige transportparameters zoals die zijn bepaald met de flesmethode (zie paragraaf 8.6).

Op grond van deze bevindingen lijkt de conclusie gerechtvaardigd dat de balansmethode een snelle methode is die voor vluchtige verbindingen voor de praktijk goed bruikbare resultaten oplevert.

8.5 Liquid-immersion-experimenten

Voor ± 60 organische verbindingen is de maximale oplosbaarheid S in LDPE en HDPE bepaald door een stukje LDPE of HDPE-buis van ± 10 mm lengte in een afgesloten potje bloot te stellen aan de zuivere organische verbinding en/of aan een verzadigde oplossing in water.

Door met een zekere regelmaat de stukjes buis te wegen wordt de in het polymeer opgeloste hoeveelheid organische stof als functie van de tijd bepaald. Zodra het gewicht niet meer toeneemt kan het experiment worden beëindigd.

De oplosbaarheid S is gedefinieerd als:

$$S = \frac{\text{massa van de organische stof in PE}}{\text{massa van PE}}$$

Omdat de activiteit van een zuivere organische verbinding gelijk is aan die van een verzadigde oplossing in water en aan die van een verzadigde damp kan uit oplosbaarheid S de partitiecöefficient \bar{K} worden berekend:

$$\bar{K}_w = \frac{S \cdot \rho}{C_w^{\max}} \quad \text{en} \quad \bar{K}_d = \frac{S \cdot \rho}{C_d^{\max}} \quad (8.1)$$

dat wil zeggen:

$$\bar{K}_w = \bar{K}_d \cdot \frac{C_d^{\max}}{C_w^{\max}} \quad (8.1a)$$

- met: \bar{K}_w : partitiecöefficient van een organische verbinding voor het systeem PE-water
 \bar{K}_d : partitiecöefficient van een organische verbinding voor het systeem PE-damp
 ρ : dichtheid van LDPE of HDPE (g.liter⁻¹)
 C_w^{\max} : maximale oplosbaarheid van de organische verbinding in water (g.liter⁻¹)
 C_d^{\max} : verzadigingsconcentratie van de organische verbinding in de dampfase (g.liter⁻¹)

Voor een aantal stoffen is de gewichtstoename in de tijd vrijwel dagelijks gevolgd. Wanneer de concentratie-afhankelijkheid van het sorptieproces wordt verontachtzaamd kan uit de gevolgde gewichtstoename in de tijd de diffusiecoefficient \bar{D} worden berekend uit (zie paragraaf 3.4.2):

$$\bar{D} = 0,049 \cdot \frac{d^2}{t_{0,5}}$$

- met: \bar{D} : diffusiecoefficient (m².dag⁻¹)
 d : dikte van de PE-buiswand (m)
 $t_{0,5}$: de tijd waarin de helft van de maximale gewichtstoename wordt bereikt (dag)

8.5.1 Resultaten van de liquid-immersion-experimenten

De maximale oplosbarheden van de onderzochte orga-

Organische verbinding	Zuivere stof		Verz. H ₂ O-oplossing	
	Oplosbaarheid S(g/g)		Oplosbaarheid S(g/g)	
	LDPE	HDPE	LDPE	HDPE
benzeen	0,105	0,070	0,105	0,071
tolueen	0,116	0,076	0,115	0,079
o-xyleen	0,121	0,080	0,121	0,082
m-xyleen	0,118	0,079	0,119	0,079
p-xyleen	0,124	0,081	0,124	0,082
1,3,5-tri- methylbenzeen	0,115	0,079	-	-
ethylbenzeen	0,101	0,068	0,100	0,069
propylbezeen	0,096	0,066	-	-
pentylbenzeen	0,083	0,060	-	-

Tabel 8.5a - Oplosbaarheden van diverse aromaten in LDPE en HDPE

Organische verbinding	Zuivere stof	
	Oplosbaarheid S(g/g)	
	LDPE	HDPE
pentaan	0,080	0,051
hexaan	0,082	0,053
cyclohexaan	0,132	0,079
heptaan	0,080	0,053
octaan	0,079	0,053
2,2,4-trimethylpentaan	0,065	0,045

Tabel 8.5b - Oplosbaarheden van diverse alkanen in LDPE en HDPE

Organische verbinding	Zuivere stof		Verz. H ₂ O-oplossing	
	Oplosbaarheid S(g/g)		Oplosbaarheid S(g/g)	
	LDPE	HDPE	LDPE	HDPE
chloorbenzeen	0,136	0,092	0,135	0,093
benzylchloride	0,046	0,039	-	-
o-chloortolueen	0,144	0,097	-	-
m-chloortolueen	0,127	0,089	-	-
p-chloortolueen	0,128	0,089	-	-
1,2-dichloorbenzeen	0,137	0,100	-	-
1,3-dichloorbenzeen	0,167	0,115	-	-
1,4-dichloorbenzeen(*)	0,044	0,035	0,025	0,028
1,2,3-trichloorbenzeen(*)	0,042	0,034	0,019	0,019
1,2,4-trichloorbenzeen	0,159	0,117	-	-
1,3,5-trichloorbenzeen(*)	0,044	0,036	0,032	0,029
α,α,α-trichloortolueen	0,104	0,091	-	-
tetrachloorbenzeen(*)	0,035	0,033	0,007	0,007
pentachloorbenzeen(*)	0,007	0,005	-	-

Tabel 8.5c - Oplosbaarheden van diverse gechloreerde aromaten in LDPE en HDPE (* = vaste stof)

Organische verbinding	Zuivere stof		Verz. H ₂ O-oplossing	
	Oplosbaarheid S(g/g)		Oplosbaarheid S(g/g)	
	LDPE	HDPE	LDPE	HDPE
dichloormethaan	0,105	0,078	-	-
tetrachloormethaan	0,281	0,174	-	-
1,2-dichloorethaan	0,058	0,046	-	-
1,1,2,2-tetrachloorethaan	0,105	0,084	-	-
1,1,1-trichloorethaan	0,158	0,108	-	-
1,1,2-trichloorethaan	-	-	0,082	0,066
1,2-dichloorpropaan	0,075	0,056	-	-
1,2-dichlooretheen	0,195	0,126	-	-
tetrachlooretheen	0,295	0,185	0,140(?)	0,171
trichlooretheen	-	-	0,254	0,158

Tabel 8.5d - Oplosbaarheden van diverse gechloreerde alkanen en alkenen in LDPE en HDPE

Organische verbinding	Zuivere stof		Verz. H ₂ O-oplossing	
	Oplosbaarheid S(g/g)		Oplosbaarheid S(g/g)	
	LDPE	HDPE	LDPE	HDPE
aniline	0,006	0,005	0,005	0,006
2-chlooraniline	0,023	0,022	-	-
3-chlooraniline	0,011	0,011	-	-
4-chlooraniline(*)	0,004	0,003	-	-
n-methylaniline	0,020	0,020	-	-
m-nitroaniline(*)	0,001	0,002	-	-
fenol(*)	0,002	0,001	-	-
p-chloorfenol(*)	0,004	0,004	-	-
1,2-dichloorfenol	0,005	0,004	-	-
2,3,4-trichloorfenol	0,007	0,006	-	-
2,4,6-trichloorfenol(*)	0,014	0,012	0,009	0,009
3,4,5-trichloorfenol	0,004	0,003	0,002	0,002
2,3,5,6-tetrachloor- fenol(*)	0,003	0,002	0,003	0,003
pentachloorfenol(*)	0,001	0,001	-	-
nitrobenzeen	0,018	0,017	-	-
2,3-dichloor-5- nitrotolueen	0,007	0,004	0,005	0,004
ethanol	0,001	0,002	-	-
hexanol	0,004	0,004	-	-
methylethylketon	0,019	0,018	-	-
di-isopropylketon	0,032	0,026	-	-
methoxybenzeen	0,055	0,039	-	-
di-isopropylether	0,055	0,039	-	-

Tabel 8.5e - Oplosbaarheden van diverse gechloreerde verbindingen in LDPE en HDPE (* = vaste stof)

nische verbindingen in LDPE en HDPE zijn ten behoeve van de presentatie onderverdeeld in een vijftal groepen, te weten: aromaten (tabel 8.5a), alifaten (tabel 8.5b), gechloreerde aromaten (tabel 8.5c), gechloreerde alifaten (tabel 8.5d) en overige verbindingen (tabel 8.5e).

De data van de tijdsafhankelijke gewichtstoename zijn voor een achttal organische verbindingen vermeld in Appendix 8C. Tabel 8.6 presenteert voor deze verbindingen de waarden voor $t_{0,5}$ en de daaruit berekende waarden voor de diffusiecoëfficiënt \bar{D} in LDPE- en HDPE-buizen.

Organische verbinding	LDPE		HDPE	
	$t_{0,5}$ (dag)	$\bar{D} \cdot 10^8$ ($m^2 \cdot dag^{-1}$)	$t_{0,5}$ (dag)	$\bar{D} \cdot 10^8$ ($m^2 \cdot dag^{-1}$)
tolueen	1,7	34	1,4	14
m-xyleen	2,5	24	2,1	9,3
ethylbenzeen	3,0	20	2,4	8,2
1,3-dichloorbenzeen	3,2	19	2,8	7,0
trichlooretheen	0,9	65	0,7	28
tetrachlooretheen	1,9	32	1,6	12
methylethylketon	8,5	7	± 16	$\pm 1,2$
hexaan	1,9	32	1,6	12

Tabel 8.6 - Met behulp van liquid-immersion-experimenten bepaalde waarden voor de half-sorptietijd $t_{0,5}$ en de diffusiecoëfficiënt \bar{D} voor verschillende organische verbindingen

8.5.2 Interpretatie van de resultaten

Uit tabel 8.5a tot en met 8.5e blijkt dat de oplosbaarheid van een organische verbinding in LDPE gemiddeld 1,4 maal groter is dan de oplosbaarheid van dezelfde verbinding in HDPE. Bij de flesmethode worden, bij toepassing van het time-lag proces volgens Barrer, voor de partitiecoëfficiënt \bar{K} juist grotere waarden gevonden voor HDPE dan voor LDPE.

Uit de resultaten in tabel 8.5 blijkt tevens dat de maximale oplosbaarheden van organische verbindingen in PE die zijn verkregen door expositie aan een verzadigde oplossing in water gelijk zijn aan die welke zijn verkregen door blootstelling aan de zui-vere stof.

De oplosbaarheid S op zich geeft geen directe informatie over de permeabiliteit van een organische verbinding vanuit de water- dan wel dampfase. Hier-voor is de waarde van \bar{K}_w of \bar{K}_d van belang. Deze kunnen worden berekend met behulp van de in hoofdstuk 14 vermelde waarden voor C_w^{\max} en C_d^{\max} .

Per groep van verbindingen kunnen een aantal meer gespecificeerde conclusies worden getrokken.

8.5.2.1 Aromaten

De maximale oplosbaarheid S van de onderzochte aromaten is vrij groot in vergelijking met de oplosbaarheid van de overige onderzochte typen verbindingen. De oplosbaarheid S lijkt af te nemen naarmate het alifatische karakter van de verbinding toeneemt.

De oplosbaarheid in water neemt echter eveneens af naarmate het alifatische karakter toeneemt; bijvoorbeeld van 1780 mg.liter⁻¹ voor benzeen tot 60 mg.liter⁻¹ voor propylbenzeen. Dit betekent dat de volgens vergelijking (8.1) berekende waarde voor de

partitiecoëfficiënt \bar{K}_w groter wordt naarmate het alifatische karakter van de aromatische verbinding toeneemt; bijvoorbeeld van 54 voor benzeen tot 1470 voor propylbenzeen.

8.5.2.2 Alifaten

De oplosbaarheid S van de alifaten is vrijwel gelijk voor de n -alkanen: pentaan, hexaan, heptaan en octaan. De waarde van de oplosbaarheid S voor cyclohexaan is veel groter dan die voor de n -alkanen en vertakte alkanen.

De maximale oplosbaarheid in water neemt voor de n -alkanen af naarmate de ketenlengte toeneemt; bijvoorbeeld van 39 mg.liter^{-1} voor pentaan tot $0,7 \text{ mg.liter}^{-1}$ voor octaan. Hierdoor wordt de berekende waarde voor \bar{K}_w groter naarmate de ketenlengte toeneemt; bijvoorbeeld van ± 1900 voor pentaan tot ± 110.000 voor octaan.

8.5.2.3 Gechloreerde aromaten

De oplosbaarheid S voor de gechloreerde aromaten die bij kamertemperatuur vloeibaar zijn, zijn relatief hoog. Voor de vaste stoffen liggen deze een factor 3 tot 4 lager voor vergelijkbare verbindingen.

De oplosbaarheid in water varieert van $500 \text{ mg.liter}^{-1}$ voor chloorbenzeen tot $0,24 \text{ mg.liter}^{-1}$ voor pentachloorbenzeen.

De berekende waarde voor \bar{K}_w neemt toe naarmate het aantal chlooratomen aan de benzeenring toeneemt; bijvoorbeeld van 250 voor chloorbenzeen tot circa 27000 voor pentachloorbenzeen.

8.5.2.4 Gechloreerde alifaten

De vluchtige gechloreerde alkanen en alkenen zijn goed oplosbaar in PE. De oplosbaarheid van deze

verbindingen in water is eveneens vrij groot, over het algemeen meer dan $600 \text{ mg.liter}^{-1}$. Een uitzondering hierop is bijvoorbeeld tetrachlooretheen ($150 \text{ mg.liter}^{-1}$). In tegenstelling tot de alifaten, de aromaten en de gechloreerde aromaten zal nader onderzoek moeten uitwijzen of er een systematisch verband is tussen de berekende partitiecöefficient \bar{K}_w en het type gechloreerde alifaat.

De berekende \bar{K}_w -waarde varieert van ± 4 voor dichloormethaan tot 1800 voor tetrachlooretheen.

8.5.2.5 Overige verbindingen

De oplosbaarheden van verbindingen met een zuurstofatoom of een aminogroep zijn vrij klein (anilinen, fenolen, nitroverbindingen, alcoholen en ketonen) terwijl de oplosbaarheden in water over het algemeen vrij groot zijn (zie hoofdstuk 14). Dit betekent dat de \bar{K}_w -waarden doorgaans vrij klein zijn. Zo bedraagt de \bar{K}_w -waarde voor methylethylketon ongeveer 0,07 terwijl die voor fenol ongeveer gelijk is aan 0,025.

8.5.2.6 De partitiecöefficient \bar{K}_w in relatie tot de octanol-waterconstante

In de literatuur wordt veelvuldig gebruik gemaakt van de octanol-waterconstante als maatstaf voor de lipofiliteit van een organische verbinding.

Deze octanol-waterconstante is gedefinieerd als $^{10}\log K_{ow}$, waarin K_{ow} de verdelingscoëfficiënt is tussen octanol en water voor de desbetreffende organische verbinding.

Bij vergelijking van de $^{10}\log K_{ow}$ -waarden uit de literatuur met de $^{10}\log \bar{K}_w$ -waarden die zijn berekend uit de liquid-immersion-experimenten blijkt dat er voor de onderzochte aromaten en gechloreerde aromaten een vrijwel lineair verband bestaat tussen

deze twee parameters. Op basis van deze eerste vergelijkingen kunnen echter nog geen algemeen geldende conclusies worden getrokken.

Het verdient aanbeveling een nadere studie te verrichten naar de vergelijkbaarheid van deze twee parameters. Van zeer veel stoffen zijn namelijk de $^{10} \log K_{OW}$ -waarden bekend. Indien er een goede overeenkomst bestaat kunnen derhalve voor zeer veel verbindingen schattingen worden gemaakt van de verdelingscoëfficiënt \bar{K}_w .

8.5.2.7 De diffusiecoëfficiënt van diverse organische verbindingen berekend uit het tijdsafhankelijk sorptie-gedrag

De diffusiecoëfficiënten die zijn berekend uit de liquid-immersion-experimenten (zie tabel 8.6) zijn ongeveer tienmaal groter dan de waarden die zijn verkregen met de flesexperimenten. Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt door het feit dat de diffusiecoëfficiënt concentratie-afhankelijk is en groter wordt naarmate de concentratie de verzadigingsconcentratie nadert. Dit betekent dat de resultaten die zijn verkregen uit liquid-immersion-experimenten niet direct vertaalbaar zijn naar praktijksituaties, waarbij veelal concentraties voorkomen die veel kleiner zijn dan de verzadigingsconcentratie.

8.6 Vergelijking van de resultaten die zijn verkregen uit de verschillende toegepaste experimentele technieken

De in de voorgaande paragrafen beschreven onderzoeksmethoden hebben allen tot doel inzicht te verkrijgen in de grootte van de transportparameters \bar{D} , \bar{K} en \bar{P} . In deze paragraaf zal worden ingegaan op de

vergelijkbaarheid van deze parameters die zijn verkregen uit de verschillende technieken.

8.6.1 De partitiecoëfficiënt \bar{K}

De partitiecoëfficiënt \bar{K} van een stof is gedefinieerd als de concentratie van deze stof in het polymeer gedeeld door de concentratie van de stof in de fase buiten het polymeer.

Aangezien de hoeveelheid organische verbinding die is opgelost in het polymeer niet wordt bepaald door de concentratie, maar door de activiteit zal de waarde voor \bar{K} afhankelijk zijn van het medium waarin de organische verbinding zich buiten het polymeer bevindt.

Zoals is beschreven in paragraaf 8.5 kunnen met behulp van vergelijking (8.1) uit de maximale oplosbaarheid S van een organische verbinding in PE de maximale waarde voor de partitiecoëfficiënt \bar{K}_w voor het systeem "water-PE-water" worden berekend, alsmede de partitiecoëfficiënt \bar{K}_d voor het systeem "damp-PE-damp".

Bij permeatie-experimenten vanuit de dampfase bevindt zich aan de buitenzijde van de PE-buis de damp van de te onderzoeken organische verbinding terwijl zich aan de binnenzijde water bevindt. De partitiecoëfficiënt die met de flesmethode wordt gevonden voor het systeem "damp-PE-water" zal in deze paragraaf worden aangeduid met de notatie " K_{dw} ".

Bij een vergelijking van de partitiecoëfficiënten K zoals die zijn verkregen uit permeatie-experimenten met de flesmethode, de microbalansmethode en uit liquid-immersion-experimenten dient rekening te worden gehouden met een tweetal factoren, te weten:

- de (eventuele) concentratie-afhankelijkheid van de partitievoëfficiënt \bar{K} ;
- de schending van de experimentele randvoorwaarde van Barrer die zegt dat de concentratie van de organische verbinding (in het water) binnen de buis gelijk aan nul moet zijn.

Uitsluitel omtrent de kwalitatieve invloed van het experimentele gegeven dat niet voldaan kan worden aan voornoemde randvoorwaarde, kan worden verkregen aan de hand van de onderstaande gesimplificeerde berekening.

De situatie wordt beschouwd waarbij een polymere film met een dikte d de ruimte omvat tussen $0 < x < d$. De concentratie van de organische verbinding in het polymeer is op $x = 0$ gelijk aan C_1^D en op $x = d$ aan C_2^D . De concentraties zijn constant in de tijd. Het diffusieproces is in de stationaire toestand beland. Tevens wordt aangenomen dat PE inert is voor de organische verbinding. De stofstroom $Q(t)$ (zie paragraaf 2.5.1) wordt dan gegeven door:

$$Q(t) = D \frac{(C_1^D - C_2^D)}{d} t = D \frac{(K_1 C_1 - K_2 C_2)}{d} t \quad (8.2)$$

met K_i ($i = 1, 2$): partitievoëfficiënt op het grensvlak van het polymeer (K_1 op $x = 0$ en K_2 op $x = d$)

C_i ($i = 1, 2$): concentratie buiten het polymeer (C_1 voor $x < 0$ en C_2 voor $x > d$).

De partitievoëfficiënt \bar{K}_{exp} zoals die wordt bepaald met de flesmethode, wordt berekend volgens vergelijking (2.13); dat wil zeggen

$$\bar{K}_{\text{exp}} = K_1 - K_2 \frac{C_2}{C_1} \quad (8.3)$$

Uitgaande van vergelijking (8.3) kunnen een drietal relevante experimentele omstandigheden worden onderscheiden, te weten:

1: $C_2 = 0$

Wanneer tijdens de (gehele) uitvoering van een permeatie-experiment wordt voldaan aan de voorwaarde dat de concentratie binnen de buis gelijk aan nul is ($C_2 = 0$, dat wil zeggen de voorwaarde van Barrer), dan volgt uit vergelijking (8.3) dat de partiticoëfficiënt \bar{K}_{dw} gelijk is aan \bar{K}_d .

2: $C_2 > 0$ en $K_1 = K_2 = \bar{K}_w$

Dit verschijnsel doet zich (in de praktijk) voor wanneer permeatie-experimenten worden verricht vanuit de waterfase (zie Appendix 8A en aannemende dat de concentratie-afhankelijkheid van \bar{K}_w is te verwaarlozen). Uit vergelijking (8.3) volgt dat de via de flesmethode bepaalde partiticoëfficiënt \bar{K}_w kleiner is dan de eigenlijke \bar{K}_w -waarde.

3: $C_2 > 0$ en $K_1 = K_d \neq K_2 = K_w$

Wanneer een permeatie-experiment wordt verricht vanuit de dampfase zal deze situatie zich voordoen (zie Appendix 8B). Vergelijking (8.3) kan met behulp van vergelijking (8.1a) worden herschreven in

$$\bar{K}_{dw} = \bar{K}_d \left(1 - \frac{C_d^{\max}}{C_w^{\max}} \cdot \frac{C_2}{C_1} \right) \quad (8.3a)$$

Omdat de activiteit de bepalende factor is zal de via de flesmethode bepaalde partiticoëfficiënt \bar{K}_{dw} kleiner zijn dan de \bar{K}_d -waarde.

Uit de in Appendix 8A en 8B gepresenteerde permeatiedata kan worden geconcludeerd dat de via de

flesmethode bepaalde \bar{K}_w - en \bar{K}_{dw} -waarden volgens vergelijking (8.3) al snel een factor 2 te klein kunnen zijn.

- 8.6.1.1 Vergelijking van de partitievoëfficiënten \bar{K}_w die zijn verkregen met de flesmethode, de microbalansmethode en uit liquid-immersion-experimenten
 In tabel 8.7 zijn voor een aantal verbindingen de experimenteel bepaalde of de volgens vergelijking (8.1) berekende waarden voor de partitie-coëfficiënt \bar{K}_w voor LDPE weergegeven.

Verbinding	\bar{K}_w (LDPE)		
	fles- methode (water)	balans- methode	liquid- immersion
tolueen	45	101	208
m-xyleen	-	244	568
ethylbenzeen	-	-	581
chloorbenzeen	36	-	250
1,3-dichloorbenzeen	48	-	1250
trichlooretheen	32	-	213
tetrachlooretheen	23	-	1806
hexaan	-	-	3690
methylethylketon	0,18	-	0,07

Tabel 8.7 - Berekende waarden voor de partitievoëfficiënt \bar{K}_w uit resultaten van verschillende toegepaste experimentele technieken

Uit deze tabel blijkt dat er een groot verschil be-

staat tussen de \bar{K}_w -waarden die zijn bepaald met de flesmethode en de K_w -waarden die zijn berekend uit liquid-immersion-experimenten.

De waarden voor \bar{K}_w bepaald uit liquid-immersion zijn een factor 5 (tolueen) tot 80 (tetrachlooretheen) hoger dan de overeenkomstige \bar{K}_w -waarden die zijn bepaald met de flesmethode. Een uitzondering hierop is methylethylketon waarvoor de flesmethode een enigszins hogere waarde oplevert.

Het quotiënt van \bar{K}_w berekend uit liquid-immersion en K_w bepaald met de flesmethode lijkt toe te nemen naarmate de oplosbaarheid van een organische verbinding in water afneemt.

De waarde voor de \bar{K}_w van toluen berekend uit de resultaten die zijn verkregen met de balansmethode is ongeveer een factor 2 hoger dan de \bar{K}_w -waarde die is verkregen met de flesmethode, maar is ongeveer een factor 2 lager dan de uit liquid-immersion berekende waarde. Dit laatste geldt ook voor m-xyleen.

Zowel met de balansmethode als uit de liquid-immersion-experimenten wordt door meting van de gewichtstoename direct de in PE opgeloste hoeveelheid van een organische verbinding bepaald en daaruit de partiticoëfficiënt \bar{K}_w berekend, terwijl deze bij de flesmethode wordt berekend uit de resultaten van de time-lag-experimenten. Dat de flesmethode te lage waarden oplevert voor de partiticoëfficiënt \bar{K}_w wordt veroorzaakt door het feit dat niet voldaan kan worden aan de randvoorwaarden voor het toepassen van time-lag-proces van Barrer (zie paragraaf 8.6.1; situatie 2). Er is echter nog onvoldoende informatie verkregen met de balansmethode om een afdoend oordeel te geven over de onnauwkeurigheid van de partiticoëfficiënten die zijn bepaald met de flesmethode.

8.6.1.2 Vergelijking van de partitievoëfficiënten die zijn verkregen uit de permeatie-experimenten met de flesmethode vanuit de water- en dampfase

Tabel 8.8 presenteert voor diverse organische verbindingen de experimenteel bepaalde \bar{K}_w -waarden voor het systeem "water-LDPE-water"; de daaruit met behulp van vergelijking (8.1a) berekende waarden voor \bar{K}_d' en de waarden voor \bar{K}_{dw} die zijn bepaald uit de permeatie-experimenten vanuit de dampfase.

Verbinding	flesmethode (water)		flesmethode (damp)
	\bar{K}_w	\bar{K}_d'	\bar{K}_{dw}
tolueen	45	215	245
m-xyleen	-	-	283
ethylbenzeen	-	-	245
chloorbenzeen	36	334	310
trichlooretheen	32	86	133
tetrachlooretheen	23	28	97
hexaan	-	-	2,7

Tabel 8.8 - Vergelijking van de partitievoëfficiënten \bar{K}_w , \bar{K}_d' en \bar{K}_{dw} , met \bar{K}_d' berekend uit \bar{K}_w en vergelijking (8.1a)

Uit tabel 8.8 blijkt dat de waarden voor \bar{K}_{dw} die zijn bepaald met de flesmethode ongeveer gelijk zijn met de berekende waarden voor \bar{K}_d' . Een uitzondering hierop is tetrachlooretheen waarvoor de waarde van \bar{K}_{dw} 3,5 maal groter is dan die van \bar{K}_d' . Deze bevindingen zijn derhalve redelijk in overeenstemming met datgene wat mag worden verwacht, wanneer wordt aangenomen dat de door de gevolgde meetprocedure geïntroceerde systematische fout ongeveer even groot is voor permeatie-experimenten vanuit de damp- en waterfase.

8.6.2 De diffusiecoëfficiënt \bar{D}

De diffusiecoëfficiënt is niet afhankelijk van de buitenfase (damp, water). Wanneer de concentratie-afhankelijkheid van het permeatieproces is te verwaarlozen zullen de waarden voor de diffusiecoëffi-

$\bar{D} \cdot 10^8 \text{ (m}^2 \cdot \text{dag}^{-1}\text{)}$

Verbinding	flesmethode (water)	flesmethode (damp)	balans	liquid- immersion
tolueen	4,7*	3,1	1,8*	34
m-xyleen	-	3,2	4,3*	24
ethylbenzeen	-	3,4	-	20
chloorbenzeen	9,8	4,5	-	-
1,3-dichloorbenzeen	3,9	-	-	19
trichlooretheen	5,1	6,2	-	65
tetrachlooretheen	3,4	3,6	-	32
hexaan	-	2,6	-	32
methylethylketon	3,2	-	-	7

* Rekenkundig gemiddelde van de gevonden waarden voor \bar{D} bij de fles- en microbalansmethode.

Tabel 8.9 - De diffusiecoëfficiënt \bar{D} van diverse organische verbindingen in LDPE verkregen uit de verschillende toegepaste methoden

ciënt \bar{D} die zijn bepaald met de flesmethode, de balansmethode en uit liquid-immersion-experimenten vergelijkbaar zijn.

Tabel 8.9 presenteert voor een aantal organische verbindingen de waarden voor de diffusiecoëfficiënt

zoals die zijn bepaald uit de drie voornoemde methoden.

Uit de in tabel 8.9 vermelde resultaten blijkt dat er een vrij goede overeenstemming bestaat tussen de diffusiecoëfficiënten zoals die zijn bepaald uit de permeatie-experimenten vanuit de damp- en waterfase. Alleen de waarde van \bar{D} voor chloorbenzeen is een factor 2 hoger bij permeatie vanuit de waterfase. Gelet op de moleculaire dimensies van chloorbenzeen in relatie tot die van toluen, is het enerzijds aannemelijk te veronderstellen dat de gemeten waarde voor \bar{D} van chloorbenzeen vanuit de waterfase te hoog is, anderzijds mag een eventuele concentratie-afhankelijkheid van het permeatieproces ook niet uitgesloten worden geacht.

De met behulp van de balansmethode bepaalde waarden voor \bar{D} van toluen en m-xyleen komen eveneens vrij goed overeen met die welke zijn bepaald via de flesmethode.

De waarden van \bar{D} berekend uit liquid-immersion zijn ongeveer een factor 10 hoger dan de waarden voor \bar{D} die zijn gevonden met de flesmethode.

Een uitzondering hierop is methylethylketon, waarvoor de via liquid-immersion bepaalde diffusiecoëfficiënt slechts een factor 2 groter is.

Een aannemelijke verklaring voor deze verschillen is dat tijdens een liquid-immersion-experiment met aromaten, gechloreerde koolwaterstoffen en alifaten een relatief grote hoeveelheid van de organische stof oplost in het polymeer. Hierdoor treedt tijdens het experiment enige zwellings van het polymeer op waardoor de frictie tussen de polymeerketens en de permeant afneemt.

Dit heeft tot gevolg dat de diffusiecoëfficiënt \bar{D} toeneemt. Voor methylethylketon is de oplosbaarheid in PE gering waardoor \bar{D} veel minder concentratie-afhankelijk zal zijn.

8.6.3 De permeabiliteitscoëfficiënt \bar{P}

De permeabiliteitscoëfficiënt \bar{P} is gedefinieerd als het produkt van \bar{D} maal \bar{K} .

De permeabiliteitscoëfficiënt \bar{P} is evenals de partiticoëfficiënt \bar{K} afhankelijk van het medium waaraan het grensvlak van het polymeer is blootgesteld. De permeabiliteitscoëfficiënt \bar{P}_w geldt voor het systeem "water-PE-water", \bar{P}_d voor het systeem "damp-PE-damp" en \bar{P}_{dw} voor het systeem "damp-PE-water".

8.6.3.1 Berekening en vergelijking van de \bar{P}_w -waarden die zijn verkregen met de flesmethode, de microbalansmethode en uit liquid-immersion-experimenten

In tabel 8.10 zijn de berekende waarden voor de permeabiliteitscoëfficiënten \bar{P}_w voor de verschillende toegepaste methoden weergegeven. Hierbij is \bar{P}_w gedefinieerd als \bar{D} maal \bar{K}_w .

Verbinding	$\bar{P}_w \cdot 10^7$		
	fles- methode	balans	liquid- immersion
tolueen	21	18	707
m-xyleen	-	105	1360
1,3-dichloorbenzeen	19	-	2375
trichlooretheen	16	-	1380
tetrachlooretheen	7,7	-	5800
methylethylketon	0,06	-	0,05

Tabel 8.10 - Berekende waarden voor de permeabiliteitscoëfficiënt \bar{P}_w van verschillende organische verbindingen in combinatie met LDPE

Uit tabel 8.10 blijkt dat de met de microbalans bepaalde \bar{P}_w -waarde voor toluen zeer goed overeenkomt met de P_w -waarde die is verkregen met de flesmethode. De permeabiliteitscoëfficiënten die zijn berekend uit de liquid-immersion-experimenten zijn 30 tot 750 maal groter dan de waarden voor \bar{P}_w die zijn verkregen met de flesmethode. Een uitzondering hierop is weer methylethylketon waarvoor de beide \bar{P}_w -waarden nagenoeg gelijk zijn.

8.6.3.2 Vergelijking van de permeabiliteitscoëfficiënten die zijn verkregen uit de verrichte permeatie-experimenten vanuit de water- en dampfase

Tabel 8.11 presenteert voor de onderzochte verbindingen de waarden voor \bar{P}_w (flesmethode) en de daaruit met behulp van vergelijking (8.1a) berekende

Verbinding	LDPE		
	$\bar{P}_w \cdot 10^7$	$\bar{P}_d' \cdot 10^7$	$\bar{P}_{dw} \cdot 10^7$
tolueen	21	102	76
m-xyleen	-	-	91
ethylbenzeen	-	-	78
chloorbenzeen	35	320	140
trichlooretheen	16	43	82
tetrachlooretheen	7,7	9,2	35
hexaan	-	-	0,7

Tabel 8.11 - Vergelijking van de permeabiliteitscoëfficiënten die zijn verkregen uit de permeatie-experimenten aan LDPE-buizen vanuit de water- en dampfase. De coëfficiënt \bar{P}_d' is berekend uit \bar{P}_w en vergelijking (8.1a)

waarden voor \bar{P}_d' alsmede de \bar{P}_{dw} -waarden die zijn verkregen uit de verrichte permeatie-experimenten aan LDPE-buizen vanuit de dampfase.

Uit deze tabel blijkt dat de experimenteel bepaalde waarden voor de permeabiliteitscoëfficiënten \bar{P}_{dw} redelijk goed overeenkomen met de berekende permeabiliteitscoëfficiënten \bar{P}_d' .

8.6.4 Conclusies ten aanzien van de transportparameters \bar{D} , \bar{K} en \bar{P} die zijn verkregen met de flesmethode, de balansmethode en uit liquid-immersion-experimenten

Uit de in de voorgaande paragrafen gemaakte vergelijkingen tussen de op verschillende manieren bepaalde transportparameters \bar{D} , \bar{K} en \bar{P} blijkt dat er geen éénduidige consistentie is in de verkregen resultaten.

8.6.4.1 De diffusiecoëfficiënt

De diffusiecoëfficiënt \bar{D} levert voor de toegepaste technieken vergelijkbare resultaten op. Een uitzondering hierop zijn de door middel van liquid-immersion-experimenten bepaalde diffusiecoëfficiënten. Deze zijn voor de apolaire verbindingen gemiddeld een factor 10 groter dan de met behulp van de fles- of balansmethode bepaalde coëfficiënten.

Als mogelijke oorzaak van dit verschil kan worden genoemd dat de onderzochte apolaire verbindingen bij hoge activiteiten in staat zijn het PE enigszins te doen zwellen, waardoor de frictie tussen de polymeerketens en de permeant afneemt. Dit heeft tot gevolg dat de diffusiecoëfficiënt \bar{D} toeneemt.

Voor methylethylketon, een enigszins polaire verbinding, komen de waarden voor de diffusiecoëfficiënt die zijn berekend uit liquid-immersion-experimenten en de flesmethode, redelijk goed overeen.

De liquid-immersion-methode is daardoor minder geschikt voor voorspellingen ten aanzien van permeatie van apolaire verbindingen onder praktijkomstandigheden.

Opvallend is dat de verschillen in de diffusiecoëfficiënten van de onderzochte organische verbindingen relatief klein zijn. Deze liggen voor alle onderzochte verbindingen tussen $2 \cdot 10^{-8}$ (bifenyl) en $9,8 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{dag}^{-1}$ (chloorbenzeen). Aangezien de diffusiecoëfficiënt \bar{D} voor een groot deel wordt bepaald door de mate van frictie tussen de polymeerketens en de permeant, en gelet op de moleculaire afmetingen van de verschillende onderzochte verbindingen zijn deze relatief geringe verschillen te verwachten.

Dit betekent dat de diffusiecoëfficiënt \bar{D} voor verbindingen met vergelijkbare moleculaire dimensies waarschijnlijk redelijk nauwkeurig kan worden geschat.

8.6.4.2 De partiticoëfficiënt

De partiticoëfficiënten die zijn bepaald met de flesmethode blijken sterk te verschillen met de partiticoëfficiënten die zijn berekend uit liquid-immersion-experimenten. De waarden van de partiticoëfficiënten die zijn berekend uit liquid-immersion-experimenten liggen een factor 5 (tolueen) tot 80 (tetrachlooretheen) hoger.

8.6.4.3 De permeabiliteitscoëfficiënt

De permeabiliteitscoëfficiënten die zijn bepaald met de flesmethode (water), de flesmethode (damp) en de balansmethode komen voor de onderzochte verbindingen binnen een factor 3 tot 4 met elkaar overeen. De permeabiliteitscoëfficiënten die zijn berekend uit de liquid-immersion-experimenten zijn

voor de apolaire verbindingen 40 tot 750 maal hoger dan de overeenkomstige waarden bepaald met één van de andere technieken. De oorzaak hiervan ligt, zoals reeds is beschreven in de voorgaande paragrafen, in het feit dat zowel \bar{D} als \bar{K} aanzienlijk hoger zijn. Waarschijnlijk is dit het gevolg van de concentratie-afhankelijkheid van deze parameters bij hoge activiteiten.

8.6.4.4 Keuze van methoden voor toekomstig onderzoek

Voor het onderzoek naar de permeatie van organische verbindingen door PE, verdient de balansmethode volgens de huidige inzichten de voorkeur. Deze methode levert zeer snel resultaten op. Uit de verrichte experimenten met toluen en m-xyleen blijkt dat de verkregen permeabiliteitscoëfficiënten \bar{P} qua orde van grootte goed overeenkomen met die welke zijn bepaald met de flesmethode. Sorptie-experimenten met andere organische verbindingen zijn gewenst om een bredere vergelijking mogelijk te kunnen maken met de flesmethode.

De balansmethode is echter alleen toepasbaar voor organische verbindingen met een dampspanning groter dan circa 1 mbar. Voor verbindingen met een lagere dampspanning dan circa 1 mbar (zoals naftaleen) verdient de flesmethode de voorkeur.

De toepasbaarheid van liquid-immersion-experimenten blijft beperkt (tot nader onderzoek anders uitwijst) tot het maken van een eerste schatting van de drie transportparameters \bar{D} , \bar{K} en \bar{P} .

8.7 Vertaling van het onderzoek aan polyetheen naar de praktijk

8.7.1 Algemeen

De permeatie van organische verbindingen door polyetheenbuizen kan worden beschreven met behulp van de twee wetten van Fick. Dit betekent dat, wanneer een buis aan de buitenzijde in aanraking komt met een verontreiniging van een organische verbinding na een bepaalde tijd een constante hoeveelheid organische stof per tijdseenheid de buis zal binnendringen (stationaire toestand).

De tijd t_s (dag) die verloopt tussen het eerste contact met de verontreiniging en het bereiken van de stationaire toestand wordt bepaald door de diffusiecoëfficiënt \bar{D} ($\text{m}^2 \cdot \text{dag}^{-1}$) van de organische verbinding en de wanddikte d (m) van de buis. De tijd t_s wordt gegeven door:

$$t_s = \frac{d^2}{2\bar{D}} \quad (8.4)$$

Deze tijd ligt bij een LDPE-buis met een wanddikte van 3,5 mm voor alle met de flesmethode onderzochte organische verbindingen tussen ongeveer 60 (chloorbenzeen) en 400 dagen (bifenyl).

Vanuit praktijk oogpunt gezien lijkt de veronderstelling gewettigd dat de grootte van de diffusiecoëfficiënt voornamelijk wordt bepaald door de moleculaire dimensies van de permeant. Voor het merendeel van de frequent als bodemverontreiniging voorkomende organische verbindingen komen de moleculaire dimensies qua orde van grootte redelijk goed overeen met die van de onderzochte organische verbindingen (met uitzondering van de PCA's, chloorpesticiden en PCB's). Het permeatieproces

door PE-buizen die gedurende enkele jaren in met organische verbindingen verontreinigde grond zijn gelegen, zal in het algemeen dan ook in de stationaire toestand zijn beland.

De hoeveelheid stof die in de stationaire toestand per tijdseenheid door een buiswand permeert wordt bepaald door de permeabiliteitscoëfficiënt \bar{P} , de buitenconcentratie C_o^{exp} en de dimensies van de buis. Wanneer het water in een buis gedurende t dagen wordt stilgezet bedraagt de concentratie $C(t)$ in het drinkwater:

$$C(t) = \frac{2 \cdot C_o^{exp} \cdot t \cdot \bar{P}}{r \cdot d} \quad (8.5)$$

met $C(t)$: concentratie van de organische verbinding in het drinkwater in de buis na t dagen stilstand ($g \cdot liter^{-1}$);

C_o^{exp} : concentratie van de organische verbinding buiten de buis ($g \cdot liter^{-1}$);

t : tijd gedurende welke het water in de buis heeft stilgestaan (dag);

\bar{P} : permeabiliteitscoëfficiënt ($m^2 \cdot dag^{-1}$);

r : inwendige straal van de buis (m);

d : wanddikte van de buis (m).

De vergelijking (8.5) is echter alleen toepasbaar zolang geldt:

$$C(t) \ll C_o^{exp}$$

Omdat de permeabiliteitscoëfficiënt van een organische verbinding niet gelijk is voor permeatie vanuit de damp- en waterfase, zal bij de berekening van de hoeveelheid gepermeerde stof onderscheid moeten worden gemaakt tussen beide situaties (dat wil zeggen, water dan wel damp). Bovendien is de permeabiliteitscoëfficiënt vaak afhankelijk van de

concentratie. Voor in water opgelost toluen neemt de permeabiliteitscoëfficiënt \bar{P} van toluen bijvoorbeeld met een factor 3 tot 5 toe in het concentratie-interval van 100 tot 300 mg.liter⁻¹.

8.7.2 Permeatie vanuit grondwater

Wanneer drinkwaterleidingen beneden de grondwater-spiegel liggen zal de permeatie plaatsvinden vanuit de waterfase. De concentratie in het grondwater is met de huidige technieken redelijk nauwkeurig vast te stellen. Wanneer de permeabiliteitscoëfficiënt bekend is, kan een schatting worden gemaakt van de hoeveelheid stof die door een LDPE- of HDPE-leiding dringt in een gegeven tijd, gebruik makend van vergelijking (8.5).

Voor een aantal verbindingen, die zijn onderzocht met de flesmethode (tabel 8.1) zijn de permeabiliteitscoëfficiënten vrij nauwkeurig bekend.

Voor de stoffen die vergelijkbaar zijn met de verbindingen uit tabel 8.1 kunnen als eerste schatting dezelfde permeabiliteitscoëfficiënten worden aangehouden. Uit deze tabel blijkt dat de onderzochte aromaten permeabiliteitscoëfficiënten bezitten van $5 \cdot 10^{-7}$ (bifenylother) tot $5 \cdot 10^{-6}$ m².dag⁻¹ (tolueen). De conclusie lijkt derhalve gerechtvaardigd dat een aroma met één of meerdere alkylgroepen, die qua grootte ligt tussen toluen en bifenyl, eveneens een permeabiliteitscoëfficiënt zal bezitten in de orde van grootte van $5 \cdot 10^{-7}$ tot $5 \cdot 10^{-6}$ m².dag⁻¹. De vluchtige gechlorideerde alifaten zullen op basis van een analoge redenering als die voor de aromaten, waarschijnlijk permeabiliteitscoëfficiënten bezitten in de orde van grootte van 10^{-6} m².dag⁻¹.

Voor bepaalde groepen van stoffen zijn geen permea-

biliteitscoëfficiënten bekend en kunnen ook geen schattingen worden gemaakt op grond van overeenkomsten met de stoffen die zijn vermeld in tabel 8.1. Voor deze stoffen is het slechts mogelijk een zeer globale schatting te maken op basis van liquid-immersion-experimenten. Hierbij wordt de waarde van de partiticoëfficiënt berekend uit de oplosbaarheid S (die is bepaald uit een liquid-immersion-experiment) en vermenigvuldigd met een globale schatting van de diffusiecoëfficiënt.

In tabel 8.5 zijn de waarden voor de oplosbaarheid S van een groot aantal organische verbindingen in LDPE en HDPE gepresenteerd. Hieruit kan de maximale waarde voor de verdelingscoëfficiënt \bar{K}_w worden berekend met behulp van vergelijking (8.1).

$$\bar{K}_w = \frac{S \cdot \rho}{C_w^{\max}}$$

met: S : oplosbaarheid van de organische verbinding in polyetheen;
 ρ : dichtheid van polyetheen (g.liter^{-1});
 C_w^{\max} : maximale oplosbaarheid van de organische verbinding in water (g.liter^{-1}).

Hoofdstuk 14 presenteert voor een aantal organische verbindingen de literatuurwaarden voor de maximale oplosbaarheid C_w^{\max} in water bij 20 °C.

De grootte van de diffusiecoëfficiënt is voor kleine verbindingen circa $10^{-7} \text{ m}^2.\text{dag}^{-1}$ en neemt af met de grootte van het molecuul (bijvoorbeeld $2.10^{-8} \text{ m}^2.\text{dag}^{-1}$ voor bifenyl). Met $\bar{P}_w = \bar{K}_w \cdot \bar{D}$ wordt op deze wijze een zeer globale schatting verkregen van de permeabiliteitscoëfficiënt. Uit een vergelijking van de resultaten van deze schattingsmethode met die van de flesmethode is gebleken dat de schatting hoger uitvalt naarmate de stoffen lipofieler zijn.

LDPE

Organische verbinding	$\bar{P} \cdot 10^7 (*)$ (m ² .dag ⁻¹)	$C_o^{exp} = 10$ mg/liter		$C_o^{exp} = 0,1$ mg/liter	
		t = 2 (dag)	t = 0,333 (dag)	t = 2 (dag)	t = 0,333 (dag)
tolueen	12	1,10 mg/1	0,18 mg/1	11,0 µg/1	1,8 µg/1
biphenyl	4,8	0,44 mg/1	0,07 mg/1	4,4 µg/1	0,7 µg/1
biphenylether	5,0	0,46 mg/1	0,07 mg/1	4,6 µg/1	0,7 µg/1
trichlooretheen	16	1,46 mg/1	0,24 mg/1	14,6 µg/1	2,4 µg/1
tetrachlooretheen	7,7	0,71 mg/1	0,12 mg/1	7,1 µg/1	1,2 µg/1
chloorbenzeen	35	3,20 mg/1	0,53 mg/1	32,0 µg/1	5,3 µg/1
1,3-dichloorbenzeen	19	1,74 mg/1	0,29 mg/1	17,4 µg/1	2,9 µg/1
methylethylketon	0,058	0,005 mg/1	8.10 ⁻⁴ mg/1	<0,1 µg/1	<0,1 µg/1
fenol	<0,0084	<8.10 ⁻⁴ mg/1	<1.10 ⁻⁴ mg/1	<0,1 µg/1	<0,1 µg/1

Tabel 8.12a - Berekende concentraties aan gepermeerde organische stof in het drinkwater na 8 uur, respectievelijk 2 dagen stilstand van het drinkwater in een LDPE-buis ($\phi = 32$ mm, wanddikte 3,5 mm). De concentraties in het grondwater (C_o^{exp}) bedragen 10, respectievelijk 0,1 mg liter⁻¹. (*: De permeabiliteitscoëfficiënt \bar{P} is experimenteel bepaald; zie tabel 8.1.)

HDPE

Organische verbinding	$\bar{P} \cdot 10^7 (*)$ (m ² .dag ⁻¹)	$C_o^{exp} = 10$ mg/liter		$C_o^{exp} = 0,1$ mg/liter	
		t = 2 (dag)	t = 0,333 (dag)	t = 2 (dag)	t = 0,333 (dag)
trichlooretheen	7,2	1,03 mg/1	0,17 mg/1	10,3 µg/1	1,7 µg/1
tetrachlooretheen	3,8	0,54 mg/1	0,09 mg/1	5,4 µg/1	0,9 µg/1
chloorbenzeen	19	2,71 mg/1	0,45 mg/1	27,1 µg/1	4,5 µg/1
1,3-dichloorbenzeen	11	1,57 mg/1	0,26 mg/1	15,7 µg/1	2,6 µg/1
methylethylketon	0,029	0,004 mg/1	7.10 ⁻⁴ mg/1	<0,1 µg/1	<0,1 µg/1

Tabel 8.12b - Berekende concentraties aan gepermeerde organische stof in het drinkwater na 8 uur, respectievelijk 2 dagen stilstand van het drinkwater in een HDPE-buis ($\phi = 32$ mm, wanddikte 2 mm). De concentraties in het grondwater (C_o^{exp}) bedragen 10, respectievelijk 0,1 mg liter⁻¹. (*: De permeabiliteitscoëfficiënt \bar{P} is experimenteel bepaald; zie tabel 8.1.)

In de tabellen 8.12a en 8.12b zijn bij gegeven concentraties in het grondwater de berekende concentraties aan gepermeerde stof in het drinkwater weergegeven na 8 uur, respectievelijk 2 dagen stilstand van het drinkwater in een LDPE- en HDPE-buis. Uit deze tabellen blijkt dat het verschil in de hoeveelheid gepermeerde stof tussen een LDPE- en HDPE-buis voor de onderzochte verbindingen slechts gering is.

8.7.3 Permeatie vanuit bodemlucht

Wanneer de drinkwaterleiding is gelegen in droge grond, zal permeatie alleen plaatsvinden vanuit de dampfase. Voor de berekening van de hoeveelheid organische stof die door een PE-buis zal permeëren, is het noodzakelijk dat de concentratie van deze verbinding in de bodemlucht bekend is.

Er zijn echter geen algemene technieken bekend, waarmee deze concentratie kan worden vastgesteld. Veelal wordt alleen de totaal in de bodem aanwezige hoeveelheid van een organische stof bepaald (uitgedrukt in gram per kilogram vaste stof). In de Mededeling: "Transport van organische verbindingen door de bodem" wordt hier nader op ingegaan (Mededeling nr. 86).

Wanneer de concentratie in de dampfase bekend is, kan de hoeveelheid gepermeerde stof worden berekend uit vergelijking (8.5).

De permeabiliteitscoëfficiënten voor permeatie vanuit de dampfase, \bar{P}_{dw} , zijn voor een aantal verbindingen bepaald met de flesmethode (tabel 8.3). Zoals opgemerkt in paragraaf 8.6 kunnen voor aanverwante verbindingen als schatting dezelfde permeabiliteitscoëfficiënten worden genomen.

De permeabiliteitscoëfficiënt \bar{P}_{dw} is in theorie ge-

lijk aan de permeabiliteitscoëfficiënt \bar{P}_d die geldt voor permeatie vanuit de dampfase door een buis waarin zich lucht bevindt in plaats van drinkwater. Dit impliceert dat \bar{P}_{dw} kan worden berekend uit \bar{P}_w volgens:

$$\bar{P}_{dw} = \frac{\bar{P}_w \cdot C_w^{\max}}{C_d^{\max}} \quad (8.6)$$

met \bar{P}_{dw} : permeabiliteitscoëfficiënt voor het systeem "damp-PE-water" ($m^2 \cdot dag^{-1}$);
 \bar{P}_w : permeabiliteitscoëfficiënt voor het systeem "water-PE-water" ($m^2 \cdot dag^{-1}$);
 C_w^{\max} : maximale oplosbaarheid in water ($g \cdot liter^{-1}$);
 C_d^{\max} : maximale concentratie in de dampfase ($g \cdot liter^{-1}$).

In hoofdstuk 14 zijn de waarden van C_w^{\max} en C_d^{\max} gegeven voor een groot aantal verbindingen. In tabel 8.13a en 8.13b zijn de berekende concentraties aan gepermeerde organische stof in het drinkwater weergegeven na 8 uur respectievelijk 2 dagen stilstand, bij gegeven concentratie van de verbinding in bodemlucht.

LDPE

Organische verbinding	$\bar{P} \cdot 10^6 (*)$ ($m^2 \cdot dag^{-1}$)	$C_o^{exp} = 10 \text{ mg/liter}$		$C_o^{exp} = 0,1 \text{ mg/liter}$	
		t = 2 (dag)	t = 0,333 (dag)	t = 2 (dag)	t = 0,333 (dag)
tolueen	7,6	6,9 mg/l	1,16 mg/l	69 $\mu\text{g/l}$	11,6 $\mu\text{g/l}$
m-xyleen	9,1	8,3 mg/l	1,38 mg/l	83 $\mu\text{g/l}$	13,8 $\mu\text{g/l}$
ethylbenzeen	8,3	7,5 mg/l	1,26 mg/l	75 $\mu\text{g/l}$	12,6 $\mu\text{g/l}$
trichlooretheen	8,2	7,4 mg/l	1,25 mg/l	74 $\mu\text{g/l}$	12,5 $\mu\text{g/l}$
tetrachlooretheen	3,5	3,2 mg/l	0,53 mg/l	32 $\mu\text{g/l}$	5,3 $\mu\text{g/l}$
chloorbenzeen	14,0	12,8 mg/l	2,13 mg/l	128 $\mu\text{g/l}$	21,3 $\mu\text{g/l}$
hexaan	0,07	0,06 mg/l	0,01 mg/l	0,6 $\mu\text{g/l}$	<0,1 $\mu\text{g/l}$
nonaan	0,06	0,06 mg/l	0,01 mg/l	0,6 $\mu\text{g/l}$	<0,1 $\mu\text{g/l}$

Tabel 8.13a - Berekende concentraties aan gepermeerde organische stof in het drinkwater na 8 uur, respectievelijk 2 dagen stilstand van het drinkwater in een LDPE-buis ($\phi = 32 \text{ mm}$, wanddikte 3,5 mm). De concentraties in "bodemplucht" (C_o^{exp}) bedragen 10, respectievelijk 0,1 mg liter⁻¹. (*: De permeabiliteitscoëfficiënt \bar{P} is experimenteel bepaald; zie tabel 8.3.)

HDPE

Organische verbinding	$\bar{P} \cdot 10^6 (*)$ ($m^2 \cdot dag^{-1}$)	$C_o^{exp} = 10 \text{ mg/liter}$		$C_o^{exp} = 0,1 \text{ mg/liter}$	
		t = 2 (dag)	t = 0,333 (dag)	t = 2 (dag)	t = 0,333 (dag)
tolueen	2,2	3,1 mg/l	0,5 mg/l	31 $\mu\text{g/l}$	5,2 $\mu\text{g/l}$
trichlooretheen	4,6	6,5 mg/l	1,1 mg/l	65 $\mu\text{g/l}$	10,9 $\mu\text{g/l}$
tetrachlooretheen	2,2	3,1 mg/l	0,5 mg/l	31 $\mu\text{g/l}$	5,2 $\mu\text{g/l}$
chloorbenzeen	5,7	8,1 mg/l	1,3 mg/l	81 $\mu\text{g/l}$	13,5 $\mu\text{g/l}$
hexaan	0,04	0,06 mg/l	0,009 mg/l	0,6 $\mu\text{g/l}$	<0,1 $\mu\text{g/l}$
nonaan	0,04	0,06 mg/l	0,009 mg/l	0,6 $\mu\text{g/l}$	<0,1 $\mu\text{g/l}$

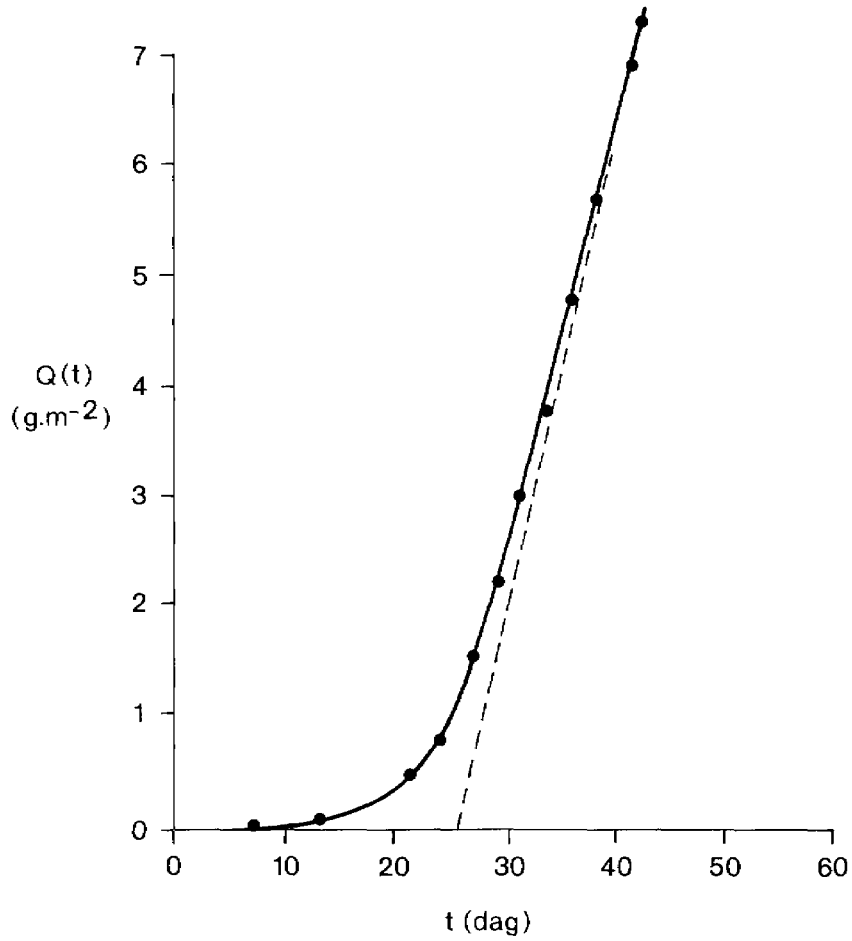
Tabel 8.13b - Berekende concentraties aan gepermeerde organische stof in het drinkwater na 8 uur, respectievelijk 2 dagen stilstand van het drinkwater in een HDPE-buis ($\phi = 32 \text{ mm}$, wanddikte 2 mm). De concentraties in "bodemplucht" (C_o^{exp}) bedragen 10, respectievelijk 0,1 mg liter⁻¹. (*: De permeabiliteitscoëfficiënt \bar{P} is experimenteel bepaald; zie tabel 8.3.)

APPENDICES HOOFDSTUK 8

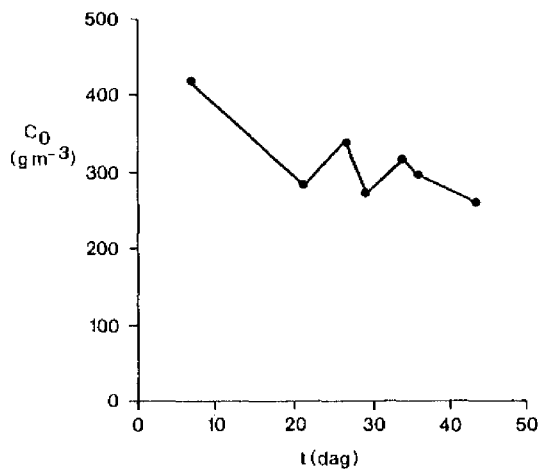
Tabel 8A.1

Systeem : toluen (aq)/LDPE
 C_{O}^{max} toluen : 515 g.m⁻³
Gem. buitenconc. C_{O} : 313 (\pm 47) g.m⁻³
Activiteit : 0,61

buitenconc. (g.m ⁻³)	buisconc. (g.m ⁻³)	Q (t) (mg.m ⁻²)	looptijd t (dag)
420	0,1	0,6	7
-	9,0	57,0	13
286	64,0	457	21
-	49,5	767	24
341	128	1570	27
272	105	2228	29
-	126	3019	31
320	128	3821	34
296	150	4760	36
-	158	5749	38
-	199	6998	41
258	145	7908	43



Figuur 8A.1a - $Q(t)$ versus t -curve voor het systeem toluen (aq)/LDPE;
 $C_0 = 313 (\pm 47) \text{ g.m}^{-3}$

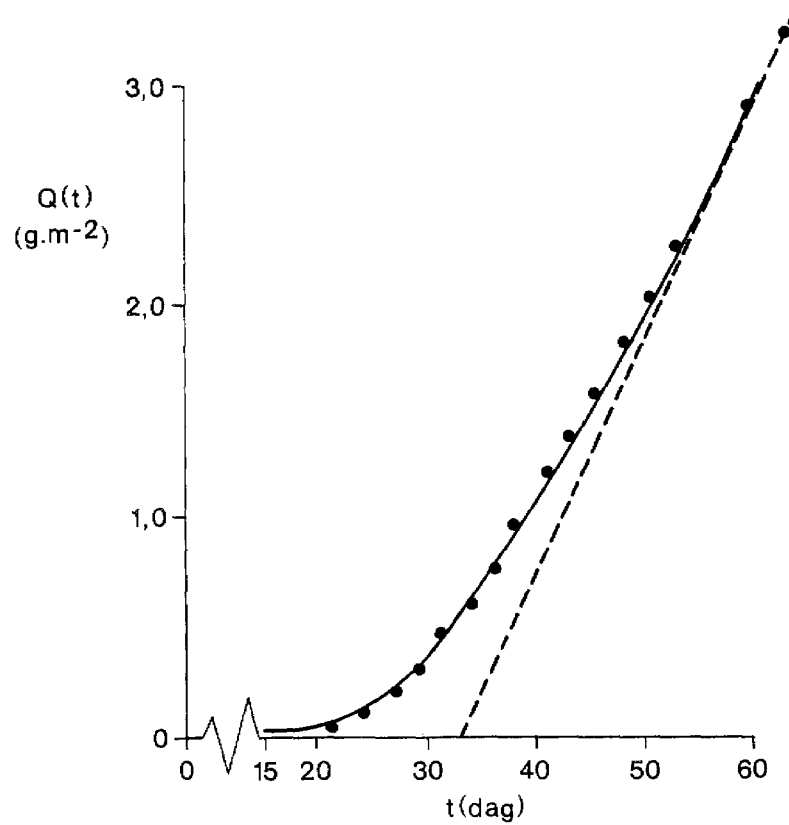


Figuur 8A.1b - Fluctuatie van de buitenconcentratie in de tijd voor het systeem toluen (aq)/LDPE;
 $C_0 = 313 (\pm 47) \text{ g.m}^{-3}$

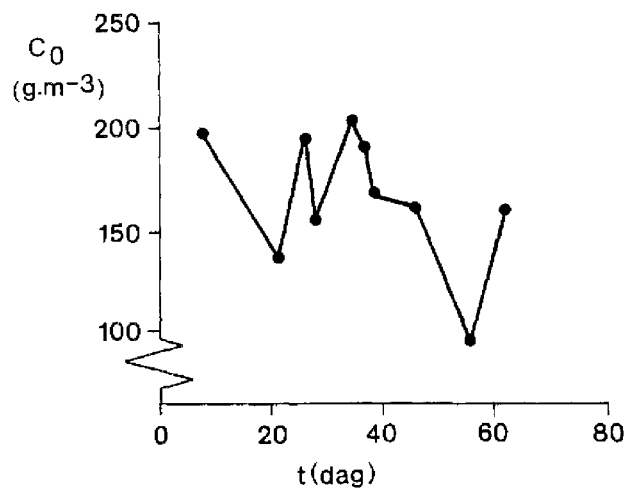
Tabel 8A.2

Systeem : toluen (aq)/LDPE
 C_o^{max} toluen : 515 g.m⁻³
 Gem. buitenconc. C_o : 167 (± 33) g.m⁻³
 Activiteit : 0,32

buitenconc. (g.m ⁻³)	buisconc. (g.m ⁻³)	Q (t) (mg.m ⁻²)	looptijd t (dag)
195	0,02	0,1	7
-	1,1	6,9	13
138	6,9	50,1	21
-	9,1	107	24
195	15	205	27
156	18	318	29
-	25	478	31
206	22	618	34
192	27	790	36
170	30	981	38
-	38	1222	41
-	27	1391	43
163	34	1607	45
-	36	1835	48
-	37	2068	50
-	37	2305	52
96,6	42	2573	56
-	58	2939	59
164	56	3292	62



Figuur 8A.2a - $Q(t)$ versus t -curve voor het systeem toluen (aq)/LDPE;
 $C_0 = 167 (\pm 33) \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$

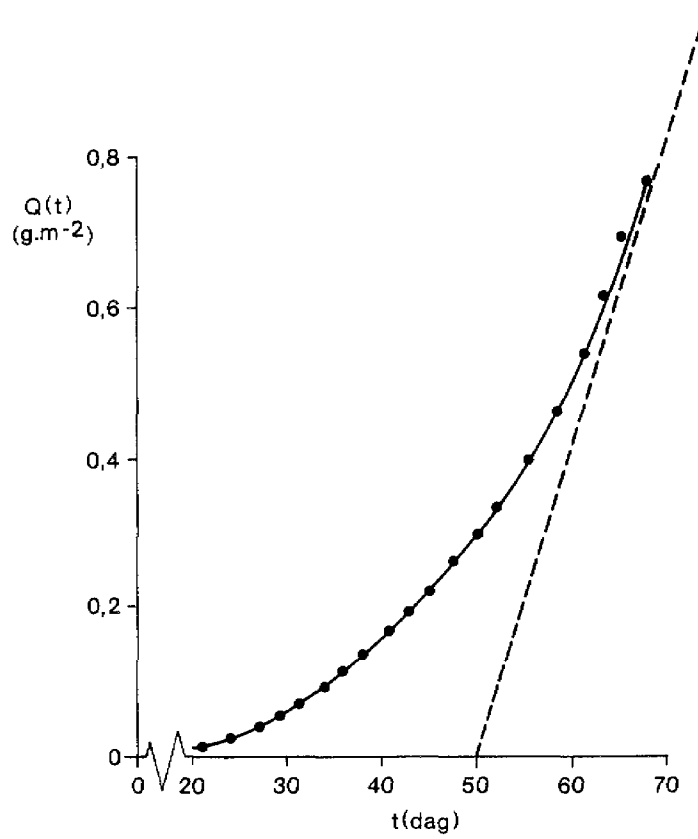


Figuur 8A.2b - Fluctuatie van de buitenconcentratie in de tijd voor het systeem toluen (aq)/LDPE;
 $C_0 = 167 (\pm 33) \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$

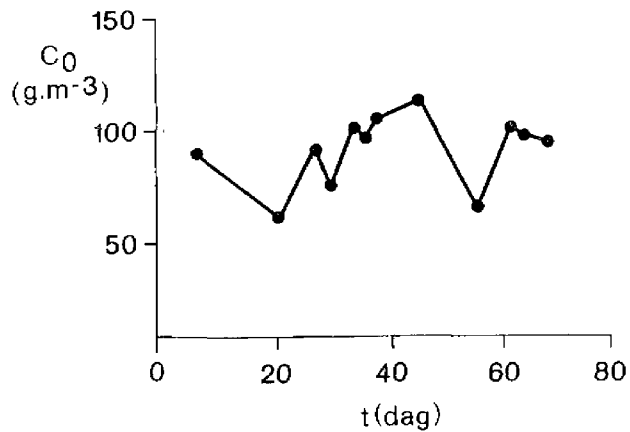
Tabel 8A.3

Systeem : toluen (aq)/LDPE
 C_o^{max} toluen : 515 g.m⁻³
 Gem. buitenconc. C_o : 91 (± 16) g.m⁻³
 Activiteit : 0,18

buitenconc. (g.m ⁻³)	buisconc. (g.m ⁻³)	Q (t) (mg.m ⁻²)	looptijd t (dag)
90	-	-	7
-	0,16	1,25	13
61	1,7	11,9	21
-	1,4	20,7	24
90	2,3	35	27
76	2,5	50	29
-	3,0	69	31
99	3,8	93	34
95	3,4	114	36
105	3,3	135	38
-	5,1	167	41
-	4,5	195	43
115	4,1	221	45
-	6,2	259	48
-	5,6	294	50
-	5,6	329	52
67	10,5	395	56
-	9,4	454	59
101	11,9	529	62
98	13,1	611	64
-	12,0	686	66
91	11,4	757	69



Figuur 8A.3a - $Q(t)$ versus t -curve voor het systeem toluen (aq)/LDPE;
 $C_0 = 91 (\pm 16) \text{ g.m}^{-3}$

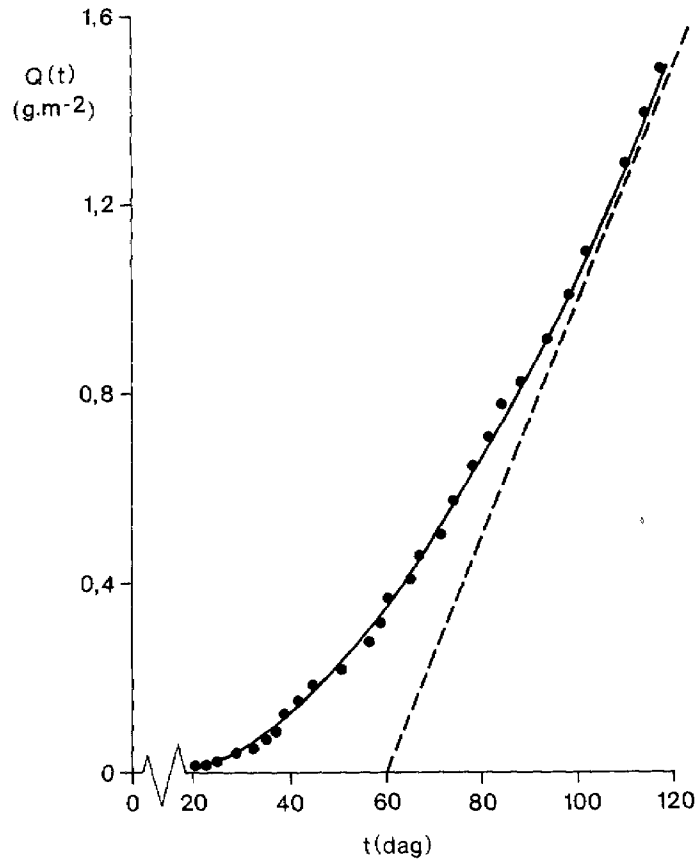


Figuur 8A.3b - Fluctuatie van de buitenconcentratie in de tijd voor het systeem toluen (aq)/LDPE;
 $C_0 = 91 (\pm 16) \text{ g.m}^{-3}$

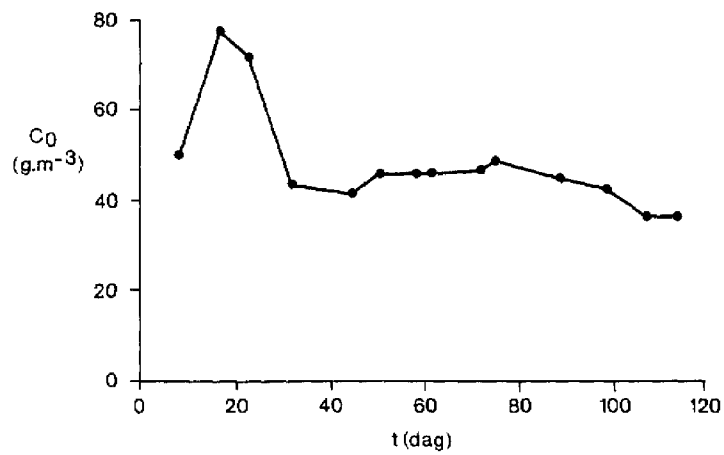
Tabel 8A.4

Systeem : toluen (aq)/LDPE
 $C_{\text{O}}^{\text{max}}$ toluen : 515 g.m^{-3}
 Gem. buitenconc. C_{O} : $49 (\pm 11) \text{ g.m}^{-3}$
 Activiteit : 0,10

buitenconc. (g.m^{-3})	LDPE midden		LDPE boven		looptijd t (dag)
	buisconc. (g.m^{-3})	Q (t) (mg.m^{-2})	buisconc. (g.m^{-3})	Q (t) (mg.m^{-2})	
50	-	-	-	-	8
-	0,116	0,7	0,097	0,6	15
77	0,219	2,1	0,198	1,8	17
-	0,735	6,7	0,692	6,1	21
71	0,809	11,8	0,723	10,6	23
-	0,922	17,6	0,794	15,6	25
-	-	-	1,3	23,7	28
-	2,9	35	-	-	29
44	2,2	49	1,5	33	32
-	3,2	69	3,0	51	35
-	2,8	87	2,7	68	37
-	3,8	116	3,4	90	39
-	5,2	143	4,6	118	42
42	5,8	179	4,9	149	45
46	6,4	219	3,9	174	51
-	9,1	276	10,6	240	57
46	7,6	320	7,0	284	59
46	7,1	365	7,2	329	61
-	7,8	413	7,7	377	66
-	6,6	455	7,0	421	68
47	8,1	505	7,5	468	72
49	11,0	574	9,3	526	75
-	11,8	648	10,8	594	79
-	10,0	711	11,0	663	82
-	11,1	780	9,8	724	85
45	8,2	832	7,1	768	89
-	14,2	921	14,5	859	94
43	16,6	1025	16,6	963	99
-	14,1	1113	14,1	1051	102
37	15,4	1210	15,3	1147	108
-	14,3	1299	15,4	1243	110
37	17,5	1409	16,5	1347	114
-	15,3	1504	18,0	1459	117



Figuur 8A.4a - $Q(t)$ versus t -curve voor het systeem toluen (aq)/LDPE;
 $C_0 = 49 (\pm 11) \text{ g.m}^{-3}$

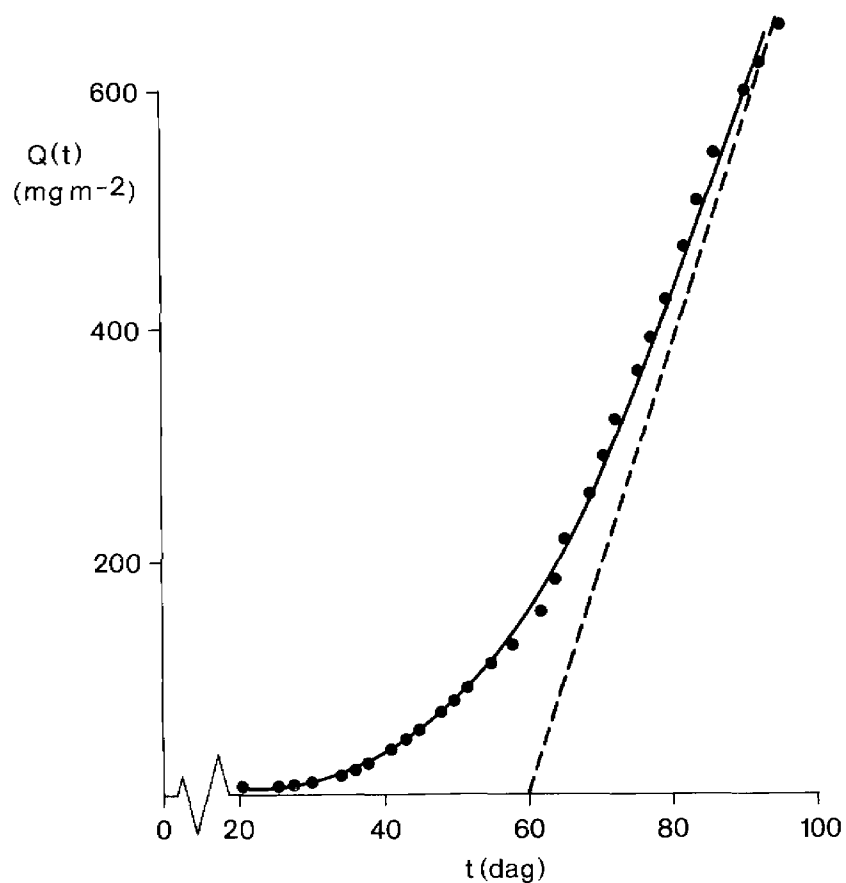


Figuur 8A.4b - Fluctuatie van de buitenconcentratie in de tijd voor het systeem toluen (aq)/LDPE;
 $C_0 = 49 (\pm 11) \text{ g.m}^{-3}$

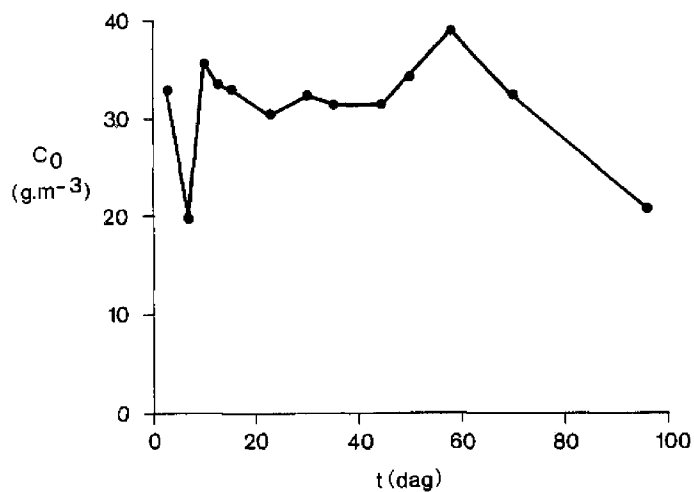
Tabel 8A.5

Systeem : toluen (aq)/LDPE
 C_{max} toluen : 515 g.m^{-3}
 Gem. buitenconc. C_0 : $31 (\pm 5) \text{ g.m}^{-3}$
 Activiteit : 0,06

buitenconc. (g.m^{-3})	buisconc. (g.m^{-3})	Q (t) (mg.m^{-2})	looptijd t (dag)
33,5	-	-	3
20,2	-	-	7
36,0	0,01	0,063	10
34,1	0,02	0,188	13
33,6	0,03	0,376	15
-	0,05	0,68	17
-	0,07	1,12	20
30,9	0,13	1,8	23
-	0,29	3,7	27
32,8	0,38	6,2	30
-	0,86	11,8	34
32,0	1,0	18,1	36
-	0,6	22,5	37
-	2,1	35,6	41
-	1,1	42,5	43
32,0	1,5	51,9	45
-	2,2	65	48
35,0	1,7	76	50
-	1,9	88	52
-	3,0	107	55
39,7	3,1	126	58
-	4,4	154	62
-	4,6	182	64
-	5,3	215	66
-	5,8	252	69
33,2	5,1	284	71
-	5,3	317	73
-	6,6	358	76
-	4,2	385	78
-	4,7	414	80
-	7,3	459	83
-	6,1	498	85
-	6,4	538	87
-	7,9	587	92
-	3,8	611	94
23,0	5,1	643	97



Figuur 8A.5a - $Q(t)$ versus t -curve voor het systeem toluen (aq)/LDPE;
 $C_0 = 31 (\pm 5) \text{ g.m}^{-3}$

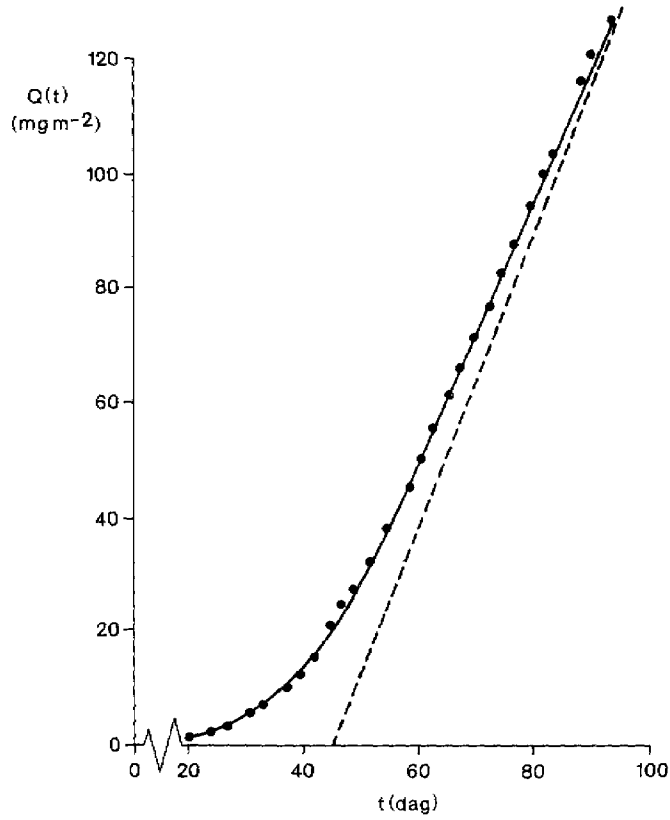


Figuur 8A.5b - Fluctuatie van de buitenconcentratie in de tijd voor het systeem toluen (aq)/LDPE;
 $C_0 = 31 (\pm 5) \text{ g.m}^{-3}$

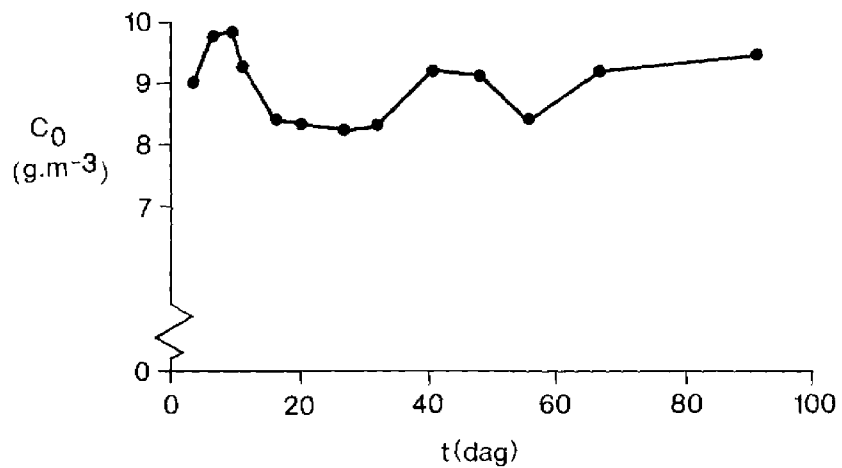
Tabel 8A.6

Systeem : toluen (aq)/LDPE
 C_o^{max} toluen : 515 g.m^{-3}
 Gem. buitenconc. C_o : $8,7 (\pm 0,7) \text{ g.m}^{-3}$
 Activiteit : $0,017$

buitenconc. (g.m^{-3})	buisconc. (g.m^{-3})	Q (t) (mg.m^{-2})	looptijd t (dag)
8,8	-	-	4
9,6	-	-	7
9,6	0,002	0,012	10
9,0	0,004	0,042	12
-	0,012	0,125	14
8,2	0,030	0,313	17
8,1	0,067	0,751	20
-	0,19	2,00	24
8,0	0,18	3,13	27
-	0,40	5,63	31
8,1	0,23	7,1	33
-	0,47	10,1	38
-	0,35	12,3	40
9,0	0,47	15	42
-	0,99	21	45
8,9	0,50	24	47
-	0,56	27	49
-	0,82	32	52
8,3	0,93	38	55
-	1,10	45	59
-	0,78	50	61
-	0,86	55	63
-	0,95	61	66
7,4	0,83	66	68
-	0,81	71	70
-	0,88	77	73
-	0,88	82	75
-	0,83	88	77
-	1,11	94	80
-	0,93	100	82
-	0,64	104	84
-	1,86	116	89
-	0,73	121	91
9,2	1,03	127	94



Figuur 8A.6a - $Q(t)$ versus t -curve voor het systeem toluen (aq)/LDPE;
 $C_0 = 8,7 (\pm 0,7) \text{ g.m}^{-3}$

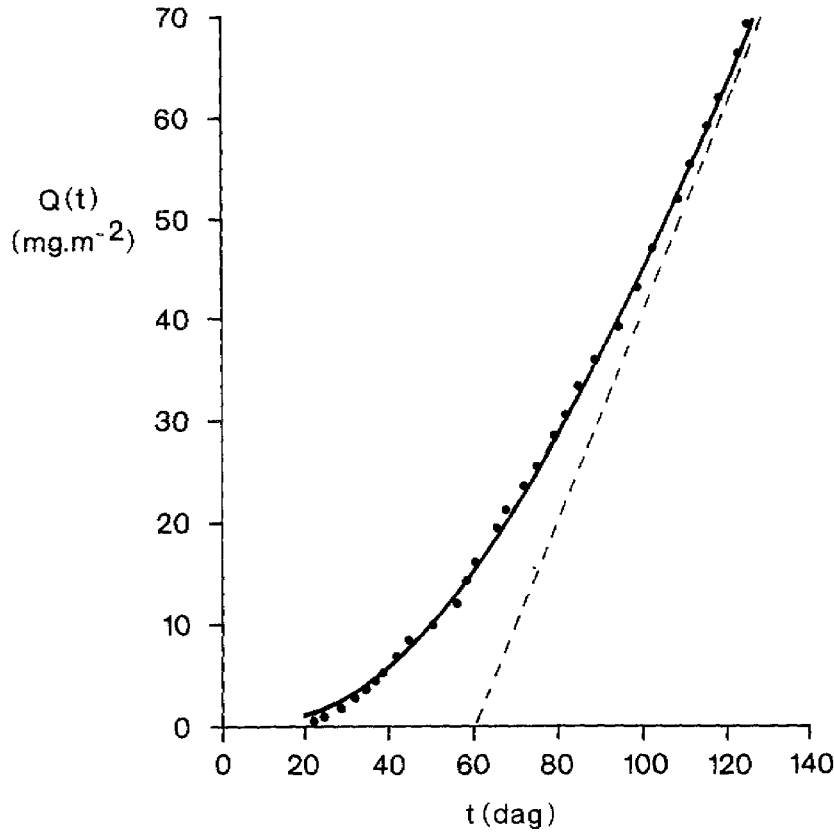


Figuur 8A.6b - Fluctuatie van de buitenconcentratie in de tijd voor het systeem toluen (aq)/LDPE;
 $C_0 = 8,7 (\pm 0,7) \text{ g.m}^{-3}$

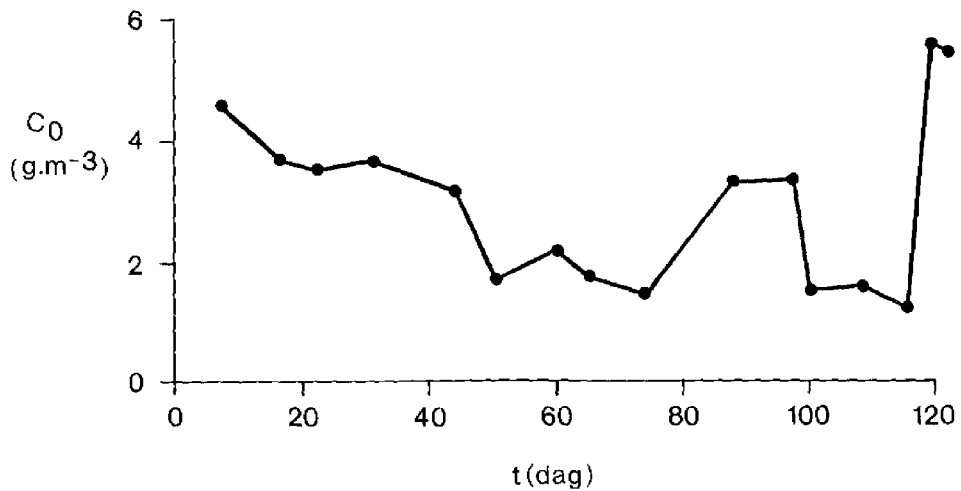
Tabel 8A.7

Systeem : toluen (aq)/LDPE
 C_o^{max} toluen : 515 g.m⁻³
 Gem. buitenconc. C_o : 2,9 (± 1,3) g.m⁻³
 Activiteit : 0,005

buitencon.. (g.m ⁻³)	LDPE midden		LDPE boven		looptijd t (dag)
	buisconc. (g.m ⁻³)	Q (t) (mg.m ⁻²)	buisconc. (g m ⁻³)	Q (t) (mg.m ⁻²)	
4,5	-	-	-	-	8
-	0,004	0,031	0,003	0,019	15
3,6	0,010	0,100	0,008	0,075	17
-	0,035	0,319	0,034	0,288	21
3,5	0,029	0,507	0,027	0,457	23
-	0,051	0,83	0,049	0,77	25
-	-	-	0,078	1,28	28
-	0,152	1,78	-	-	29
3,6	0,135	2,63	0,097	1,87	32
-	0,159	3,63	0,132	2,70	35
-	0,117	4,3	0,115	3,4	37
-	0,166	5,4	0,151	4,3	39
-	0,23	6,8	0,23	5,8	42
3,1	0,25	8,4	0,21	7,1	45
1,6	0,26	10,1	0,33	9,2	51
-	0,31	12,0	0,33	11,3	57
-	0,35	14	0,35	13	59
2,1	0,31	16	0,30	15	61
1,7	0,55	19	0,66	19	66
-	0,32	21	0,31	21	68
-	0,32	23	0,34	23	72
1,4	0,30	24	0,25	25	75
-	0,48	28	0,45	28	79
-	0,34	30	0,43	30	82
-	0,45	33	0,60	34	85
3,3	0,42	36	0,45	37	89
-	0,50	39	0,58	41	94
3,3	0,58	43	0,77	46	99
1,4	0,63	47	0,54	49	102
-	0,75	52	0,62	53	108
1,5	0,57	55	0,65	57	110
-	0,60	59	0,67	61	114
1,2	0,42	62	0,42	64	117
5,6	0,70	66	0,69	68	121
5,4	0,42	69	0,67	72	123



Figuur 8A.7a - $Q(t)$ versus t -curve voor het systeem toluen (aq)/LDPE;
 $C_0 = 2,9 (\pm 1,3) \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$



Figuur 8A.7b - Fluctuatie van de buitenconcentratie in de tijd voor het systeem toluen (aq)/LDPE;
 $C_0 = 2,9 (\pm 1,3) \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$

Tabel 8A.8

Systeem : biphenyl(aq)/LDPE
 C_o^{max} toluen : $7,5 \text{ g.m}^{-3}$
 Gem. buitenconc. C_o : $1,1 (\pm 0,5) \text{ g.m}^{-3}$
 Activiteit : $0,15$

buitenconc. (g.m^{-3})	buisconc. (g.m^{-3})	Q (t) (mg.m^{-2})	looptijd t (dag)
2,0	-	-	1
1,9	0,037	0,23	43
0,8	0,094	0,82	70
1,1	0,151	1,76	98
0,6	0,27	3,5	119
0,7	0,40	6,0	140
0,8	0,50	9,1	161

Tabel 8A.9

Systeem : biphenylether (aq)/LDPE
 C_o^{max} biphenylether: 21 g.m^{-3}
 Gem. buitenconc. C_o : $1,4 (\pm 0,5) \text{ g.m}^{-3}$
 Activiteit : $0,07$

buitenconc. (g.m^{-3})	buisconc. (g.m^{-3})	Q (t) (mg.m^{-2})	looptijd t (dag)
2,2	-	-	1
2,2	0,051	0,32	43
1,2	0,122	1,08	70
1,7	0,224	2,48	98
0,8	0,30	4,4	119
0,9	0,53	7,7	140
1,1	0,65	11,8	161

Tabel 8A.10

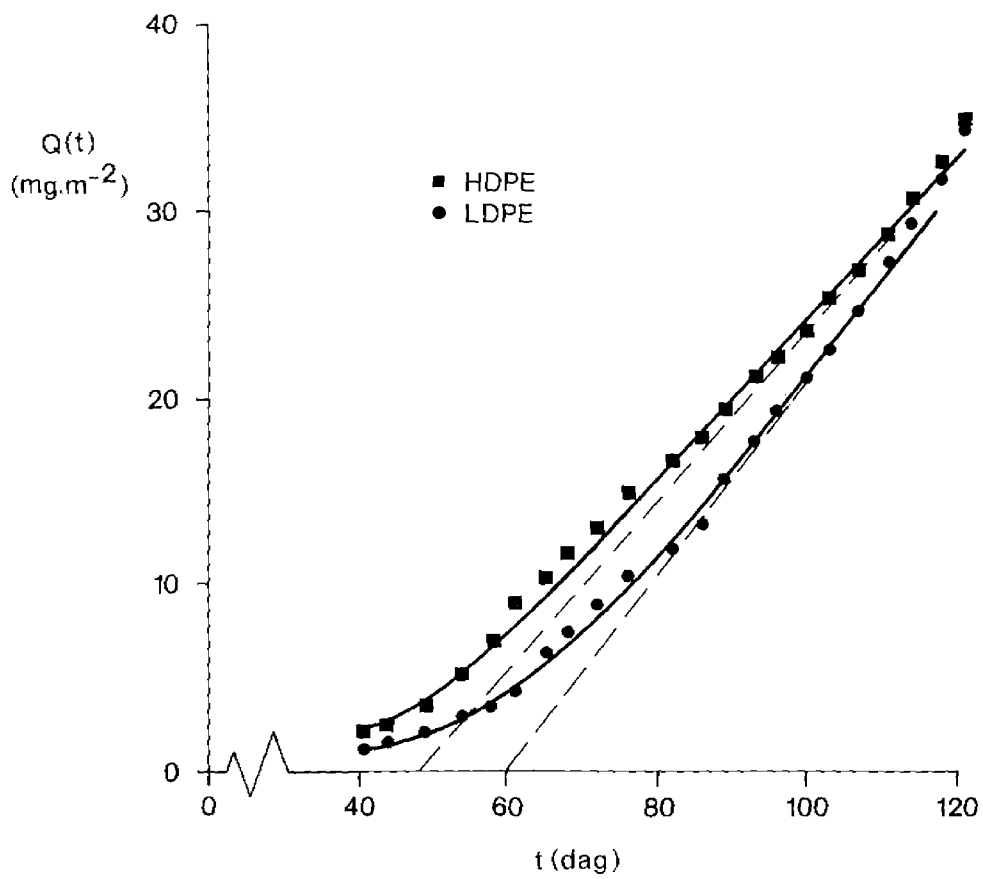
Systeem : trichlooretheen (aq)/LDPE, HDPE
 C_O^{max} triCletheen : 1100 $g.m^{-3}$
 Gem. buitenconc. C_O : 38,2 (\pm 7,4) $g.m^{-3}$
 Activiteit : 0,035

buitenconc. ($g.m^{-3}$)	LDPE		HDPE		looptijd t (dag)
	buisconc. ($g.m^{-3}$)	Q (t) ($mg.m^{-2}$)	buisconc. ($g.m^{-3}$)	Q (t) ($mg.m^{-2}$)	
58,5	-	-	-	-	2
46,6	0,12	0,78	0,04	0,34	9
48,3	0,69	5,1	1,3	9,4	15
47,4	1,5	14,5	2,3	25,5	19
30,9	2,2	28,2	2,9	45,8	22
-	3,8	52,0	5,2	82,2	27
34,6	3,3	72,7	4,3	112,3	30
47,8	4,3	99,5	5,2	148,7	34
44,7	3,9	123	3,8	175	36
31,8	5,9	160	6,3	219	41
-	8,6	214	3,5	243	44
35,2	7,2	259	4,3	274	49
33,4	8,0	309	4,2	303	54
21,3	8,0	359	4,6	335	58
35,7	8,8	414	5,2	372	61
34,9	10,2	478	7,7	425	65
32,4	9,0	534	6,9	474	68
33,0	10,0	596	7,4	526	72
-	10,2	660	9,0	589	76
-	10,0	723	6,8	636	79
32,0	9,4	781	7,0	685	82
31,1	10,4	846	6,8	733	86
30,5	10,6	913	7,0	782	89
42,0	10,3	977	7,0	831	93
41,4	10,1	1040	6,6	877	96
39,6	9,2	1098	4,3	907	100
41,7	9,9	1160	7,6	960	103
37,5	10,0	1222	6,6	1006	107
40,5	10,5	1288	7,1	1056	111
38,8	11,5	1360	10,1	1127	114
39,4	10,7	1426	7,6	1180	118
38,5	11,6	1499	6,2	1223	121

Tabel 8A.11

Systeem : tetrachlooretheen (aq)/LDPE, HDPE
 C_{O}^{max} tetraCletheen : 150 g.m^{-3}
 Gem. buitencon. C_{O} : $2,4 (\pm 1,2) \text{ g.m}^{-3}$
 Activiteit : 0,016

buitencon . (g.m^{-3})	LDPE		HDPE		looptijd t (dag)
	buisconc. (g.m^{-3})	Q (t) (mg.m^{-2})	buisconc. (g.m^{-3})	Q (t) (mg.m^{-2})	
2,6	-	-	-	-	2
3,5	0,002	0,012	0,011	0,077	9
2,5	0,002	0,025	0,016	0,189	16
2,0	0,003	0,044	0,015	0,294	19
2,3	0,006	0,081	0,022	0,448	22
-	0,020	0,206	0,026	0,630	27
1,8	0,030	0,39	0,037	0,88	30
1,7	0,034	0,60	0,059	1,30	34
1,7	0,050	0,91	0,059	1,71	36
1,4	0,043	1,18	0,065	2,17	41
1,7	0,061	1,56	0,076	2,70	44
1,6	0,078	2,05	0,030	3,61	49
1,6	0,13	2,89	0,25	5,36	54
1,4	0,11	3,6	0,24	7,0	58
1,0	0,26	5,2	0,28	9,1	61
1,5	0,19	6,5	0,19	10,4	65
1,2	0,17	7,6	0,18	11,7	68
1,4	0,21	8,9	0,20	13,1	72
1,2	0,25	10,5	0,25	14,9	76
1,3	0,21	11,9	0,23	16,6	82
1,1	0,20	13,1	0,17	17,8	86
1,0	0,39	15,6	0,23	19,4	89
5,4	0,31	17	0,23	21	93
3,3	0,28	19	0,15	22	96
4,4	0,25	20	0,20	23	100
4,7	0,25	22	0,22	25	103
3,9	0,34	24	0,23	26	107
3,8	0,40	27	0,26	28	111
3,7	0,35	29	0,27	30	114
3,7	0,36	31	0,29	32	118
3,3	0,41	34	0,28	34	121



Figuur 8A.8 - $Q(t)$ versus t -curve voor het systeem tetrachlooretheen (aq)/LDPE, HDPE;
 $C_o = 2,4 (\pm 1,2) \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$

Tabel 8A-12a

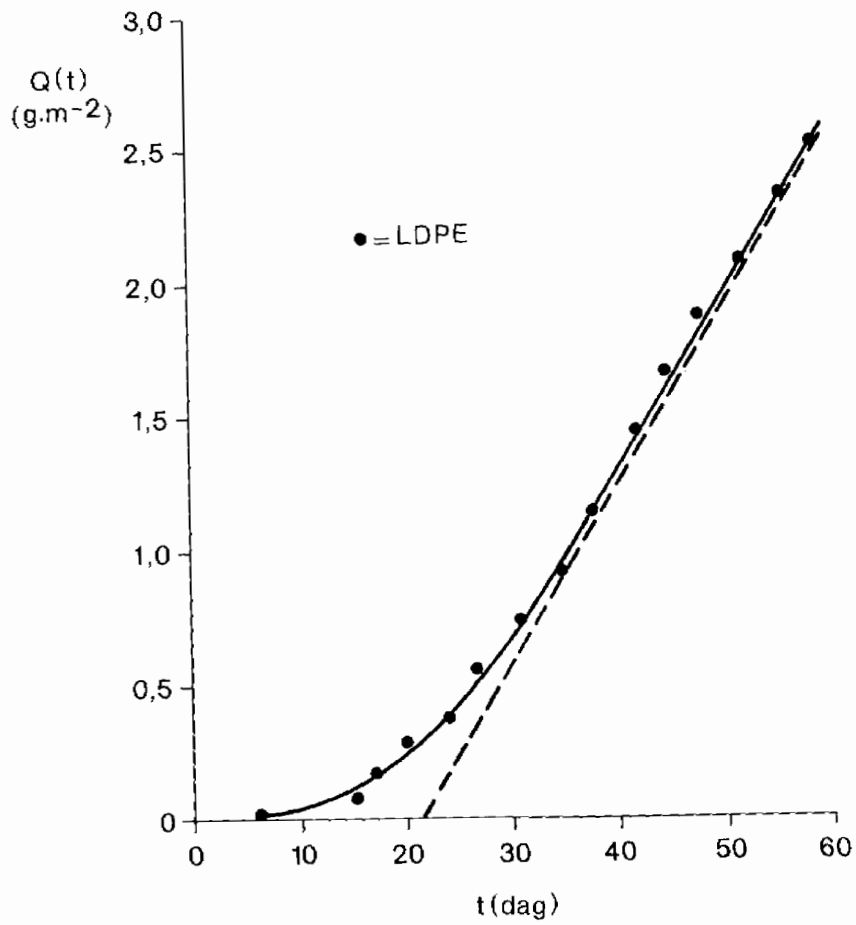
Systeem : chloorbenzeen (aq)/LDPE

C_o^{\max} chloorbenzeen : 500 g.m^{-3}

Gem. buitenconc. C_o : $65,6 (\pm 20,1) \text{ g.m}^{-3}$

Activiteit : 0,13

buitenconc. (g.m^{-3})	LDPE boven		HDPE boven		looptijd t (dag)
	buisconc. (g.m^{-3})	Q (t) (mg.m^{-2})	buisconc. (g.m^{-3})	Q (t) (mg.m^{-2})	
128,0	0,01	0,06	-	-	3
96,1	0,16	1,06	0,15	0,93	6
-	1,55	10,7	4,39	28,3	10
48,0	12,2	87,0	6,1	66,9	15
71,9	15,3	182	14,1	155	17
66,0	19,7	306	18,4	270	20
66,4	26,3	471	13,1	353	24
64,7	28,7	651	28,7	532	27
58,6	26,2	815	28,4	710	31
58,3	26,4	980	29,3	894	35
54,9	35,3	1201	36,0	1119	38
59,5	37,1	1433	48,1	1420	42
61,6	35,1	1653	35,0	1639	45
53,5	37,4	1887	32,0	1839	48
54,6	33,3	2095	34,0	2052	52
58,1	36,3	2323	37,1	2284	56
49,3	22,1	2461	31,9	2483	59



Figuur 8A.9 - $Q(t)$ versus t -curve voor het systeem
chloorbenzeen (aq)/LDPE;
 $C_0 = 65,6 (\pm 20,1) \text{ g.m}^{-3}$

Tabel 8A-12b

Systeem : chloorbenzeen (aq)/HDPE

C_o^{\max} chloorbenzeen : 500 g.m^{-3}

Gem. buitenconc. C_o : $65,6 (\pm 20,1) \text{ g.m}^{-3}$

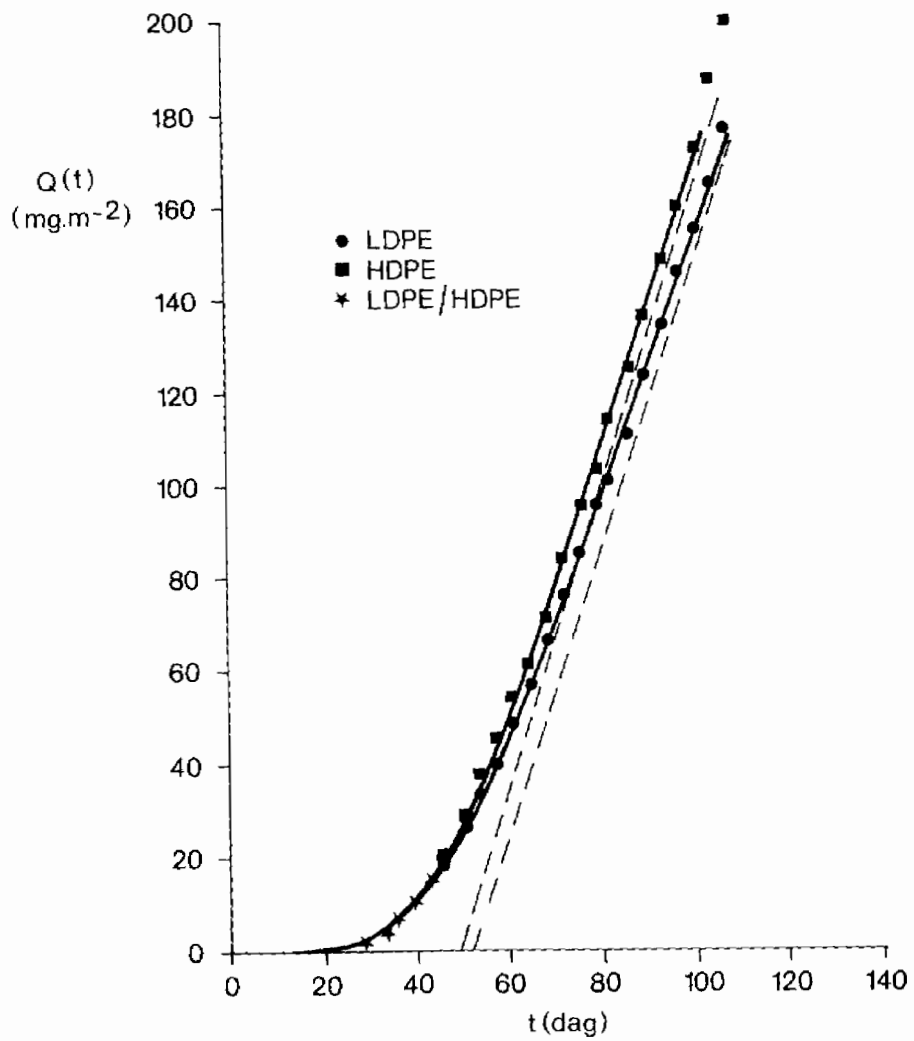
Activiteit : 0,13

buitencon. (g.m^{-3})	HDPE boven		HDPE onder		looptijd t (dag)
	buiscon. (g.m^{-3})	Q (t) (mg.m^{-2})	buiscon. (g.m^{-3})	Q (t) (mg.m^{-2})	
128,0	-	-	-	-	3
96,1	0,34	2,3	1,70	11,9	6
-	5,9	44,2	10,9	88,5	10
48,0	14,7	147	25,1	264	15
71,9	13,5	242	20,8	410	17
66,0	19,7	381	26,5	596	20
66,4	26,5	567	32,3	823	24
64,7	32,4	794	32,5	1051	27
58,6	29,4	1000	30,4	1264	31
58,3	29,9	1209	30,8	1479	35
54,9	30,7	1424	32,4	1707	38
59,5	32,8	1654	32,2	1933	42
61,6	29,9	1863	32,1	2158	45
53,5	32,0	2087	31,6	2379	48
54,6	29,9	2297	33,9	2616	52
58,1	32,8	2527	32,6	2845	56
49,3	26,1	2710	28,2	3043	59

Tabel 8A.13

Systeem : 1,3 dichloorbenzeen (aq)/LDPE, HDPE
 C_o^{max} 1,3 dichloorbenzeen: 123 g.m⁻³
 Gem. buitenconc. C_o : 6,0 (± 1,4) g.m⁻³
 Activiteit : 0,05

buitenconc. (g.m ⁻³)	LDPE		HDPE		looptijd t (dag)
	buisconc. (g.m ⁻³)	Q (t) (mg.m ⁻²)	buisconc. (g.m ⁻³)	Q (t) (mg.m ⁻²)	
6,3	-	-	-	-	7
6,2	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	11
8,0	-	-	-	-	18
7,5	0,07	0,45	0,06	0,46	22
7,2	0,08	0,98	0,06	0,93	25
6,6	0,18	2,11	0,11	1,71	29
-	0,22	3,50	0,29	3,75	33
6,0	0,56	7,0	0,40	6,6	36
2,7	0,54	10,4	0,47	9,8	39
5,3	0,71	14,8	0,63	14,3	43
4,9	0,67	19,0	0,93	20,8	46
6,4	1,1	25,9	1,1	28,5	50
4,6	1,2	33,4	1,3	37,6	53
5,3	1,0	39,6	1,2	46,0	57
5,2	1,4	48,4	1,2	54,4	60
10,2	1,4	57,1	1,0	61,4	64
5,3	1,5	66,5	1,5	71	68
5,4	1,5	75	1,8	84	71
4,7	1,5	85	1,6	95	75
-	1,7	95	1,5	106	78
6,7	0,8	100	1,1	114	81
6,1	1,7	111	1,6	125	85
4,7	2,0	123	1,6	136	88
6,7	1,7	134	1,7	148	92
6,4	1,9	146	1,6	159	95
5,6	1,3	154	1,9	172	99
5,0	1,6	164	2,0	186	102
6,9	1,9	176	1,7	198	105



Figuur 8A.10 - $Q(t)$ versus t -curve voor het systeem
1,3-dichloorbenzeen (aq)/LDPE,HDPE;
 $C_0 = 6,0 (\pm 1,4) \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$

Tabel 8A.14

Systeem : methylethylketon (aq)/LDPE, HDPE
 C_o^{max} methylethylketon : 2670000 $g.m^{-3}$
 Gem. buitenconc. C_o : 13100 (\pm 8400) $g.m^{-3}$
 Activiteit : 0,05

buitenconc. ($g.m^{-3}$)	LDPE		HDPE		looptijd t (dag)
	buisconc. ($g.m^{-3}$)	Q (t) ($mg.m^{-2}$)	buisconc. ($g.m^{-3}$)	Q (t) ($mg.m^{-2}$)	
24800	-	-	-	-	1
3300	-	-	-	-	5
16300	1,1	7,0	1,5	10	12
-	1,0	13	0,6	15	20
7400	6,8	56	4,0	43	25
16000	6,3	95	4,7	76	29
-	8,7	149	3,1	97	32
10000	10,7	216	2,4	114	36
-	1,3	224	5,2	150	39
-	11,4	296	4,8	184	43
-	8,9	351	6,3	228	47
-	1,7	362	1,4	238	50
16000	10,4	427	3,5	262	53
22000	12,0	502	8,4	321	58
-	27,2	672	8,6	381	66
-	23,5	819	10,7	466	74
-	10,8	886	11,7	538	78
9700	14,5	977	11,6	619	83
-	4,7	1006	9,3	684	91
24000	12,3	1083	6,7	731	96
12400	19,4	1205	9,4	797	100
11800	19,0	1323	5,9	839	103
26000	7,5	1370	4,1	867	107
5000	7,6	1418	2,3	883	110
-	9,7	1478	2,3	899	114
-	9,6	-	-	-	117
-	10,1	1601	17,9	1024	124
-	10,9	1670	7,2	1074	128
12000	16,8	1775	6,7	1121	131
4600	7,1	1819	8,7	1182	135
5300	4,8	1849	6,1	1252	138
16000	10,0	1911	7,3	1276	142
-	4,1	1937	5,0	1311	145

Tabel 8A.14 - vervolg

buitenconc. (g.m ⁻³)	LDPE		HDPE		looptijd t (dag)
	buisconc. (g.m ⁻³)	Q (t) (mg.m ⁻²)	buisconc. (g.m ⁻³)	Q (t) (mg.m ⁻²)	
-	11,6	2010	9,0	1373	149
12000	5,1	2041	7,7	1427	152
-	9,7	2102	10,4	1500	156
17000	9,8	2163	5,9	1541	159
12000	17,9	2275	15,0	1646	163
7500	12,6	2354	7,3	1697	166
7200	12,9	2435	10,2	1769	170
-	7,8	2483	5,7	1809	173
30000	18,1	2596	8,4	1868	177
-	10,7	2663	8,0	1923	180
-	19,2	2783	11,8	2006	185
-	15,6	2881	4,9	2041	188
11500	12,4	2958	9,8	2109	193
-	18,2	3074	6,3	2153	200
-	6,9	3117	11,0	2230	202
4300	14,2	3206	15,8	2340	207
4200	7,7	3254	8,8	2402	209
10200	10,7	3321	7,8	2456	213
-	16,2	3422	10,6	2531	216
19000	12,3	3499	12,0	2615	220
11500	10,0	3561	10,0	2685	223
18000	11,8	3635	7,7	2738	226
32000	9,5	3695	7,1	2788	229
45000	11,1	3764	11,2	2867	233
12000	17,4	3873	17,8	2961	241
8900	7,0	3916	7,5	3044	244
7100	17,0	4023	12,8	3133	248
11600	13,4	4106	6,7	3180	251
7200	21,2	4239	9,7	3248	255
8800	18,2	4353	11,3	3327	258
7500	7,3	4398	7,0	3376	261
7800	9,4	4457	7,8	3431	265
4100	11,6	4530	18,7	3562	268
-	9,6	4590	12,1	3646	272
7300	7,3	4637	16,7	3763	275
-	11,3	4706	8,1	3820	283
8900	-	-	-	-	289

Tabel 8A.15

Systeem : fenol (aq)/LDPE
 C_o^{\max} fenol : 670 g.m⁻³ dan wel
 77500 g.m⁻³*
 Gem. buitenconc. C_o : 408 (± 45) g.m⁻³
 Activiteit :

buitenconc. (g.m ⁻³)	buisconc. (g.m ⁻³)	Q (t) (mg.m ⁻²)	looptijd t (dag)
400	-	-	1
405	0,005	-	23
300	0,016	0,10	43
400	0,008	0,15	57
470	0,009	0,21	71
460	0,009	0,27	82
420	0,005	0,31	99
410	0,007	0,34	119

* Afhankelijk van de pH worden in de literatuur voor de oplosbaarheid van fenol in water bij 20 °C verschillende waarden aangetroffen, bijvoorbeeld:

670 g.m⁻³: Meiters, L.; Handbook of Analytical Chemistry, McGraw-Hill Book Company, New York (1963).

77500 g.m⁻³: Freier, R.L.; Aqueous Solutions, Data for Inorganic and Organic Compounds, Walter de Gruyter, Berlin (1976).

Tabel 8B.1a

Systeem : toluen (damp)/LDPE
 P_o toluen : 106 g.m^{-3}
 Gem. buitenconc. : $5,68 (\pm 2,63) \text{ g.m}^{-3}$
 Activiteit : $0,054$

buitencon. (g.m^{-3})	LDPE boven		LDPE onder		looptijd t (dag)
	buisconc. (g.m^{-3})	Q (t) (mg.m^{-2})	buisconc. (g.m^{-3})	Q (t) (mg.m^{-2})	
4,3			-		1
7,4			-		2
-	0,0007	0,004	0,0004	0,002	7
2,2	-	-	-	-	9
11,0	-	-	-	-	10
3,0	-	-	-	-	22
6,7	-	-	-	-	24
9,8	0,48	3,0	0,1	0,63	31
-	0,8	8,0	0,9	6,2	38
-	1,1	14,9	1,4	15,0	42
-	2,0	27,4	1,1	21,9	45
6,0	2,1	40,5	2,1	35,0	48
8,7	2,2	54,3	3,4	56,3	51
-	2,5	69,9	2,6	72,6	55
-	5,0	101	7,2	117	63
6,4	2,6	117	3,0	136	66
-	3,8	141	3,2	156	70
8,0	3,7	164	3,8	180	73
2,5	7,0	208	5,4	214	80
-	4,7	237	4,2	240	83
-	5,4	271	5,6	275	87
-	6,1	309	5,0	306	90
7,7	7,7	357	6,2	345	94
3,9	6,8	400	6,9	388	97
1,8	7,1	444	7,7	436	100
5,4	10,7	511	6,9	479	105
-	9,0	567	8,8	534	111
-	27,3	738	25,8	696	125
-	8,9	793	9,4	808	129
3,1	16,0	859	9,6	868	134
3,6	9,9	921	9,0	924	139
4,4	16,0	1021	8,8	979	147
5,8	8,6	1075	8,3	1031	149
5,3	10,0	1137	8,6	1085	154
3,0	9,2	1195	7,5	1132	157

Tabel 8B.1b

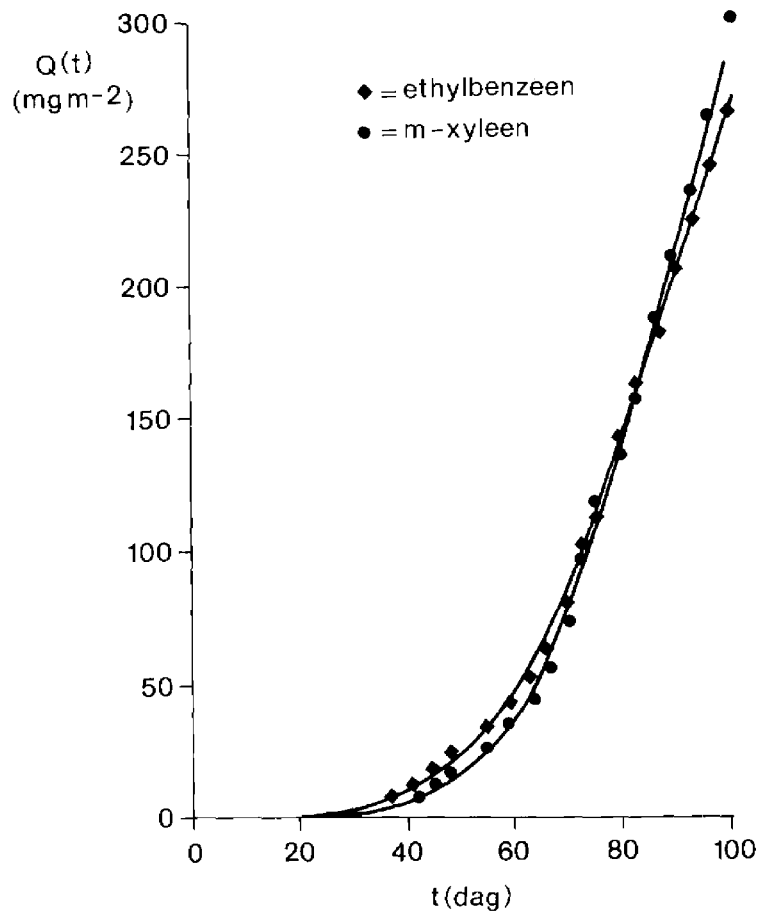
Systeem : toluen (damp)/HDPE
 P_o toluen : 106 g.m^{-3}
 Gem. buitencon. : $5,68 (\pm 2,63) \text{ g.m}^{-3}$
 Activiteit : $0,054$

buitencon. (g.m^{-3})	HDPE boven		HDPE onder		looptijd t (dag)
	buiscon. (g.m^{-3})	Q (t) (mg.m^{-2})	buiscon. (g.m^{-3})	Q (t) (mg.m^{-2})	
4,3	-	-	-	-	1
7,4	-	-	-	-	5
-	0,002	0,014	0,002	0,014	7
2,2	-	-	-	-	9
11,0	-	-	-	-	10
3,0	-	-	-	-	22
6,7	-	-	-	-	24
9,8	0,30	2,1	0,23	1,4	31
-	0,60	6,3	0,50	4,9	38
-	0,60	10,5	0,37	7,5	42
-	0,66	15,2	0,86	13,5	45
6,0	1,2	23,6	0,90	19,9	48
8,7	1,6	34,8	1,2	28,3	51
-	1,1	42,5	0,9	34,6	55
-	3,0	63,5	3,0	55,6	63
6,4	1,0	70	1,0	62	66
-	1,0	77	1,6	73	70
8,0	1,3	86	1,5	84	73
2,5	4,0	114	4,2	113	80
-	3,0	135	3,4	137	83
-	3,6	160	3,1	159	87
-	3,3	183	3,2	181	90
7,7	2,1	198	3,3	204	94
3,9	2,7	217	2,7	223	97
1,8	3,9	244	3,6	248	100
5,4	4,1	273	3,1	270	105
-	3,9	300	5,4	308	111
-	13,6	395	9,5	375	125
-	4,3	425	5,7	415	129
3,1	4,5	456	3,4	438	134
3,6	5,1	491	4,5	470	139
4,4	6,5	537	6,5	515	147
5,8	2,5	555	5,2	551	149
5,3	2,9	575	4,3	582	154
3,0	4,3	605	5,0	617	157

Tabel 8B.2

Systeem : m-xyleen(damp)/LDPE
 P_o m-xyleen : 6,11 mm Hg/35,4 g.m⁻³
 Gem. dampconcentratie : 2,8 (± 1,3) g.m⁻³
 Activiteit : 0,08

damppconc. (g.m ⁻³)	buisconc. (g.m ⁻³)	Q (t) (mg.m ⁻²)	looptijd t (dag)
2,4	0,0003	0,001	3
2,0	0,0014	0,01	6
1,7	0,0012	0,01	9
-	0,0017	0,02	14
2,9	0,0033	0,04	17
2,9	0,016	0,14	21
6,2	0,037	0,38	24
-	0,04	0,63	27
-	0,10	1,26	34
1,7	0,37	3,5	37
-	0,48	6,6	42
0,8	0,66	10,7	45
1,8	0,93	16,6	48
-	1,20	24,1	55
3,1	1,5	33,5	59
-	1,4	42,2	63
3,0	1,9	54,3	66
-	2,8	71	70
2,0	3,7	95	73
1,7	3,6	117	76
1,5	2,8	135	80
4,1	3,5	156	83
4,5	4,3	183	87
3,7	4,1	209	90
3,2	3,8	233	94
4,5	4,5	261	97
-	3,8	297	101



Figuur 8B.1 - $Q(t)$ versus t -curve voor de systemen:
m-xyleen (damp)/LDPE; $C_o = 2,8 (\pm 1,3 \text{ g.m}^{-3})$
ethylbenzeen (damp)/LDPE; $C_o = 2,7 (\pm 1,0) \text{ g.m}^{-3}$

Tabel 8B.3

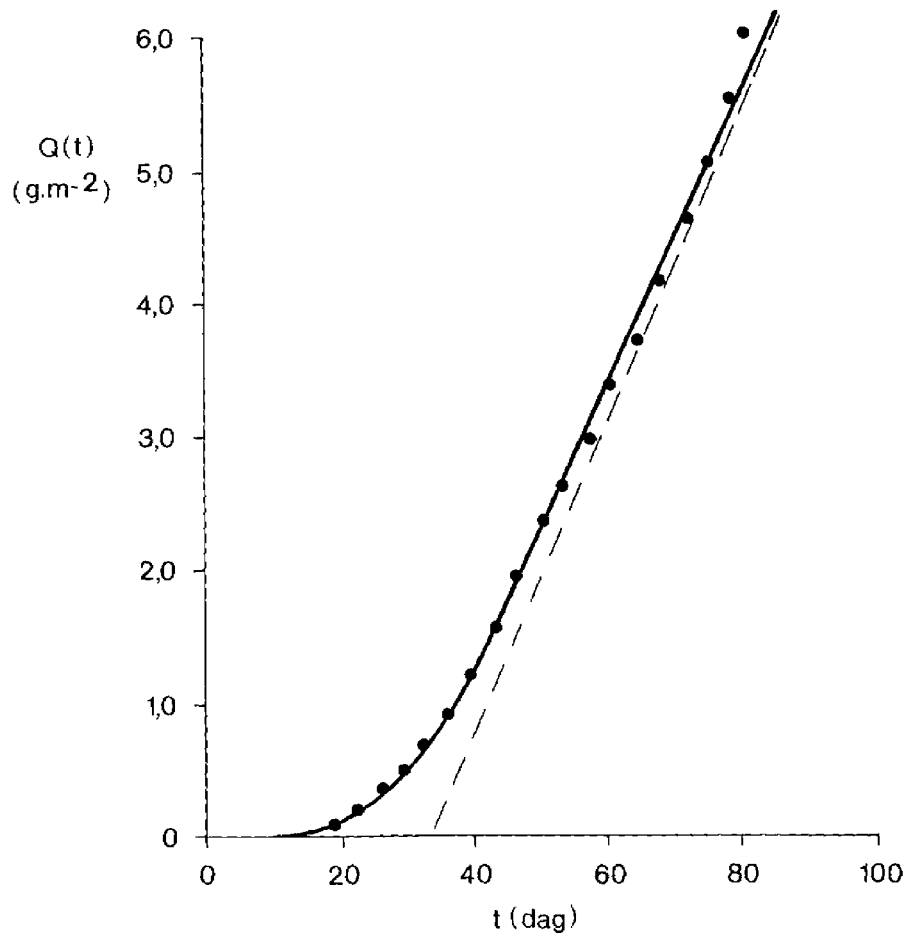
Systeem : ethylbenzeen(damp)/LDPE
 P_0 ethylbenzeen : 7,55 mm Hg/43,8 g. m⁻³
 Gem. dampconcentratie : 2,7 (± 1,0) g.m⁻³
 Activiteit : 0,06

damppconc. (g.m ⁻³)	buisconc. (g.m ⁻³)	Q (t) (mg.m ⁻²)	looptijd t (dag)
4,1	-	-	3
3,0	-	-	6
2,0	-	-	9
-	0,010	0,062	17
3,2	0,03	0,29	21
5,7	0,06	0,72	24
-	0,07	1,20	27
1,9	0,26	2,86	34
1,2	0,39	5,34	37
2,4	0,67	9,54	41
2,6	0,83	14,73	45
-	1,2	22,2	48
2,0	1,7	32,8	55
4,0	1,4	41,6	59
-	1,7	52,5	63
2,8	1,7	63,1	66
2,5	2,5	78,7	70
2,7	2,8	96	73
1,7	2,3	110	76
1,5	5,0	141	80
2,7	3,0	160	83
3,4	3,2	180	87
2,5	3,9	205	90
3,5	2,7	221	94
2,8	3,5	243	97
2,0	2,9	261	101
1,6	3,7	285	104

Tabel 8B.4

Systeem : Trichlooretheen (damp)/LDPE,HDPE
 P_o trichlooretheen : 57,55 mm Hg/431,9 g.m⁻³
 Gem. dampconcentratie : 50,8 (± 23,1) g.m⁻³
 Activiteit : 0,12

dampconc. (g.m ⁻³)	LDPE		HDPE		looptijd t (dag)
	buisconc. (g.m ⁻³)	Q (t) (mg.m ⁻²)	buisconc. (g.m ⁻³)	Q (t) (mg.m ⁻²)	
61,9	-	-	-	-	4
28,0	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	5
37,3	-	-	-	-	6
40,6	-	-	-	-	8
47,0	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	11
45,0	-	-	-	-	12
47,5	-	-	-	-	13
47,8	1,6	10,0	3,0	21,0	15
34,1	-	-	-	-	18
-	15,0	103	19,6	158	19
42,5	-	-	-	-	20
19,0	18,9	221	21,8	311	22
7,3	23,9	371	26,5	497	26
124,5	-	-	-	-	27
98,6	22,3	511	22,2	653	29
70,3	30,8	704	28,3	851	32
56,4	36,8	934	41,7	1143	36
57,1	47,8	1233	48,7	1484	39
63,8	56,5	1586	49,9	1834	43
56,0	60,7	1966	50,5	2188	46
55,6	64,7	2371	58,4	2597	50
51,6	43,8	2645	42,2	2893	53
61,9	53,7	2980	50,0	3241	57
50,8	67,6	3403	60,3	3666	60
42,0	55,3	3749	48,0	4002	64
38,0	69,5	4184	53,3	4376	67
34,0	72,8	4639	57,4	4776	71
-	70,3	5078	52,7	5146	74
-	77,4	5563	62,1	5582	77
-	77,5	6047	62,2	6017	79



Figuur 8B.2 - $Q(t)$ versus t -curve voor het systeem trichlooretheen (damp)/LDPE, HDPE;
 $C_0 = 50,8 (\pm 23,1) \text{ g.m}^{-3}$

Tabel 8B.5

Systeem : tetrachlooretheen (damp)/LDPE,HDPE
 P_o tetrachlooretheen: 14 mm Hg/124.3 $g.m^{-3}$
 Gem. dampconc. : 8,9 (\pm 6,0) $g.m^{-3}$
 Activiteit : 0,072

buitencon. ($g.m^{-3}$)	LDPE		HDPE		looptijd t (dag)
	buisconc. ($g.m^{-3}$)	Q (t) ($mg.m^{-2}$)	buisconc. ($g.m^{-3}$)	Q (t) ($mg.m^{-2}$)	
12,7	-	-	-	-	1
8,2	-	-	-	-	4
4,8	-	-	-	-	6
6,4	-	-	-	-	8
7,3	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	11
6,0	-	-	-	-	12
6,0	-	-	-	-	13
7,1	-	-	-	-	15
4,4	-	-	-	-	18
-	0,026	0,163	0,026	0,182	19
6,1	-	-	-	-	20
6,6	0,06	0,54	0,04	0,48	22
3,9	0,12	1,29	0,05	0,89	26
35,0	-	-	-	-	27
22,4	0,16	2,32	0,19	2,23	29
15,6	0,33	4,40	0,30	4,33	33
11,0	0,45	7,25	0,43	7,39	36
11,1	0,65	11,36	0,70	12,32	39
10,6	-	-	-	-	41
10,3	1,0	17,6	1,0	19,3	43
9,3	1,2	25,1	1,2	27,7	46
7,0	1,4	33,8	1,4	37,5	50
9,9	1,4	42,6	1,2	45,9	53
13,0	1,8	53,8	1,6	57,1	57
8,1	2,5	69,5	2,6	75,3	60
8,8	3,2	89	3,2	97	64
6,8	4,3	116	4,1	126	67
6,0	3,6	138	4,0	152	71
8,0	4,3	165	4,1	183	74
-	6,4	205	6,1	225	77
3,8	6,3	245	5,8	266	84
5,9	5,8	281	6,5	311	87
2,9	4,5	309	4,8	345	91
6,4	4,3	336	4,8	379	94
4,3	6,0	374	5,7	419	98
-	7,4	420	5,8	459	102

Tabel 8B.6

Systeem : Chloorbenzeen (damp)/LDPE,HDPE
 P_0 chloorbenzeen : 8,8 mm Hg/54,2 g.m⁻³
 Gem. dampconcentratie: 2,3 (± 0,7) g.m⁻³
 Activiteit : 0,042

dampconc. (g.m ⁻³)	LDPE		HDPE		looptijd t (dag)
	buisconc. (g.m ⁻³)	Q (t) (mg.m ⁻²)	buisconc. (g.m ⁻³)	Q (t) (mg.m ⁻²)	
3,6	-	-	-	-	7
1,2	0,037	0,23	0,062	0,43	11
2,9	0,06	0,61	0,12	1,28	18
2,0	0,19	1,83	0,26	3,10	22
-	0,29	3,70	0,40	5,93	25
3,8	0,52	6,98	0,78	11,4	29
1,6	0,58	10,6	0,72	16,5	33
1,3	0,57	14,1	0,77	21,9	36
1,6	1,03	20,6	1,22	30,5	39
2,3	1,9	32,5	1,8	43,1	43
2,3	1,9	44,4	1,8	55,7	46
2,9	3,7	67	2,7	74,7	50
2,3	4,0	92	3,2	97	53
2,8	2,8	110	2,1	111	57
2,5	4,2	136	3,3	134	60
1,9	7,5	183	3,4	158	64
1,9	6,8	225	3,8	185	68
2,8	4,3	252	3,3	208	71
2,0	4,5	280	3,7	234	75
2,0	5,0	311	3,2	256	78

Tabel 8B.7

Systeem : hexaan(damp)/LDPE, HDPE
 P_0 hexaan : 107 mm Hg/503,6 g.m⁻³
 Gem. dampconcentratie: 97,5 (± 25,6) g.m⁻³
 Activiteit : 0,19

dampconc. (g.m ⁻³)	LDPE		HDPE		looptijd t (dag)
	buisconc. (g.m ⁻³)	Q (t) (mg.m ⁻²)	buisconc. (g.m ⁻³)	Q (t) (mg.m ⁻²)	
-	0,024	0,15	-	-	16
81,8	0,063	0,54	0,057	0,39	22
76,7	0,10	1,18	0,09	1,07	25
78	0,14	2,10	0,11	1,89	28
48	0,22	3,48	0,20	3,31	32
50	0,20	4,77	0,23	4,96	36
132	-	-	-	-	39
148	0,32	6,80	0,26	6,79	42
130	0,35	8,95	0,32	9,07	46
129	0,41	11,5	0,37	11,6	50
115	0,45	14,3	0,43	14,7	53
110	0,62	18,2	0,52	18,3	59
100	0,58	21,9	0,69	23,2	63
102	0,65	25,9	0,63	27,7	66
105	0,70	30,3	0,75	32,9	71
95,6	0,70	34,7	0,47	36,2	74
81,2	0,71	39,2	0,62	40,6	78
84	0,57	42,8	0,43	43,6	80
93	0,68	47,1	0,70	48,6	85
94	0,59	50,8	0,39	51,3	88
83	1,19	58,2	0,81	57,0	93
76	0,56	61,7	0,51	60,6	98
74	0,89	67,3	0,44	63,7	102
166	0,96	73,3	0,84	69,6	105
166	0,93	79,1	0,93	76,2	108

Tabel 8B.7 - vervolg

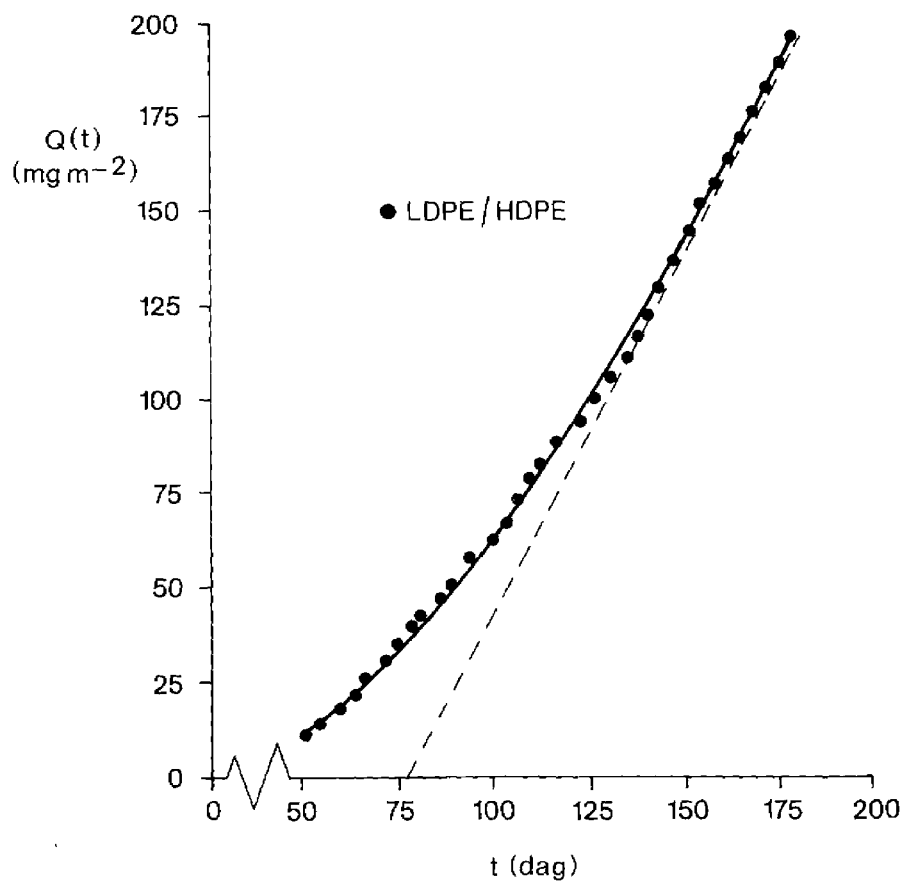
Systeem : hexaan(damp)/LDPE,HDPE
 P_o hexaan : 107 mm Hg/503,6 g.m⁻³
 Gem. dampconcentratie: 97,5 (± 25,6) g.m⁻³
 Activiteit : 0,19

dampconc. (g.m ⁻³)	LDPE		HDPE		looptijd t (dag)
	buisconc. (g.m ⁻³)	Q (t) (mg.m ⁻²)	buisconc. (g.m ⁻³)	Q (t) (mg.m ⁻²)	
126	0,57	82	0,93	82	111
122	0,81	87	0,57	86	115
-	0,99	94	0,92	93	122
94	0,96	100	0,89	99	125
100	0,80	105	0,85	105	129
94	0,84	110	0,95	112	133
-	0,99	116	0,97	119	136
94	0,88	122	0,86	125	139
94	1,2	129	0,87	131	141
61	1,1	136	1,0	138	145
74	1,2	144	0,9	144	149
105	1,1	151	1,0	152	152
95	1,0	157	1,0	159	156
99	1,0	163	0,9	165	159
107	0,9	169	0,9	172	162
107	1,0	175	1,0	179	166
89	1,1	182	1,0	186	169
89	1,2	189	0,9	192	173
81	1,0	196	0,9	198	176
83	0,8	201	1,0	205	180
80	0,8	206	0,9	212	183
78	0,8	211	0,7	217	186

Tabel 8B.8

Systeem : nonaan(damp)/LDPE, HDPE
 P_{nonaan} : 3,42 mm Hg/23,9 g.m⁻³
 Gem. dampconcentratie: 14,3 (\pm 2,65) g.m⁻³
 Activiteit : 0,60

dampconc. (g.m ⁻³)	LDPE		HDPE		looptijd t (dag)
	buisconc. (g.m ⁻³)	Q (t) (mg.m ⁻²)	buisconc. (g.m ⁻³)	Q (t) (mg.m ⁻²)	
18,0	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	6
17,0	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	14
17,1	0,0008	0,002	0,041	0,287	19
16,7	0,028	0,18	0,04	0,57	26
14,0	0,04	0,44	0,13	1,54	30
13,1	0,06	0,81	0,12	2,42	33
16,6	0,08	1,33	0,13	3,12	37
12,3	0,10	2,00	0,15	4,41	41
-	0,10	2,63	0,15	5,50	44
10,3	0,09	3,23	0,16	6,65	47
14,9	0,08	3,78	0,16	7,80	51
14,3	0,09	4,36	0,11	8,63	57
7,7	0,11	5,11	0,12	9,49	61
13,8	0,13	5,93	0,14	10,5	64
16,0	0,10	6,60	0,18	11,8	68
14,8	0,14	7,47	0,17	13,0	71
14,4	0,13	8,30	0,21	14,5	75
15,9	0,12	9,11	0,21	16,0	79
15,4	0,16	10,1	0,20	17,4	82
15,2	0,14	11,0	0,19	18,8	86
12,8	0,14	11,9	0,19	20,2	89
12,5	0,10	12,5	0,16	21,4	92
7,5	0,12	13,4	0,13	22,3	96
13,5	0,13	14,2	0,13	23,2	99
15,0	0,14	15,1	0,13	24,2	103
13,5	0,14	16,0	0,14	25,2	106
17,2	0,11	16,7	0,17	26,4	110
17,0	0,10	17,4	0,13	27,4	113
16,5	0,17	18,4	0,12	28,3	116
13,9	0,14	19,4	0,17	29,5	120
8,9	0,11	20,1	0,14	30,4	124
8,7	0,16	21,1	0,13	31,4	127
13,6	0,10	21,7	0,12	32,2	131
17,7	0,13	22,6	0,14	33,2	134
17,0	0,13	23,4	0,10	34,0	138
15,0	0,13	24,3	0,13	34,9	141
-	0,08	24,8	0,11	35,8	143
14,6	0,14	25,7	0,11	36,6	148
-	0,14	26,6	0,10	37,3	152
14,5	0,13	27,5	0,14	38,4	155
13,9	0,12	28,2	0,13	39,3	159
14,7	0,09	28,9	0,09	40,0	162
16,8	0,14	29,8	0,19	40,8	166
-	0,13	30,6	0,12	41,7	169



Figuur 8B.3 - $Q(t)$ versus t -curve voor het systeem hexaan (damp)/LDPE, HDPE;
 $C_0 = 97,5 (\pm 25,6) \text{ g.m}^{-3}$

Tabel 8C.1 - Procentuele gewichtstoename van diverse organische verbindingen in LDPE als functie van de tijd (liquid immersion)

Exp. tijd t (dag)	1	2	3	6	7	8	9	104
Verbinding								
tolueen	4,1	6,3	8,3	10,9	11,3	11,3	11,2	11,6
m-xyleen	3,4	5,1	6,5	10,1	10,7	11,1	11,2	11,8
ethylbenzeen	2,6	3,9	5,1	7,8	8,5	8,8	9,1	10,1
trichlooretheen	14,1	22,0	24,4	25,1	25,4	25,4	25,4	25,4
tetrachlooretheen	9,8	15,0	19,9	27,4	28,2	28,5	28,5	29,5
1,3-dichloorbenzeen	4,1	6,2	7,9	12,2	13,5	14,3	14,9	16,7
methylethylketon	0,3	0,4	0,6	0,8	0,8	0,9	1,0	1,9
hexaan	2,8	4,2	5,6	7,7	7,9	8,0	8,0	8,2

Tabel 8C.2 - Procentuele gewichtstoename van diverse organische verbindingen in HDPE als functie van de tijd (liquid-immersion)

Exp. tijd t (dag)	1	2	3	6	7	8	9	104
Verbinding								
tolueen	3,0	4,8	6,7	7,2	7,2	7,2	7,2	7,6
m-xyleen	2,4	3,7	5,3	7,3	7,4	7,4	7,4	7,9
ethylbenzeen	1,9	2,8	4,0	6,1	6,2	6,2	6,3	6,8
trichlooretheen	10,7	14,6	14,9	15,0	15,1	15,0	15,1	15,8
tetrachlooretheen	6,6	10,5	15,0	16,9	17,2	17,3	17,4	18,5
1,3-dichloorbenzeen	3,0	4,5	6,1	9,8	10,2	10,5	10,6	11,5
methylethylketon	0,1	0,2	0,3	0,5	0,5	0,6	0,7	1,8
hexaan	1,9	3,1	4,4	5,0	5,0	5,0	5,0	5,3

9 EXPERIMENTELE RESULTATEN VOOR PVC

9.1 Inleiding

In dit hoofdstuk wordt een overzicht gegeven van de resultaten die zijn verkregen uit het experimentele deel van het permeatie-onderzoek aan PVC. De diverse theoretische aspecten van het permeatiegedrag van organische verbindingen door PVC is reeds uitvoerig ter sprake gekomen in hoofdstuk 5. De randvoorwaarden waaraan het experimentele onderzoek aan PVC is onderworpen en het daarop afgestemde werkplan is in het kort beargumenteerd in hoofdstuk 6. Dit hoofdstuk beperkt zich derhalve tot de presentatie en interpretatie van de verkregen resultaten. In paragraaf 9.7 worden de experimentele bevindingen in algemene bewoordingen nog eens vertaald naar praktijksituaties (zie in dit verband tevens paragraaf 5.7.3).

9.2 Liquid-immersion-experimenten

Voor 60 organische verbindingen is de evenwichts-sorptie-gewichtstoename in PVC bepaald. Hiertoe zijn ± 10 mm brede ringetjes afgesneden van een PVC-buis met een wanddikte van 1,6 mm. Vervolgens zijn deze ringetjes gedurende een periode van 410 dagen blootgesteld aan de pure organische verbinding en/of aan een verzadigde oplossing van een organische verbinding in water (zie tevens paragraaf 7.4).

9.2.1 Resultaten

Ten behoeve van de presentatie zijn de onderzochte organische verbindingen onderverdeeld in een vijf-

tal groepen, te weten: aromaten (tabel 9.1); alifatische koolwaterstoffen (tabel 9.2); gechloreerde alkanen en alkenen (tabel 9.3); gechloreerde aromaten (tabel 9.4) en overigen (tabel 9.5).

9.2.1.1 Gebruikte symbolen in de gepresenteerde tabellen

- M_{∞} : evenwichtssorptie-gewichtstoename per gram ongezwoollen PVC (g.g^{-1})
- ρ : dichtheid van de organische verbinding (kg.liter^{-1} of g.cm^{-3})
- χ_1 : Flory-Huggins interactie-parameter bij 20 °C (bepaald door het KIWA)
- χ_2 : Flory-Huggins interactie-parameter bij 30 °C (lit [21], hoofdstuk 5)
- (S): vaste stof bij 20 °C
- ¹) : χ_1 is bepaald via blootstelling aan de pure organische verbinding alsmede door blootstelling aan een verzadigde waterige oplossing
- : $\chi > 3$ (zie paragraaf 9.2.1.3)
- * : niet bepaald

9.2.1.2 De tijdsduur van de verrichte sorptie-experimenten

Voor nagenoeg alle onderzochte organische verbindingen die bij kamertemperatuur vloeibaar zijn, blijkt de evenwichtssorptie-gewichtstoename binnen 200 dagen bereikt te zijn. Slechts voor de verbindingen 1,3,5-trimethylbenzeen, tetrachlooretheen en 1,1,1-trichloorethaan wordt voor expositietijden groter dan 200 dagen een verdere, overigens vrij kleine en met de tijd uitdovende gewichtstoename waargenomen.

Voor die organische verbindingen welke zich bij kamertemperatuur in de vaste vorm bevinden mag het niet uitgesloten worden geacht dat de verdampingskinetiek van invloed is op de snelheid van de ge-

Verbinding	M_{∞}	ρ	χ_1	χ_2
benzeen 1)	0,492	0,88	0,83	0,83
tolueen 1)	0,516	0,87	0,82	0,80
o-xyleen 1)	0,684	0,88	0,76	*
m-xyleen 1)	0,431	0,86	0,87	0,88 (xyleen)
p-xyleen 1)	0,432	0,86	0,86	*
ethylbenzeen 1)	0,363	0,87	0,89	*
1,3,5-trimethylbenzeen	0,024	0,87	2,52	*
propylbenzeen	0,053	0,86	1,91	*
pentylbenzeen	0,001	0,85	-	*

Tabel 9.1 - Flory-Huggins parameter χ voor diverse aromatische verbindingen (liquid-immersion bij 20 (\pm 3) °C)

Verbinding	M_{∞}	ρ	χ_1	χ_2
pentaan	0,001	0,63	-	*
hexaan	0,001	0,66	-	-
cyclohexaan	0,001	0,78	-	*
heptaan	0,001	0,68	-	*
octaan	0,001	0,70	-	*
2,2,4-trimethylpentaan	0,001	0,69	-	*

Tabel 9.2 - Flory-Huggins parameter χ voor diverse alifatische koolwaterstoffen (liquid-immersion bij 20 (\pm 3) °C)

Verbinding	M_{∞}	ρ	χ_1	χ_2
dichloormethaan	6,15	1,34	0,55	0,53
trichloormethaan	2,27	1,49	*	0,64
tetrachloormethaan	0,001	1,59	-	-
1,2-dichloorethaan	0,549	1,27	0,91	*
trichlooretheen ¹⁾	0,670	1,46	0,90	0,88
tetrachlooretheen ¹⁾	0,162	1,63	1,58	1,17
1,1-dichloorethaan	1,32	1,18	*	0,68
1,2-dichloorethaan	4,61	1,25	0,56	0,55
1,1,1-trichloorethaan	0,565	1,35	0,92	0,85
1,1,2-trichloorethaan ¹⁾	4,15	1,44	0,58	0,56
1,1,2,2-tetrachloorethaan	4,01	1,60	0,59	*
1,2-dichloorpropaan	1,66	1,16	0,65	0,68

Tabel 9.3 - Flory-Huggins parameter χ voor diverse gechlloreerde alkanen en alkenen (liquid-immersion bij 20 (\pm 3) °C)

Verbinding	M_{∞}	ρ	χ_1
chloorbenzeen ¹⁾	1,50	1,11	0,66
1,2-dichloorbenzeen	2,08	1,30	0,63
1,3-dichloorbenzeen	1,07	1,29	0,74
1,4 dichloorbenzeen ¹⁾ (S)	0,001	1,46	-
1,2,3-trichloorbenzeen ¹⁾ (S)	0,001	1,57	-
1,2,4-trichloorbenzeen	0,177	1,57	1,52
1,3,5-trichloorbenzeen ¹⁾ (S)	0,001	1,57	-
tetrachloorbenzeen ¹⁾ (S)	0,001	1,86	-
pentachloorbenzeen (S)	0,001	1,83	-
o-chloortolueen	0,895	1,08	0,74
m-chloortolueen	0,285	1,07	0,69
p-chloortolueen	0,684	0,88	0,75
α, α, α -trichloortolueen	0,063	1,37	2,11

Tabel 9.4 - Flory-Huggins parameter χ voor diverse gechlloreerde aromatische verbindingen (liquid-immersion bij 20 (\pm 3) °C)

Verbinding	M_{∞}	ρ	χ_1
aniline	0,496	1,02	0,87
2-chlooraniline	3,60	1,21	0,58
3-chlooraniline	2,45	1,22	0,61
4-chlooraniline (S)	0,001	1,43	-
n-methylaniline	2,35	0,99	0,59
m-nitroaniline (S)	0,001	1,43	-
fenol ¹⁾ (S)	0,010	1,07	-
p-chloorfenol (S)	0,009	1,31	-
1,2-dichloorfenol (S)	0,001	1,38	-
2,3,4-trichloorfenol (S)	0,001	1,49	-
2,4,6-trichloorfenol ¹⁾ (S)	0,001	1,49	-
3,4,5-trichloorfenol ¹⁾ (S)	0,001	1,49	-
2,3,5,6-tetrachloorfenol ¹⁾ (S)	0,001	1,6	-
pentachloorfenol (S)	0,001	1,98	-
nitrobenzeen	6,60	1,20	0,54
2,4-dichloor-5-nitrotolueen ¹⁾ (S)	0,001	1,3	-
ethanol	0,001	0,79	-
hexanol	0,001	0,83	-
methylethylketon	4,33	0,81	0,54
di-isopropylketon	3,00	0,81	0,56
methoxybenzeen	1,28	0,99	0,66

Tabel 9.5 - Flory-Huggins parameter χ voor diverse organische verbindingen (liquid-immersion bij 20 (\pm 3) °C)

wichtstoename van de PVC-ringetjes. Wanneer de PVC-ringetjes voor dit type verbindingen zeer regelmatig worden gewogen heeft dit mogelijkwijze tot gevolg dat de ringetjes gedurende de periode tussen twee wegingen slechts zijn blootgesteld aan een fractie van de maximale dampspanning. Het aantal wegingen heeft zich dan ook tot een minimum beperkt. Bovendien zijn de PVC-ringetjes gedurende een periode van 210 dagen niet gewogen. Na afloop van deze periode werd bij weging geen significante gewichtstoename waargenomen. In zijn algemeenheid mag dan ook worden gesteld dat de vermelde waarden voor de gewichtstoename van de onderzochte, vaste organische verbindingen een goede richtlijn zijn voor de affiniteit van deze stoffen voor PVC.

9.2.1.3 Gevolgde werkwijze bij de verwerking van de resultaten

Uit de experimenteel bepaalde evenwichtssorptiegewichtstoename M_{∞} wordt allereerst de volumefractie v_1 van de organische stof in het polymeer bepaald volgens vergelijking (5.2). De dichtheid van de PVC-buis is hierbij gelijk gesteld aan $1,4 \text{ g.cm}^{-3}$. Vervolgens wordt met behulp van de waarde voor v_1 de Flory-Huggins parameter χ berekend uit vergelijking (5.4).

Voor organische verbindingen met een χ -waarde groter dan 3 blijkt de evenwichtssorptiegewichtstoename zeer klein te zijn. Het vermelden van de waarde voor χ is in dit geval zinloos aangezien PVC nagenoeg inert is voor de betreffende organische verbinding.

9.2.2 Conclusies

Uit de in tabel 9.1 tot en met tabel 9.5 vermelde

waarden voor χ kunnen een vijftal conclusies worden getrokken.

- 1: In zijn algemeenheid kan worden gesteld dat gechloreerde alkanen en alkenen, mono en dichloor gesubstitueerde aromaten, anilines en ketonen een χ -waarde hebben die kleiner dan of ongeveer gelijk is aan de χ -waarde voor toluen. Op grond van de in paragraaf 5.7.3 geformuleerde richtlijnen wil dit zeggen dat voor deze groepen van verbindingen geen permeatie door PVC-buizen valt te verwachten zolang de penetrant-activiteit kleiner is dan 0,1.
- 2: De χ -waarden welke zijn bepaald door PVC bloot te stellen aan de pure organische verbinding alsmede aan een verzadigde waterige oplossing zijn aan elkaar gelijk.
- 3: De in de literatuur gerapporteerde χ -waarden komen voor de betreffende verbindingen vrij goed overeen met de overeenkomstige, in het kader van dit onderzoek bepaalde χ -waarden.
- 4: Alifatische koolwaterstoffen en alcoholen zijn niet permeabel door PVC.
- 5: De onderzochte organische verbindingen die een smeltpunt hebben dat hoger is dan 20 °C blijken gedurende een expositietijd van 410 dagen niet aantoonbaar permeabel te zijn in PVC.

9.2.3 Aanwijzingen voor nader onderzoek

Naast de in de voorgaande paragraaf geformuleerde conclusies lijken de in tabel 9.1 gepresenteerde χ -waarden er op te wijzen dat de χ -waarde van een aromatische verbinding toeneemt naarmate het gealkyleerde karakter groter wordt. Wanneer dit vermoeden experimenteel afdoende kan worden bevestigd wil dit zeggen dat het permeatiegedrag van een aromati-

sche verbinding bij een toenemend gealkyleerd karakter over een groter activiteitsgebied wordt bepaald door Fickse diffusie en dat in dit gebied derhalve geen permeatie door PVC-buizen is te verwachten.

9.3 Sorptie-experimenten met de microbalans

In paragraaf 6.3.3 zijn de beoogde doelstellingen in het sorptie-onderzoek met de balansmethode geformuleerd. Zo dienen sorptie-experimenten te worden verricht voor organische verbindingen die een χ -waarde hebben welke kleiner is dan die voor toluene. Daarnaast dienen de in paragraaf 5.7.2.2 beschreven sorptie-resultaten te worden bevestigd. Tot slot is het wenselijk dat het sorptiegedrag van toluene in een 1 micrometer dikke, uit buismateriaal bestaande PVC-film wordt onderzocht voor een penetrantactiviteit gelijk aan 0,25.

9.3.1 Praktische problemen bij het sorptie-onderzoek voor die organische verbindingen welke een kleinere χ -waarde hebben dan die voor toluene

Uit de liquid-immersion-experimenten blijkt dat het voornamelijk de gechloreerde organische verbindingen en de ketonen zijn die een χ -waarde hebben welke kleiner is dan die voor toluene. Het ligt dan ook voor de hand dat de sorptie-experimenten worden verricht met representanten uit deze twee groepen van verbindingen.

Sorptie-experimenten aan ketonen zijn met de ter beschikking staande uitvoering van de microbalans vooralsnog niet uitvoerbaar terwijl er zich met gechloreerde verbindingen mogelijkerwijze problemen kunnen voordoen (zie paragraaf 7.5.3). Derhalve

zijn in het kader van dit onderzoek geen sorptie-experimenten verricht met representanten uit deze twee groepen van verbindingen.

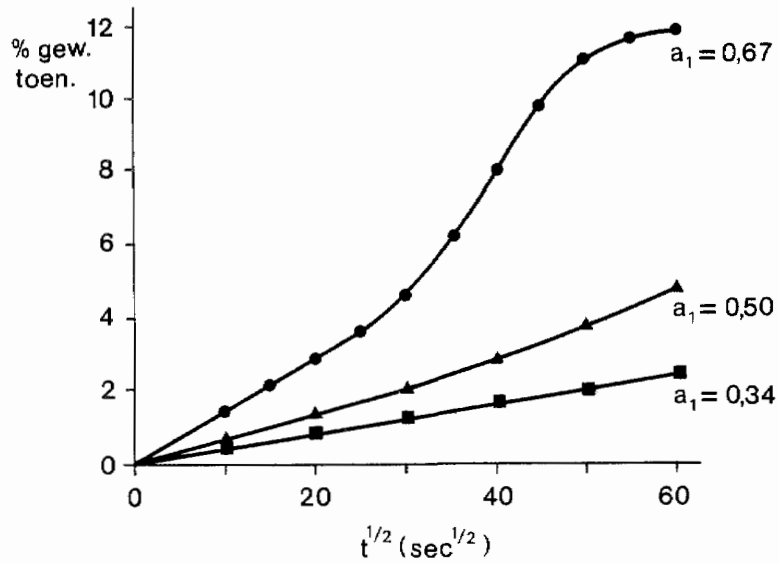
Bij de overwegingen tot het nemen van deze beslissing is rekening gehouden met de grootte van de maximale dampspanning, de maximale oplosbaarheid in water (zie hoofdstuk 14) en de concentratierange waarbinnen de gechloreerde vluchtige organische verbindingen en ketonen als bodemverontreiniging zijn aangetroffen (zie hoofdstuk 13).

Uit deze gegevens kan worden geconcludeerd dat in het merendeel van de gevallen concentraties worden aangetroffen die kleiner zijn dan één tiende van de maximale dampspanning of oplosbaarheid in water. De meerwaarde van sorptie-experimenten voor penetrant-activiteiten groter dan 0,1 is voor beide groepen van verbindingen, relatief gezien, dan ook vrij gering.

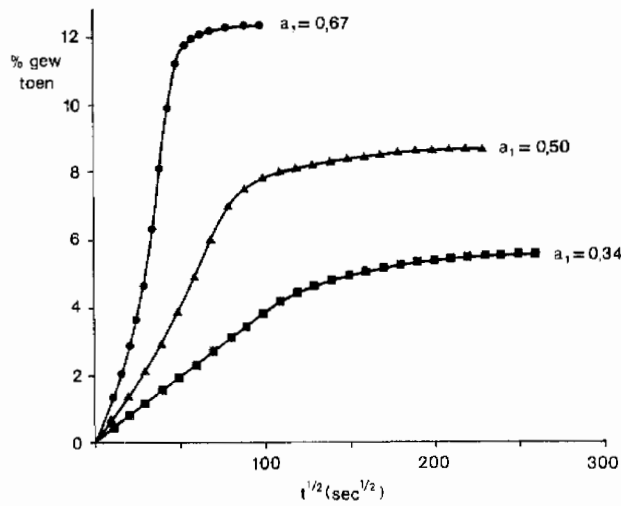
9.3.2 Resultaten van sorptie-experimenten met gealkyleerde aromaten aan 0,4 μm PVC-bolletjes

9.3.2.1 Resultaten voor toluene

Voor een drietal penetrantactiviteiten aan toluene zijn sorptie-experimenten verricht aan 0,4 μm PVC-bolletjes. De experimenten zijn allen in duplo uitgevoerd. De dupliceerbaarheid is goed; de relatieve fout bedraagt niet meer dan 10 tot 20 procent. De verkregen sorptiecurven zijn weergegeven in de figuren 9.1a en 9.1b. Een vergelijking van de in deze figuren gepresenteerde sorptiecurven met die welke zijn weergegeven in de figuren 5.9a en 5.9b wijst uit dat er zowel in kwalitatief als kwantitatief opzicht een goede overeenstemming bestaat. Derhalve kan worden geconcludeerd dat een Ficks-sorptiegedrag in PVC zal optreden voor penetrantactiviteiten



Figuur 9.1a - Tijdsafhankelijk sorptiegedrag van toluene in 0,4 μm PVC-bolletjes bij 18 °C voor een drietal activiteiten a_1 (kleine expositietijden)



Figuur 9.1b - Tijdsafhankelijk sorptiegedrag van toluene in 0,4 μm PVC-bolletjes bij 18 °C voor een drietal activiteiten a_1 (grotere expositietijden)

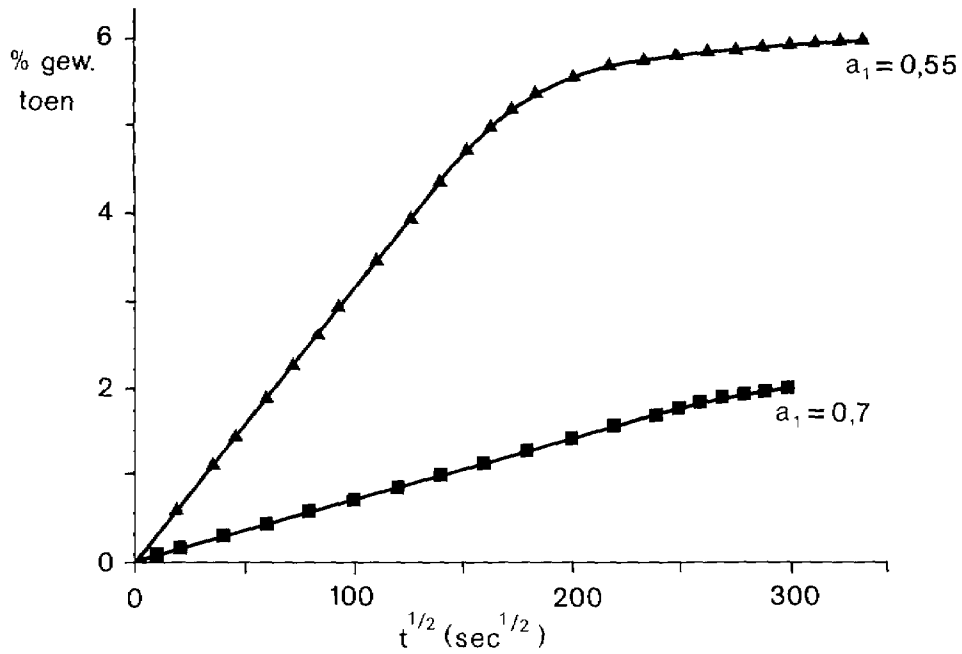
aan toluen kleiner dan $\pm 0,3$. Voor hogere activiteiten zullen afwijkingen van het Fickse diffusiegedrag in PVC optreden.

De noodzaak tot het uitvoeren van de in paragraaf 5.7.2.2 beschreven sorptie-experimenten voor toluen in combinatie met $2 \mu\text{m}$ PVC-bolletjes is door de bevestiging van de resultaten voor de $0,4 \mu\text{m}$ PVC-bolletjes van secundair belang geworden. Aangezien de χ -waarden van benzeen ($\chi = 0,83$) en toluen ($\chi = 0,82$) nagenoeg gelijk zijn, lijkt een soortgelijke conclusie gewettigd voor benzeen.

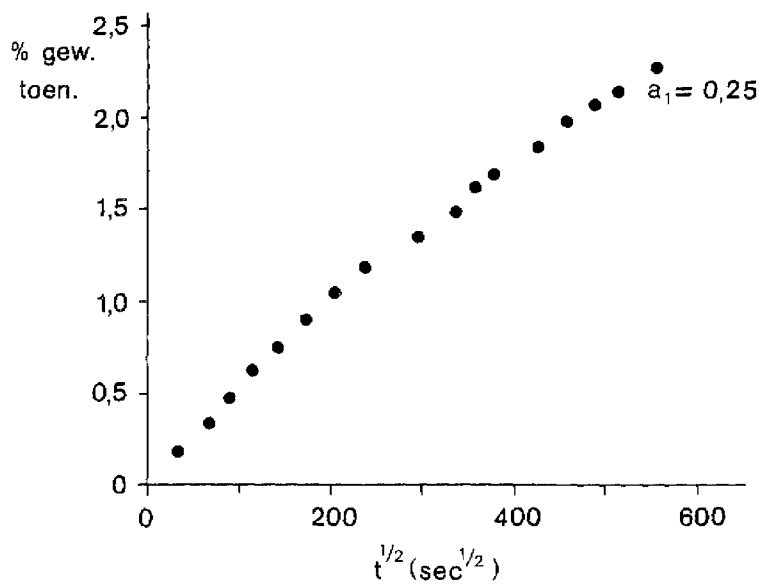
9.3.2.2 Resultaten voor ethylbenzeen en propylbenzeen

In paragraaf 9.2.3 is de suggestie geopperd dat het permeatiegedrag van gealkyleerde aromatische verbindingen door PVC over een groter activiteitsgebied wordt bepaald door Fickse diffusie naarmate de χ -waarde van een gealkyleerde aromatische verbinding toeneemt. Derhalve zijn oriënterende, in duplo uitgevoerde, sorptie-experimenten verricht aan $0,4 \mu\text{m}$ PVC-bolletjes voor ethylbenzeen ($\chi = 0,89$) en propylbenzeen ($\chi = 1,91$). De opgelegde penetrantactiviteiten bedragen respectievelijk $0,55$ en $0,7$. De verkregen sorptiecurven zijn voor beide verbindingen weergegeven in figuur 9.2. Voor beide verbindingen is de gewichtstoename voor relatief kleine expositietijden duidelijk lineair met $t^{\frac{1}{2}}$. Het sorptie-proces in PVC wordt voor deze organische verbindingen bij penetrantactiviteiten kleiner dan of gelijk aan de opgelegde activiteiten dan ook bepaald door Fickse-diffusie. Deze resultaten ondersteunen derhalve de hiervoor geopperde veronderstelling. Nader onderzoek is echter noodzakelijk om de juistheid van deze gedachtengang afdoende te bewijzen.

Uit tabel 14.1 blijkt dat zowel de maximale oplos-



Figuur 9.2 - Tijdsafhankelijk sorptiegedrag van ethylbenzeen en propylbenzeen in $0,4 \mu\text{m}$ PVC-bolletjes bij $18 \text{ }^\circ\text{C}$;
▲ ethylbenzeen; $a_1 = 0,55$
■ propylbenzeen; $a_1 = 0,7$



Figuur 9.3 - Tijdsafhankelijk sorptiegedrag van toluene in $1 \mu\text{m}$ dikke PVC-films bij $18 \text{ }^\circ\text{C}$ voor een penetrantactiviteit a_1 gelijk aan $0,25$

baarheid in water als de maximale dampspanning van een aromatische verbinding sterk afneemt naarmate het gealkyleerde karakter meer toeneemt. Vanuit praktijkoogpunt bezien kan de in paragraaf 5.7.3 geformuleerde richtlijn dat geen permeatie optreedt voor penetrantactiviteiten kleiner dan 0,25, vanaf C₃-benzenen dan ook mogelijkerwijze te streng zijn geformuleerd. Nader onderzoek is derhalve gewenst.

9.3.2.3 De Fickse transportparameters D en K voor toluen, ethylbenzeen en propylbenzeen

Uit de in de figuren 9.1b en 9.2 gepresenteerde Fickse sorptiecurven voor toluen, ethylbenzeen en propylbenzeen kunnen de transportparameters D en K worden bepaald. Voor een nauwkeurige berekening van deze parameters dient het sorptieproces in de evenwichtssituatie te zijn beland. Uit de desbetreffende sorptiecurven blijkt dat dit niet volledig het geval is. Derhalve zijn schattingen gemaakt van de te verwachten procentuele evenwichtssorptie-gewichtstoename. Hiertoe zijn de sorptiecurven geëxtrapoleerd. Bij deze extrapolatie is rekening gehouden met het in paragraaf 3.4.2 beschreven Fickse sorptiegedrag voor grote expositietijden. De geschatte waarden voor de procentuele evenwichtssorptie-gewichtstoename zijn voor de drie gealkyleerde aromaten vermeld in tabel 9.6. De diffusiecoëfficiënt \bar{D} is voor de drie verbindingen berekend volgens vergelijking (3.5).

verbinding	a_1	C_{damp} (g.liter ⁻¹)	proc. gew. toen.	$K \cdot 10^3$	$t_{0,5}$ (sec ¹ / ₂)	$D \times 10^{15}$ (cm ² .sec ⁻¹)
tolueen	0,34	0,036	± 6,0	± 2,3	± 80	± 1,9
ethylbenzeen	0,55	0,023	± 6,5	± 4,9	± 110	± 1,0
propylbenzeen	0,70	0,012	± 2,25	± 2,6	± 175	± 0,4

Tabel 9.6 - Berekende waarden voor de transportparameters D en K van tolueen, ethylbenzeen en propylbenzeen voor 0,4 µm PVC-bolletjes bij 18 °C

Uit de berekende waarden voor de transportparameters D en K kan worden geconcludeerd dat:

- de diffusiecoëfficiënt van tolueen bij 18 °C ongeveer een factor 4 kleiner is dan die bij 30 °C (zie paragraaf 5.7.2.2). Waarschijnlijk is dit het gevolg van een temperatuureffect;
- de diffusiecoëfficiënt afneemt naarmate de moleculaire dimensies van een organische verbinding toeneemt;
- geen significante permeatie door PVC optreedt voor activiteiten kleiner dan de opgelegde penetrantactiviteiten.

9.3.3 Het sorptiegedrag van tolueen in een 1 micrometer dikke, uit buismateriaal bestaande PVC-film bij een penetrantactiviteit gelijk aan 0,25

Met behulp van een microtoom zijn een zestal 1 micrometer dikke PVC-films gesneden uit een PVC-buis met een wanddikte van 4,5 mm. Als eerste oriënterend experiment zijn deze zes filmpjes vervolgens gedurende een periode van 4 dagen blootgesteld

aan toluendamp met een penetrantactiviteit gelijk aan 0,25. De verkregen sorptiecurve is weergegeven in figuur 9.3.

Uit deze figuur blijkt dat de procentuele gewichtstoename in de tijd niet volledig lineair is met $t^{\frac{1}{2}}$. Aangezien de procentuele gewichtstoename van deze microscopisch dunne films zeer gering is voor een expositietijd van 4 dagen en daar het verloop van de sorptiecurve slechts zwak concaaf is, mag vrijwel zeker worden aangenomen dat het sorptieproces in de films wordt bepaald door Fickse diffusie.

Omdat het sorptieproces niet in de evenwichtssituatie is beland kan slechts een globale schatting van de diffusiecoëfficiënt worden gemaakt. De procentuele gewichtstoename in de evenwichtssituatie ligt, naar schatting, ergens tussen de 3,5 en 5,0 procent. Deze schatting is gebaseerd op een drietal overwegingen, te weten:

- 1: De procentuele evenwichtssorptie-gewichtstoename van toluen in 2 μm PVC-bolletjes bedraagt bij een activiteit van 0,25 om en nabij de 3,5 procent (zie paragraaf 5.7.2.2). Deze 2 μm PVC-bolletjes vertonen overeenkomsten met het granulaat voor PVC-buizen.
- 2: De χ -waarde van toluen in combinatie met een PVC-buis is gelijk aan de overeenkomstige χ -waarde voor een PVC-film waarin zich geen stabilisatoren en dergelijke bevinden (zie tabel 9.1 en lit. [21], hoofdstuk 5).
- 3: De procentuele evenwichtssorptie-gewichtstoename van toluen in 0,4 μm PVC-bolletjes is bij een activiteit van 0,25 ongeveer gelijk aan 5 procent (zie paragraaf 5.7.2.2 en figuur 9.1b).

Uit vergelijking (3.8) blijkt dat de diffusiecoëfficiënt \bar{D} bij een evenwichtssorptie-gewichtstoename van 3,5 procent ongeveer gelijk is aan

$3 \cdot 10^{-15} \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$. Bij een gewichtstoename van 5 procent bedraagt D ongeveer $1,3 \cdot 10^{-15} \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$. Op grond van deze waarden voor de diffusiecoëfficiënt \bar{D} kan worden gesteld dat zeker geen permeatie door PVC-buizen optreedt voor activiteiten aan toluen kleiner dan 0,25.

Opvallend is dat de berekende waarde voor de diffusiecoëfficiënt D van toluen voor een microscopisch dunne PVC-film slechts een factor 2 in grootte verschilt met die welke is bepaald voor $0,4 \mu\text{m}$ PVC-bolletjes. Dit kan erop wijzen dat Fickse-sorptie-experimenten aan emulsiopolymerisatie PVC-bolletjes ook in kwantitatief opzicht bestaansrecht hebben (dat wil zeggen binnen enkele factoren) met betrekking tot Fickse-diffusieprocessen in PVC-buizen. Het verdient dan ook aanbeveling dat nader sorptie-onderzoek wordt verricht aan microscopisch dunne, uit buismateriaal bestaande PVC-films alsmede aan emulsiopolymerisatie PVC-bolletjes.

9.3.4 Conclusies

Resumerend kan worden gesteld dat

- het permeatiegedrag van gealkyleerde aromaten in PVC bij 18°C voor penetrantactiviteiten kleiner dan $\pm 0,3$ wordt bepaald door Fickse diffusie;
- sorptie-experimenten met ketonen en gechloreerde organische verbindingen vooralsnog niet zijn uitgevoerd omdat de ter beschikking staande uitvoering van de Cahn 2000 microbalans voor deze typen van verbindingen niet geschikt lijkt te zijn (zie paragrafen 5.7.3 en 9.3.1);
- de microbalansmethode in principe een geschikte experimentele techniek is waarmee in relatief kort tijdsbestek een goed inzicht kan worden verkregen in het permeatiegedrag van een organische

Exp.	Organische verbinding	gemiddelde buitenconc. $C_o^{exp.}$ (mg.liter ⁻¹)	gemiddelde activiteit a_1	totale looptijd experiment (dag)	permeatie aangetoond na (*) : (dag)	gemiddelde buisconc. bij 6 weken stilstand (μ g.liter ⁻¹)	zie voor permeatie data:
I	chloorbenzeen	314 (\pm 113)	\pm 0,63	734	267	23,9 **	tabel 9A.1
II	chloorbenzeen	148 (\pm 38)	\pm 0,30	734	442	2,9 **	tabel 9A.1
III	chloorbenzeen	87 (\pm 25)	\pm 0,17	734	442	2,7 **	tabel 9A.1
IV	tolueen	344 (\pm 112)	\pm 0,67	742	313	20,1 **	tabel 9A.2
V	tolueen	271 (\pm 105)	\pm 0,53	742	406	2,3	tabel 9A.2
VI	tolueen	226 (\pm 71)	\pm 0,44	742	448	4,4**/1,7	tabel 9A.2
VII	tolueen	59 (\pm 15)	\pm 0,11	742	547	1,4	tabel 9A.2
VIII	m-xyleen	141 (\pm 40)	\pm 0,74	656	300	1,3	tabel 9A.3
IX	m-xyleen	86 (\pm 6)	\pm 0,45	656	-	-	tabel 9A.3
X	propylbenzeen	43 (\pm 17)	\pm 0,72	495	435	6,3 **	tabel 9A.4

Tabel 9.7 - Overzicht van de resultaten die zijn verkregen uit permeatie-experimenten aan PVC-buizen met de flesmethode voor verschillende in water opgeloste organische verbindingen

* : dubieus (zie paragraaf 9.4.1.4)

** : inclusief uitbijter (zie paragraaf 9.4.1.4 en Appendix 9A)

- : geen permeatie aangetoond

verbinding in PVC bij gegeven penetrantactiviteit.

9.4 Permeatie-experimenten aan PVC-buizen met de flesmethode

9.4.1 Experimenten vanuit de waterfase

9.4.1.1 Resultaten

Voor een aantal onverzadigde concentraties van in water opgelost chloorbenzeen, toluen, m-xyleen en propylbenzeen zijn permeatie-experimenten verricht aan PVC-buizen met een wanddikte van 1,6 mm. Tabel 9.7 geeft een overzicht van de resultaten die zijn verkregen uit deze experimenten. Alvorens nader in te gaan op de verkregen resultaten is het van belang dat de concentratie bekend is waarbij de eventuele glas/rubberovergang van PVC optreedt voor de onderzochte verbindingen.

9.4.1.2 De glas/rubberovergang van PVC bij 20 °C voor de onderzochte organische verbindingen

In paragraaf 5.6 is uiteengezet dat bij een bepaalde kritische activiteit van een organische verbinding PVC kan overgaan van een glas in een rubberpolymeer. Tabel 9.8 presenteert voor de onderzochte verbindingen de kritische activiteit a_1^* alsmede de overeenkomstige concentratie in water C_o^* waarvoor deze glas/rubberovergang van PVC bij benadering optreedt.

organische verbinding	T_m °K	χ	v_1^*	a_1^*	C_o^{max} (mg.liter ⁻¹)	C_o^* (mg.liter ⁻¹)
chloorbenzeen	228	0,66	0,29	± 0,82	500	± 410
tolueen	178	0,82	0,25	± 0,84	515	± 430
m-xyleen	225	0,87	0,28	± 0,89	190	± 170
propylbenzeen	173	1,91	0,24	-	60	-

Tabel 9.8 - De glas/rubberovergang van PVC bij 20 °C voor de onderzochte organische verbindingen;

met:

- T_m : smeltpunt
- χ : Flory-Huggins parameter
- v_1^* : kritische volumefractie (zie vergelijking (5.7))
- a_1^* : kritische activiteit
- C_o^* : kritische concentratie in water
- C_o^{max} : maximale oplosbaarheid in water
- : glas/rubberovergang treedt niet op

Uit tabel 9.8 blijkt dat voor de onderzochte organische verbindingen de eventuele glas/rubberovergang van PVC eerst optreedt voor concentraties die slechts een fractie kleiner zijn dan de verzadigingsconcentratie in water.

9.4.1.3 Factoren die van invloed zijn op de interpretatie van de verkregen resultaten

Een drietal factoren bemoeilijken een volledige kwantitatieve interpretatie van de in tabel 9.7 gepresenteerde experimentele resultaten.

- 1: De fluctuatie van de buitenconcentratie blijkt voor het merendeel van de verrichte experimenten vrij groot te zijn (zie tabel 9.7). In de experimenten I en IV zijn de PVC-buizen gedurende een periode van in totaal 4 tot 5 weken blootgesteld aan concentraties van chloorbenzeen en toluen die iets groter zijn dan de kritische concentraties C_o^* voor beide verbindingen (zie tabel 9.8). In welke mate en op welke wijze dit van invloed is op het tijdsafhankelijk permeatiegedrag van deze verbindingen in een PVC-buis valt niet in te schatten. Een soortgelijke voorspelling is niet te geven omtrent de invloed van de fluctuatie van de buitenconcentratie op het permeatie-proces in PVC voor de overige uitgevoerde experimenten. De buitenconcentratie overschrijdt voor geen van deze experimenten de kritische concentratie C_o^* maar is wel zodanig groot is dat afwijkingen van het ideale Fickse diffusiegedrag in PVC kunnen optreden.
- 2: Vanwege ruimtegebrek zijn halverwege het permeatie-onderzoek (na een expositietijd van ± 300 dagen) alle flessen, met uitzondering van die voor m-xyleen, verplaatst naar een ruimte waarin de expositietemperatuur varieert van $10\text{ }^\circ\text{C}$ (minimaal) tot $25\text{ }^\circ\text{C}$ (maximaal). Aangezien de oplosbaarheid van een organische verbinding in water afhankelijk is van de temperatuur zal de activiteit van de onderzochte organische verbindingen mede zijn bepaald door temperatuurfluctuaties.
- 3: Tijdens het in dit rapport beschreven permeatie-onderzoek is proefondervindelijk geconstateerd dat gedetecteerde concentraties tot $\pm 2\text{ }\mu\text{g.liter}^{-1}$ niet significant zijn. De gekozen opzet van het gehele permeatie-onderzoek zal hier mede

de oorzaak van zijn. Als mogelijke foutenbronnen kunnen worden genoemd: de monsternamen in relatie met de ruimte; het aantal te analyseren monsters op een dag; toevallige fouten in de analyse, de zeer lange stagnatietijden en dergelijke.

9.4.1.4 Toelichting bij de gepresenteerde resultaten

Bij de in tabel 9.7 gepresenteerde resultaten dienen vier opmerkingen te worden gemaakt.

- 1: De vermelde waarden voor de gemiddelde gedetecteerde concentratie aan gepermeerde stof in het water binnen de buis (gemiddelde buisconcentratie) zijn berekend volgens het rekenkundig gemiddelde. Dit wil zeggen dat is aangenomen dat de concentratie aan gepermeerde stof per tijds-eenheid gelijk is. Voor de experimenten I (chlorobenzeen) en IV (tolueen) is dit zeker niet het geval.
- 2: De met een ** gemerkte waarden voor de gemiddelde buisconcentratie bevatten een uitbijter waardoor de vermelde waarden groter zijn dan de "werkelijke" waarden (zie ook Appendix 9A).
- 3: Het aantal opgegeven dagen alvorens permeatie is aangetoond door een PVC-buis is voor het merendeel van de experimenten dubieus. Dit is zeker het geval voor experiment VII (tolueen) en X (propylbenzeen). Voor tolueen is dit twijfelachtig omdat de gedetecteerde concentratie $1,4 \mu\text{g.liter}^{-1}$ bedraagt (zie tabel 9A.2) en derhalve niet als daadwerkelijk significant kan worden aangemerkt, terwijl voor propylbenzeen de aangetoonde permeatie is gebaseerd op een uitbijterwaarde.
- 4: Vanwege technische omstandigheden moest het experiment met propylbenzeen na 503 dagen worden beëindigd.

9.4.1.5 Conclusies

Vanwege de in paragraaf 9.4.1.3 en 9.4.1.4 genoemde factoren kunnen uit de in tabel 9.7 gepresenteerde resultaten slechts semi-kwantitatieve conclusies worden getrokken. Deze zijn:

- 1: Gedurende een expositietijd van ongeveer 2 jaar is slechts significante permeatie door PVC-buizen aangetoond voor toluen en chloorbenzeen met een gemiddelde activiteit van $\pm 0,65$.
- 2: De vraag of kans dat significante permeatie door PVC-buizen onder praktijkomstandigheden zal optreden wordt pas relevant wanneer de activiteit a_1 van een tot verweking in staat zijnde organische verbinding de kritische activiteit a_1^* nadert.
- 3: Het verrichten van permeatie-experimenten aan PVC-buizen is zowel arbeidsintensief als zeer tijdrovend en gaat derhalve gepaard met veel kosten. Vanuit praktijk oogpunt bezien is dit type experimenten dan ook af te raden. Een veel efficiëntere werkwijze is het beschreven sorptie-onderzoek met de balansmethode.

9.4.2 Experimenten vanuit de dampfase

9.4.2.1 Resultaten

Voor een drietal organische verbindingen zijn permeatie-experimenten verricht aan PVC-buizen met wanddiktes van 0,8 mm en 1,6 mm. De onderzochte organische stoffen zijn toluen, m-xyleen en ethylbenzeen. Voor de laatste twee verbindingen is de permeabiliteit door PVC slechts onderzocht bij één concentratie. De opgelegde concentraties zijn voor deze beide verbindingen zodanig gekozen dat mag worden verwacht dat het permeatieproces in PVC wordt bepaald door Fickse diffusie. In het geval

Exp.	Organische verbinding	gemiddelde buitenconc. (mg.liter ⁻¹)	gemiddelde activiteit a ₁	Permeatie door PVC aangetoond?		looptijd t (dag)
				0,8 mm(**)	1,6 mm	
I	tolueen	4,9 (± 2,2)	0,05	neen	neen	377
II	tolueen	5,1 (± 1,9)	0,05	ja	neen	441
III	tolueen	4,7 (± 1,7)	0,05	neen	neen	102
IV	tolueen	16,3 (± 9,5)	0,15	ja/neen(*)	neen/neen	375
V	tolueen	42,6 (± 13,6)	0,40	neen	neen	180
VI	tolueen	51,3 (± 16,4)	0,48	neen	neen	181
VII	tolueen	50,0 (± 16,1)	0,47	neen	neen	180
VIII	tolueen	93,1 (± 6,1)	0,88	ja	ja	58
IX	m-xyleen	2,7 (± 1,6)	0,08	ja(*)	neen	553
X	ethylbenzeen	2,8 (± 1,3)	0,06	neen	neen	553

Tabel 9.9 - Resultaten van het permeatie-onderzoek met de flesmethode aan PVC-buizen met wanddiktes van 0,8 mm en 1,6 mm voor verschillende concentraties van dampvormig toluene, m-xyleen en ethylbenzeen bij 20 °C

* : Zie paragraaf 9.4.2.2.

** : De 0,8 mm PVC-buizen zijn specifiek voor dit onderzoek gefabriceerd en dus niet als zodanig voor handelsdoeleinden beschikbaar.

van toluen zijn permeatie-experimenten verricht voor een vijftal verschillende concentraties, waarvan enkele in duplo. De concentraties zijn zodanig gekozen dat Fickse, dan wel anomale of front-diffusie in PVC kan optreden. Bij één experiment zijn in één fles twee PVC-buizen geplaatst met een wanddikte van 1,6 mm en twee buizen met een wanddikte van 0,8 mm. Tabel 9.9 geeft een overzicht van de verkregen resultaten.

9.4.2.2 De betrouwbaarheid van de resultaten die zijn verkregen voor PVC-buizen met een wanddikte van 0,8 mm

Uit tabel 9.9 blijkt dat de permeatiedata voor de 0,8 mm PVC-buizen inconsistent zijn. Voor m-xyleen trad permeatie reeds op na een expositietijd van ± 20 dagen. De gedetecteerde concentratie aan m-xyleen bedroeg na doorslag gemiddeld $\pm 15 \mu\text{g.liter}^{-1}$ bij een gemiddelde stagnatietijd van 5 dagen. Voor ethylbenzeen is bij de 0,8 mm PVC-buis gedurende een expositietijd van 553 dagen geen permeatie aangetoond. De χ -waarden en de opgelegde penetrant-activiteiten zijn voor beide verbindingen nagenoeg gelijk. Deze inconsistentie in de permeatie-data voor de 0,8 mm PVC-buizen wekt dan ook enige bevreemding. Een soortgelijke tegenstrijdigheid is waargenomen bij de experimenten II en IV (zie tabel 9.9). In experiment IV is voor één 0,8 mm PVC-buis permeatie van toluen aangetoond na 45 dagen. De gedetecteerde concentratie aan toluen bedroeg na doorslag gemiddeld $10 \mu\text{g.liter}^{-1}$ bij een gemiddelde stagnatietijd van 5 dagen. Voor de andere 0,8 mm PVC-buis is gedurende 375 dagen geen permeatie aangetoond. Derhalve lijkt de vraag gewettigd of de speciaal voor dit onderzoek geëxtrudeerde 0,8 mm PVC-buizen een niet-homogene structuur of iets der-

gelijks bezitten.

Op grond van voornoemde inconsistenties in de permeatiedata voor de 0,8 mm PVC-buizen moet worden geconcludeerd dat alleen de verkregen resultaten voor de 1,6 mm PVC-buizen betrouwbaar zijn.

9.4.2.3 Permeatie door PVC-buizen voor een nagenoeg verzadigde toluendamp

In experiment VIII (zie tabel 9.9) zijn de PVC-buizen blootgesteld aan een nagenoeg verzadigde toluendamp. Voor de 0,8 mm PVC-buis is na 18 dagen permeatie aangetoond terwijl dit voor de 1,6 mm PVC-buis na 26 dagen het geval is geweest. Zodra doorslag éénmaal heeft plaatsgevonden wordt vervolgens binnen één week nagenoeg de verzadigingsconcentratie van toluen in water bereikt.

9.4.2.4 Conclusies

Uit de verkregen resultaten kan worden geconcludeerd dat:

- permeatie door PVC-buizen slechts is aangetoond voor een nagenoeg verzadigde toluendamp;
- de gedetecteerde permeatie door 0,8 mm PVC-buizen uitermate twijfelachtig is.

9.5 Permeatie-experimenten aan circa één millimeter dikke PVC-films

9.5.1 Opzet

Om een indruk te verkrijgen van de maximale permeabiliteit van een organische verbinding door PVC zijn een aantal permeatie-experimenten verricht waarbij een 1 millimeter dikke PVC-film (zie paragraaf 7.3) is blootgesteld aan een praktisch verzadigde concentratie van een organische verbinding in

water. Tot de onderzochte verbindingen behoorden toluen en m-xyleen.

9.5.2 Resultaten

Permeatie van toluen ($a_1 = \pm 0,87$) werd voor de eerste maal aangetoond na een expositietijd van 68 dagen. Voor m-xyleen ($a_1 = \pm 0,79$) bedroeg deze periode 80 dagen. Na doorslag werd een gemiddelde stofstroom gedetecteerd van ongeveer 170 mg.m^{-2} per dag voor toluen en van 60 mg.m^{-2} per dag voor m-xyleen.

9.5.3 Interpretatie van de verkregen resultaten

Uit tabel 9.8 blijkt dat de opgelegde concentraties aan toluen en m-xyleen ongeveer gelijk zijn aan die waarvoor de glas/rubberovergang van PVC bij benadering optreedt. Derhalve lijkt de conclusie gewettigd dat de gedetecteerde permeatie het gevolg is geweest van front-diffusie in PVC.

Een andere mogelijkheid is dat de gedetecteerde permeatie is veroorzaakt dan wel is versneld door eventueel aanwezige haarscheurtjes in de PVC-films. Deze haarscheurtjes moeten dan zijn ontstaan tijdens het uitwalsen van de weke opengesneden PVC-buis. Derhalve werden aselekt diverse microtoomcoupes gemaakt van PVC-films die nog niet waren gebruikt voor experimenteel onderzoek. Vervolgens werden foto's (100 maal vergroot) van deze coupes gemaakt. Op deze foto's waren aan beide zijden van het oppervlak van de film enige haarscheurtjes zichtbaar met een maximale lengte van $\pm 0,05 \text{ mm}$. Uit microscopisch onderzoek aan microtoomcoupes die zijn verkregen uit PVC-buizen bleek dat deze haarscheurtjes vrijwel zeker niet kunnen zijn ontstaan

tijdens het snijden met de microtoom.

Bij navraag bleek dat de betreffende PVC-films waren verkregen door de buis te verhitten tot ongeveer 120 °C waarna de buis werd uitgewalst bij een temperatuur kleiner dan of ongeveer gelijk aan die van de glastemperatuur. Op grond van het glaspolymere karakter van PVC kunnen onder deze omstandigheden haarscheurtjes ontstaan. Vorming van haarscheurtjes wordt voorkomen wanneer een PVC-buis wordt verhit tot 200 °C en vervolgens wordt uitgewalst bij een temperatuur die hoger is dan de glastemperatuur.

9.5.4 Conclusies

Op grond van de in paragraaf 9.5.3 geformuleerde overwegingen moet ten sterkste worden betwijfeld of de resultaten die zijn verkregen voor de onderzochte macroscopisch dikke PVC-films op enigerlei wijze mogen worden vertaald naar PVC-buizen. Verder onderzoek aan deze films is dan ook achterwege gelaten.

9.6 Slotconclusies

Op grond van de geformuleerde conclusies per deelonderzoek (liquid-immersion, balansmethode en flesmethode) kan worden gesteld dat geen significante permeatie door PVC-buizen optreedt voor

- alcoholen, alfatische koolwaterstoffen en organische zuren;
- gealkyleerde aromaten indien de activiteit kleiner is dan 0,25;
- gechloreerde koolwaterstoffen, anilines, ketonen en nitrobenzenen wanneer de activiteit kleiner is dan 0,1.

9.7 Vertaling naar de praktijk

Wanneer een PVC-leiding in het grondwater is gelegen en is blootgesteld aan een organische verbinding met een concentratie van $x \text{ mg.liter}^{-1}$ kan afhankelijk van het type verbinding en op basis van de in paragraaf 9.6 geformuleerde richtlijnen worden uitgemaakt tot welke penetrantactiviteit de PVC-buis zeker niet permeabel is. De omrekening van activiteit naar concentratie kan worden gemaakt door de maximale oplosbaarheid in water van deze verbinding (zie hoofdstuk 14) te vermenigvuldigen met de maximaal toegestane penetrantactiviteit. Indien de aldus berekende maximaal toegestane concentratie de gedetecteerde concentratie van $x \text{ mg.liter}^{-1}$ overschrijdt moet ten sterkte worden overwogen de PVC-leiding te vervangen.

In die gevallen dat de PVC-leiding boven het grondwater is gelegen en de concentratie van de organische verontreiniging in de "bodemplucht" bekend is dient de maximaal toegestane dampconcentratie bekend te zijn en derhalve de maximale dampconcentratie. Deze kan voor een groot aantal organische verbindingen worden berekend (dan wel worden geschat) met behulp van vergelijking (14.2).

Tabel 9A.1

Systeem : chloorbenzeen (aq)/PVC

C_{O}^{max} chloorbenzeen: 500 mg.liter⁻¹

C_{O}^{exp} (exp. I) : 314 (± 113) mg.liter⁻¹; ($a_1 = ± 0,63$)

C_{O}^{exp} (exp. II) : 148 (± 38) mg.liter⁻¹; ($a_1 = ± 0,30$)

C_{O}^{exp} (exp. III) : 87 (± 25) mg.liter⁻¹; ($a_1 = ± 0,17$)

Looptijd experiment (dag)	$a_1 = ± 0,63$	$a_1 = ± 0,30$	$a_1 = ± 0,17$
	buisconc. ($\mu\text{g.liter}^{-1}$)	buisconc. ($\mu\text{g.liter}^{-1}$)	buisconc. ($\mu\text{g.liter}^{-1}$)
267	0,7	< 0,1	< 0,1
307	10,3	< 0,1	< 0,1
330	11,9	< 0,1	< 0,1
355	17,9	< 0,1	< 0,1
400	28,8	< 0,1	< 0,1
442	33,3 *	6,0 *	4,1 *
502	41,6	1,9	1,6
539	32,3	2,0	2,8
600	82	5,5	4,3
651	138	2,2	1,5
679	194	2,0	3,1
734	230	3,7	1,7

Opmerking: De met een * gemerkte data in de tabellen 9A.1 tot en met 9A.4 (bepaald op 15 december 1983) moeten worden beschouwd als uitbijters. Mogelijke oorzaken zijn:

- 1: Gedurende een periode van ongeveer 3 weken bedroeg de expositietemperatuur ongeveer 30 °C.
- 2: De gedetecteerde concentraties van alle op 15 december 1983 geanalyseerde monsters (inclusief PE) zijn veel groter dan op grond van een reeks van data mag worden verwacht.

Tabel 9A.2

Systeem : toluen (aq)/PVC
 C_o^{max} toluen : 515 mg.liter⁻¹
 C_o^{exp} (exp. IV) : 344 (\pm 112) mg.liter⁻¹; ($a_1 = \pm 0,67$)
 C_o^{exp} (exp. V) : 271 (\pm 105) mg.liter⁻¹; ($a_1 = \pm 0,53$)
 C_o^{exp} (exp. VI) : 226 (\pm 71) mg.liter⁻¹; ($a_1 = \pm 0,44$)
 C_o^{exp} (exp. VII) : 59 (\pm 15) mg.liter⁻¹; ($a_1 = \pm 0,11$)

Looptijd experiment (dag)	$a_1 = \pm 0,67$	$a_1 = \pm 0,53$	$a_1 = \pm 0,44$	$a_1 = \pm 0,11$
	buisconc. (μ g.liter ⁻¹)	buisconc. (μ g.liter ⁻¹)	buisconc. (μ g.liter ⁻¹)	buisconc. (μ g.liter ⁻¹)
313	2,4	0,6	< 0,1	< 0,1
336	1,8	0,6	< 0,1	< 0,1
361	4,3	< 0,1	< 0,1	< 0,1
406	6,4	3,4	< 0,1	< 0,1
448	12,4 *	0,8	23,0 *	< 0,1
503	6,4	0,2	0,6	< 0,1
547	6,6	1,0	3,5	1,4
609	14,8	2,1	1,6	1,8
659	29,1	1,9	3,7	0,8
687	28,6	2,4	2,2	3,2
742	92,8	6,7	1,0	0,8

Opmerking

Proefondervindelijk is vastgesteld dat concentraties tot circa 2 μ g.liter⁻¹ als niet-significant beschouwd moeten worden. Hiervoor zijn een drietal oorzaken aan te geven, te weten:

- de experimentele werkwijze die gevolgd diende te worden tijdens het onderzoek (zie hoofdstuk 6);
- de toevallige fouten bij monsternamen en analyse; met name het feit dat voorspoelen van de monsterkranen niet mogelijk is door de beperkte hoeveelheid water per buis;
- de flessen zijn halverwege de experimenten - noodzakelijkerwijze - verplaatst naar een andere ruimte (zie paragraaf 9.4.1.3).

Tabel 9A.3

Systeem : m-xyleen (aq)/PVC
 C_o^{max} m-xyleen : 190 mg.liter⁻¹
 C_o^{exp} (exp. VIII) : 141 (\pm 40) mg.liter⁻¹; ($a_1 = \pm 0,74$)
 C_o^{exp} (exp. IX) : 86 (\pm 6) mg.liter⁻¹; ($a_1 = \pm 0,45$)

Looptijd experiment (dag)	$a_1 = \pm 0,74$	$a_1 = \pm 0,45$
	buisconc. (μ g.liter ⁻¹)	buisconc. (μ g.liter ⁻¹)
300	3,2	< 0,1
323	1,2	< 0,1
348	1,3	< 0,1
393	2,5	< 0,1
435	2,2	< 0,1
490	2,7	< 0,1
595	2,1	< 0,1
656	0,6	< 0,1

Tabel 9A.4

Systeem : propylbenzeen (aq)/PVC
 C_o^{max} propylbenzeen: 60 mg.liter⁻¹
 C_o^{exp} (exp. X) : 47 (\pm 13) mg.liter⁻¹; ($a_1 = \pm 0,72$)

Looptijd experiment (dag)	$a_1 = \pm 0,72$
	buisconc. (μ g.liter ⁻¹)
391	< 0,1
433	14,3 *
493	1,3

10 RUBBERRINGEN

10.1 Aanleiding en doelstelling van het onderzoek

Het onderzoek dient inzicht te verschaffen omtrent de grootte van de permeabiliteit van een organische verbinding door rubberringen en de invloed hiervan op de drinkwaterkwaliteit.

Hiertoe zijn allereerst de variabelen bepaald die van invloed zijn op de concentratie aan gepermeerde stof in het drinkwater. Uit modelberekeningen blijkt dat de concentratie aan gepermeerde stof op voorhand niet te allen tijde is te verwaarlozen wanneer wordt uitgegaan van een bepaalde niet-onrealistische aanname. Derhalve is een oriënterend experimenteel onderzoek gestart waarin de vraag centraal staat of de gemaakte aanname ook daadwerkelijk geldig is. De resultaten van dit oriënterend experimenteel onderzoek zijn tot op heden echter te schaars om de gemaakte aanname afdoende te kunnen bevestigen dan wel te weerleggen. Dit hoofdstuk beperkt zich dan ook tot de presentatie van een modelberekening.

10.2 De concentratie aan gepermeerde stof in de stationaire toestand

De permeatie van een organische verbinding door een rubberring kan worden beschreven met de twee wetten van Fick. De concentratie aan gepermeerde stof per tijdseenheid is maximaal wanneer het permeatieproces in de stationaire toestand is beland.

10.2.1 De contactoppervlak/volume-verhouding

De concentratie aan organische stof die in de sta-

tionaire toestand bij gegeven buitenconcentratie en stagnatietijd in het drinkwater is gepermeërd kan als volgt worden berekend. De stofstroom $Q(\Delta t)$ wordt gegeven door:

$$Q(\Delta t) = \frac{\bar{P} C_o^{\text{exp}} \Delta t}{l} \quad (10.1)$$

met: $Q(\Delta t)$: hoeveelheid aan gepermeëerde stof per oppervlakte-eenheid ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)

\bar{P} : permeabiliteitscoëfficiënt van de organische verbinding in de rubberring ($\text{m}^2 \cdot \text{dag}^{-1}$)

C_o^{exp} : buitenconcentratie van de organische verbinding ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)

Δt : stagnatietijd van het drinkwater (dag)

l : dikte van de rubberring in de koppeling c.q. diffusieweg in de ring (m).

Voor de omrekening naar concentratie dient $Q(\Delta t)$ te worden vermenigvuldigd met het contactoppervlak van de rubberring en te worden gedeeld door de inhoud van de buis. De concentratie $C(\Delta t)$ wordt derhalve gegeven door:

$$C(\Delta t) = \frac{n \cdot ((r_2 + d)^2 - r_2^2) \cdot \bar{P} \cdot C_o^{\text{exp}} \cdot \Delta t}{l r_1^2 \cdot h} \quad (10.2)$$

met: $C(\Delta t)$: concentratie aan gepermeëerde stof in het drinkwater bij Δt dagen stilstand ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)

r_2 : uitwendige straal van de buis (m)

r_1 : inwendige straal van de buis (m)

d : effectieve contactdikte van de rubberring c.q. spleetwijdte (m)

h : lengte van de buis (m)

n : aantal ringen

Vergelijking (10.2) kan in vrij goede benadering worden vereenvoudigd tot:

$$C(\Delta t) = \frac{2 \cdot n \cdot d \cdot r_2 \cdot \bar{P} \cdot C_o^{\text{exp}} \cdot \Delta t}{1 \cdot r_1^2 \cdot h.} \quad (10.3)$$

De concentratie $C(\Delta t)$ is volgens vergelijking (10.3) recht evenredig met d/r_1 indien de wanddikte van de buis veel kleiner is dan de inwendige straal. De contactoppervlak/volumeverhouding wordt derhalve bepaald door de factor d/r_1 . Uit vergelijking (10.3) blijkt tevens dat de grootte van $C(\Delta t)$ afhankelijk is van 8 variabelen.

10.2.2 Een rekenvoorbeeld

Een indruk omtrent de grootte van de concentratie aan gepermeerde stof in het drinkwater kan worden verkregen aan de hand van de volgende modelberekening.

We beschouwen rubberringen die zitten ingesloten in niet-permeabele koppelingen welke metalen buisstukken van 4 meter met elkaar verbindt (dat wil zeggen $n=1$ en $h=2$ m in vergelijking (10.3)). De buitendiameter van de metalen buis bedraagt 30 mm, de wanddikte is gelijk aan 2 mm. De dikte van de rubberring (c.q. diffusieweg) in de koppeling bedraagt 3,5 mm. De spleetwijdte is gelijk aan 0,2 mm.

Bij 2 dagen stilstand van het drinkwater wordt de concentratieratio $C(\Delta t)/C_o^{\text{exp}}$ in de stationaire toestand volgens vergelijking (10.3) gegeven door

$$\frac{C(\Delta t)}{C_o} = 10 \cdot \bar{P} \quad (10.3a)$$

Voor een organische verbinding met een permeabili-

teitscoëfficiënt \bar{P} van $10^{-6} \text{ m}^2.\text{dag}^{-1}$ en een buitenconcentratie C_o^{exp} van $100 \text{ mg.liter}^{-1}$ bedraagt de concentratie aan gepermeërde stof $C(\Delta t)$ in het drinkwater derhalve $1 \text{ } \mu\text{g.liter}^{-1}$.

Voor polyetheen zijn de permeabiliteitscoëfficiënten van vele lipofiele organische verbindingen vaak groter dan $10^{-6} \text{ m}^2.\text{dag}^{-1}$ (zie hoofdstuk 8). Op voorhand lijkt het derhalve niet onrealistisch te veronderstellen dat de permeabiliteitscoëfficiënten van lipofiele organische verbindingen voor lipofiele rubberringen van dezelfde orde van grootte zijn; dat wil zeggen $10^{-6} \text{ m}^2.\text{dag}^{-1}$.

Wanneer deze aanname inderdaad mag worden gemaakt kan uit het gepresenteerde rekenvoorbeeld worden geconcludeerd dat significante permeatie door rubberringen op voorhand niet altijd valt uit te sluiten voor hoge concentraties van organische verbindingen in combinatie met (zeer) lange stagnatietijden van het drinkwater.

10.3 Aanbevelingen voor nader onderzoek

Voor diverse typen rubberringen zal de permeabiliteitscoëfficiënt \bar{P} moeten worden bepaald voor verschillende organische verbindingen.

11 ASBEST-CEMENT

11.1 Inleiding

Asbest-cement bestaat, op basis van droge stof, uit ongeveer 15 procent asbest en 85 procent cement. In droge toestand is asbest-cement een enigszins poreus materiaal. Onder invloed van water ondergaat asbest-cement structuurveranderingen waardoor de porositeit van dit materiaal afneemt in de tijd. Derhalve mag worden verwacht dat ook de permeabiliteit van met water verzadigde asbest-cement buizen zal afnemen in de tijd.

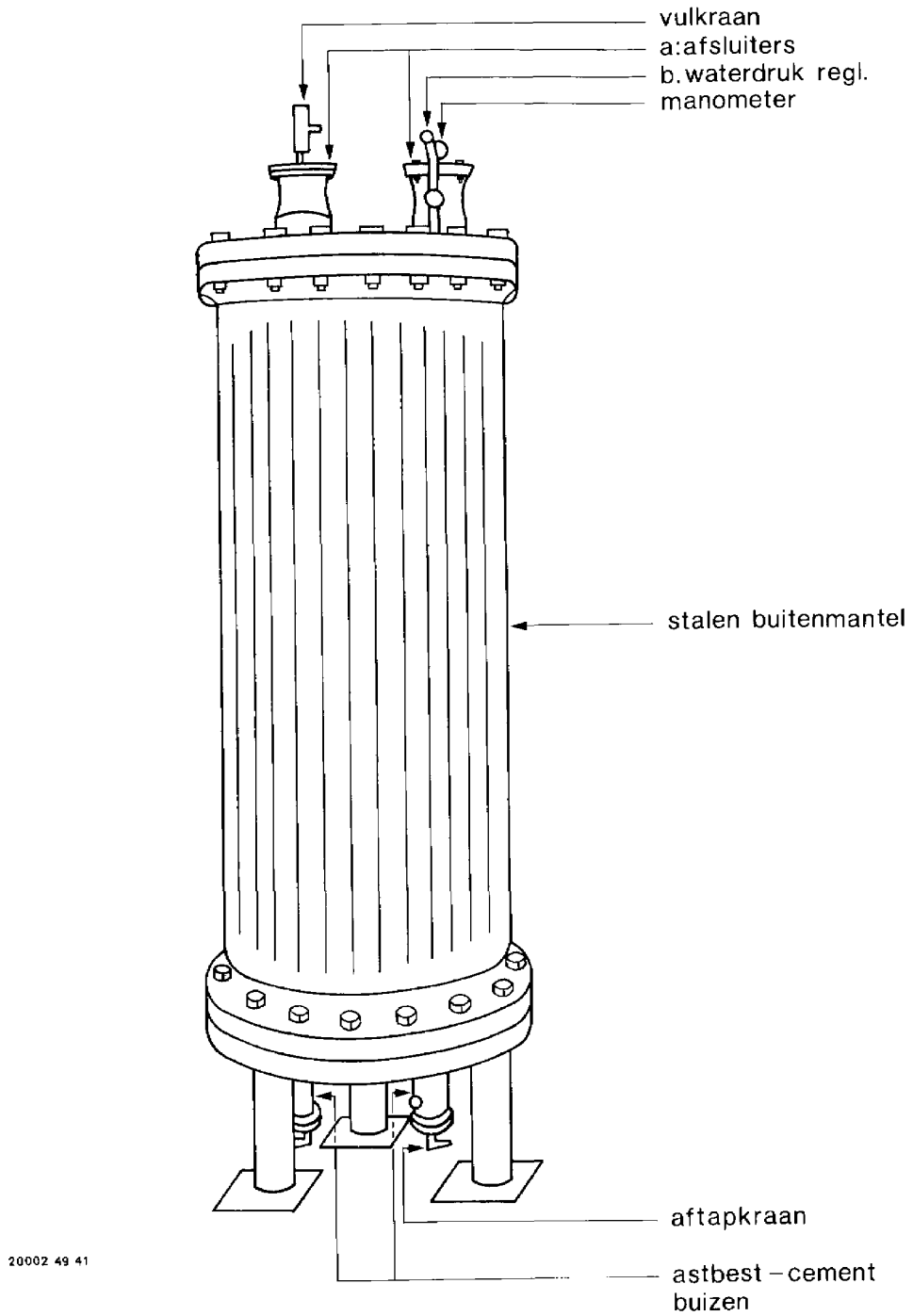
Uit het Rapport van de Studiecommissie Asbest-Cement Buizen (1948) is gebleken dat de permeabiliteit van AC-buizen voor gassen tot praktisch nul is gedaald wanneer deze buizen gedurende jaren in de grond zijn gelegen. De waargenomen verschijnselen werden toegeschreven aan watersorptie waardoor de structuur van asbest-cement verandert.

Ander onderzoek heeft uitgewezen dat een met water verzadigde AC-buis vrijwel geheel dicht is voor water en aardgas (onderzoek van Eternit B.V.). Op basis van deze gegevens en mede gelet op de complexe materiaaleigenschappen van asbest-cement is besloten het in dit hoofdstuk beschreven onderzoek geheel empirisch op te zetten.

11.2 Experimenteel

11.2.1 De opstelling

Het permeatie-onderzoek aan asbest-cement buizen is verricht met de opstelling zoals is geschetst in figuur 11.1. Deze opstelling bestaat uit een stalen mantelbuis van circa 2 m hoog die is afgesloten met



Figuur 11.1 - Proefopstelling voor het permeatie-
onderzoek aan asbest-cement buizen

flenzen. Door deze flenzen zijn 2 AC-buizen met een diameter van 100 mm gestoken. Binnen de buizen bevindt zich schoon drinkwater. Het water buiten de buizen is verontreinigd met een mengsel van de te onderzoeken organische verbindingen. De proefopstelling is zodanig ontworpen dat zowel het water binnen als buiten de AC-buizen onder druk kan worden gezet.

11.2.2 Beschrijving van de verrichte experimenten

Voor een drietal situaties is de permeatie door AC-buizen onderzocht, te weten:

- I. Het water buiten de buizen is onder een druk gezet van 5,5 bar;
- II. Zowel het water binnen als buiten de buizen is niet onder druk gezet (drukloos);
- III. Het water binnen de buizen is onder een druk gezet van 3,5 bar.

De deelonderzoeken I (buitendruk) en II (drukloos) zijn verricht aan dezelfde AC-buizen. Voor deelonderzoek III (binnendruk) zijn nieuwe buizen gebruikt. De experimenten zijn uitgevoerd bij een expositietemperatuur van 15 ± 5 °C.

De AC-buizen zijn voor de aanvang van de deelonderzoeken I en III gedurende 3 tot 4 weken blootgesteld aan schoon water. Vervolgens is een mengsel van de te onderzoeken organische verbindingen aan het water buiten de buizen toegevoegd. Direct daarna is de gewenste druk opgelegd.

Op regelmatige tijden is het water binnen de buizen afgetapt en gaschromatografisch geanalyseerd waarna de buizen weer zijn gevuld met schoon water. Tevens is regelmatig het verontreinigde water buiten de buizen geanalyseerd.

Organische verbinding	buitenconc. ($\mu\text{g}\cdot\text{liter}^{-1}$)	looptijd experiment (dag)																		
		11		26		33		39		48		61		76		111				
		I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II			
hexaan	} (43 ± 24) · 10 ³	88	82	60	76	28	76	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,9	2,8
methylethylketon		29	10	12	6,9	4,5	2,9	4,0	0,1	4,0	0,3	4,1	2,9	3,6	3,3	4,3	2,9	2,9	2,9	2,9
1,2-dichloorpropaan	} (52 ± 27) · 10 ³	107	12,6	11	1,7	2,0	0,7	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	1,4	0,5	0,6	0,7	3,4	1,3	1,3	1,3
trichlooretheen		21	6,8	10	9,1	4,3	2,2	3,8	0,1	4,0	2,0	4,4	2,4	4,2	2,5	5,3	2,8	2,8	2,8	2,8
tolueen	} (30 ± 13) · 10 ³	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
tetrachlooretheen		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
chloorbenzeen	} (46 ± 18) · 10 ³	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
dichloorisopropylether		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
naftaleen	(0,7 ± 0,1) · 10 ³	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0,5	0,4	0,7	0,4	1,4	0,1	0,1	0,1

Tabel 11.1 - Gedetecteerde concentratie aan gepermeëerde stof door asbest-cement buizen (buis I en II) in $\mu\text{g}\cdot\text{liter}^{-1}$ bij een buitendruk van 5,5 bar

De totale tijdsduur van het experiment bedroeg 111 dagen. Er zijn monsters getrokken na respectievelijk 11, 26, 33, 39, 48, 61, 76 en 111 dagen waarbij na elke monstername het water binnen de AC-buizen is ververst.

* : Niet bepaald.

Organische verbinding	buitenconc. ($\mu\text{g.liter}^{-1}$)	looptijd experiment (dag)								
		28		53		91		109		
		I	II	I	II	I	II	I	II	
hexaan	} (46 \pm 9) $\cdot 10^3$	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	3,0	3,0
methylethylketon										
1,2-dichloorpropaan	} (61 \pm 15) $\cdot 10^3$	6,3	3,6	4,0	2,8	3,4	2,5	2,5	2,4	2,4
trichlooretheen										
tetrachlooretheen	(32 \pm 4) $\cdot 10^3$	6,8	3,1	5,2	2,6	4,4	2,3	2,6	2,0	2,0
tolueen	(107 \pm 11) $\cdot 10^3$	8,5	3,5	3,0	0,7	2,5	0,5	0,2	0,1	0,1
chloorbenzeen	(65 \pm 8) $\cdot 10^3$	7,3	0,1	0,8	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1
dichloorisopropylether	(135 \pm 26) $\cdot 10^3$	9,8	0,1	0,6	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
naftaleen	(1,1 \pm 0,7) $\cdot 10^3$	3,8	0,1	1,8	0,5	2,1	0,4	0,4	0,3	0,3

Tabel 11.2 - Gedetecteerde concentratie aan gepermeëerde stof door asbest-cement buizen (buis I en II) in $\mu\text{g.liter}^{-1}$ bij drukloze toestand

De totale tijdsduur van het experiment bedroeg 109 dagen. Er zijn monsters getrokken na respectievelijk 28, 53, 91 en 109 dagen waarbij na elke monstername het water binnen de AC-buizen is ververst.

* : Niet bepaald.

Organische verbinding	buitenconc. ($\mu\text{g} \cdot \text{liter}^{-1}$)	looptijd experiment (dag)											
		11		27		54		66		82			
		I	II	I	II	I	II	I	II	I	II		
methylethylketon	(7 \pm 2) $\cdot 10^3$	3,0	4,6	6,5	3,6	2,8	2,8	2,8	3,2	2,8	<0,1		
trichlooretheen	(120 \pm 70) $\cdot 10^3$	5,5	4,6	2,6	3,7	2,6	2,9	1,2	1,3	1,1	1,5		
tetrachlooretheen	(27 \pm 10) $\cdot 10^3$	10,2	10,9	3,0	9,7	9,2	11,7	4,4	6,0	4,5	8,0		
chloorbenzeen	(30 \pm 14) $\cdot 10^3$	3,1	4,7	0,9	3,0	0,8	2,8	0,4	0,4	0,4	0,8		
1,3-dichloorbenzeen	(10 \pm 4) $\cdot 10^3$	<0,1	<0,1	<0,1	0,4	<0,1	0,2	<0,1	<0,1	0,3	0,4		
tolueen	(44 \pm 24) $\cdot 10^3$	0,6	0,8	0,2	0,9	0,3	1,2	0,2	0,4	0,2	0,3		
propylbenzeen	(5 \pm 2) $\cdot 10^3$	<0,1	<0,1	<0,1	0,3	<0,1	1,3	0,3	0,2	<0,1	0,2		
dichloorisopropylether	(25 \pm 17) $\cdot 10^3$	3,3	6,8	2,4	6,8	1,8	10,7	3,3	5,4	2,1	5,4		

Tabel 11.3 - Gedetecteerde concentratie aan gepermeerde stof door asbest-cement buizen (buis I en II) in $\mu\text{g} \cdot \text{liter}^{-1}$ bij een binnendruk van 3,5 bar.
 De totale tijdsduur van het experiment bedroeg 82 dagen. Er zijn monsters getrokken na respectievelijk 11, 27, 54, 66 en 82 dagen waarbij na elke monstername het water binnen de AC-buizen is ververst.

11.3 Resultaten

De resultaten van de deelonderzoeken I, II en III zijn respectievelijk vermeld in tabel 11.1, 11.2 en 11.3.

Bij de tabellen 11.1 en 11.2 dient te worden opgemerkt dat de scheiding van hexaan en methylethylketon met behulp van gaschromatografie, alsmede die van trichlooretheen en 1,2-dichloorpropaan onvolledig blijkt te zijn. De vermelde concentraties zijn derhalve de som van de concentraties van de afzonderlijke componenten. In deelonderzoek III zijn de verbindingen hexaan, naphthaleen en 1,2-dichloorpropaan vervangen door 1,3-dichloorbenzeen en propylbenzeen.

11.4 Conclusie

Uit de drie deelonderzoeken blijkt dat de permeatie door asbest-cement buizen na een expositietijd van ongeveer 80 dagen verwaarloosbaar klein is; maximaal enkele microgrammen per liter bij gemiddeld 15 tot 20 dagen stilstand van het drinkwater.

Onder praktijkomstandigheden zal de permeatie door asbest-cement derhalve te allen tijde zijn te verwaarlozen.

12 BETON

12.1 Inleiding

Beton wordt gemaakt uit de grondstoffen cement, grind, water en zand. De eigenschappen van beton zijn onder andere afhankelijk van het type cement, de kiezelgrootte en de mengverhouding van de vier grondstoffen.

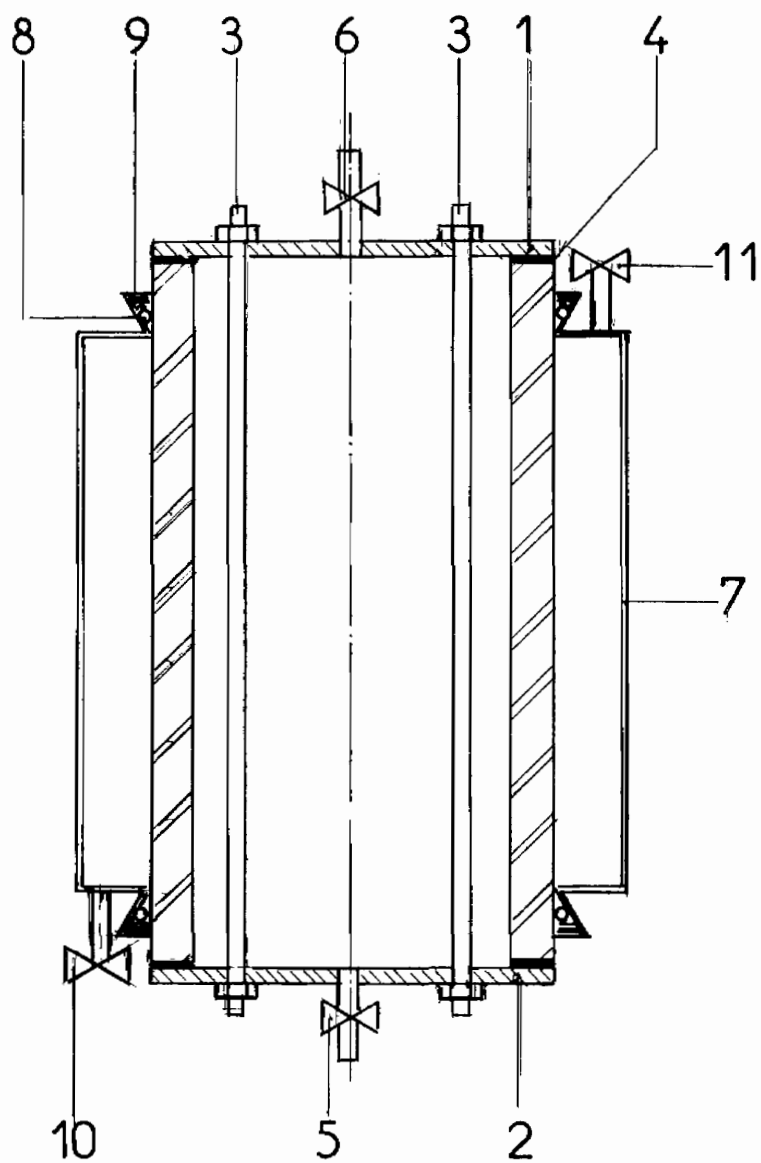
Beton is een enigszins poreus materiaal. Hierdoor kunnen zeer geringe hoeveelheden drinkwater onder invloed van de waterleidingdruk door de poriën naar buiten treden. Onder invloed van water wordt de porositeit van beton echter steeds kleiner. De buiswand wordt derhalve steeds dichter in de tijd.

Beïnvloeding van de drinkwaterkwaliteit door organische bodemverontreinigingen zou op kunnen treden wanneer de organische verbindingen tegen de waterstroom in door de poriën van buiten naar binnen kunnen diffunderen. Wanneer beton niet als een black-box wordt beschouwd dienen voor een mathematische beschrijving van dit diffusieproces op voorhand de materiaalkarakteristieken van de betonnen buis bekend te zijn; bijvoorbeeld, de tortueusheid ("kronkeligheid") van de diffusiewegen in de buiswand, de distributie van poriëngrootte en het aantal poriën per oppervlakte-eenheid. Aangezien informatie omtrent deze factoren niet beschikbaar is en daar bovendien de poreusheid van beton verandert als functie van tijd, is het onderzoek gemakshalve geheel empirisch opgezet.

12.2 Experimentele uitvoering

12.2.1 Opstelling

Voor het onderzoek naar beton zijn door de fabri-



Figuur 12.1 - Doorsnede van de opstelling voor het onderzoek naar de permeabiliteit van beton

kant buisstukken geleverd van 500 mm diameter en 1 m lengte. Voor het onderzoek is een proefopstelling ontworpen zoals is weergegeven in figuur 12.1.

De betonbuis wordt afgesloten met twee stalen platen (1 en 2) die met behulp van trekstangen (3) op de betonbuis worden geklemd. Tussen deze platen en de betonbuis is een rubber afdichting aangebracht (4). In de staalplaten zijn een aftap- (5) en een vulkraan (6) aangebracht. Aan de buitenzijde is een cylinder (7) aangebracht die met behulp van koper (8) en epoxyhars (9) wordt afgedicht. Ook op deze cilinder zijn kranen (10 en 11) aangebracht voor vullen, aftappen of monsternamen.

12.2.2 De druk

De buis is aan de binnenzijde gevuld met water met daarin opgelost de te onderzoeken organische verbindingen. De buitenmantel is gevuld met schoon water. Het water binnen de betonnen buis is onder druk gezet. Dit wil zeggen dat eventueel gedetecteerde organische stof in het water buiten de buis voornamelijk is toe te schrijven aan convectiestroming. Derhalve is de meest ongunstige situatie onderzocht. De opgelegde druk bedraagt 5 bar.

12.2.3 Uitvoering

De betonnen buis is gedurende een maand blootgesteld aan schoon water. Vervolgens is een mengsel van de te onderzoeken organische verbindingen aan het water binnen de buis toegevoegd, te weten: methanol; aceton; methylethylketon; trichlooretheen; tetrachlooretheen; toluen; chloorbenzeen; 1,3-dichloorbenzeen en di(chloorisopropyl)ether. Nadat de druk weer is verhoogd tot 5 bar is het

organische verbinding	binnen concentratie ($\mu\text{g} \cdot \text{liter}^{-1}$)	concentratie gepermeerde stof ($\mu\text{g} \cdot \text{liter}^{-1}$)				
		looptijd t(dag)				
		45	85	120	162	203
methanol	$50 \cdot 10^3$	< 100	*	*	*	*
aceton	$250 \cdot 10^3$	< 100	*	*	*	*
methylethylketon	$(5 \pm 1) \cdot 10^3$	9,2	< 0,1	< 0,1	2,8	< 0,1
trichlooretheen	$(96 \pm 67) \cdot 10^3$	47,5	2,5	1,3	2,7	1,6
tetrachlooretheen	$(63 \pm 39) \cdot 10^3$	13,2	1,6	1,2	1,8	1,3
tolueen	$(89 \pm 45) \cdot 10^3$	16,3	0,3	0,3	0,2	0,3
chloorbenzeen	$(56 \pm 24) \cdot 10^3$	16,5	0,5	0,4	0,4	0,4
1,3-dichloorbenzeen	$(23 \pm 13) \cdot 10^3$	4,4	0,6	0,4	0,3	0,4
dichloorisopropylether	$(142 \pm 69) \cdot 10^3$	11,0	2,2	6,1	5,7	4,0

Tabel 12.1a - Gedetecteerde concentratie aan gepermeerde stof door een betonnen buis (buis I)

De totale tijdsduur van het experiment bedroeg 203 dagen.

Er zijn monsters getrokken na respectievelijk 45, 85, 120, 162 en 203 dagen waarbij na elke monsternamen het water buiten de buis is ververs.

*: niet geanalyseerd

organische verbinding	binnen concentratie ($\mu\text{g} \cdot \text{liter}^{-1}$)	concentratie gepermeerde stof ($\mu\text{g} \cdot \text{liter}^{-1}$)				
		looptijd t (dag)				
		45	85	120	162	203
methanol	$70 \cdot 10^3$	<100	*	*	*	*
aceton	$150 \cdot 10^3$	<100	*	*	*	*
methylethylketon	$(4,3 \pm 0,8) \cdot 10^3$	4,1	<0,1	<0,1	2,8	<0,1
trichlooretheen	$(102 \pm 66) \cdot 10^3$	1,7	2,0	1,0	1,0	0,1
tetrachlooretheen	$(69 \pm 43) \cdot 10^3$	4,4	3,7	3,4	2,6	2,1
tolueen	$(122 \pm 61) \cdot 10^3$	9,8	5,7	4,2	2,6	2,9
chloorbenzeen	$(65 \pm 33) \cdot 10^3$	6,5	4,0	3,1	1,8	1,8
1,3-dichloorbenzeen	$(21 \pm 13) \cdot 10^3$	<0,1	<0,1	0,4	<0,1	0,4
dichloorisopropylether	$(95 \pm 40) \cdot 10^3$	1,4	6,1	17	10	7,8

Tabel 12.1b - Gedetecteerde concentratie aan gepermeerde stof door een betonnen buis (buis II)

De totale tijdsduur van het experiment bedroeg 203 dagen.

Er zijn monsters getrokken na respectievelijk 45, 85, 120, 162 en 203 dagen waarbij na elke monsternamen het water buiten de buis is verversd.

*: niet geanalyseerd

experiment gestart.

Op regelmatige tijden is het water buiten de buis afgetapt en geanalyseerd waarna de buitenmantel weer is gevuld met schoon water. Tevens is regelmatig het verontreinigde water binnen de buis geanalyseerd.

De experimenten zijn uitgevoerd bij een expositietemperatuur van 15 ± 5 °C.

12.3 Resultaten

De experimenten zijn in duplo uitgevoerd; dat wil zeggen aan twee betonnen buizen. De resultaten van het onderzoek zijn weergegeven in de tabellen 12.1a en 12.1b.

12.4 Conclusies

Uit de gepresenteerde resultaten blijkt dat de permeatie door beton zelfs in de meest ongunstige situatie valt te verwaarlozen.

13 INVENTARISATIE VAN BODEMVERONTREINIGENDE STOFFEN

13.1 Inleiding

In het kader van het permeatie-onderzoek is een inventarisatie opgezet van in bodemverontreinigingen voorkomende organische verbindingen. Deze inventarisatie heeft een tweeledig doel. Enerzijds is getracht een zo optimaal mogelijk, op de praktijk gericht onderzoeksprogramma op te stellen, anderzijds is er naar gestreefd om op basis van deze inventarisatie en van de resultaten van het permeatie-onderzoek enig inzicht te verkrijgen in de omvang van het permeatieprobleem in Nederland.

Ten behoeve van de opzet van het experimentele deel van het permeatie-onderzoek is een inventarisatie uitgevoerd op basis van de bij het KIWA beschikbare gegevens.

Voor de uiteindelijke inventarisatie is gebruik gemaakt van informatie van het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer (VROM) dat in de periode 1982/1984 voor een groot aantal bodemverontreinigingen gegevens heeft opgeslagen in een databank.

13.2 Opzet van de inventarisatie

Bij de eerste inventarisatie is gebruik gemaakt van resultaten van analyses van bodem- en grondwaterverontreinigingen die door het KIWA, veelal in opdracht van derden, zijn uitgevoerd. Over de herkomst van de monsters zijn veelal geen details bekend. Deze eerste inventarisatie is gebaseerd op naar schatting een honderdtal bodemverontreinigingen.

Bij deze inventarisatie is nagegaan welke organi-

(SBI) KODE	VEROORZAKER	VOLUME GROND [M3]			STOFNAAM	KONCENTRATIE IN GROND [MG/KG]			KONCENTRATIE IN WATER [UG/L]			
		IAAN- TAL	GE- MIDDELEDEAFWYKING	STAND. TAL		IAAN- TAL	GE- MIDDELEDEAFWYKING	STAND. TAL	IAAN- TAL	GE- MIDDELEDEAFWYKING	STAND. TAL	
6671	HANDEL IN HUISBRANDSTOF	4	783	397	3	MINERALE OLIE (TOTAAL)	11889	11611	2	23800	22200	2
6800	REPARATIEBEDR. GEBRUIKSG.	1	-	-	0	HUISBRANDOLIE	5400	0	1	9000	6000	2
						BENZEEN				8.9	0	1
						ETHYL-BENZEEN				170	0	1
						TOLUEEN				2670	0	1
						XYLEEN				650	0	1
6821	AUTOREPARATIEBEDRIJF	12	913	974	6	KOPPER (CU)	220	0	1	40	0	1
						ZINK (ZN)				165	85	2
						ARSEEN (AS)				140	0	1
						CADMIUM (CD)				4	0	1
						HWIK (HG)				.4	0	1
						LOOD (PB)	1646	1740	3	76.5	3.5	2
						CYANIDE (TOTAAL COMPLEX)				120	0	1
						AROMATEN (TOTAAL)				10	0	1
						BENZEEN	2.83	3.66	3	463	589	6
						ETHYL-BENZEEN	6.56	6.44	2	177	126	3
						TOLUEEN	14.2	13.8	2	219	297	5
						C3-BENZENEN	.93	0	1	515	445	2
						C4-BENZENEN	.395	0	1	118	2.5	2
						INDAAN				115	0	1
						METHYL-INDAAN				25	0	1
						BT-FENYL				22	0	1
						INDEEN				45	0	1
						DI-METHYL-INDAAN				13	0	1
						C5-BENZENEN				16	0	1
						XYLEEN	23.2	32.4	3	506	278	4
						FENOLEN				2760	2740	2
						DI-FERT-BUTYL-KRESOL	2.2	0	1			
						NAFTALEEN				1275	1225	2
						EOCL	8.9	0	1	1.1	0	2
						TRI-CHLOOR-ETHEEN				20	0	1
						BENZINE (TOTAAL)	761	0	1			
						MINERALE OLIE (TOTAAL)	9170	6920	8	7500	2990	4
						ALKAANEN	.237	0	1	48	0	1
						CYCLO-HEXAAN				6.2	0	1
						ALKEENEN				960	0	1
						ALKYNEEN				50	0	1
						TERPENEEN	.077	0	1			
						ALCOHOLEN	.9	0	1			
						DI-METHYL-BUTANOL				80	0	1
						ALDEHYDEN/KETONEN	2.43	0	1			
						DI-ISO-PROPYL-ETHER				87	0	1
						1,4-DIOXAAN				45	0	1
						ORGANISCHE STOFFEN				110	0	1
100	SPOORWEGEN	3	220		1	CHROOM (CR)	340	0	1	250	0	1
						NIKKEL (NI)	450	0	1	400	0	1
						ZINK (ZN)				205	0	1
						ARSEEN (AS)				19	0	1
						LOOD (PB)				50	0	1
						CYANIDE (VRIJ ION)	23	0	1	2700	0	1
						CYANIDE (TOTAAL COMPLEX)	22	0	1			
						SULFIDEN (TOTAAL ALS S)	20	0	1			
						FLUOREEN	13	0	1			
						FENOLEN	11	0	1	11	0	1

Figuur 13.1 - Voorbeeld van de computeruitvoer datanbank VROM

sche verbindingen zijn aangetroffen in grond of grondwater, met welke frequentie en in welke concentratierange.

In de databank van VROM zijn gegevens opgenomen van 910 bodemverontreinigingen (augustus 1984). Per locatie zijn de gevonden verontreinigende stoffen opgeslagen. Een stof wordt vermeld als deze op één locatie in meer dan 10 % van de genomen monsters is aangetroffen. Als concentratie van een stof op een locatie wordt de maximaal waargenomen concentratie opgegeven.

Voor de inventarisatie is gebruik gemaakt van een uitvoerprogramma, waarbij de locaties zijn gegroepeerd naar type veroorzaker (bijvoorbeeld bedrijfstak). De in de uitvoer aangegeven veroorzaker is in veel gevallen de laatste gebruiker van het desbetreffende terrein. Dit betekent dat een als veroorzaker opgegeven industrie of bedrijf niet altijd de werkelijke veroorzaker behoeft te zijn.

In de uitvoer worden de aangetroffen verontreinigingen gegeven, het aantal locaties waarop een stof is aangetroffen, de gemiddelde concentratie in grond en grondwater, alsmede de standaardafwijking van dit gemiddelde. Daarnaast is in de uitvoer gemiddelde hoeveelheid grond weergegeven (alsmede de standaardafwijking) die bij de sanering is verwijderd.

Een voorbeeld van de uitvoer is weergegeven in figuur 13.1.

13.3 Resultaten

13.3.1 Resultaten van de eerste inventarisatie

Uit de eerste inventarisatie die is gebaseerd op door het KIWA geanalyseerde monsters van bodemver-

Verbinding	Grond			Water		
	n	\bar{x} (mg.kg ⁻¹)	Sg	n	\bar{x} (μ g.liter ⁻¹)	Sg
Benzeen	65	1190	16850	167	5600	3.10 ⁴
Tolueen	74	1140	8500	167	5800	5.10 ⁴
Xyleen	62	2060	15000	170	5000	15000
Ethylbenzeen	30	15	42	113	1000	5500
C ₃ -benzenen	9	72	100	20	730	1700
C ₄ -benzenen	-	-	-	1	100	-
Indaan	-	-	-	1	50	-
Naftaleen	47	1350	3100	45	2,5.10 ⁵	10 ⁶
Fluorantheen	56	900	2700	33	11000	7.10 ⁴
Fenantreen	33	816	1760	21	25000	10 ⁵
Pyreen	20	1760	3000	18	28000	1,2.10 ⁵
Anthraceen	32	58	1300	17	17000	6,7.10 ¹¹
Fluoreen	13	7	1900	-	-	-
Benzo (a) pyreen	43	290	900	32	10000	4.10 ⁴
Benzo (k) fluorantheen	28	100	265	10	300	19
Benzo (b) fluorantheen	19	290	600	-	-	-
Benzo (ghi) peryleen	23	300	740	-	-	-
Indeno (1,2,3,cd) pyreen	18	190	450	-	-	-
Acenaftheen	10	1100	2100	-	-	-
Benzoanthraceen	29	460	1250	13	10000	-
Chryseen	27	450	1150	14	8200	3.10 ⁴
Benzo (i) fluorantheen	12	34	30	-	-	-
Dichloorbenzeen	2	190	-	1	0,4	-
Trichloorbenzeen	1	185	-	-	-	-
Tetrachloorbenzeen	2	710	-	-	-	-
Pentachloorbenzeen	2	370	-	-	-	-
Hexachloorbenzeen	3	30	-	-	-	-
Pentachloornitrobenzeen	1	5	-	-	-	-
Aldrin	1	7,5	-	-	-	-
Dieldrin	1	5	-	-	-	-
Endrin	1	0,5	-	-	-	-
Fenolen	78	230	790	464	600	3,5.10 ⁴
2-methyl-4,6 nitrofenol	1	70000	-	-	-	-
Dichloormethaan	-	-	-	30	54	180
Trichloormethaan	1	17	-	56	630	3200
Tetrachloormethaan	-	-	-	46	320	1800
Chloorbroommethaan	-	-	-	11	4,7	5
Trichlooretheen	30	1800	9500	87	6300	4.10 ⁴
Tetrachlooretheen	20	5800	2,6.10 ⁴	60	9650	2,8.10 ⁴
1,1,1 Trichloorethaan	11	0,3	0,2	12	14	6

Vervolg Tabel 13.1

Verbinding	Grond			Water		
	n	\bar{x} (mg.kg ⁻¹)	Sg	n	\bar{x} (μ g.liter ⁻¹)	Sg
Aldehyden/ketonen	5	8,7	-	1	82	-
2-butanon	-	-	-	-	30	-
2-ethylhexanol	-	-	-	2	1	-
Alkoholen	-	-	-	1	0,2	-
Dimethyl-disulfide	2	0,02	-	2	0,9	-
Minerale olie	103	12200	-	56	10 ⁶	-

Tabel 13.1 - Overzicht van de organische verbindingen die zijn aangetroffen in bodemverontreinigingen (inventarisatie VROM).
n = aantal locaties waarop een verbinding is aangetroffen
 \bar{x} = gemiddelde concentratie
Sg = standaardafwijking binnen de "veroorzakers"

ontreinigingen komt naar voren dat een aantal groepen organische verbindingen met een relatief hoge frequentie en/of in hoge concentraties in deze monsters zijn aangetroffen, te weten:

- aromaten : met name vluchtige en matig vluchtige aromaten (van benzeen, tolu-een, xyleen tot en met C₆-benzenen) en aromaten met één of meer chlooratomen;
- chlooralkenen: met name vluchtige gechloreerde alkenen zoals trichlooretheen, tetrachlooretheen en dichlooretheen;
- alkanen : (n) alkanen (minerale oliën).

Andere verbindingen zoals ethers (met name diethylether), ketonen (aceton, methylethylketon) en chloorpesticiden worden incidenteel aangetroffen.

13.3.2 Resultaten van de inventarisatie op basis van de databank VROM

In tabel 13.1 zijn de resultaten samengevat van de inventarisatie van bodemverontreinigingen die is verricht door het VROM. In deze tabel zijn weergegeven de aangetroffen verbindingen, het aantal malen dat een verbinding is aangetroffen, de gemiddelde concentratie en de binnenspreiding (dat wil zeggen de standaarddeviatie binnen de verschillende groepen veroorzakers). Uit deze tabel blijkt dat de vluchtige aromaten, vluchtige gechloreerde alkanen en alkenen en fenolen (veelal gemeten als fenol-index!) met een hoge frequentie en in relatief hoge concentratie voorkomen. Polycyclische aromaten komen op 3-5 % van de verontreinigde locaties voor. Gebleken is dat er veelal geen duidelijk verband aanwezig is tussen de opgegeven veroorzakers en de

zeer frequent als bodemverontreinigingen voorkomende organische verbindingen. Genoemde verbindingen komen in vrijwel alle categorieën van veroorzakers voor.

In incidentele gevallen worden stoffen aangetroffen zoals chloorpesticiden en chloorbenzenen.

13.4 Discussie en conclusies

13.4.1 Vergelijking resultaten KIWA en VROM

Het blijkt dat de resultaten van de eerste inventarisatie van het KIWA, voor zover het de verschillende verbindingen en frequentie van voorkomen betreft, vrij goed overeenkomen met de inventarisatie van VROM. Dit betekent dat het permeatie-onderzoek in principe een aanzienlijk deel van de in Nederland als bodemverontreiniging aangetroffen organische verbindingen omvat.

13.4.2 Discussie ten aanzien van de gegeven concentraties

Wanneer de concentraties van de organische verbindingen uit tabel 13.1 worden vergeleken met de maximale oplosbaarheden zoals vermeld in hoofdstuk 14, dan blijkt dat een aantal stoffen, met name de polycyclische aromaten, in grondwater worden aangetroffen in concentraties die de maximale oplosbaarheid ver te boven gaan. Waarschijnlijk is bij de analyse de in het water voorkomende zwevende stof of eventuele emulsie meegeëxtraheerd. De genoemde concentraties zijn op grond van deze overweging derhalve niet als opgelost in grondwater te beschouwen.

De standaarddeviaties zoals gegeven in tabel 13.1

zijn veelal groter dan het berekende gemiddelde. Dit wordt wellicht veroorzaakt door het feit dat de verdeling niet normaal is, waarbij een aantal extreem hoge waarden zijn aangetroffen. De interpretatie van de resultaten wordt hierdoor bemoeilijkt.

13.4.3 Beperkingen ten aanzien van de inventarisatie

Ten aanzien van de gegevens in de databank van VROM (evenals ten aanzien van de gegevens van het KIWA), gelden de volgende beperkingen:

- voor zeer veel bodemverontreinigingen zijn dezelfde beperkte groep analysemethoden toegepast. Dit zal er mede de oorzaak van zijn dat op veel plaatsen dezelfde stoffen zijn aangetroffen;
- er kunnen grote verschillen zijn in de kwaliteit van de monsternames en analyses;
- de inventarisatie omvat oude gevallen, over het algemeen verontreinigingen ten gevolge van industriële activiteiten van circa 30 jaar geleden;
- per locatie is de maximaal gevonden concentratie weergegeven; per groep veroorzakers het gemiddelde hiervan en de standaardafwijking. Dit geeft slechts zeer beperkte en mogelijk te ongunstige informatie over de concentratieverdeling van de stoffen;
- er is in de uitdraai geen informatie gegeven over de omvang (in oppervlakte) van de bodemverontreiniging. Hierdoor krijgt een zeer kleine verontreiniging hetzelfde gewicht als een zeer grote;
- er is geen informatie beschikbaar over de eventuele aanwezigheid van drinkwaterleidingen in de nabijheid van een gelocaliseerde bodemverontreiniging.

Door deze beperkingen is een risico-evaluatie ten aanzien van drinkwaterleidingen op basis van de beschikbare gegevens vrijwel onmogelijk.

13.4.4 Conclusie

Rekening houdend met de beperkingen kan uit de inventarisatie de conclusie worden getrokken dat op verontreinigde locaties in Nederland veelal (op circa 25 % van de locaties) verontreinigingen voorkomen als aromaten en gechloreerde alkanen en alkenen.

14 RELEVANTE FYSISCH-CHEMISCHE EIGENSCHAPPEN VAN DIVERSE ALS BODEMVERONTREINIGING VOORKOMENDE ORGANISCHE VERBINDINGEN

14.1 Inleiding

Dit hoofdstuk presenteert voor een groot aantal organische verbindingen de maximale oplosbaarheid in water en/of de maximale dampspanning bij 20 °C. Ten behoeve van de presentatie zijn de organische verbindingen onderverdeeld in een zevental groepen, te weten: aromaten (tabel 14.1); alkanen (tabel 14.2); alkenen (tabel 14.3); gechloreerde aromaten (tabel 14.4); gechloreerde alkanen en alkenen (tabel 14.5); ethers, ketonen en alcoholen (tabel 14.6) en nitrobenzenen, anilines alsmede chloorfenolen (tabel 14.7). De in deze tabellen gepresenteerde data zijn verzameld uit een viertal handboeken [1]-[4].

14.2 De oplosbaarheid van een organische verbinding in water

Bij de vermelde waarden voor de oplosbaarheid van organische verbindingen in water dienen een viertal kanttekeningen te worden gemaakt. Uit het literatuuronderzoek blijkt dat de maximale oplosbaarheid

- afhankelijk is van de temperatuur;
- voor vele slecht in water oplosbare organische verbindingen niet bekend is;
- voor een bepaalde groep van organische verbindingen niet systematisch toe- of afneemt bij verhoging of verlaging van de temperatuur;
- van zeer slecht in water oplosbare organische verbindingen ($C_o^{\max} = \pm 10 \text{ mg.liter}^{-1}$) afhankelijk is van het "type" water, te weten: gedestil-

leerd water (bijvoorbeeld: C_o^{\max} hexaan = 13 mg. liter⁻¹), "gewoon" water (C_o^{\max} hexaan = 9,5 mg. liter⁻¹) of "zout" water (C_o^{\max} hexaan = 75 mg. liter⁻¹) [2].

Vanuit de praktijk bezien dienen de gepresenteerde data voor de maximale oplosbaarheid van een organische verbinding in water dan ook te worden beschouwd als richtwaarden.

14.3 De maximale dampspanning van een organische verbinding

Voor een groot aantal organische verbindingen is de maximale dampspanning P_o berekend volgens de vergelijking [1]:

$${}^{10}\text{Log } P_o = (-0,2185 \cdot \frac{A}{T}) + B + 0,1248 \quad (14.1)$$

met: A = molaire verdampingswarmte

B = stofconstante

P_o = maximale dampspanning (mbar)

T = temperatuur (°K)

De waarden voor A en B kunnen voor het merendeel van de binnen het permeatie-onderzoek van belang zijnde organische verbindingen worden gevonden op bladzijde D 162 (en volgende) van literatuurverwijzing [1]. Opgemerkt dient te worden dat de waarden voor A en B in lang niet alle edities van het Handbook of Chemistry and Physics voorkomen. Wanneer P_o bekend is kan de maximale dampconcentratie in goede benadering worden berekend met behulp van een herschreven vorm van de ideale gaswet.

$$P_{\text{O}} = 83,1 \cdot \frac{T \cdot C_{\text{d}}^{\text{max}}}{M_{\text{w}}} \quad (14.2)$$

met: P_{O} = maximale dampspanning (mbar)
 T = temperatuur ($^{\circ}\text{K}$)
 $C_{\text{d}}^{\text{max}}$ = maximale dampconcentratie (g.liter^{-1})
 M_{w} = molecuulgewicht

14.4 Nomenclatuur

In de tabellen 14.1 tot en met 14.7 wordt gebruik gemaakt van de volgende symbolen:

M_{w} : molecuulgewicht
 M_{p} : smeltpunt ($^{\circ}\text{C}$)
 B : kookpunt ($^{\circ}\text{C}$)
 $C_{\text{O}}^{\text{pmax}}$: maximale oplosbaarheid in water bij 20°C
(mg.liter^{-1})
 P_{O} : maximale dampspanning bij 20°C (mbar)
 ∞ : in iedere verhouding mengbaar met water
* : gasvormig bij 20°C
- : onbekend c.q. niet gevonden
12) : vermeld getal geldt bij 12°C
n.v.t.: niet van toepassing

14.5 Literatuurverwijzingen

- [1] Handbook of Chemistry and Physics, (54th Edition), Chemical Rubber Company, Cleveland (1973/1974.)
- [2] Verschueren, K.; Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals (Second Edition), Van Nostrand Rheinhold Company Inc., New York (1983).
- [3] Meiters, L.; Handbook of Analytical Chemistry, McGraw-Hill Book Company, New York (1963).
- [4] Freijer, R.L.; Aqueous Solutions, Data for Inorganic and Organic Compounds, Walter de Gruyter, Berlin (1976).

Tabel 14.1 - Aromaten

Verbinding	Bruto form	M _w (°C)	M _p (°C)	B _p (°C)	C _o ^{max} (mg.liter ⁻¹)	P _o (mbar)
benzeen	C ₆ H ₆	78,1	5,5	80	1780	102
tolueen	C ₇ H ₈	92,1	-95	111	515	29,4
styreen	C ₈ H ₈	104,1	-30,6	145,2	300	6,6
o-xyleen	C ₈ H ₁₀	106,2	-25	144,4	175	6,6
m-xyleen	C ₈ H ₁₀	106,2	-53	139	190	8,1
p-xyleen	C ₈ H ₁₀	106,2	13	138,4	198	8,7
ethylbenzeen	C ₈ H ₁₀	106,2	-95	136,2	152	9,4
1,2,3-trimethylbenzeen	C ₉ H ₁₂	120,2	-25,4	176,1	-	1,7
1,2,4-trimethylbenzen	C ₉ H ₁₂	120,2	-43,8	169,4	-	2,2
1,3,5-trimethylbenzeen	C ₉ H ₁₂	120,2	-53	164,7	20	2,8
propylbenzeen	C ₉ H ₁₂	120,2	-100	159	60	3,3
isopropylbenzeen	C ₉ H ₁₂	120,2	-96	152	50	4,5
o-ethyltolueen	C ₉ H ₁₂	120,2	-81	165	-	2,8
m-ethyltolueen	C ₉ H ₁₂	120,2	-96	161	-	3,2
p-ethyltolueen	C ₉ H ₁₂	120,2	-62	162	-	3,2
naphthaleen	C ₁₀ H ₈	128,0	80,2	218	30	0,07
isobutylbenzeen	C ₁₀ H ₁₄	134,2	-51	173	17	1,6
p-isopropyltolueen	C ₁₀ H ₁₄	134,2	-	-	34	-
biphenyl	C ₁₂ H ₁₀	154,2	70,0	254	7,5	0,05
biphenylether	C ₁₂ H ₁₀ O	170,2	28	258	21,0	0,08
1,3,5-triethylbenzeen	C ₁₂ H ₁₈	152,3	-66	216	7,0	-
antraceen	C ₁₄ H ₁₀	178,2	216	340	1,3	0,1
fenantreen	C ₁₄ H ₁₀	178,2	100	340	1,6	0,1

C₉H₁₂-isomeren : P_o varieert van ongeveer 1,7 tot 3,5 mbar
C₁₀H₁₄-isomeren: P_o varieert van ongeveer 1,5 tot 2,4 mbar

Tabel 14.2 - Alkanen

Verbinding	Bruto form	M _w (°C)	M _p (°C)	B _p (°C)	C _o ^{max} (mg.liter ⁻¹)	P _o (mbar)
methaan	CH ₄	16,0	-182	-164	24,4	*
ethaan	C ₂ H ₆	30,1	-183	-89	60,4	*
propaan	C ₃ H ₈	44,1	-190	-42	62,4	*
butaan	C ₄ H ₁₀	58,1	-138	-0,5	61,4	*
2-methylpropaan	C ₄ H ₁₀	58,1	-145	-12	49	*
cyclopentaaan	C ₅ H ₁₀	70,1	-94	49	156,0	346
pentaaan	C ₅ H ₁₂	72,1	-130	36	38,5	575
iso-pentaaan	C ₅ H ₁₂	72,1	-160	28	47,8	699
2,2-dimethylpropaan	C ₅ H ₁₂	72,1	-17	10	33,2	*
cyclohexaaan	C ₆ H ₁₂	84,2	6	81	55,0	103
hexaaan	C ₆ H ₁₄	86,2	-94	69	9,5	160
2-methylpentaaan	C ₆ H ₁₄	86,2	-154	60	13,8	221
3-methylpentaaan	C ₆ H ₁₄	86,2	-	63	12,8	198
2,2-dimethylbutaan	C ₆ H ₁₄	86,2	-100	50	18,4	350
cycloheptaaan	C ₇ H ₁₄	98,2	-119	81	30,0	-
heptaaan	C ₇ H ₁₆	100,2	-91	98	3,0	468
2,4-dimethylpentaaan	C ₇ H ₁₆	100,2	-119	81	4,1	99
cyclo-octaaan	C ₈ H ₁₆	112,2	14	95	7,9	-
octaaan	C ₈ H ₁₈	114,2	-56	126	0,7	14,7
2,2,4-trimethylpentaaan	C ₈ H ₁₈	114,2	-107	99	2,4	-
2,3-dimethylhexaaan	C ₈ H ₁₈	114,2	-	-	0,13	-
nonaaan	C ₉ H ₂₀	128,2	-51	151	0,45	4,6

C₆H₁₄-isomeren: P_o varieert van ongeveer 160 tot 350 mbar

C₇H₁₆-isomeren: P_o varieert van ongeveer 43 tot 106 mbar

C₈H₁₈-isomeren: P_o varieert van ongeveer 18 tot 33 mbar

Tabel 14.3 - Alkenen

Verbinding	Bruto form.	M _w (°C)	M _p (°C)	B _p (°C)	C _o ^{max} (mg.liter ⁻¹)	P _o (mbar)
ethyn	C ₂ H ₂	26,0	-81	-84	-	*
etheen	C ₂ H ₄	28,1	-170	-104	131	*
propeen	C ₃ H ₆	42,1	-185	-47	200	*
1,2-butadieen	C ₄ H ₆	54,1	-136	11	-	*
1,3-butadieen	C ₄ H ₆	54,1	-109	-4	-	*
buteen-1	C ₄ H ₈	56,1	-185	-6	222	-
2-methylpropeen	C ₄ H ₈	56,1	-140	-7	263	*
isopreen	C ₅ H ₈	68,1	-146	34	-	668
1,3-pentadieen	C ₅ H ₈	68,1	-87	42	-	451
1,4-pentadieen	C ₅ H ₈	68,1	-148	26	-	858
cyclopenteen	C ₅ H ₈	68,1	-135	44	535	-
penteen-1	C ₅ H ₁₀	70,1	-138	30	148	-
penteen-2	C ₅ H ₁₀	70,1	-151	37	203	-
3-methyl-1-buteen	C ₅ H ₁₀	70,1	-169	20	130	-
cyclohexeen	C ₆ H ₁₀	82,2	-103	83	213	-
1-hexeen	C ₆ H ₁₂	84,2	-140	63	50	177
2-methyl-1-penteen	C ₆ H ₁₂	84,2	-136	61	78	-
4-methyl-1-penteen	C ₆ H ₁₂	84,2	-154	54	48	-
cyclohepteen	C ₇ H ₁₂	96,2	-56	115	66	-
2-hepteen (cis)	C ₇ H ₁₄	98,2	-	99	15	47
1-octeen	C ₈ H ₁₆	112,2	-102	121	2,7	-

C₇H₁₄-isomeren: P_o varieert van ongeveer 39 tot 47 mbar
C₈H₁₆-isomeren: P_o varieert van ongeveer 12 tot 22 mbar

Tabel 14.4 - Gechloreerde aromaten

Verbinding	Bruto form.	M _w (°C)	M _p (°C)	B _p (°C)	C _o ^{max} (mg.liter ⁻¹)	P _o (mbar)
chlorbenzeen	C ₆ H ₅ Cl	112,5	-45	132	500	12,45
1,2-dichloorbenzeen	C ₆ H ₄ Cl ₂	147	-17	179	100	1,3
1,3-dichloorbenzeen	C ₆ H ₄ Cl ₂	147	-25	172	123	2,3
1,4-dichloorbenzeen	C ₆ H ₄ Cl ₂	147	53	174	49	1,3
1,2,3-trichloorbenzeen	C ₆ H ₃ Cl ₃	181,5	52	219	12	-
1,2,4-trichloorbenzeen	C ₆ H ₃ Cl ₃	181,5	17	213	19	-
1,3,5-trichloorbenzeen	C ₆ H ₃ Cl ₃	181,5	63	209	5,8	-
1,2,3,4-tetrachloorbenzeen	C ₆ H ₂ Cl ₄	216	47	254	3,5	-
1,2,3,5-tetrachloorbenzeen	C ₆ H ₂ Cl ₄	216	51	246	2,4	-
1,2,4,5-tetrachloorbenzeen	C ₆ H ₂ Cl ₄	216	138	246	0,3	-
pentachloorbenzeen	C ₆ HCl ₅	250,3	85	277	0,24	0,01
hexachloorbenzeen	C ₆ Cl ₆	284,8	228	326	0,005	0,00001
o-chloortolueen	C ₇ H ₇ Cl	126,6	-36	159	-	3,6
m-chloortolueen	C ₇ H ₇ Cl	126,6	-48	162	-	3,6
p-chloortolueen	C ₇ H ₇ Cl	126,6	7,5	162	-	3,5
α-chloortolueen	C ₇ H ₇ Cl	126,6	-39	180	n.v.t.	2,3
α,α-dichloortolueen	C ₇ H ₆ Cl ₂	161,0	-17	206	-	0,5
α,α,α-trichloortolueen	C ₇ H ₅ Cl ₃	195,5	-5	221	-	-
1-chloor, 2-ethylbenzeen	C ₈ H ₉ Cl	140,6	-	-	-	1,7
1-chloor, 3-ethylbenzeen	C ₈ H ₉ Cl	140,6	-	-	-	1,5
1-chloor, 4-ethylbenzeen	C ₈ H ₉ Cl	140,6	-	-	-	1,4
2-chloorbiphenyl	C ₁₂ H ₉ Cl	188,6	-	-	5,8	-
3-chloorbiphenyl	C ₁₂ H ₉ Cl	188,6	-	-	3,3	-
4-chloorbiphenyl	C ₁₂ H ₉ Cl	188,6	78	282	0,8	-
4,4-dichloorbiphenyl	C ₁₂ H ₈ Cl ₂	223,1	145	319	0,062	-
D.D.E.	C ₁₄ H ₈ Cl ₄	318	-	-	0,040	-
D.D.T.	C ₁₄ H ₈ Cl ₅	354,5	108	-	0,031	2,4.10 ⁻⁷

Tabel 14.5 - Gechloreerde alkanen en alkenen

Verbinding	Bruto form.	M _w (°C)	M _p (°C)	B _p (°C)	C _o ^{max} (mg.liter ⁻¹)	P _o (mbar)
chloormethaan	CH ₃ Cl	50,5	-98	-24	4000	*
dichloormethaan	CH ₂ Cl ₂	84,9	-97	42	20000	466
trichloormethaan	CHCl ₃	119,4	-64	62	8000	214
tetrachloormethaan	CCl ₄	153,8	-23	77	800	120
chlooretheen	C ₂ H ₃ Cl	62,5	-154	-13	-	-
1,1-dichlooretheen	C ₂ H ₂ Cl ₂	96,9	-122	37	400	665
1,2-dichlooretheen	C ₂ H ₂ Cl ₂	96,9	-81	60	800	260
trichlooretheen	C ₂ HCl ₃	131,5	-87	87	1100	76,1
tetrachlooretheen	C ₂ Cl ₄	165,8	-23	121	150	18,3
chloorethaan	C ₂ H ₅ Cl	64,5	-136	121	5700	-
1,2-dichloorethaan	C ₂ H ₄ Cl ₂	99,0	-35	83	8700	82
1,1,1-trichloorethaan	C ₂ H ₃ Cl ₃	133,4	-32	71	4400	128
1,1,2-trichloorethaan	C ₂ H ₃ Cl ₃	133,4	-36	114	4500	25,3
1,1,2,2,-tetrachloorethaan	C ₂ H ₂ Cl ₄	167,9	-43	146	2900	6,6
pentachloorethaan	C ₂ HCl ₅	202,3	-29	162	-	4,4
hexachloorethaan	C ₂ Cl ₆	236,7	-7,4	186	-	1,8 ³⁵⁾
n-chloorpropaan	C ₃ H ₇ Cl	78,5	-123	47	2300 ¹²⁾	370
2-chloorpropaan	C ₃ H ₇ Cl	78,5	-117	36	3400 ¹²⁾	442
1,2-dichloorpropaan	C ₃ H ₆ Cl ₂	113,0	-100	97	2700	53
1,3-dichloorpropaan	C ₃ H ₆ Cl ₂	113,0	-100	120	2870 ³⁰⁾	-
1,2,3-trichloorpropaan	C ₃ H ₅ Cl ₃	147,4	-15	157	-	2,9
n-chloorbutaan	C ₄ H ₉ Cl	92,6	-123	78,4	660 ¹²⁾	107
1,2-dichloorbutaan	C ₄ H ₈ Cl ₂	127,0	-	124	-	20,5
1,2,3-trichloorbutaan	C ₄ H ₇ Cl ₃	161,5	-	168	-	4,5
lindaan (γ)	C ₆ H ₆ Cl ₆	290,8	112	-	10	-
Aldrin	C ₁₂ H ₈ Cl ₆	365	104	-	0,01	3.10 ⁻⁵
Dieldrin	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	381	176	-	0,1	2,3.10 ⁻⁷

Tabel 14.6 - Ethers, ketonen en alcoholen

Verbinding	Bruto form.	M _w (°C)	M _P (°C)	B _P (°C)	C _O ^{max} (mg.liter ⁻¹)	P _O (mbar)
dimethylether	C ₂ H ₆ O	46	-139	-23	-	*
di-ethylether	C ₄ H ₁₀ O	74,1	-116	35	69000	591
di-propylether	C ₆ H ₁₄ O	102,2	-122	91	-	71
di-isopropylether	C ₆ H ₁₄ O	102,2	-86	69	9000	170
di-(chloorisopropyl)ether	C ₆ H ₁₂ OCl	171	-102	189	1700	-
di-butylether	C ₈ H ₁₈ O	130,2	-95	141	300	6,4
aceton	C ₃ H ₆ O	58,8	-95	56	∞	214
methylethylketon	C ₄ H ₈ O	72,1	-86	79	267000	102
2-pentanon	C ₅ H ₁₀ O	86,1	-78	102	60000	16,0
ethylisobutylketon	C ₆ H ₁₂ O	100,2	-80	119	17000	8,0
2-heptanon	C ₇ H ₁₄ O	114,2	-35	151	4300	3,5
methoxybenzeen	C ₇ H ₈ O	108,1	-37	154	-	4,1
ethanol	C ₂ H ₅ OH	46	-114	78	∞	58,7
1-propanol	C ₃ H ₇ OH	60,1	-127	98	-	19,3
1-butanol	C ₄ H ₉ OH	74,1	-90	118	77000	5,9
isobutanol	C ₄ H ₉ OH	74,1	-108	108	95000	13,4
1-pentanol	C ₅ H ₁₁ OH	88,2	-79	137	26000	3,7
3-methyl-1-butanol	C ₅ H ₁₁ OH	88,2	-	129	27500	-
1-hexanol	C ₆ H ₁₃ OH	102,2	-44	158	5900	1,3
cyclohexanol	C ₆ H ₁₁ OH	100,2	25,2	161	36000	1,3
2-ethyl-1-hexanol	C ₈ H ₁₇ OH	130,2	-76	183,5	1000	0,07

Tabel 14.7 - Nitrobenzenen, anilines en chloorfenolen

Verbinding	Bruto form.	M _w (°C)	M _p (°C)	B _p (°C)	C _o ^{max} (mg.liter ⁻¹)	P _o (mbar)
nitrobenzeen	C ₆ H ₅ NO ₂	123,1	6	211	1900	0,29
o-dinitrobenzeen	C ₆ H ₄ N ₂ O ₄	168,1	118,5	319	100	-
m-dinitrobenzeen	C ₆ H ₄ N ₂ O ₄	168,1	90	291	469	-
p-dinitrobenzeen	C ₆ H ₄ N ₂ O ₄	168,1	174	299	-	-
2-chlooraniline	C ₆ H ₆ NCl	127,6	-14	209	-	0,1
3-chlooraniline	C ₆ H ₆ NCl	127,6	-10	230	-	20,1
4-chlooraniline	C ₆ H ₆ NCl	127,6	70	232	-	0,02
o-nitroaniline	C ₆ H ₆ N ₂ O ₂	138,1	71	284	1260	0,1
m-nitroaniline	C ₆ H ₆ N ₂ O ₂	138,1	112	306	890	-
p-nitroaniline	C ₆ H ₆ N ₂ O ₂	138,1	148	332	800	0,002
aniline	C ₆ H ₇ N	93,1	-6	184	34000	1,3
o-nitrotolueen	C ₇ H ₇ NO ₂	137,1	-10,6	225	652	0,13
m-nitrotolueen	C ₇ H ₇ NO ₂	137,1	16	232	498	0,13
p-nitrotolueen	C ₇ H ₇ NO ₂	137,1	54,5	238	442	0,13
n-methylacetanilide	C ₉ H ₁₁ NO	149,2	102,4	253	-	0,04
ethylcarbanilaat	C ₉ H ₁₁ NO ₂	165,2	53	237	-	0,0006
fenol	C ₆ H ₅ OH	94,1	41	182	82000	0,26
p-chloorfenol	C ₆ H ₄ OHCl	128,6	43	217	27000	0,13
2,4-dichloorfenol	C ₆ H ₃ OHCl ₂	163	45	210	4500	-
2,3,5-trichloorfenol	C ₆ H ₂ OHCl ₃	197,5	62	253	-	-
2,4,6-trichloorfenol	C ₆ H ₂ OHCl ₃	197,5	68	244,5	800	-
2,4,5-trichloorfenol	C ₆ H ₂ OHCl ₃	197,5	61	252	1190	-
2,3,5,6-tetrachloorfenol	C ₆ HOHCl ₄	231,9	115	-	-	-
2,3,4,6-tetrachloorfenol	C ₆ HOHCl ₄	231,9	70	164	-	-
pentachloorfenol	C ₆ OHCl ₅	266,4	188	310	14	0,00014