

Praxisnahe Charakterisierung von Kunststoffen fluidischer Systeme von Analysatoren hinsichtlich Sauerstoffaustauschvorgängen

Masterarbeit

von

Marlene Knausz, BSc

erstellt bei

Roche Diagnostics Graz GmbH

eingereicht am

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



Betreuung: Dipl.-Ing. Simon Ickinger
Dipl.-Ing. Dr.mont. Michael Buder-Stroißnigg
Begutachtung: Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Gerald Pinter

Leoben, 2010

DANKSAGUNG

Ich danke dem Vorstand des Instituts für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe der Montanuniversität Leoben, Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Gerald Pinter für die Begutachtung und Dipl.-Ing. Dr.mont. Michael Buder-Stroißnigg für die engagierte Betreuung dieser Diplomarbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Ing. Simon Ickinger für die Ermöglichung dieser Diplomarbeit. Ebenso gilt ihm Dank für die Betreuung auf kollegiale Weise während der Planung, der praktischen Durchführung sowie der Verfassung dieser Arbeit. Dabei stand er mir jederzeit mit guten Ratschlägen und Tipps zur Seite. Zahlreiche Problemstellungen konnten aufgrund seines Engagements rasch gelöst werden.

Dank gilt auch Marco Leiner, Robert Grübler, Wolfgang Hofmann, Stefan Thaler, Reinhard Marik, Arnold Bartel, Dietmar Werkl, Wolfgang Sprengers, Stefan Gulo, Jürgen Walla und Taghi Noormofidi die mir mit zahlreichen guten Informationen weiterhelfen konnten.

Des Weiteren danke ich meinen Arbeitskollegen Manfred Strohmeier, Radovan Volny, Alexander Magnes, Georg Cuno, Friedrich Schneider und Melanie Kollmann durch deren tatkräftige Unterstützung etwaige kleine und große Probleme immer rasch gelöst werden konnten.

Besonders herzlichen Dank für die jederzeit angenehme Atmosphäre im Büro gilt Klaus Putz, Gert Turel, Holger Philippsen, Matthias Taubenschuss, Daniel Molnar und Simon Ickinger. Ich wurde von ihnen sehr herzlich aufgenommen und zähle meine Ex-Bürokollegen nun zu meinen Freunden.

Ein herzlicher Dank gilt auch meiner Cousine Christina Gütl. Danke für die unzähligen Male wo ich bei dir in Graz übernachten konnte und dabei auch noch gut verköstigt wurde.

Nicht zu vergessen ist der Dank an meine Familie, die mir jederzeit Unterstützung jeglicher Art gab. Dadurch ging mir die Motivation nie verloren.

Eidesstattliche Erklärung:

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

Affidavit:

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

Datum

Unterschrift

KURZFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit konnte ein neuartiger Prüfaufbau zur Charakterisierung der Aufoxigenierung von Flüssigkeiten in Fluidiksystemen von Blutanalysegeräten implementiert werden. Dabei kam ein optochemischer Sensor, eingebettet in einer Messzelle aus Stahl, zum Einsatz. Anhand ausgewählter Schlauchmaterialien wurde das Messprinzip erprobt. Mit den dazu entwickelten praxisnahen Messabläufen konnte eine Aussage über den Einfluss von Schlauchmaterialien auf die Aufoxigenierung getroffen werden.

Unter den sieben untersuchten Schlauchmaterialien zeigte ein Copolymer mit Abstand die besten praxisbezogenen Eigenschaften (geringste Aufoxigenierung) und übertraf damit sogar ein Stahlrohr. Weiters konnte gefolgert werden, dass ein thermoplastisches Elastomer, aufgrund seines ähnlichen Aufoxigenierungsverhaltens, ein in der Anschaffung teureren Kautschuk im Blutanalysegerät ersetzen kann. Zusätzlich konnten ebenso über einen Mehrschichtschlauch, zwei thermoplastische Kunststoffe und einen weiteren ausgewählten thermoplastischen Elastomer Aussagen hinsichtlich der Sauerstoffaustauschvorgänge getroffen werden.

Der Permeationskoeffizient erwies sich für die Materialvorauswahl hinsichtlich der Größenordnung der Aufoxigenierung, durch Vorgänge im Blutanalysegerät, als geeignet. Aufgrund des maßgeblichen Einflusses der Sorption an den O₂-Austauschvorgängen ergibt sich aber eine Notwendigkeit der praxisnahen Untersuchung bei direktem Vergleich zweier Materialien.

Außerdem zeigte sich für den Kalibrationsvorgang in Blutanalysegeräten eine maßgebliche materialunabhängige Aufoxigenierung an der Flüssigkeitsfront und am Flüssigkeitspaketende durch den Pumpvorgang. An der Phasengrenze Luft/Flüssigkeit kommt es zu einer diffusionsbedingten O₂-Anreicherung die durch laminare Strömungsverhältnisse ins Innere der Flüssigkeit transportiert wird.

ABSTRACT

In this master thesis, a novel test setup to characterize the oxygen increase of liquids in blood analyzers was implemented. For this purpose an optochemical sensor, embedded in a cell made of steel, was used.

The measurement principle was tested with seven selected tube-materials. With the developed practice-relevant test sequences, it was possible to give information about the oxygen exchange properties of the materials. One of the selected materials, a copolymer, showed by far the best practice-relevant properties (lowest oxygen increase) and is performing even better than steel pipes. Another conclusion is that a thermoplastic elastomer can replace a more expensive rubber in an analyzer, as it shows similar oxygen exchange behaviour. Furthermore it was possible to give information about the oxygen exchange behaviour of a multilayer, two thermoplastics and a further selected thermoplastic elastomer.

The permeation coefficient was found to be suitable for the pre-selection of materials with providing an idea of the magnitude of the oxygen increase within the operational sequences of a blood analysis device. Because of the significant influence of the sorption on the oxygen exchange behaviour there is a need for practice-relevant tests when comparing two materials directly.

An important material-independent pump-effect, which contributes to an increase of the oxygen, was identified. At the air/liquid phase boundary, a diffusion-induced O₂-uptake occurs, that is transported inside the liquid due to laminar flow conditions.

INHALTSVERZEICHNIS

KURZFASSUNG	I
ABSTRACT	II
INHALTSVERZEICHNIS	III
ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	V
1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
1.1 Prinzip und Arbeitsweise von Blutgasanalytoren.....	1
1.2 Aufgabenstellung und Zielsetzung.....	3
2 GRUNDLAGEN.....	5
2.1 Austauschkinetik von Gasen mit Festkörpern	5
2.1.1 Sorption	5
2.1.2 Diffusion.....	8
2.1.3 Permeation	10
2.2 Einflussfaktoren auf die Austauschkinetik von Gasen in Kunststoffen.....	11
2.2.1 Umgebungseinflüsse	12
2.2.2 Makromolekulare Struktur des Kunststoffes	14
2.2.3 Einflüsse aus der Herstellung	18
2.2.4 Eigenschaften der Gas- oder Dampfart	19
2.3 Charakterisierung der Austauschkinetik von Gasen in Kunststoffen.....	21
2.3.1 Messverfahren.....	21
2.3.2 Mathematische Bestimmungsmethoden.....	25
2.3.3 Mikrooptoden zur Charakterisierung der O ₂ -Austauschkinetik..	27
3 EXPERIMENTELLES.....	33
3.1 Messmethodik anhand praxisnaher Bedingungen	33
3.2 Kalibration und Qualitätskontrolle in der Medizin.....	36

3.3	Werkstoffauswahl für fluidische Systeme in Blutgasanalysatoren	37
3.3.1	Zusammenstellung von geeigneten Kunststoffen	38
3.3.2	Gewählte Materialien	40
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	45
4.1	Entwicklung eines praxisnahen Messverfahrens	45
4.1.1	Überprüfung des Messprinzips	45
4.1.2	Implementierung der Charakterisierungsmethode	49
4.2	Entwicklung der praxisnahen Messabläufe	55
4.2.1	Stehversuche (Aufoxigenierung stehendes Medium)	55
4.2.2	Pumpversuche (Aufoxigenierung fließendes Medium)	57
4.2.3	Untersuchung der Partialdrücke im Strömungsverlauf.....	59
4.2.4	Kalibration und Qualitätskontrolle	63
4.3	Versuchsergebnisse	66
4.3.1	Stehversuche (Aufoxigenierung stehendes Medium)	66
4.3.2	Pumpversuche (Aufoxigenierung fließendes Medium)	70
4.3.3	Partialdrücke im Strömungsverlauf.....	74
4.4	Ermittelte Einflussfaktoren bei der Aufoxigenierung von Medien in Blutanalysegeräten	84
4.4.1	Diffusion an Phasengrenze zu Flüssigkeiten	84
4.4.2	Permeationsvorgänge durch das Material	84
4.4.3	Oberflächeneigenschaften.....	85
4.4.4	Fließeffekte.....	85
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	86
6	LITERATUR	87
7	ANHANG	91

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 1.1:	Fluidikplan eines Blutgasanalysegerätes.....	2
Abb. 1.2:	Zu beachtende Gesichtspunkte bei der Wahl eines aussagekräftigen Messverfahrens.....	4
Abb. 2.1:	Schematische Darstellung von Permeationsvorgängen.....	5
Abb. 2.2:	Die vier generellen Sorptionsverhalten des Löslichkeitsvorganges. .	7
Abb. 2.3:	Temperaturabhängiger Verlauf der Permeation durch ein 12 μm -PET-Folie.	13
Abb. 2.4:	Permeation von Stickstoff durch Polyethylenfolien verschiedener Dichte in Abhängigkeit der Temperatur.	16
Abb. 2.5:	Messzelle für Permeationsmessungen an Folien nach quasiisostatischer Methode.....	22
Abb. 2.6:	Typische Permeationskurve und Zeitverzögerung („Time Lag“).	23
Abb. 2.7:	Messzelle für Permeationsmessungen an Folien nach isostatischer Methode.	24
Abb. 2.8:	Messschrieb eines Permeationsgerätes(—) und numerische Integration (·····).....	25
Abb. 2.9:	Prinzip der dynamischen Lumineszenzlöschung mittels Sauerstoff.	28
Abb. 2.10:	(A) Lumineszenzabfall in Anwesenheit von Sauerstoff. (B) Darstellung des Stern-Volmers Zusammenhangs.	29
Abb. 2.11:	a) Schematische Darstellung der exponentiellen Abklingzeit ($\tau_0 > \tau_1$). b) Anregung des Luminophoren mit sinusförmig moduliertem Licht.	31
Abb. 2.12:	a) Reaktion eines Sauerstoffmikrosensors während Veränderungen in der Sauerstoffkonzentration. b) Auswirkung des Phasenwinkels eines Sauerstoffmikrosensors auf unterschiedliche Sauerstoffgehalte.	31
Abb. 3.1:	Darstellung von physikalisch gelöstem Sauerstoff in wässriger Lösung.	34
Abb. 3.2:	Darstellung von physikalisch gelöstem Sauerstoff in Blut.	35
Abb. 3.3:	Sauerstoffpartialdrücke von Luft, Blut und den Betriebsflüssigkeiten zum Vergleich.	35

Abb. 3.4:	Korrektur der Messwerte bei der 2-Punktkalibration durch eine Neigungsänderung.....	36
Abb. 3.5:	Darstellung der kleinstmöglichen O ₂ -Permeationskoeffizienten von in der Medizin gebräuchlichen Kunststoffen.....	39
Abb. 3.6:	Polymerspezifische Permeationskoeffizienten.....	40
Abb. 3.7:	O ₂ -Permeationskoeffizienten für die ausgewählten Kunststoffen....	41
Abb. 4.1:	Needle Typ Housing Oxygen Microsensor der Firma PreSens.....	46
Abb. 4.2:	Skizze des Versuchsaufbaus zur Überprüfung des Messprinzips...	46
Abb. 4.3:	Messaufbau zur Charakterisierung des Messgerätes.....	47
Abb. 4.4:	Der Sauerstoffpartialdruck als Funktion der Zeit bei unterschiedlichen Schlauchlängen und gleicher Geschwindigkeit für einen Marpreneschlauch. Angaben der Geschwindigkeit einheitenlos.	48
Abb. 4.5:	Der Sauerstoffpartialdruck als Funktion der Zeit für den Marpreneschlauch mit einer Messverfälschung durch die unterschiedliche Anordnung der Glasfaser Spitze.....	49
Abb. 4.6:	Messkammer mit rechts und links Schrauben mit einer Innenbohrung zur Einbringung der Schläuche. Mittig eingebracht ist die optische Glasfaser.....	50
Abb. 4.7:	Endgültiger Messaufbau zur Durchführung der Versuche.	51
Abb. 4.8:	a) Abbildung der Messzelle sowie der Konuse und Mutter. b) Darstellung der Messzelle bei Einbringung des Rilsanschlauches direkt.	52
Abb. 4.9:	a) Anbringung der Schläuche mittels eines Adapterstückes aus Marprene®. b) Anbringung der Schläuche mittels eines Adapterstückes aus PMMA.	53
Abb. 4.10:	Skizze der Versuchsabläufe für die Stehversuche.....	56
Abb. 4.11:	Flussdiagramm mit den Abläufen aus den Stehversuchen.	56
Abb. 4.12:	Darstellung der Messkurven aus dem Stehversuch mit Rilsan®.....	57
Abb. 4.13:	Skizze der Versuchsabläufe für die Pumpversuche.....	58
Abb. 4.14:	Flussdiagramm mit den Abläufen aus den Pumpversuchen.	58
Abb. 4.15:	Darstellung der Messkurven aus dem Pumpversuch mit Barex®. ..	59
Abb. 4.16:	Skizze der Versuchsabläufe für die Untersuchung der Fließfront. ..	60

Abb. 4.17:	Flussdiagramm mit den Abläufen aus der Untersuchung der Fließfront.	60
Abb. 4.18:	Darstellung der Messkurven aus der Untersuchung der Fließfront mit Barex®.	61
Abb. 4.19:	Skizze der Versuchsabläufe zur Untersuchung des Flüssigkeitspaketendes.	61
Abb. 4.20:	Flussdiagramm mit den Abläufen aus der Untersuchung des Flüssigkeitspaketendes.	62
Abb. 4.21:	Darstellung der Messkurven aus der Untersuchung des Flüssigkeitspaketendes mit Barex®.	62
Abb. 4.22:	Darstellung der QC-Vermessung der Ampullen durch Eintauchen der Messzelle und des PT 1000 Elementes.	64
Abb. 4.23:	Vorrichtung zur Einstellung der Ventilstellungen „offen für Lösung“ und „zu“.	65
Abb. 4.24:	Partialdruckzunahme von O ₂ (Aufoxigenierung) in der CaI ₂ -Lösung in Abhängigkeit der Stehzeit im Schlauch für alle untersuchten Materialien.	66
Abb. 4.25:	Partialdruckzunahme von O ₂ (Aufoxigenierung) in der CaI ₂ -Lösung in Abhängigkeit der Stehzeit im Schlauch für a) Barex®, b) Rilsan, c) Viton, d) Elastollan, e) dem Multilayer, f) Tygon und g) Marprene. .	67
Abb. 4.26:	Darstellung der Ergebnisse für die Pumpversuche aller untersuchten Materialien bei einer Anpumplänge von 53,5 cm.	71
Abb. 4.27:	Darstellung des Zusammenhangs der Messergebnisse aus dem Pumpversuch und des Permeationskoeffizienten aus den Herstellerangaben.	75
Abb. 4.28:	Ergebnisse der Pumpversuche zur Untersuchung der Fließfront mit den Anpumplängen über den Sauerstoffpartialdrücken mit entsprechender (linearer oder exponentieller) Annäherung aller Materialien.	75
Abb. 4.29:	Ergebnisse der vier besten Materialien der Pumpversuche zur Untersuchung der Fließfront im Vergleich.	77

Abb. 4.30:	Darstellung der Ergebnisse der Untersuchung des Flüssigkeitspaketendes, des Pumpversuches und der Untersuchung der Fließfront für das Material Barex®.	81
Abb. 4.31:	Handskizze der Diffusionsvorgänge in einer laminaren Schlauchströmung.....	82
Abb. 4.32:	Theoretische Diffusion von O ₂ in Wasser mit einem Sauerstoffpartialdruck von 0 mmHg an einer quasiunendlichen Oberfläche.....	84
Abb. 7.1:	a) Spritze mit 2-Propanol Lösungsmittel. b) zu entfernende Teile an der Kleberspritze. c) Kleberspritze mit montiertem Nadelkopf.	91
Abb. 7.2:	Abbildung des Light Welder PC-3D mit angeschlossener Kleberspritze.	91
Abb. 7.3:	a) Pedal zur Erzeugung von Druck und UV-Licht. b) Darstellung der Vernetzung mittel der UV-Lampe. c) Adapter mit verklebtem Rohr.	92
Abb. 7.4:	Abbildung des Fensters nach öffnen des Pumpprogrammes.	92
Abb. 7.5:	Abbildung des Bedienungsfensters des Pumpprogrammes.	93
Abb. 7.6:	Frontblende der Microx TX3 Schnittstelle.	93
Abb. 7.7:	Hinterseite der Microx TX3 Schnittstelle.	94
Abb. 7.8:	Anzeige am Bildschirm nach dem Starten des Messprogrammes. .	94
Abb. 7.9:	Numerische Anzeige der Menüleiste.	95
Abb. 7.10:	Darstellung der Kontrollleiste.	95
Abb. 7.11:	Darstellung des Datums und der inzwischen vergangenen Tage seit der letzten Kalibration.....	96
Abb. 7.12:	Graphische Darstellung des Messungsassistenten.	96
Abb. 7.13:	Darstellung der Warnlichter am rechten Ende des Programmfensters.	97
Abb. 7.14:	Darstellung der Kontrollleiste.	97
Abb. 7.15:	Abbildung des Kalibrationsmenüs.....	98
Abb. 7.16:	Kalibrationsnachricht am Ende der Kalibration.	99

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Der Standort Graz der Firma Roche Diagnostics GmbH ist deren Forschungs-, Entwicklungs- und Produktionszentrum für Blutanalysegeräte weltweit. Diese Systeme bestehen aus Geräten für die Messung von Vitalparametern aus Blut und Reagenzien für die Instandhaltung des Betriebs, sowie der Qualitätskontrolle der Systeme. Ergebnisse der Messungen sollen Ärzten handlungsrelevante Gesundheitsinformationen über den jeweiligen Patienten liefern. Eingesetzt werden sie in der Nähe des Patienten, beispielsweise dem Operationssaal, der Notfallaufnahme und/oder der Intensivstation (Roche, 2008).

In diesen Blutanalysegeräten werden Konzentrationen nach dem potentiometrischen Prinzip von Natrium (Na^+), Kalium (K^+), Calcium (Ca^{2+}), Chlor (Cl^-), dem pH-Wert und Sauerstoff (O_2), sowie nach dem amperometrischen Prinzip Glucose (Glc), Lactat und Kohlenstoffdioxid (CO_2) gemessen. Kommt es in Blutanalysegeräten zu fehlerhaften Messergebnissen resultiert daraus die Möglichkeit falscher klinischer Entscheidungen und damit die Gefahr von Personenschäden (Roche, 2009)!

In dieser Arbeit wird der Fokus auf die O_2 -Messung gelegt, da diese in Blutanalysegeräten im Besonderen eine Herausforderung darstellt. Es ergeben sich dabei wichtige Anforderungen an die Materialeigenschaften der im Fließweg eingesetzten Kunststoffschläuche.

1.1 Prinzip und Arbeitsweise von Blutgasanalytoren

Der Teil des „Fluidikplanes“ eines Blutanalysegerätes, welcher für die Kalibration und Messung von Sauerstoff maßgeblich ist, ist in der Abb. 1.1 als eine Handskizze dargestellt. Die verwendeten Fluide stehen in Beutel mit einer Reinigungslösung („Clean“), einer Standbyflüssigkeit („Standby“), sowie den beiden Lösungen „Cal1“ und „Cal2“ bereit, die im so genannten „Pack“ aufbewahrt werden. Durch den Kontakt mit den Materialien entlang des Fluidikprobenweges sind diese an der O_2 -Messung in einem Blutanalysegerät mehr oder weniger beteiligt. Blut hat einen eigenen Probeneingang und wird über eine Nadel eingebracht.

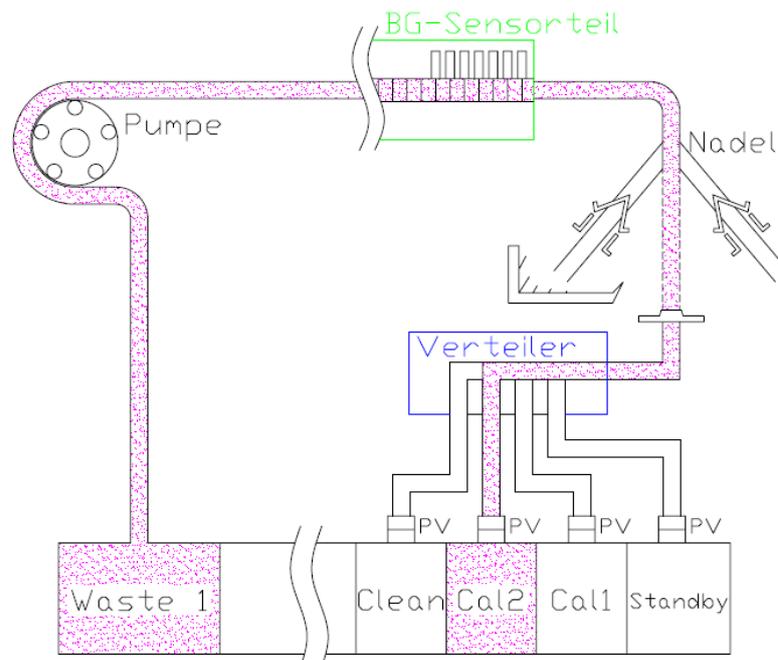


Abb. 1.1: Fluidikplan eines Blutanalysegerätes (Roche, 2009).

An den Beuteln mit den Lösungen ist je ein „Pouchventil“ (Beutelventil) angeschlossen. Dieses wird mit einem Stößel mit dem Schlauch verbunden. Dieser Schlauch führt über eine Eingangsdichtung zum Verteiler. Vom Verteiler führt ein Schlauch in eine im Gerät befindliche Weiche, die in Form einer beweglichen Nadel ausgeführt ist. Die rechte Position dieser beweglichen Nadel ist zur Probeneingabe des Blutes mittels einer Kapillare, die mittlere zum Weiterleiten der Lösungen und die linke Position ist zur Reinigung mittels einer Waschplatte. Das Fluid fließt von der Nadel über einen Schlauch zum Eingangventil der Messkammer bzw. des Sensors. Der Sensorteil für die Blutgasmessung (BG-Teil, „blood gas“) ist für die Kohlendioxid (CO₂) und Sauerstoff (O₂), sowie die pH-Wert Messung zuständig. Nach dem Sensor werden die Lösungen und das Blut über einen Schlauch in den Abfallbeutel „Waste 1“ geleitet. Der Transportvorgang wird durch eine Peristaltikpumpe gewährleistet.

Die Luftfeuchtigkeit darf laut Spezifikationen des Gerätes maximal 45 % betragen, die Umgebungstemperatur maximal 32 °C. Bei diesen Extrembedingungen sind die maximalen Temperaturen im „Pack“ (Behälter mit den Beuteln) 39 °C. Die Temperatur im BG-Teil wird auf 37 °C geregelt. Das Anpumpen der Probe geschieht mit einer Geschwindigkeit von 18 µl/s und benötigt eine Zeitdauer von

10-15 s. Nach dem Anpumpen hat die Probe eine Mess- bzw. Stehzeit im Sensor von ~32 s.

1.2 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Es existiert eine Fülle an Messverfahren zur Messung von Permeationskennzahlen von Kunststoffen, die jedoch auf zwei grundlegend unterschiedlichen Verfahren (quasiisostatische und isostatische), welche im Einzelnen an den Testkörper (Kunststoffrohre, -flaschen, -folien etc.) angepasst werden, reduziert werden können. Trotzdem konnte keine Prüfmethode zur Messung der Austauschkinetik von Sauerstoff in Schläuchen von Blutgasanalysatoren gefunden werden. Einzelne Messwerte, die unter genormten Laborbedingungen ermittelt werden, sind nur bedingt geeignet um Barrierewirkungen von fertigen Bauteilen beurteilen zu können (Schenck und André, 1999), da bei diesen Messverfahren der Gleichgewichtszustand benötigt wird, um den Permeationskoeffizienten vollständig zu bestimmen. In diesen Testverfahren wird der Probekörper mit dem Permeanten unter Umgebungsbedingungen bei Raumtemperatur bis zum Gleichgewichtszustand gespült und die hindurch gegangene Gasmenge aufgezeichnet. Bis zum Eintreten des Permeationsgleichgewichtes herrscht ein instationärer Zustand vor. In diesem Zustand treten mehr Gasmoleküle in die Probe ein, als abgeführt werden können (Menges, 2002). Dies lässt einen entscheidenden Beitrag der Sorption bei kurz andauernden Vorgängen vermuten. Es werden bei diesen Untersuchungen unterschiedliche Belastungsdauer, Verweildauer, Umgebungsbedingungen, Geometrien und Fließ- bzw. Strömungseffekte nicht berücksichtigt.

Bisher wurden zur Einschätzung der Austauschkinetik von Sauerstoff für Kunststoffschläuche in Blutanalysatoren Permeationskennwerte aus genormten 24 h Labortests an Folien herangezogen. Daraus leitet sich der Grund für die Aufgabenstellung dieser Diplomarbeit ab: „Die Entwicklung eines eigenen Messaufbaus und -abläufen zur Charakterisierung von Kunststoffen in fluidischen Systemen von Analysatoren hinsichtlich der Kinetik des Austauschs von Sauerstoff mit Betriebsfluiden unter praxisnahen Bedingungen.“ Darüber hinaus soll eine Zusammenstellung von geeigneten Kunststoffen für Bauteile fluidischer Systeme von Blutanalysatoren erstellt werden. Die zu implementierenden

Messabläufe werden an ausgewählten Kunststoffen erprobt um Ergebnisse mit qualitativen Aussagen über den O₂-Austausch der ausgewählten Kunststoffe während der Blutgasanalyse zu liefern.

Um Materialien direkt für die Anwendung charakterisieren zu können, müssen Bedingungen der Praxis formuliert werden. Dabei sind bei der Auswahl der jeweils besten Messmethode der zu untersuchende Permeant (Gase, Wasserdampf, Aromakomponenten etc.), die Probenart bzw. -geometrie, und die wahrscheinliche Permeationsrate maßgeblich (Duncan et al., 2005). Diese und zusätzliche Gesichtspunkte die bei der Auslegung eines aussagekräftigen Messverfahrens zu beachten sind, werden anhand des Schemas in Abb. 1.2 zusammenfassend gezeigt.

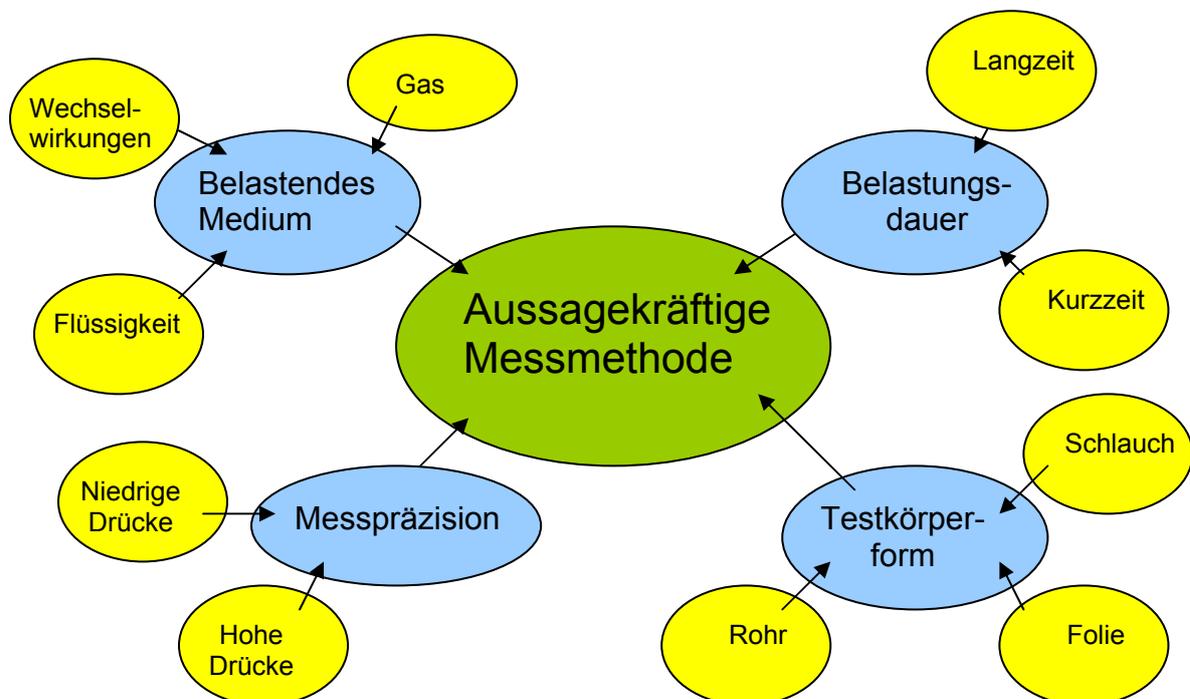


Abb. 1.2: Zu beachtende Gesichtspunkte bei der Wahl eines aussagekräftigen Messverfahrens.

2 GRUNDLAGEN

2.1 Austauschkinetik von Gasen mit Festkörpern

Permeation ist ein Vorgang, bei dem Teilchen einen Körper durchdringen bzw. durchwandern. Man kann Glase, Keramiken und Metalle im Gegensatz zu Kunststoffen grundsätzlich als impermeabel bezeichnen (Comyn, 1985).

Permeation spielt in vielen Anwendungen, wie z.B. dem Verpackungssektor, dem Medizinsektor etc., eine fundamentale Rolle. Die nächsten Kapitel beschäftigen sich mit den Grundlagen der Permeation in Feststoffen, sowie den gängigsten Messverfahren zur Bestimmung der maßgeblichen Parameter. Der gesamte Prozess der Permeation ist schematisch in Abb. 2.1 dargestellt und besteht aus Sorption (Ad-, Ab- und Desorption) und Diffusion.

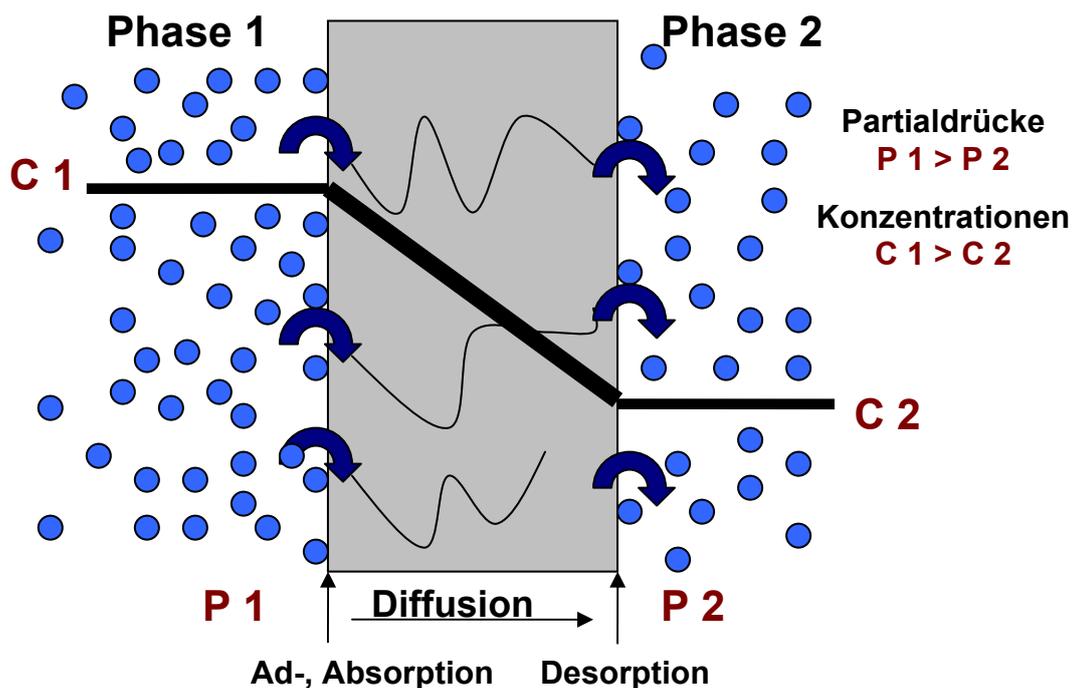


Abb. 2.1: Schematische Darstellung von Permeationsvorgängen (Duncan et. al, 2005).

2.1.1 Sorption

Ad-, Ab- und Desorption beschreiben die Menge an Teilchen, die durch Diffusionsvorgänge transportiert werden kann, und werden mit dem Begriff Sorption zusammengefasst.

Bei der Anlagerung von Stoffen aus der Umgebung an eine Festkörperfläche spricht man von Adsorption. Man unterscheidet zwischen der physikalischen Adsorption (Van der Waalssche Kräfte), chemischen Adsorption (Chemisorption) und elektrostatischen Kräften. Die physikalische Adsorption beschreibt die Anhaftung von Teilchen bzw. Molekülen an die Oberfläche von Stoffen durch physikalische Kräfte. Bei der chemischen Adsorption werden Stoffe durch chemische Bindungen an die Oberfläche eines Feststoffes gebunden. Elektrostatische Kräfte, die eine Anlagerung verursachen, werden durch Ladungsverteilungen im Material hervorgerufen (Menges, 2002).

Dringen Gase in Flüssigkeiten oder Feststoffe ein und werden dort gelöst, so spricht man von Absorption. Nach Anlagerung von Gasen an die Oberfläche des Kunststoffes (Adsorption) werden im weiteren Verlauf die Moleküle auch die oberflächenfernen Bereiche des Kunststoffteils erreichen, bis letztlich ein dynamischer Gleichgewichtszustand innerhalb des Polymers erreicht ist. Zum anderen entsteht auch ein Gleichgewichtszustand zwischen den im Polymer gelösten und den in der äußeren Atmosphäre befindlichen Teilchen, sodass keine weiteren Gasmoleküle vom Polymer ab- bzw. desorbiert werden (Menges, 2002).

Desorption ist nicht einfach nur der Umkehrvorgang von Absorption, da es zu einer beachtlichen Hysterese kommen kann, wenn absorbierte Moleküle stark an das Polymer gebunden werden. Höhere Energien (in Form von Hitze) oder längere Zeiten sind dann möglicherweise erforderlich um den Absorptionsvorgang umzukehren (Duncan et al, 2005).

Im einfachsten Fall der Sorption kann diese durch das Henrysche Gesetz, welches in Gleichung 2.1 dargestellt ist, beschrieben werden. Dabei gilt als Voraussetzung eine hinreichend kleine Konzentration der gelösten Teilchen im Kunststoff, sowie vernachlässigbare Wechselwirkungseffekte zwischen Teilchen/Teilchen bzw. Teilchen/Polymer. Bei Normaldruck ist dies für inerte Gase im Allgemeinen der Fall und es wird folgende Gleichung gültig (Van Krevelen, 1990):

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

Dabei entspricht c der Gaskonzentration im Kunststoff, welche direkt proportional dem Partialdruck des Gases p ist. S ist der Löslichkeitskoeffizient bzw. die Löslichkeit und ist bei idealer Absorption druck- bzw. konzentrationsunabhängig.

Der Löslichkeitskoeffizient ist temperaturabhängig und entspricht dem Volumen des Permeanten, das pro Volumeneinheit und einem äußeren Druck von 1 bar im Gleichgewichtszustand gelöst ist (Menges, 2002).

Bei der Sorption spielt die „Natur“ des Gases und dabei insbesondere die Molekülgröße eine wesentliche Rolle. Dies wird durch die geringen Unterschiede der Löslichkeit eines Gases in unterschiedlichen Polymeren bei Raumtemperatur ersichtlich und kann in Van Krevelen nachgelesen werden (Van Krevelen, 1990).

Entspricht der Löslichkeitsvorgang nicht dem Henryschen Gesetz kann man von drei weiteren generellen Sorptionsverhalten ausgehen. Alle vier Gesetzmäßigkeiten werden in Abb. 2.2 schematisch dargestellt.

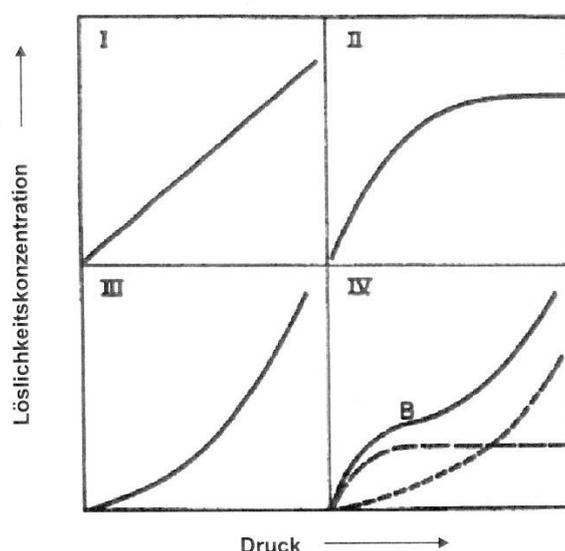


Abb. 2.2: Die vier generellen Sorptionsverhalten des Löslichkeitsvorganges (Rogers, 1985).

Der Fall I ist der einfachste Fall und beschreibt das Henrysche Verhalten durch die lineare Abhängigkeit von Konzentration und Druck. Fall II beschreibt die Langmuir Theorie und geht von Polymer/Permeant Wechselwirkungen aus. Dabei spielen zwei thermodynamische Vorgängen eine Rolle. Anfangs werden Moleküle in „Lücken“ in der Matrix angelagert. Sind annäherungsweise all diese „Lücken“ besetzt wird ein kleiner Teil der Moleküle gelöst bzw. adsorbiert. Die Konzentration der gelösten Moleküle in der Matrix kann mittels dem Henryschen Gesetz in Gleichung 2.1 beschrieben werden und die der adsorbierten Moleküle in Mikroporen können durch Langmuirs Gleichung (Gleichung 2.2) beschrieben werden (Klopffer und Flaconnèche, 2001):

$$C_H = \frac{C'_H \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (2.2)$$

C'_H ist die Langmuir Sättigungskonstante und steht für die Konzentration in den Löchern im gesättigten Zustand. b ist eine Konstante die die Affinität für diese „Löcher“ beschreibt und p der Partialdruck des Gases. Die totale Konzentration wird mittels folgender Gleichung (Gleichung 2.3) beschrieben (Klopffer und Flaconnèche, 2001):

$$C = C_D + C_H = S \cdot p + \frac{C'_H \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (2.3)$$

Dabei entspricht C_D der Gaskonzentration nach Henryschem Gesetz und C_H der Langmuir Sättigungskonstante. b ist die Lochaffinitätskonstante und p der Partialdruck des Gases.

Fall III bezieht sich auf die Flory Huggins Gleichung. Bei diesem Verhalten sind die Wechselwirkungen zwischen den diffundierenden Molekülen stärker als die Permeant/Polymer Wechselwirkungen. Der Löslichkeitskoeffizient steigt kontinuierlich mit zunehmendem Druck. Fall IV ist eine Kombination der Langmuir Theorie und des Verhaltens nach der Flory-Huggins Gleichung. Nähere Erläuterungen zu den beiden letzten Fällen kann man in Rogers und Van Krevelen nachlesen (Rogers, 1985; Van Krevelen, 1990).

2.1.2 Diffusion

Die Diffusion ist ein physikalischer Prozess, der allgemein zu einer gleichmäßigen Verteilung der Teilchen und schlussendlich zum vollständigen Durchmischen zweier Stoffe führt. Dieser Transport wird durch ein Konzentrationsgefälle verursacht. Dabei bewegen sich die Moleküle durch inter- und intramolekulare Zwischenräume in Richtung niedrigerer Konzentration. Diese Zwischenräume entstehen durch die Zufälligkeit der Bildung von Polymerketten und der Vibration der Molekülketten die Defekte, Einschlüsse, Lücken und Risse hinterlassen in denen Moleküle des Permeanten sich anlagern können (Duncan et al., 2005). Die Häufigkeit bzw. Wahrscheinlichkeit von Bewegungen der Moleküle durch Zwischenräume hängen dabei im Wesentlichen von deren Größe und der Größe der Zwischenräume ab (Menges, 2002).

Der Diffusionsvorgang von Permeanten in Polymeren kann in zwei Kategorien eingeteilt werden: Ficksches Verhalten (verhält sich nach Fickschem Gesetz) oder nicht Ficksches Verhalten. Permeanten in Elastomeren und bei glasartigen Polymeren bei geringen Aktivitäten folgen Fickschem Verhalten (Crank, 1975). Wird ein Kunststoff aber aufgrund eines Permeanten aufgeweicht, kann es dazu kommen, dass der Diffusionskoeffizient und der Löslichkeitskoeffizient eine Funktion der Konzentration des Permeanten und der Zeit sind und daher ein nicht Ficksches Verhalten vorliegt (Stern und Trohalaki, 1990; Stern, 1994).

Das erste Ficksche Gesetz (Gleichung 2.4) gilt für den Gleichgewichtszustand der erreicht wird, wenn die Konzentration nicht mit der Zeit variiert und der Stofffluss konstant ist. Es basiert auf einer linearen Relation zwischen dem diffundierenden Permeanten durch eine Membran und dem Konzentrationsgradienten zwischen beiden Seiten der Membran (Klopffer und Flaconnèche, 2001):

$$J = \frac{Q}{A \cdot t} = -D \cdot \nabla C \quad (2.4)$$

J, der diffuse Fluss, beschreibt die Menge des Permeanten Q, die eine Kunststoffmembran mit einer Fläche A in einer gewissen Zeit t passiert. Der Diffusionskoeffizient D ist eine Konstante und gilt nur für das jeweilige Polymer/Permeant System. ∇C entspricht dem Konzentrationsgradienten zwischen den beiden Seiten der Kunststoffmembran. Daher führt eine große Differenz der Konzentrationen zu einer hohen Diffusionsrate. Der Diffusionskoeffizient ist ein Maß für die Beweglichkeit der Teilchen. Die Konzentration c ist laut Henryschem Gesetz (Gleichung 2.1) stark von der Löslichkeit abhängig, daher wird dessen entscheidender Beitrag für den gesamten Stofftransport angedeutet. Das negative Vorzeichen ergibt sich durch den Volumenstrom der immer in Richtung der geringeren Konzentration abläuft (Menges, 2002).

Der unidirektionale Fall (wenn die Diffusion nur in eine Richtung auftritt) wird durch Gleichung 2.5 beschrieben. Diese Vereinfachung ist nur gültig, wenn die Dicke der betrachteten Membran viel kleiner als die anderen Dimensionen ist (z.B. Durchmesser einer kreisförmigen Membran). Trifft dies nicht zu, kann das

Phänomen der Diffusion in andere Richtungen nicht vernachlässigt werden (Klopffer und Flaconnèche, 2001).

$$J_x = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.5)$$

Aus der Gleichung 2.5 erkennt man den Diffusionskoeffizienten als Proportionalitätsfaktor zwischen dem Gasfluss in eine Raumrichtung J_x und dem in eine Raumrichtung diffundierendem Volumen.

Herrscht ein instationärer Zustand und ist der Diffusionskoeffizient abhängig von der Konzentration des Permeanten und diese wiederum vom Ort und der Zeit wird dies durch das zweite Ficksche Gesetz (Gleichung 2.6) beschrieben. Hier dargestellt für den unidirektionalen Fall (Klopffer und Flaconnèche, 2001):

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J_x}{\partial t} = \frac{\partial(D \cdot \nabla C)}{\partial x} = \frac{\partial D}{\partial x} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} + D(c) \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.6)$$

$c(x, t)$ ist die lokale Permeantkonzentration an der Stelle x zur Zeit t . Für zahlreiche Permeant/Polymer Systeme und bei definierten Bedingungen, d.h. der Diffusionskoeffizient ist nicht von der Konzentration abhängig, kann D über die ganze Membrandicke als konstant angenommen werden und die Gleichung 2.6 reduziert werden zu (Duncan et al., 2005):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{d^2 c}{dx^2} \quad (2.7)$$

2.1.3 Permeation

Permeation ist ein Massentransport bei dem Moleküle durch eine Membran (in dem von uns betrachteten Fall ein Kunststoff) von der äußeren Umgebung in die innere Umgebung, oder umgekehrt wandern. Die Permeabilität ist dabei definiert als das Produkt des Löslichkeitskoeffizienten und der Diffusionskonstante (Crank und Park, 1968, Rogers, 1985):

$$P = D \cdot S = \frac{Q \cdot l}{A \cdot t \cdot (p_1 - p_2)} \quad (2.8)$$

P entspricht dem Permeationskoeffizienten, D dem Diffusionskoeffizienten und S dem Sorptionskoeffizienten. P beschreibt somit die Menge des Permeanten Q die eine Kunststoffmembran mit einer Dicke l und einer Fläche A in einer gewissen

Zeit t unter einer Gaspartialdruckdifferenz passiert. Dabei entsprechen p_1 und p_2 dem jeweiligen Gaspartialdruck an den beiden Oberflächen. Dieser Massentransport ist ein thermodynamischer Prozess, Veränderungen finden statt, wenn energetisch günstigere Zustände erreicht werden können. Daher haben die äußeren Randbedingungen einen wesentlichen Einfluss auf das Permeationsverhalten (Duncan et al., 2005).

Für Permeationskoeffizienten gibt es in der Literatur unterschiedlich verwendete Einheiten. Diese Unterschiede kommen durch drei Faktoren zustande. Es werden unterschiedliche Einheiten für Gase und Wasserdampf verwendet, zusätzlich ist auch die verwendete Messvariante entscheidend. Meist können die unterschiedlichen Einheiten auch durch historisch und lokal unterschiedlich verwendete Einheitensysteme begründet werden. Die Umrechnungsfaktoren einiger unterschiedlicher Einheiten, die am häufigsten Verwendung finden, sind in Tabelle 2.1 dargestellt. Werden weitere Multiplikationsfaktoren zur Umrechnung des Gaspermeabilitätskoeffizienten benötigt, findet man diese im Anhang unter Kapitel 9.5 aufgelistet oder in Massey (2003).

Tabelle 2.1: Multiplikationsfaktoren zum Umrechnen des Gaspermeabilitätskoeffizienten (Pauly, 1989).

	$\frac{[\text{cm}^3][\text{cm}]}{[\text{cm}^2][\text{s}][\text{cm Hg}]}$	$\frac{[\text{cm}^3][\text{cm}]}{[\text{cm}^2][\text{s}][\text{Pa}]}$	$\frac{[\text{cm}^3][\text{cm}]}{[\text{m}^2][\text{day}][\text{atm}]}$
$\frac{[\text{cm}^3][\text{cm}]}{[\text{cm}^2][\text{s}][\text{cm Hg}]}$	1	$7,5 \times 10^{-4}$	$6,57 \times 10^{10}$
$\frac{[\text{cm}^3][\text{mm}]}{[\text{cm}^2][\text{s}][\text{cm Hg}]}$	10^{-1}	$7,5 \times 10^{-5}$	$6,57 \times 10^9$
$\frac{[\text{cm}^3][\text{cm}]}{[\text{cm}^2][\text{s}][\text{atm}]}$	$1,32 \times 10^{-2}$	$9,87 \times 10^{-6}$	$8,64 \times 10^8$
$\frac{[\text{cm}^3][\text{mil}]}{[\text{cm}^2][\text{day}][\text{atm}]}$	$3,87 \times 10^{-14}$	$2,90 \times 10^{-17}$	$2,54 \times 10^{-3}$
$\frac{[\text{in}^3][\text{mil}]}{[100\text{in}^2][\text{day}][\text{atm}]}$	$9,82 \times 10^{-12}$	$7,37 \times 10^{-15}$	$6,45 \times 10^{-1}$
$\frac{[\text{cm}^3][\text{mm}]}{[\text{m}^2][\text{day}][\text{atm}]}$	$1,52 \times 10^{-12}$	$1,14 \times 10^{-15}$	10^{-1}
$\frac{[\text{cm}^3][\text{mm}]}{[\text{m}^2][\text{day}][\text{bar}]}$	$1,54 \times 10^{-12}$	$1,16 \times 10^{-15}$	$1,01 \times 10^{-1}$
$\frac{[\text{cm}^3][\text{cm}]}{[\text{cm}^2][\text{s}][\text{Pa}]}$	$1,33 \times 10^3$	1	$8,75 \times 10^{13}$

2.2 Einflussfaktoren auf die Austauschkinetik von Gasen in Kunststoffen

Jeder Kunststoff hat unterschiedliche Barriereigenschaften abhängig von den Einflüssen, die man in Umgebungseinflüsse, die makromolekulare Struktur des Kunststoffes sowie den Eigenschaften der Gas- oder Dampfart einteilen kann. Im Folgenden wird auf diese Einflüsse näher eingegangen.

2.2.1 Umgebungseinflüsse

Die wohl maßgeblichsten Einflüsse auf die Permeation ergeben sich durch die vorhandenen Drücke, der Temperatur sowie der Feuchte. Im Folgenden wird über deren Gehalt diskutiert, wobei auf den Einfluss des Druckes nicht näher eingegangen wird, da dessen Ausmaß direkt anhand der Gleichungen 2.1, 2.2, 2.3, und 2.8 ersichtlich wird.

2.2.1.1 Temperatur

Temperatur hat einen Einfluss auf die Sorption und Diffusion in Polymeren. Ein Polymer mit geringer Permeation bei einer niedrigen Temperatur weist nicht zwingend für alle Temperaturen geringe Permeationsraten auf (Menges, 2002).

Es ergibt sich aus zweierlei Gründen eine Abhängigkeit von der Temperatur. Einerseits neigen bei höherer Temperatur die Molekülkettensegmente des Polymers zu stärkeren Schwingungsbewegungen, sodass das „Springen“ diffundierender Moleküle zwischen inter- und intramolekularen Bereichen des Polymers wahrscheinlicher wird. Das diffundierende Molekül benötigt dann weniger kinetische Energie, um ausreichend große Zwischenräume zu erzeugen und die Polymerketten zu passieren. Andererseits erhält das diffundierende Molekül selbst eine höhere thermische Energie, sodass dessen stärkere Eigenbewegung ebenfalls den Ortswechsel beschleunigt (Menges, 2002).

Physikalisch wird das Sorptionsverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur mittels eines Arrheniusansatzes beschrieben:

$$S(T) = S_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_s}{RT}\right) \quad (2.9)$$

ΔH_s ist die Lösungsenthalpie von idealen Gasen und kann abhängig von der Polymer/Permeant Kombination positiv oder negativ sein. S_0 entspricht der temperaturunabhängigen Sorptionskonstante, die abhängig von der Polymer/Permeant Kombination ist. R ist die allgemeine Gaskonstante mit $8,314 \text{ J}/(\text{mol K})$ und T die Temperatur in Kelvin (Menges, 2002).

Ebenso wird das Diffusionsverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur mittels eines Arrheniusansatzes beschrieben:

$$D(T) = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \quad (2.10)$$

E_D entspricht dabei der Aktivierungsenergie der Diffusion, die immer positiv ist und somit einen steigenden Diffusionskoeffizienten bei zunehmender Temperatur verursacht (Müller, 2003). E_D gibt den Energiebeitrag an, den ein Mol Gasteilchen benötigt, um zwischen zwei Freiräumen in der Polymerstruktur zu springen. D_0 entspricht der temperaturunabhängigen Diffusionskonstante abhängig von der Polymer/Permeant-Kombination (Menges, 2002).

Aus den Gleichungen 2.9 und 2.10 folgt mittels der Formel $P = S \cdot D$ und $P_0 = S_0 \cdot D_0$ sowie der Aktivierungsenergie der Permeation, die sich aus $E_P = E_D + \Delta H_S$ ergibt, für den Permeationskoeffizienten (Menges, 2002):

$$P(T) = P_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_P}{RT}\right) \quad (2.11)$$

Wie maßgeblich der Temperatureinfluss auf die Permeation sein kann, wird in Abb. 2.3 links dargestellt. Dabei verdoppelt sich überschlagsmäßig der Permeationskoeffizient in einem Temperaturbereich von 20 °C. In Abb. 2.3 rechts wird die gleiche Funktion in der häufig verwendeten Arrheniusauftragung dargestellt. Der weitgehende lineare Verlauf bezeugt den exponentiellen Verlauf von $P(T)$ und zeigt darüber hinaus, dass es in diesem Fall für den betrachteten Temperaturbereich zulässig ist, E_P als konstant anzusehen (Menges, 2002).

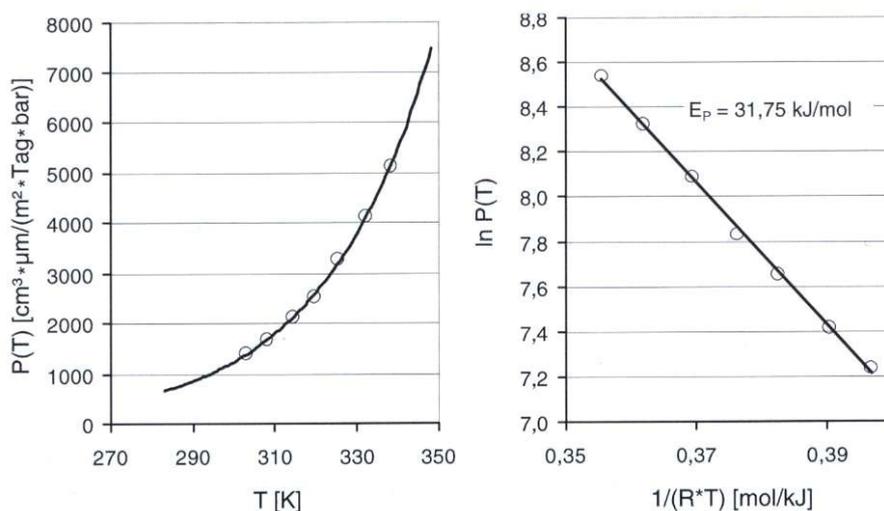


Abb. 2.3: Temperaturabhängiger Verlauf der O_2 -Permeation durch ein $12 \mu\text{m}$ -PET-Folie (Menges, 2002).

2.2.1.2 Feuchte

Die Absorption von Wasser kann auf die Gaspermeabilität von Polymeren erhöhend, senkend oder neutral wirken. Dabei kann die Permeabilität um mehr als eine Zehnerpotenz, bei einer relativen Feuchte von 90 % im Vergleich zu 0 %, zunehmen (Bsp. Cellophan). Die Erhöhung der Permeabilität wird durch die Erhöhung des FFV (freier Volumenanteil) durch Wasser, welches als Weichmacher wirkt, erklärt (Selke et al., 2000). Bei niedrigen bis moderaten relativen Feuchten zeigen amorphe Polyamide und Polyethylenterephthalat (PET) leicht verbesserte Permeationseigenschaften mit steigender relativer Feuchte (Brown, 1992). Erklärt wird dies durch ein Nichtanschwellen des Polymers, jedoch besetzen einiger freier Lücken im Polymer durch die Wassermoleküle, was zu einer Reduktion der Permeation für andere Gase führt (Hernandez, 1994). Acrylonitrilcopolymerer und Polyolefine zeigen im Wesentlichen keine Veränderungen auf die Gaspermeabilität aufgrund der relativen Feuchte (Strupinsky und Brody, 1998).

2.2.2 Makromolekulare Struktur des Kunststoffes

Grundlegend werden die Permeationseigenschaften unterschiedlicher Polymere von der inneren Struktur und der Morphologie beeinflusst. Die Vernetzung, Kristallinität sowie auch die freien Volumenanteile sind maßgebliche Einflüsse auf die Permeation. Daher ist die Unterscheidung in Thermoplaste (amorph bzw. teilkristallin), Elastomere und Duromere aufgrund der unterschiedlichen makromolekularen Strukturen hilfreich. Duromere sind engmaschig und Elastomere weitmaschig vernetzt. Teilkristalline Thermoplaste setzen sich aus kristallinen und amorphen Bereichen zusammen. Unabhängig von der Kunststoffgruppe sind noch die Molekülgeometrie sowie die Porosität zu beachten.

2.2.2.1 Vernetzungsgrad bei Elastomeren und Duromeren

Je mehr Vernetzungspunkte in Elastomeren und Duromeren vorhanden sind, desto geringer ist der Permeabilitätskoeffizient. Dieser Zusammenhang ergibt sich aus der Verringerung des freien Volumens und der Kettenbeweglichkeit im Kunststoff. Ein starker Einfluss ergibt sich zusätzlich durch die Art und Menge der

Füllstoffe aufgrund deren intrinsischen Eigenschaften und Ausbildung in der Matrix (Menges, 2002).

2.2.2.2 Kristallinität bei teilkristallinen Thermoplasten

Die Gegenwart von kristallinen Bereichen in Thermoplasten hat letztendlich zwei Effekte auf das Sorptions- und Diffusionsverhalten. Bei Temperaturen deutlich unter dem Schmelzpunkt, sind kristalline Bereiche unzugänglich für die meisten Permeanten (Rogers, 1985). Somit agieren sie als ausschließendes Volumen für den Sorptionsprozess und als undurchlässige Barriere für den Diffusionsprozess (Van Krevelen, 1990).

Für viele Polymer-Gas Kombinationen ist eine direkte Proportionalität zum Volumenanteil in der amorphen Phase beobachtet worden (Crank und Park, 1968):

$$S = S_a \cdot \Phi_a \quad (2.12)$$

S_a ist der Löslichkeitskoeffizient für ein vollständig amorphes Polymer und Φ_a ist der amorphe Volumenanteil. Dabei geht diese Formel von einer Löslichkeit von null in den kristallinen Bereichen aus und dass deren Gegenwart nicht den Löslichkeitskoeffizienten der amorphen Phase verändert (Dhoot et. al., 2003).

Es gibt auch Systeme in denen die Löslichkeit höher, als vom Volumenanteil der amorphen Phase erwartet, ausfällt. Durch die Kristallisation von Polymerbereichen kann vorzugsweise die verbleibende amorphe Phase mit einer geringeren Dichte und einer höheren Konzentration von Lücken, die für die Absorption verfügbar sind, zurückgelassen werden (Duncan et al., 2005).

Im Diffusionsprozess erfordern die undurchlässigen bzw. kristallinen Bereiche eine Migration der diffundierenden Moleküle um diese Bereiche herum, welche folglich zu einer Erhöhung des Diffusionsweges führt. Jegliche Abnahme der Diffusion kann durch folgende Gleichung beschrieben werden (Menges, 2002):

$$D = \frac{D_a}{\tau \cdot \beta} \quad (2.13)$$

D_a ist der Diffusionskoeffizient für ein vollständig amorphes Polymer. $\beta \approx 1$ für Gase und wird als Kettensperrfaktor bezeichnet, da er für die zunehmende

Unbeweglichkeit der Polymerketten steht. Das Ausmaß von β steigt daher wenn Größe und Ausbildung der Molekülstruktur des Permeanten zunehmen und die Kristallitgröße sinkt. τ ist der geometrische Widerstandsfaktor der die Erhöhung des Durchschnittsweges in die Gleichung miteinbezieht und folgendermaßen berechnet wird (Rogers, 1985):

$$\tau = \frac{l}{l_0} \quad (2.14)$$

l ist die aktuelle Migrationsweglänge und l_0 ist die nominelle Probenschichtdicke (Rogers, 1985).

Die Dichte eines Polymers steigt wenn dessen Kristallinität steigt. Somit ist in Abb. 2.4 ein sinken des Permeationskoeffizienten mit steigender Dichte bzw. Kristallinitätsgrad erkennbar. Aus den parallelen Kurven kann man auf einen Einfluss der Kristallinität vor allem auf die temperaturunabhängigen Bereiche der Permeation schließen (Menges, 2002; Van Krevelen, 1990).

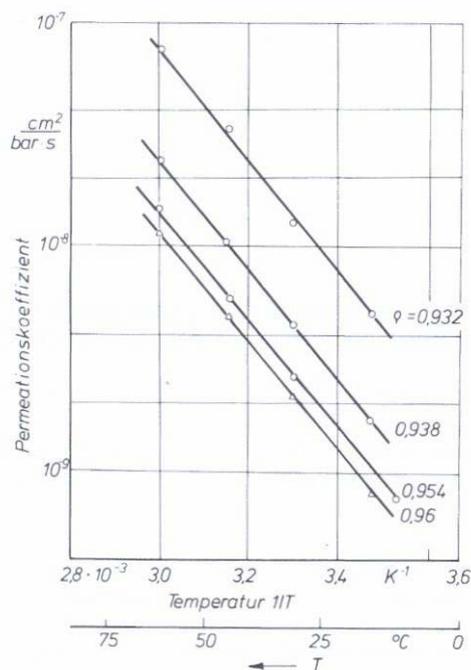


Abb. 2.4: Permeation von Stickstoff durch Polyethylenfolien verschiedener Dichte in Abhängigkeit der Temperatur (Menges, 2002).

2.2.2.3 Freies Volumen und chemische Struktur des Kunststoffes

Neben dem konstanten Partialvolumen der Moleküle enthält ein Kunststoff das Leerstellenvolumen, das während des Abkühlens beim Erreichen der

Glasübergangstemperatur einfriert. Das freie Volumen (FFV – freier Volumenanteil) in einem Polymer ist maßgeblich beim Transport von Molekülen und damit hauptverantwortlich für die Permeation, da es dem Volumen entspricht, welches nicht durch Polymermoleküle bzw. –ketten besetzt wird und somit verfügbar für die „wandernden“ Moleküle ist (Dhoot et al., 2003).

$$FFV = \frac{V - V_0}{V} \quad (2.15)$$

V ist das polymerspezifische Molvolumen und V_0 ist das sogenannte besetzte Volumen, welches nicht zu den Transportvorgängen beitragen kann. Das besetzte Volumen kann gewöhnlich durch Bondi's Methode abgeschätzt werden (Dhoot et al., 2003):

$$V_0 = 1,3 \cdot V_w \quad (2.16)$$

Dabei entspricht V_w dem van der Waals Volumen des Moleküls. Die Abhängigkeit der Diffusion von FFV kann ausgedrückt werden durch (Cohan und Turnbull, 1959):

$$D = A \cdot \exp\left(\frac{-B}{FFV}\right) \quad (2.17)$$

A und B sind empirische Konstanten. Je höher das FFV, desto höher der Diffusionskoeffizient. Das FFV kann durch verschiedene Arten beeinflusst werden. Wählt man z.B. im Produktionsprozess eine höhere Abkühlrate wird ein höheres freies Volumen entstehen und umgekehrt. Ein effektiverer Weg um das FFV zu verringern ist ein Erzeugen einer größeren Packungsdichte durch Anhängen oder Entfernen von Seitengruppen bei einer polymeren Matrix. Die Gegenwart von polaren Gruppen mit niedrigem spezifischem Volumen kann das FFV verringern und eine effizientere Anlagerung der Polymerketten aneinander, aufgrund der stärkeren Interaktionen untereinander, fördern (Singh und Koros, 1998). Barrierepolymere wie Polyacrylnitril (PAN) und Polyvinylalkohol (PVOH) haben polare Seitengruppen, welche zu einer starken elektrostatischen Interaktion zwischen den Polymerketten, einer effizienteren Polymerkettenpackung, niedrigem FFV und folglich einem niedrigen Permeabilitätskoeffizient führen. Hinsichtlich der Polarität kommt noch ein weiterer Faktor zur Geltung. Polare

Gase, lösen sich gut in polaren Polymeren (Epoxide, Nylon) und führen somit zu einem höheren Permeationskoeffizienten (Dhoot et al., 2003).

Polymerketteninteraktionen können mittels der kohäsiven Energiedichte (CED) bestimmt werden. CED charakterisiert die Stärke der Anziehungskraft zwischen den Polymerketten. Der Logarithmus des Diffusionskoeffizienten nimmt näherungsweise linear mit steigendem CED ab, ebenso ist dies bei der Löslichkeit von nichtpolaren Permeanten (z.B. Methan und Ethan), trotz geringerer Abhängigkeit vom CED, der Fall (Dhoot et. al., 2003).

Mittels der chemischen Struktur kann man Verbesserungen hinsichtlich der Permeabilität erzielen indem man Substituenten hinzufügt, die die Flexibilität der Polymerketten verringern. Sperrige Seitengruppen oder steife Bindungen wie aromatische Gruppen senken die Kettenflexibilität und reduzieren wiederum den Diffusionskoeffizienten des Permeanten (Dhoot et. al., 2003).

2.2.2.4 Porosität des Kunststoffes

Poren sind großflächiger als freies Volumen und sind permanent vorhanden, unabhängig von der Kettenbeweglichkeit. Poren entstehen aufgrund von Defekten, welche z.B. durch eingeschlossene Luft, die beim Verarbeitungsprozess anfällt, entstehen. Poren sind vorhandene Stellen für Moleküle in die sie diffundieren können. Eine hohe Porosität führt zu einer Erhöhung der Permeabilität durch eine höhere Löslichkeit einerseits und durch einen höheren effektiven Diffusionskoeffizienten andererseits (Duncan et al., 2005).

2.2.3 Einflüsse aus der Herstellung

Durch Herstellungsprozesse von Kunststoffen werden deren Permeabilitätseigenschaften beeinflusst. Einflussfaktoren werden in diesem Kapitel aufgezählt, dabei wird auf nähere Ausführungen verzichtet. Es soll nur gezeigt werden, welche Punkte Verbesserungsmöglichkeiten bieten.

Einflussfaktoren wie der Vernetzungsgrad, die Kristallinität und das freie Volumen eines Kunststoffes können durch die Verarbeitung gesteuert werden. Die Auswirkung dieser Faktoren wurden in Kapitel 2.2.2.1, 2.2.2.2 und 2.2.2.3

beschrieben, da sie Eigenschaften der makromolekularen Struktur des Kunststoffes sind.

Weiters werden in Verarbeitungsverfahren Additive zu Kunststoffen beigemischt. Dabei werden unter anderem Weichmacher und Füllstoffe verwendet (Schenck und André, 1999). Weichmacher lagern sich zwischen den Polymerketten an und verursachen dadurch größere molekulare Abstände (Rahman und Brazel, 2006). Größere molekulare Abstände bedeuten mehr Bewegungsmöglichkeiten für Permeanten. Füllstoffe werden unter anderem auch eingesetzt um einen Kunststoff zu verstärken oder zu „strecken“, d.h. um durch günstige Füller die Kosten zu senken. Auch in diesem Fall sollte die Auswirkung auf den Permeationskoeffizienten berücksichtigt werden.

Der Behandlung des Kunststoffes wie Beschichtungen, Metallisierung, Sterilisierung sowie auch die Struktur mit z.B. der Gesamtdicke, Multilayerschichten etc. beeinflussen die Permeation (Schenck und André, 1999).

Nach dem Herstellungsprozess sind auch die Lagerungsbedingungen wie die Temperatur und Feuchte zu berücksichtigen (Schenck und André, 1999).

2.2.4 Eigenschaften der Gas- oder Dampfart

2.2.4.1 Molekülgeometrie und Form des Permeanten

Die Größe der Moleküle des Permeanten spielen eine wichtige Rolle in Permeationsvorgängen. Kleine Moleküle haben höhere Diffusionskoeffizienten als große Moleküle, die größere Lücken und somit eine höhere Aktivierungsenergie für Diffusion benötigen. Wenn die permeierenden Moleküle kleiner als die Monomereinheiten des Polymers und die Wechselwirkungen zwischen den Komponenten gering sind, dann genügt schon ein geringer Effekt wie z.B. eine rotierende Schwingung von nur wenigen Monomereinheiten, um den Diffusionsprozess zu aktivieren und das Molekül von einem Ort zum anderen „springen“ zu lassen. Im Vergleich dazu benötigen Moleküle mit einer vergleichbaren Größe zur Monomereinheit des Polymers kooperative Bewegungen von mehreren Monomereinheiten um die Diffusion zu erleichtern (Duncan et al., 2005).

Unter den Parametern, die Einfluss auf den Löslichkeitskoeffizienten haben, fallen die kritische Gastemperatur, die Siedetemperatur oder die Lennard-Jones Parameter, die Wechselwirkungen von ungeladenen, nicht chemisch gebundenen Atomen beschreiben. Diese Parameter, außer es existieren Polymer/Permeant Wechselwirkungen, nehmen mit der Molekülgröße des Permeanten zu. Folglich ist die Löslichkeit eine mit der Molekülgröße steigende Funktion der diffundierenden Teilchen (Klopffer und Flaconnèche, 2001).

Sind zwei von den drei Koeffizienten D , S und P für Stickstoff in einem Kunststoff bekannt, können diese für andere Gase sehr schnell und relativ exakt bestimmt werden (Van Krevelen, 1990).

Tabelle 2.2: Umrechnungsfaktoren von Permeationskoeffizienten für unterschiedliche Gase in Bezug auf Stickstoff (Van Krevelen, 1990).

Gas	P	D	S
N ₂	1	1	1
CO	1,2	1,1	1,1
CH ₄	3,4	0,7	4,9
O ₂	3,8	1,7	2,2
He	15	60	0,25
H ₂	22,5	30	0,75
CO ₂	24	1	24
H ₂ O	550	5	-

2.2.4.2 Konzentration

Der Einfluss der Konzentration des Permeanten auf die Löslichkeit, Diffusion und folglich der Permeation variiert abhängig vom Polymer/Permeant System. Elastomere und glasartige Polymere zeigen geringe oder keine Konzentrationsabhängigkeit für Transportvorgänge bei leichten Gasen wie H₂, N₂ und O₂.

Der Diffusionskoeffizient kann eine hohe Abhängigkeit von der Konzentration zeigen, wenn eine signifikante Wechselwirkung zwischen dem diffundierendem Medium und dem Polymer auftritt. Da Diffusion durch einen Konzentrationsgradienten verursacht wird, erzeugen höhere äußere Konzentrationen hohe Konzentrationen an der Oberfläche des Polymers und somit wiederum einen hohen Konzentrationsgradienten und folglich eine schnellere Diffusion. Eine steigende Gleichgewichtskonzentration kann einen positiven und

negativen Effekt auf die Permeation haben. Schwillt das Polymer aufgrund der Absorption der diffundierenden Moleküle an, dann führt möglicherweise eine ansteigende Konzentration zu einem Ansteigen der Diffusionsbeweglichkeit, da durch das vorangetriebene Anschwellen zusätzliches freies Volumen erzeugt wird. Finden solche Wechselwirkungen nicht statt kann ein Ansteigen der Konzentration im Material zu einem Verdrängen der Absorptionsplätze führen und die Diffusion damit reduzieren (Duncan et al., 2005).

2.3 Charakterisierung der Austauschkinetik von Gasen in Kunststoffen

2.3.1 Messverfahren

Es gibt viele Messverfahren und einige Standardtechniken zur Bestimmung des Massentransports in Kunststoffen. Bei der Auswahl der jeweils besten Messmethode sind der zu untersuchende Permeant (Gase, Wasserdampf, Aromakomponenten etc.), die chemischen Eigenschaften des Permeanten, die Probenart bzw -geometrie, und die wahrscheinliche Permeationsrate maßgeblich (Duncan et al., 2005). Bei diesen Verfahren werden Volumenströme, Gasdruckdifferenzen oder Massendifferenzen messtechnisch erfasst. So genannte Trägergasverfahren eignen sich besonders für die Untersuchung von Materialien mit sehr geringen Permeationskoeffizienten (Menges, 2002).

Im Generellen können die Messverfahren in zwei unterschiedliche Methoden eingeteilt werden: Quasiisostatisch und isostatisch. Quasiisostatische Methoden detektieren Permeation durch eine Probe unter variierenden Konzentrationsunterschieden. Isostatische Methoden testen die Permeation eines Probenmaterials unter einem konstanten Konzentrationsgradienten. Alle diese Messverfahren zur Bestimmung der Permeationskoeffizienten unterliegen dem gleichen Prinzip. Eine Seite wird mit dem Permeanten beaufschlagt und wird daher „feeding side“ – Einspeisungsseite genannt. An der anderen Seite wird das permeierte Gas detektiert. Dies geschieht indem das durchdrungene Gas über ein Trägergas abgeführt und darauf folgend analysiert wird (Duncan et al., 2005).

Wichtige Normvorschriften zur Erfassung von Permeationskoeffizienten sind für Wasserdampf DIN 53122, ASTM E 96 und ISO R 1195. Für die Messung von Gasdurchlässigkeiten sind die Normen DIN 53380, ASTM D1434, ASTM D3985

und ISO 2556 sowie ISO 15105 von Bedeutung. Beschrieben werden einige dieser Normen detaillierter in Duncan et al. (2005).

2.3.1.1 Quasiisostatische Messmethoden

Quasiisostatische Methoden ermitteln Permeation mittels einmaliger Beaufschlagung eines Permeanten an eine Probe. Der Permeant fließt durch eine Seite der Zelle und reichert sich an der anderen Seite der Zelle an. Die Menge die hindurchgeht wird über einen Sensor oder einer chemisch analytischen Methode aufgezeichnet (Duncan et al., 2005). In Abb. 2.5 wird schematisch eine Messzelle für quasiisostatische Messungen dargestellt.

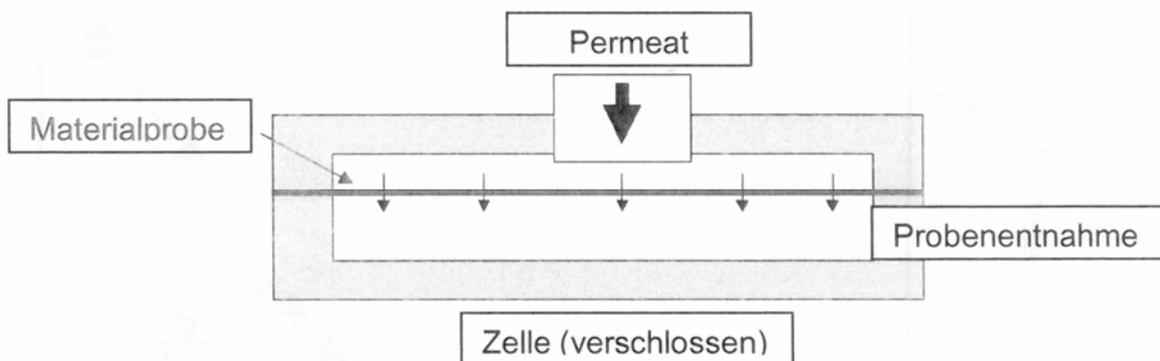


Abb. 2.5: Messzelle für Permeationsmessungen an Folien nach quasiisostatischer Methode (Duncan et al., 2005).

In Abb. 2.6 wird die Masse des Permeanten als Funktion der Zeit aufgezeichnet und dargestellt. Die Zeitverzögerung T beschreibt die Zeit während die ersten Moleküle durch die Probe wandern und ergibt sich aus dem Schnittpunkt der geraden Linie mit der Zeitachse. Die Konzentrationen in der Zelle werden bei genügend langen Zeiten einen Gleichgewichtszustand erreichen und die aufgezeichnete kumulierte Gasmenge wird aufgrund des fehlenden Konzentrationsunterschiedes nicht mehr steigen. Der Konzentrationsgradient nimmt also während der Messung ab (Duncan et al., 2005).

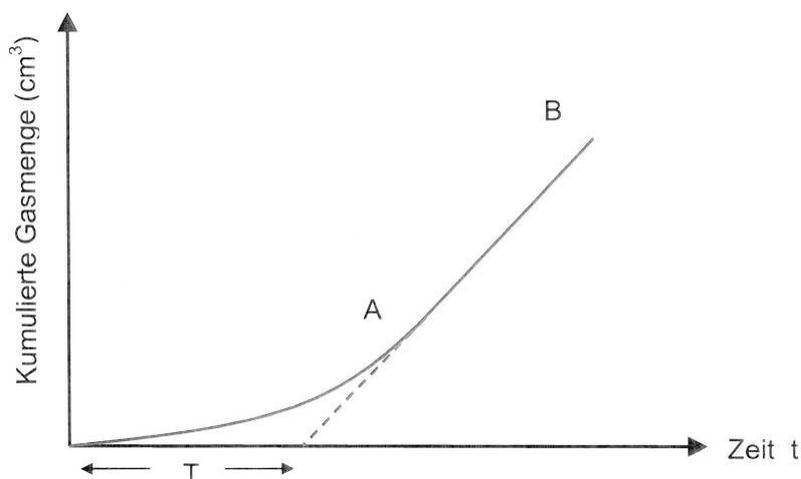


Abb. 2.6: Typische Permeationskurve und Zeitverzögerung („Time Lag“). Menge des Permeates Q als Funktion der Zeit t . Die „Steady State“ Linie AB wurde zur Zeitachse extrapoliert, sodass sich der Time Lag T ergibt (Rogers 1985).

Vom Anstieg (dQ/dt) im stationären Zustand kann man den Permeationskoeffizienten mittels folgender Formel bestimmen:

$$P = \frac{\partial Q}{\partial t} \cdot \frac{l}{A \cdot (p_1 - p_2)} \quad (2.18)$$

Q ist die detektierte Menge in der Zeit t . l ist die Probendicke und A entspricht der Probenfläche. p_1 und p_2 stehen für die Gaspartialdrücke auf der Einspeisungsseite und Ausspeisungsseite (Rogers, 1985).

2.3.1.2 Isostatische Methode - Trägergasverfahren

Bei isostatischen Methoden ist der Konzentrationsgradient über der Probe während der Messung konstant. Das permeierende Gas fließt durch eine Seite der Zelle, wobei das Gas dabei auch eine Mischung aus mehreren Gasen sein kann. Auf der anderen Seite der Zelle wird das permeierte Gas von einem Trägergas aufgenommen und zum Sensor transportiert. In manchen Verfahren ist die Seite des Detektors unter niedrigerem Druck oder sogar unter Vakuum (Duncan et al., 2005).

In Abb. 2.7 wird eine Messzelle für Permeationsmessungen an Folien mittels einer isostatischen Methode dargestellt. Die Messung läuft in folgenden Schritten ab: Zuerst werden der obere und der untere Teil der Probe mit dem Trägergas umspült um noch eventuell im Polymer gelöste Gasmoleküle des Testmediums aus dem Film zu desorbieren. Nach ausreichend langer Zeit wird in den oberen

Kammerteil das Testgas eingeleitet. An der unteren Grenzfläche werden die dorthin diffundierenden Testgasmoleküle desorbiert, vom Trägergas aufgenommen und dem Detektorsystem zugeführt. Der Detektor wandelt im Allgemeinen die Menge und Konzentration des gelösten Testgases im Trägergas in eine elektrische Größe um (Menges, 2002).

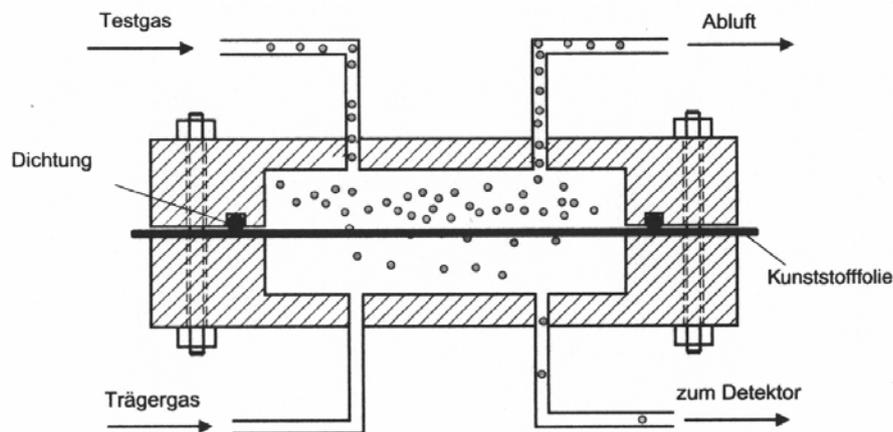


Abb. 2.7: Messzelle für Permeationsmessungen an Folien nach isostatischer Methode (Menges, 2002).

In Abb. 2.8 wird eine typische Messkurve eines Permeationsmessgerätes dargestellt. Bereich I kennzeichnet die instationäre Phase. Es treten mehr Gasmoleküle in die Probe ein als abgeführt werden. Die Gleichungen 2.1 und 2.8 sind hier nicht anwendbar. Im Bereich II herrscht ein Permeationsgleichgewicht, das dadurch gekennzeichnet ist, dass der Volumenstrom pro Zeiteinheit konstant ist ($dq/dt = \text{const.}$). Aus Gleichung (2.8) kann bei bekannter Foliendicke und Messquerschnitt A nun der Permeationskoeffizient errechnet werden (Menges, 2002).

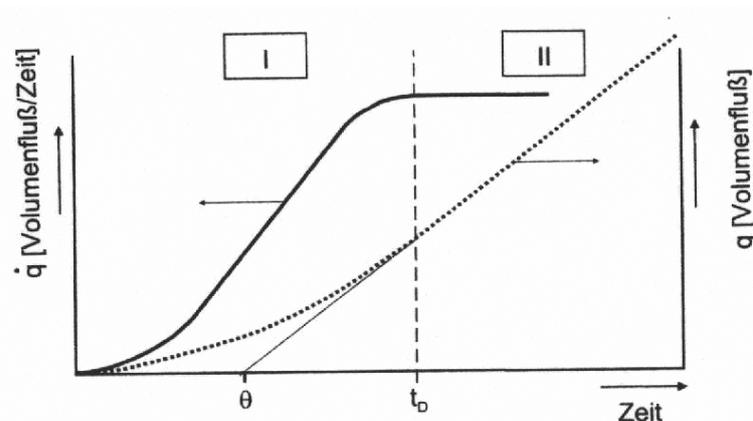


Abb. 2.8: Messschrieb eines Permeationsgerätes(—) und numerische Integration (····) (Menges, 2002).

In diesem Verfahren erfordert das durch das Testgas angereicherte Trägergas einen medienspezifischen Sensor. Dies kann für Sauerstoff ein elektrochemischer Sensor oder Mikrooptode, für Wasserdampf ein Infrarotsensor und für CO₂ oder Kohlenwasserstoffe z.B. ein Gaschromatograph mit passendem Detektor sein. Des Weiteren muss das Trägergas so gewählt werden, dass es vom Sensor nicht detektiert wird, weshalb häufig Stickstoff zum Einsatz kommt. Ein Vorteil dieses Verfahrens ist, dass der gesamte Permeationsvorgang bis zum Erreichen des Gleichgewichts beobachtet werden kann und sehr geringe Permeationsraten quantitativ gut bestimmt werden können (Menges, 2002).

2.3.2 Mathematische Bestimmungsmethoden

Alle drei für die Permeation nötigen Parameter können aus einem Experiment nach quasiisostatischer oder isostatischer Methode bestimmt werden.

- Der Permeationskoeffizient P aus der Gasmenge Q im Gleichgewichtszustand (Gleichung 2.20)
- Der Diffusionskoeffizient D aus der Zeitverzögerung T , die auch als Θ bezeichnet wird (Gleichung 2.23)
- Der Löslichkeitskoeffizient S aus der Gleichung 2.8

2.3.2.1 „Steady State“

Bei dieser Bestimmungsmethode nimmt man Diffusion eines Gases durch eine flache Membran der Dicke l an, wobei beide Oberflächen angelagert mit Gasen der Konzentrationen C_1 und C_2 sind. Am Beginn des Experimentes variieren der Fluss und die Gaskonzentration in jedem Punkt der Membran mit der Zeit. Dies kann mittels dem zweiten Fickschen Gesetz beschrieben werden. Wenn der stationäre Zustand („steady state“) erreicht ist, beschreibt das erste Ficksche Gesetz die Konzentration, die linear von C_1 zu C_2 abnimmt, und den Gasfluss, der in jedem Bereich der Membran gleich ist. Generell wird von einer Konzentration von $C_2 = 0$ ausgegangen. Die Membrandicke sowie auch der angelegte Druck sind bekannt. Wenn der Wert von C_1 auch bekannt ist, kann der Diffusionskoeffizient

direkt über die Messung des diffusen Flusses bestimmt werden (Crank und Park, 1968; Crank, 1975; Koros und Hellums, 1985).

In vielen Systemen sind die Oberflächenkonzentrationen unbekannt, während die Drücke p_1 und p_2 an jeder Membranoberfläche bekannt sind. Der Fluss kann durch folgende Formel beschrieben werden:

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

In den meisten Methoden der Transmissionsmessung ist p_1 wesentlich höher als p_2 (meist 0). Bei der Annahme einer Gasmenge Q , die die Polymermembran durch die Fläche A und die Dicke l hindurchgeht, kann der Permeationskoeffizient folgendermaßen ausgedrückt werden (Naylor 1989; Neogi, 1996; Rogers, 1964):

$$P = \frac{Q \cdot l}{t \cdot A \cdot (p_1 - p_2)} \quad (2.20)$$

2.3.2.2 Zeitverzögerungsmethode

Wenn ein Gasdruck an eine Seite der Membran angelegt wird, werden der Fluss und die Konzentration in jedem Punkt innerhalb der Membran mit der Zeit variieren bevor der stationäre Zustand erreicht ist. Die Gasmenge $Q(t)$, welche durch die Membran während der Zeit t hindurchgeht, kann annähernd durch die Integration des zweiten Fickschen Gesetzes beschrieben werden (Koros und Hellums, 1985; Neogi, 1996; Rogers, 1964):

$$\frac{Q(t)}{l \cdot C_1} = \frac{D \cdot t}{l^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \cdot \exp\left(\frac{-D \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{l^2}\right) \quad (2.21)$$

Nach hinreichend langer Zeit ist der stationäre Zustand erreicht, und der exponentielle Term wird vernachlässigbar. Die Kurve, die dann die hindurchgegangene Gasmenge $Q(t)$ über der Zeit repräsentiert, kann folgendermaßen mathematisch beschrieben werden:

$$Q(t) = \frac{D \cdot C_1}{l} \cdot \left(t - \frac{l^2}{6D}\right) \quad (2.22)$$

Der Schnittpunkt dieser Linie mit der x-Achse wird durch Gleichung 2.23 beschrieben:

$$T = \frac{l^2}{6D} \quad (2.23)$$

T bezeichnet die Zeitverzögerung („time lag“) und l die Dicke der Membran. Diese Gleichung ermöglicht die Herleitung des Diffusionskoeffizienten. Nimmt man im Gleichgewichtszustand die Gleichung 2.8 oder 2.20 her und errechnet sich den Permeabilitätskoeffizienten, kann man den Löslichkeitskoeffizienten aus dem Verhältnis des Permeabilitätskoeffizienten über der Diffusionskonstante errechnen.

Für eine große Anzahl an Polymer-Gas Systemen kann folgende Eingrenzung aufgestellt werden (Crank und Park, 1968; Naylor 1989; Neogi, 1996):

$$\frac{1}{6} \leq \frac{T \cdot D}{l^2} \leq \frac{1}{2} \quad (2.24)$$

2.3.3 Mikrooptoden zur Charakterisierung der O₂-Austauschkinetik

In Permutationsmessungen ist ein medienspezifischer Sensor nötig um die Beeinflussung durch das Trägergas zu verhindern. Für CO₂ oder Kohlenwasserstoffe werden z.B. zuerst Gaschromatographen zur Auftrennung mit anschließendem Flammionisations- oder Wärmeleitfähigkeitsdetektor verwendet. Für Messungen von Wasserdampf werden Infrarotsensoren verwendet (Menges, 2002). Weiters können temperaturgesteuerte Widerstandssensoren oder nach dem Adsorptionsprinzip arbeitende Sensoren für die meisten Gase verwendet werden (Duncan et al., 2005; Schenck und André, 1999).

Da in der vorliegenden Arbeit ausschließlich die O₂-Detektion behandelt wird, wird nun auf Sensoren zur Sauerstoffmessung für die Anwendung in der Medizin eingegangen. Die Messung von chemischen und physikalischen Parametern mit hoher räumlicher Auflösung und geringfügigen Störungen der Probe ist ein typisches Problem in der medizinischen und biologischen Forschung (Jørgensen und Revsbech, 1986). Besonders gelöstem Sauerstoff wird eine Schlüsselrolle zuteil. Daher sind die meisten in der Literatur beschriebenen elektrochemischen Mikrosensoren (Mikroelektroden) Sauerstoffsensoren (Klimant et al., 1999). Dabei werden Nadeltypen und so genannte „Clark-Typen“ dieser Mikroelektroden mit Dimensionen bis unter wenige µm erwähnt (Whalen et al., 1967; Revsbech, 1989).

Vor allem „Clark-Typen“ sind sehr teuer, aufwendig zu produzieren sowie zerbrechlich und limitieren somit eine häufigere Anwendung von Mikroelektroden.

Als günstigere Alternative erweisen sich optochemische Sensoren bzw. Mikrooptoden (Klimant et al., 1995; Klimant et al., 1997). Diese sind leichter zu produzieren, haben eine bessere mechanische Stabilität und man kann selektiv jedes Level von Sauerstoff messen (Klimant et al., 1999).

Bei der Ermittlung der Sauerstoffpermeation mittels Mikrooptoden wird der Effekt der dynamischen Lumineszenzlöschung durch Sauerstoff genutzt. Diese im Englischen als „Quenching“ bezeichneten Vorgänge, haben eine Abnahme in der Intensität der Lumineszenz von Molekülen (Luminophor) aufgrund der Energieübertragung auf andere Moleküle (Quencher– Sauerstoff) zur Folge, ohne dabei den Luminophor zu zerstören. Bei einer Kollision des angeregten Luminophoren mit dem Quencher (Sauerstoff) findet ein strahlungsloser Übergang in den Grundzustand statt.

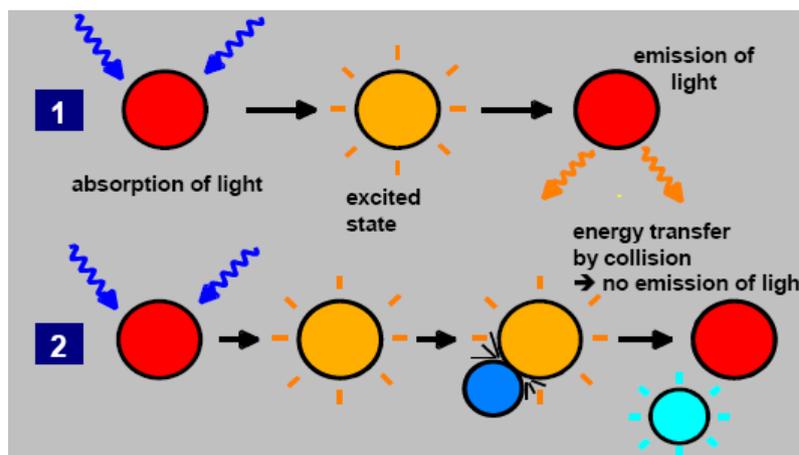


Abb. 2.9: Prinzip der dynamischen Lumineszenzlöschung mittels Sauerstoff.

- 1) Lumineszenzprozess in Abwesenheit von Sauerstoff.
- 2) Deaktivierung der lumineszierenden Initiator-moleküle durch molekularen Sauerstoff (PreSens, 2006).

Es besteht ein Zusammenhang zwischen der Sauerstoffkonzentration in der Probe und der Lumineszenzintensität sowie der Lumineszenzlebensdauer (PreSens, 2006). Je langlebiger der angeregte Zustand ist, desto wahrscheinlicher wird eine Kollision des Quenchers mit dem Luminophoren und damit auch dessen Löschung. Ebenso kommt es bei einer höheren Sauerstoffkonzentration und Lumineszenzintensität mit einer größeren Wahrscheinlichkeit zu einer Kollision.

Dieser Zusammenhang kann mit der Stern-Volmer Gleichung beschrieben werden (Stern und Volmer, 1919):

$$\frac{l_0}{l} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K_{SV} \cdot [O_2] \quad (2.25)$$

$$l, \tau = f([O_2]) \quad (2.26)$$

l_0 entspricht der Lumineszenzintensität in Abwesenheit und l der Lumineszenzintensität in Anwesenheit von Sauerstoff. τ_0 der Lumineszenzabklingzeit in Abwesenheit von Sauerstoff und τ analog in Anwesenheit von Sauerstoff. K_{SV} ist die Stern-Volmer Konstante und beschreibt quantitativ die Lumineszenzlöschungseffizienz und damit die Sensitivität des Sensors. Für die gleiche Konzentration des Quenchers wird bei steigender Temperatur der Wert für K_{SV} prinzipiell größer, d.h. der Quencher löscht bei höheren Temperaturen, aufgrund größerer Diffusionsgeschwindigkeiten, stärker als bei niedrigeren. Mit $[O_2]$ wird der Sauerstoffgehalt beschrieben (Stern und Volmer, 1919).

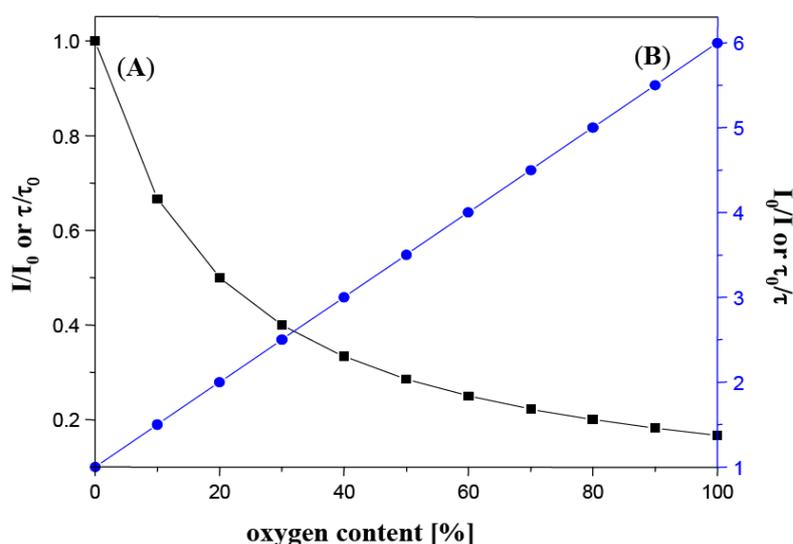


Abb. 2.10: (A) Lumineszenzabfall in Anwesenheit von Sauerstoff.
(B) Darstellung des Stern-Volmers Zusammenhangs (PreSens,2006).

Bei diesem physikalischen Effekt wird im Gegensatz zu Mikroelektroden kein Sauerstoff verbraucht (Barnikol et al. 1996) und das Signal ist unabhängig von Veränderungen in der Fließgeschwindigkeit, jedoch führt ein Rühren zu einer Beeinträchtigung der Antwortzeit (PreSens, 2006). Ein Problem des Lumineszenzverfahrens liegt jedoch beim Ausbleichen des Luminophoren,

wodurch das Messverfahren langzeitinstabil wird. Dieses Problem lässt sich verringern indem als Sauerstoffsignal, der Stern-Volmer Gleichung gemäß, die Abklingdauer verwendet wird (Barnikol et al. 1996). Dies hat zum Vorteil, dass sowohl Veränderungen der Intensität der Lichtquelle und der Empfindlichkeit des Detektors als auch Signalverluste durch Biegung von Fasern oder Beeinflussung der Signalintensität durch Veränderung der Geometrie des Sensors keine Auswirkungen auf das Messsignal haben. Dies gilt auch für die Änderung der Trübung, der Eigenfärbung oder des Brechungsindices der Probe (PreSens, 2006).

Die verwendeten Farbstoffe (sauerstoffempfindlichen Schichten) basieren dabei auf lumineszierende Ruthenium(II)-, Osmium(II)-, Rhodium(II)-Komplexe, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, phosphoreszierende Platin(II) oder Palladium(II) Porphyrine (PreSens, 2006) gelöst in einer Polystyrenmatrix (Khalil et al., 1989; Papkovsky, 1995; Wolfbeis et al., 1996) oder einer Polymethylmethacrylat (PMMA) Matrix (Klimant et al., 1997).

2.3.3.1 Sensorcharakteristik von Mikrooptoden

Das Prinzip der Sensorarbeitsweise basiert, wie oben beschrieben, auf der dynamischen Lumineszenzlöschung. Wenn der Luminophor mit Licht in sinusförmiger regulierter Intensität angeregt ist, ist seine Abklingzeit des Phasenwinkels zwischen der Abklingzeit des angeregten und des emittierten Signals. Dieser Phasenwinkel ist als Funktion der Sauerstoffkonzentration verschoben. Die Beziehung zwischen der Abklingzeit τ und des Phasenwinkels Φ wird mittels folgenden Gleichungen beschrieben (PreSens, 2006):

$$\tau = \frac{\tan \Phi}{2\pi \cdot f_{\text{mod}}} \quad (2.27)$$

$$\tan \Phi = 2\pi \cdot f_{\text{mod}} \cdot \tau \quad (2.28)$$

$$\tau \equiv \tan \Phi \equiv \Phi \equiv f([O_2]) \quad (2.29)$$

f_{mod} ist dabei die Modulationsfrequenz. In Abb. 2.11 a wird die exponentielle Abklingzeit ($\tau_0 < \tau_1$) in Gegenwart von O_2 dargestellt. In Abb. 2.11 b wird die Emission in Phase durch den Phasenwinkel Φ_1 , der relativ zum Anregungssignal

ist, verzögert. Diese Verzögerung wird durch die Abklingzeit des angeregten Zustandes verursacht.

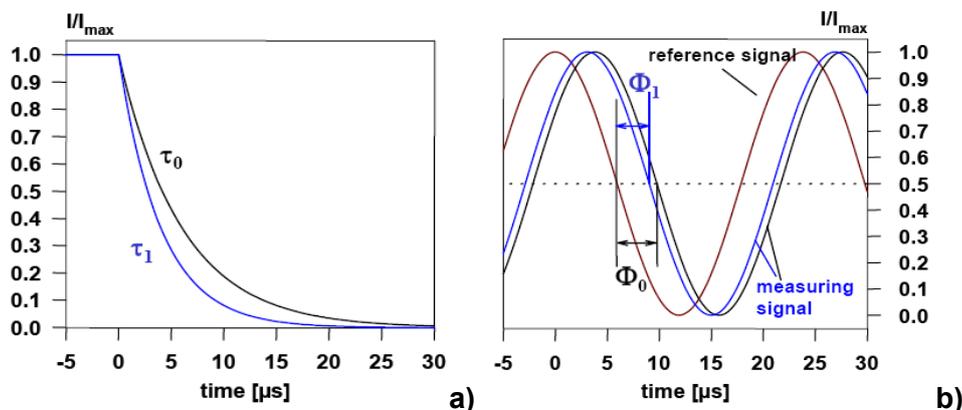


Abb. 2.11: a) Schematische Darstellung der exponentiellen Abklingzeit ($\tau_0 > \tau_1$).
b) Anregung des Luminophoren mit sinusförmig moduliertem Licht (PreSens, 2006).

Abb. 2.12 a zeigt hierzu eine typische Antwortkurve eines sauerstoffempfindlichen Mikrosensors. In der Gegenwart von Sauerstoff wird der angeregte Zustand schneller gelöscht, die Emission ist also weniger verzögert und der Phasenwinkel ϕ sinkt. Der Phasenwinkel ϕ kann dem Sauerstoffgehalt wie in Abb. 2.12 b gezeigt wird zugeordnet werden.

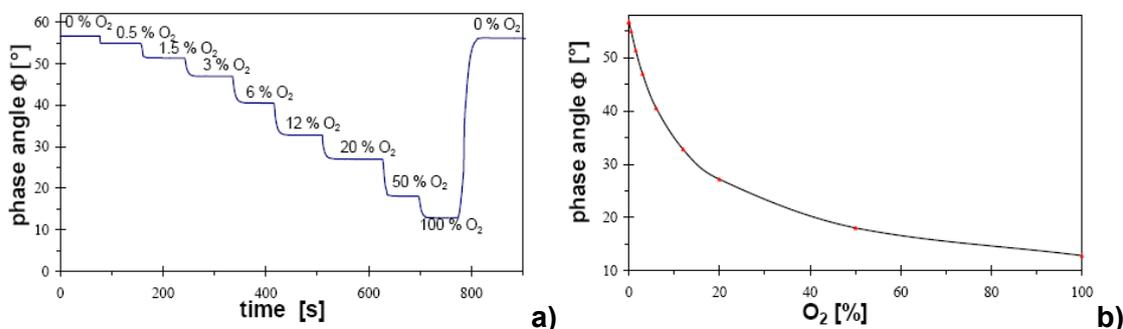


Abb. 2.12: a) Reaktion eines Sauerstoffmikrosensors während Veränderungen in der Sauerstoffkonzentration. b) Auswirkung des Phasenwinkels eines Sauerstoffmikrosensors auf unterschiedliche Sauerstoffgehalte (PreSens, 2006).

Das Messgerät benutzt also die Lumineszenzabklingzeit des Luminophoren als den sauerstoffabhängigen Parameter. Der Zusammenhang der Lumineszenzabklingzeit mit dem Sauerstoffanteil führt zu Gleichung 2.30 (PreSens, 2006):

$$\tau = f([\text{O}_2]) \quad (2.30)$$

τ entspricht der Lumineszenzabklingzeit in Anwesenheit von Sauerstoff. Die Fluoreszenzabklingzeit des Indikators wird mittels der Phasenmodulationstechnik bestimmt.

3 EXPERIMENTELLES

3.1 Messmethodik anhand praxisnaher Bedingungen

Um Materialien direkt für die Anwendung charakterisieren zu können, müssen Bedingungen aus der Praxis für den Messaufbau formuliert werden. Im Folgenden werden diese Bedingungen zusammengefasst.

Umgebungseinflüsse

Im ersten Schritt ist auf eine Temperierung des Messaufbaus auf die Sensortemperatur von 37 °C, wie im Sensor vorhanden, verzichtet worden. Die Unterschreitung der 45 % Luftfeuchte, wie laut Spezifikation des Blutanalysegerätes verlangt, wurde ebenfalls nicht überprüft. Dies ist für eine erste allgemeine Aussage nicht nötig und würde zu einem erheblich größeren Aufwand führen.

Abläufe

Zwei Probenzustände (Pumpen und Stehen) sind im Blutgasanalysegerät vorhanden. Für die Materialcharakterisierung hinsichtlich des Pumpvorganges wird eine Anpumpgeschwindigkeit von 18 µl/s analog zum Blutgasanalysator festgelegt. Für die Materialcharakterisierung des Stehvorganges im Sensor wurden Zeiten von 0,5 min, 1 min und 2 min abgeleitet.

Komponenten

In Analogie zum Fluidikplan (siehe Kapitel 1.1) wurde für den Messaufbau eine Peristaltikpumpe verwendet. Ebenso wurde daraus eine Schlauchlänge von 1 m für die Materialien, sowie auch die Wahl von Barex® (AMA), Viton® (FKM) und Rilsan® (PA 11), abgeleitet.

Messflüssigkeit

Lösungen, die an der Messung von Sauerstoffpartialdruck im Blut mehr oder weniger beteiligt sind, werden in Beuteln aufbewahrt. In diesen Beuteln befinden sich jeweils eine Reinigungslösung („Clean“), eine Standbyflüssigkeit („Standby“), sowie die beiden Lösungen „Cal1“ und „Cal2“. Blut hat einen eigenen Probeneingang und wird über eine Nadel eingebracht.

Für den zu entwickelnden Messaufbau stellt sich nun als erstes die Frage welche dieser Lösungen für die Versuche verwendet werden soll. Die Lösung „Clean“ kann von vornherein als Messflüssigkeit ausgeschlossen werden, da sie nicht direkt an der Sauerstoffmessung beteiligt ist. Somit bleiben nur mehr die Betriebsflüssigkeiten („Standby“, „Cal1“ und „Cal2“ Lösungen) sowie Blut. Blut besteht aus gelblichem Plasma (mit Proteinen wie Albumin und Globuline etc.) und den darin suspendierten roten Blutzellen (Erythrozyten), den weißen Blutzellen (Leukozyten) und den Blutplättchen (Thrombozyten). Die „Standby“, die „Cal1“ und „Cal2“ Lösungen werden zur 1-Punktkalibration und 2-Punktkalibration des Sensors verwendet und beinhalten vor allem Salze, Konservierungsmitteln, Farbstoffe, sowie Stabilisierer (Roche, 2009; Grübler, 2010). Die Lösung „Cal2“ enthält eine sehr niedrige Konzentration an Sauerstoff und wird daher zur Kalibrierung des tiefen Kalibrierpunktes verwendet. Der hohe Kalibrierpunkt wird mithilfe der „Cal1“ Lösung durchgeführt. Die 1-Punktkalibration wird mittels der Standbylösung gemacht.

Sauerstoff ist in wässrigen Lösungen physikalisch gelöst, wodurch nur eine limitierte Kapazität, um Sauerstoff zu halten, vorhanden ist. In Abb. 3.1 wird physikalisch gelöster Sauerstoff in wässriger Lösung dargestellt.

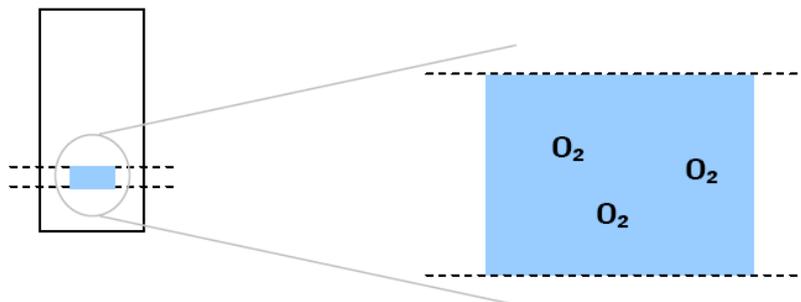


Abb. 3.1: Darstellung von physikalisch gelöstem Sauerstoff in wässriger Lösung.

Zum Vergleich dazu ist Sauerstoff im Blut einerseits ebenso nur physikalisch gelöst aber auch an Hämoglobin (Hb, ein Protein, das für Sauerstoffbindung und -transport im Blut verantwortlich ist) gebunden. Daher hat Blut eine 100 mal höhere Kapazität Sauerstoff zu lösen als wässrige Lösungen. Blut besitzt einen ungefähren Sauerstoffpartialdruck von 105 mmHg (Messergebnisse liegen im Bereich 80 bis 110 mmHg). Durch den O_2/Hb -Komplex wird die Sauerstoffkonzentration von der Umgebung, egal bei welcher Konzentration, nicht

beeinflusst. Somit ist bei Blut, bei richtiger Kalibration, eine Anpassung der Messergebnisse nicht notwendig (Hofmann, 2009).

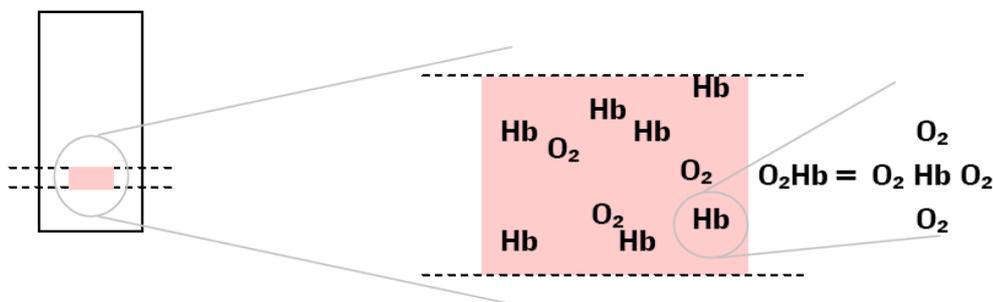


Abb. 3.2: Darstellung von physikalisch gelöstem Sauerstoff in Blut.

Das Problem der Messwertverfälschung ergibt sich daher nur aufgrund einer unzureichenden Kalibration. „Cal2“ hat einen Sauerstoffpartialdruck von 0 mmHg. Bei der „Cal1“ Lösung entspricht der Sauerstoffpartialdruck der Lösung 150-180 mmHg und bei der „Standby“ Lösung 160±10 mmHg (Grübler, 2010).

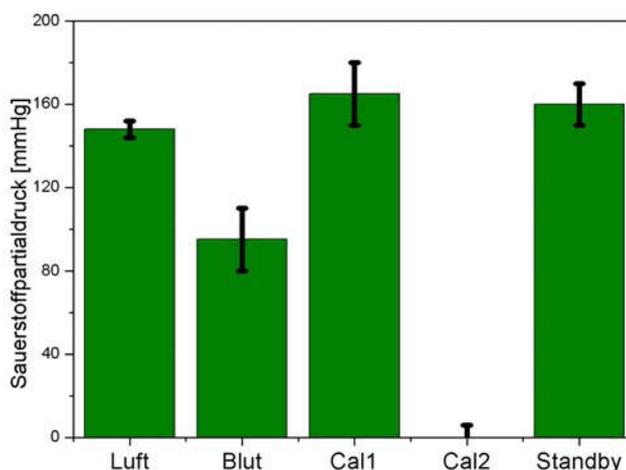


Abb. 3.3: Sauerstoffpartialdrücke von Luft, Blut und den Betriebsflüssigkeiten zum Vergleich.

Der Konzentrationsunterschied zu Luft ist bei der Wahl des Testmediums entscheidend, da ein treibender Faktor der Permeation die Konzentrationsunterschiede sind. Luft hat bei einem Luftdruck von ~730 mmHg (entspricht 970 hPa) in Graz bei 25 °C Raumtemperatur einen Sauerstoffpartialdruck von 148 mmHg. Damit ergibt sich bei Vergleich aller Lösungen der größte Konzentrationsunterschied für die „Cal2“ Lösung (0 mmHg) auf Luft.

3.2 Kalibration und Qualitätskontrolle in der Medizin

Alterungsprozesse, Temperatur, mechanische Einflüsse, extreme Probenkonzentrationen, Verschmutzung etc. können die Eigenschaften eines Messgerätes beeinflussen. Die Kalibration ist in der Messtechnik daher nötig, um unter Berücksichtigung der ermittelten Abweichung bei der anschließenden Benutzung des Messgerätes die Messwerte zu einer bekannten Referenz zu korrigieren und damit erst richtige Ergebnisse zu liefern (Roche, 2009).

Die Art der Kalibration hängt dabei vom jeweiligen Messgerät ab. Liefert das Messgerät trotz einer Abweichung immer Ergebnisse mit einer gleichen Steigung werden 1-Punktkalibrationen zur Korrektur der Messwerte angewendet. Ändern sich die Ergebnisse zusätzlich mit einer anderen Neigung muss eine 2-Punktkalibration durchgeführt werden (Roche, 2009). In Abb. 3.4 werden die Messwertkorrekturen durch eine Neigungsänderung bei der 2-Punktkalibration dargestellt.

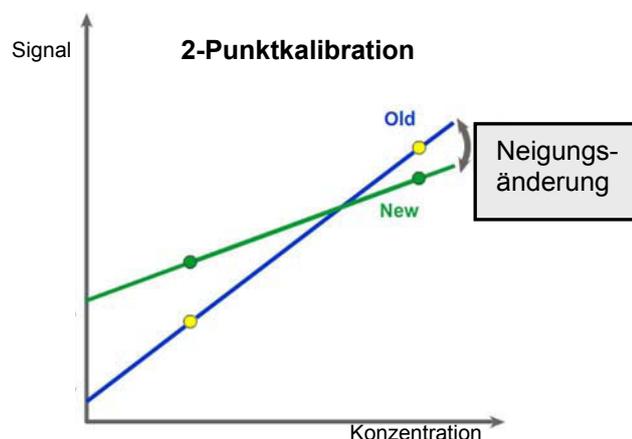


Abb. 3.4: Korrektur der Messwerte bei der 2-Punktkalibration durch eine Neigungsänderung (Schulungsunterlagen Roche, 2009).

Werden Qualitätskontrollmessungen (QC-Messungen) im Blutgasanalysator nicht oder unvollständig durchgeführt, kann es zu fehlerhaften Messergebnissen (trotz Kalibration) kommen. Daraus resultiert die Möglichkeit falscher klinischer Entscheidungen und somit Personenschäden. Daher müssen regelmäßig QC-Messungen im Analysator durchgeführt werden, da fehlerfreie QC-Messungen richtige Messergebnisse gewährleisten (Roche, 2009).

Die Häufigkeit dieser Messungen ist dabei entsprechend der Anweisungen des Herstellers, den nationalen Anforderungen und den Arbeitsanweisungen des Krankenhauses ausgelegt. Die Überprüfung der Sauerstoffmessungen wird mit Ampullen 4 verschiedener Levels durchgeführt. Jedes dieser 4 Levels weist dabei einen anderen vordefinierten Sauerstoffgehalt in der Lösung auf (Schulungsunterlagen Roche, 2009).

3.3 Werkstoffauswahl für fluidische Systeme in Blutgasanalytoren

Die Anwendung von Kunststoffen in der Medizin reicht von preisgünstigen Einwegartikeln bis hin zu Implantaten. Sie müssen in medizinischen Anwendungen eine Reihe von besonderen Anforderungen hinsichtlich ihres Einsatzes im Kontakt mit organischen Stoffen erfüllen (Wintermantel et al., 2008).

Vor allem der Biokompatibilität kommt eine Schlüsselrolle zu. Biokompatibel (gr. bios= Leben, kompatibel= verträglich) sind Kunststoffe, die keinen negativen bzw. tolerierbaren Einfluss auf organische Stoffe in ihrer Umgebung haben (Werkl, 2000). Dabei gibt es für biokompatible Polymere je nach Anwendung so genannte „medical-grades“, die auf eine Erfüllung von bestimmten medizinischen Anforderungen hinweisen (Wintermantel et al., 2008). Im Fall der Blutmessung wird das Blut nicht wieder in den Körper geleitet folglich ist kein „medical-grade“ für diese Anwendung definiert. Trotzdem gibt es hohe hausinterne Anforderungen an Materialien, wie die möglichst hohe Inertheit eines Materials, die eine Anlehnung an „medical-grades“ nahe legt (Werkl, 2000).

Einige mögliche Materialeinflüsse hinsichtlich der Blutanalyse wurden von Werkl (2000) untersucht. Dabei wird eine gute Blutverträglichkeit mit einer möglichst geringen Proteinbeschichtung aus dem Blut an der Materialoberfläche gleichgesetzt. Der Haupteinflussfaktor, der dabei dominiert, ist die Oberflächenspannung. Zusätzliche Faktoren wie Hydrophilie/Hydrophobie, Rauheit, Homogenität der Oberfläche, polare/unpolare Gruppen usw. beeinflussen den Grad der Benetzung zusätzlich (Werkl, 2000).

Um die von Werkl gefundenen und untersuchten Einflüsse zu ergänzen werden in dieser Arbeit notwendige Anforderungen hinsichtlich der Sauerstoffmessung in

Blutgasanalytoren erarbeitet. Auf Basis der Ergebnisse sollen weitere Einflussfaktoren ermittelt und eingegrenzt werden.

Die Auswahl von zu untersuchenden Kunststoffen erfolgt anhand des O_2 -Permeationskoeffizienten. Weiters müssen aufgrund des Messaufbaus alle ausgewählten Materialien in Schlauchform erhältlich sein. Aus Gesprächen mit Mitarbeitern folgte teilweise eine Auswahl von bereits im Blutgasanalysator eingesetzten Materialien.

Aus all diesen erwähnten Punkten sind die für diese Arbeit relevanten Kriterien zur Materialauswahl im Folgenden zusammengestellt:

- O_2 -Permeationswerte
- Verfügbarkeit als Schlauch und/oder
- Vergleich von bereits in Blutgasanalytoren eingesetzten Materialien

3.3.1 Zusammenstellung von geeigneten Kunststoffen

Um zu geeigneten Materialien zu finden wurde von in der Medizintechnik eingesetzten Kunststoffen ausgegangen um anhand der Kriterien deren Eignung für die Blutgasanalyse zu zeigen. In Tabelle 3.1 sind die in der Medizin gebräuchlichen Kunststoffe mit deren Einsatzbereichen (Schmidt, 1999), O_2 -Permeationskoeffizienten (Schenck und André, 1999 und Massey, 2003) und Verfügbarkeit als Schläuche aufgelistet.

In Abb. 3.5 sind die kleinstmöglichen O_2 -Permeationskoeffizienten von in der Medizin gebräuchlichen Kunststoffen in einem Balkendiagramm dargestellt. Zusätzlich sind in Abb. 3.6 polymerspezifische Permeationskoeffizienten für Sauerstoff und Wasser dargestellt. Es soll damit ein Überblick von Materialien aus dem Gesichtspunkt der Permeation gegeben werden.

Tabelle 3.1: Auflistung von in der Medizin gebräuchlichen Kunststoffen mit deren O₂-Permeationskoeffizienten zum Vergleich ([1] Massey, 2003; [2] Schenck und André, 1999; [3] Normoofidi, 2009; und [4] Schmidt, 1999).

Material	Techn. Bezeichn.	Beispiele für Einsatzbereiche [4]	O ₂ Permeationsk. [cm ³ mm/m ² tag atm]	Schlauch erhältlich?
<i>Polyethylen</i>	LDPE	Osteosyntheseschienen	67-207 [1]	√
	HDPE	Katheter	39,37-78,74 [1]	√
	UHMWPE	Prothesenbauteile		√
<i>Polypropylen</i>	PP	Basismaterial für Gefäßtransplantate	35-373 [1]	√
<i>Polytetrafluorethylen</i>	PTFE	Gefäßersatz, Gehörknöchelchenprothesen	178-255 [1]	√
<i>Polymethylmethacrylat</i>	PMMA	Zahnersatz, -füllungen Knochenfüllstoff, Linsen		X
<i>Polyamide</i>	PA	chirurgisches Nahtmaterial	0,3-6,08 [2]	√
<i>Polyvinylchlorid</i>	PVC	25 % aller plast. Medizinprodukte (Blutbeutel..)	1,96-784 [1]	√
<i>Polyethylenterephthalat</i>	PET	Blutgefäße, Sehnen, Bänder	0,03-4,87 [1]	X
<i>Polysulfon</i>	PSU	Matrixmaterial für Dialysemembranen	90,5 [1]	X
<i>Polysiloxane</i>	Silikone	Schläuche, Weichgewebersatz	19685 [1]	√
<i>Polyurethane</i>	PUR	Herzklappen, Harnblasen-, Speiseröhren-, Darmproth.	101,3 [3]	√
<i>Hydrogele</i>		Wundauflagen, Kontaktlin.		X

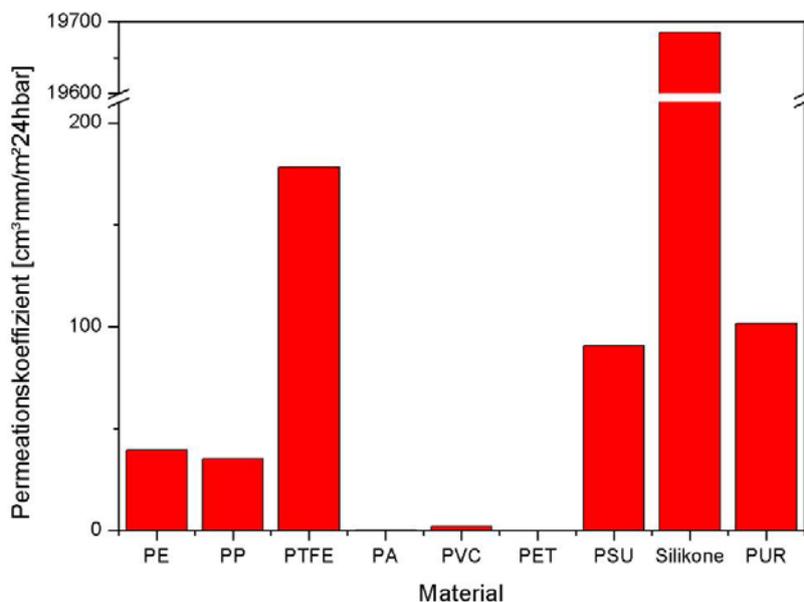


Abb. 3.5: Darstellung der kleinstmöglichen O₂-Permeationskoeffizienten von in der Medizin gebräuchlichen Kunststoffen (Massey, 2003; Schenck und André, 1999, Normoofidi, 2009 und Schmidt, 1999).

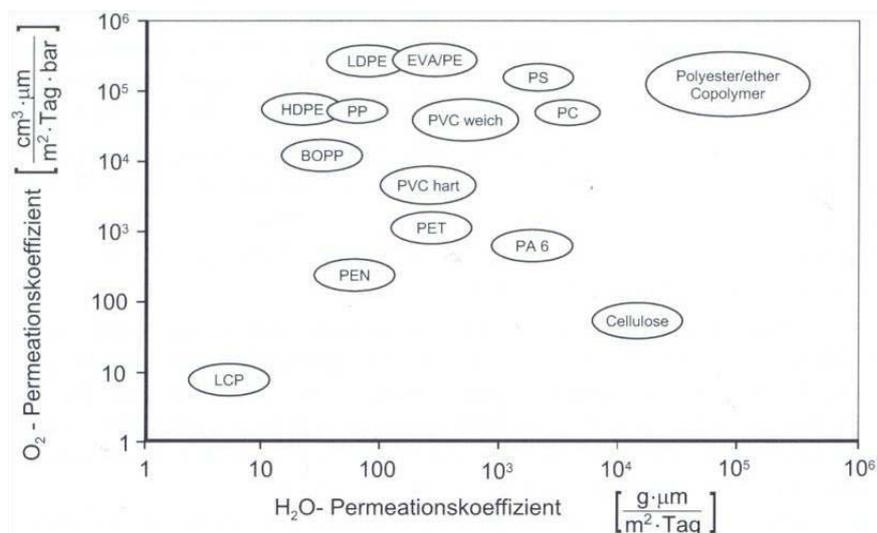


Abb. 3.6: Polymerspezifische Permeationskoeffizienten (Menges, 2002).

3.3.2 Gewählte Materialien

Zusätzlich zu den Permeationseigenschaften wurden vier Beweggründe für die Materialauswahl berücksichtigt. Erstens wurden Kunststoffe, die bereits im Blutanalysegerät eingesetzt werden, gewählt um eine Aussage über den Stand der Technik zu treffen. Dabei wurden ein Acrylnitril-Methyl-Acrylat Copolymer (AMA- Barex®), ein Polyamid 11 (PA 11- Rilsan®) und ein Fluorelastomer (FKM- Viton®) gewählt. Zweitens wurden potentielle Kandidaten für den zukünftigen Einsatz in Blutanalysegeräten ausgewählt um deren Eignung zu überprüfen und mit den bereits eingesetzten Materialien zu vergleichen. Dabei wurden ein thermoplastisches Polyurethan (TPU- Elastollan®) zum Vergleich mit Viton® und ein Multilayerschlauch (PUR-EVOH-PA11; Polyurethan-Ethylenvinylalkohol-Polyamid 11) zum Vergleich mit Barex® und Rilsan® ausgesucht. Drittens wurden für Pumpsysteme gebräuchliche Kunststoffe ausfindig gemacht und dabei ein Polyvinylchlorid-weich (PVC-P- Tygon®) gewählt. Viertens wurden Materialien mit „extremen“ Permeationskoeffizienten zur Absteckung des Messbereichs gesucht und dabei entschied man sich für ein thermoplastisches Elastomer (TPE- Marprene®) und ein Stahlrohr.

Zur Übersicht sind in der Tabelle 3.2 die O₂-Permeationswerte der ausgewählten Kunststoffe dargestellt. In Abb. 3.7 sind die O₂-Koeffizienten in Balkenform für die ausgewählten Materialien dargestellt. Da keine Herstellerangaben über den O₂-Permeationskoeffizienten von Tygon® verfügbar sind, wurde dieser anhand von

Abb. 3.6 abgeschätzt. Als PVC-weich dürfte damit Tygon® zumindest einen dreistelligen Permeationskoeffizienten aufweisen und wurde daher mit $100 \text{ cm}^3\text{mm}/(\text{m}^2\text{24hbar})$ angenommen.

Tabelle 3.2: O_2 -Permeationswerte für die ausgewählten Kunststoffe ([1] Herstellerangaben INEOS Barex, 2007; [2] Herstellerangaben RAUMEDIC AG, 2008; [3] Massey, 2003; [4] Herstellerangaben Elastogran, 2005; [5] Noormofidi, 2009; [6] Menges, 2002; [7] Herstellerangaben Watson-Marlow, 2008).

Material		O_2 -Permeation $\text{cm}^3\text{mm}/(\text{m}^2\text{24hbar})$	Material		O_2 -Permeation $\text{cm}^3\text{mm}/(\text{m}^2\text{24hbar})$
Barex®	AMA	0,32 [1]	Multilayer	PUR	101,3 [5]
Rilsan®	PA 11	2,96 [2]		EVOH	0,0002-1,02 [3]
Viton®	FKM	95 [3]		PA 11	2,96 [2]
Elastollan®	TPU	122,56 [4]	Tygon®	PVC	100 [6]
			Marprene®	TPE	501,12 [7]

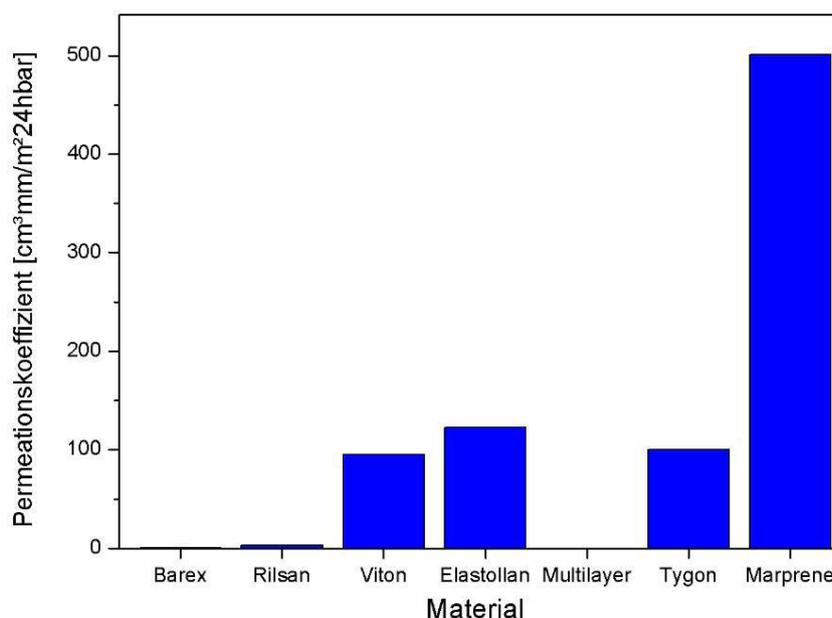


Abb. 3.7: O_2 -Permeationskoeffizienten für die ausgewählten Kunststoffe (Herstellerangaben INEOS Barex, 2007; Herstellerangaben RAUMEDIC AG, 2008; Massey, 2003; Herstellerangaben Elastogran, 2005; Noormofidi, 2009; Menges, 2002 und Herstellerangaben Watson-Marlow, 2008).

Die gleichen Abmessungen wie die der bereits im Blutgasanalytoren eingesetzten spröden Schläuche mit $d_i=0,75 \text{ mm}$ und $d_a=1,75 \text{ mm}$ zu bekommen war vor allem bei den elastischen Materialien (Viton®, Elastollan®, Tygon® und Marprene®) nicht möglich. Da der Vergleich der elastischen Materialien untereinander interessant ist und deren Ergebnisse nicht im Bereich der spröden Materialien (Barex®, Rilsan®, Multilayer und das Stahlrohr) erwartet werden, ist

dieser Aspekt nicht ausschlaggebend. Aufgrund dessen sind in Tabelle 3.3 die Abmessungen der verwendeten Schläuche in Tabellenform zusammengefasst.

Tabelle 3.3: Abmessungen (in mm) der verwendeten Schläuche und des Stahlrohres.

	Stand der Technik			Kandidaten		Pumpenm.	Extreme	
	Barex®	Rilsan®	Viton®	Elastollan®	Multilayer	Tygon®	Marpren®	Stahlrohr
d_i	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	1,6	1,3	0,8
d_a	1,75	1,75	2,85	2,15	1,75	3,2	1,55	1,75

3.3.2.1 Barex®

Barex® ist ein Acrylnitril-Methyl-Acrylat Copolymer (AMA) das von der Firma INEOS Barex (Delaware, USA) hergestellt wird. Gewählt wurde dieser Werkstoff aus mehreren Gründen. Barex® wird aufgrund des sehr geringen Sauerstoffpermeationskoeffizienten von $0,3 \text{ cm}^3 \text{ mm/m}^2 \text{ 24h bar}$ und seiner guten Sperrwirkung gegenüber Gasen und Aromastoffen häufig in Verpackungen für die Lebensmittelindustrie eingesetzt (Herstellerangaben INEOS Barex, 2007). Dies wiederum gewährleistet aufgrund der strengen Vorgaben dieser Industriebranche die Biokompatibilität des Materials (Wintermantel et al., 2008). Weiters werden Schläuche aus Barex® bereits in Blutgasanalysegeräten, unter anderem weil dieses Material neben sehr guten Barriereigenschaften auch sehr gute Benetzungseigenschaften (geringe Benetzung für wässrige Systeme) besitzt, eingesetzt (Werkl, 2003).

3.3.2.2 Rilsan®

Rilsan® ist ein Polyamid 11 (PA 11) von der Firma Arkema (Philadelphia, USA). Der verwendete Schlauch wurde aus diesem Material von der Firma Raumedica AG (Helmbrechts, D) hergestellt. Polyamide wie Rilsan® sind in der Medizin sehr häufig eingesetzte Materialien (Schmidt, 1999). Zur Auswahl dieses Materials kam es aufgrund seines Einsatzes im Blutgasanalysegerät. Mit $2,96 \text{ cm}^3 \text{ mm/m}^2 \text{ 24h bar}$ ergibt sich ein um eine Größenordnung schlechterer Permeationskoeffizient für Sauerstoff als bei Barex®.

3.3.2.3 Viton®

Viton® ist ein Fluorelastomer von DuPont Performance Materials (Wilmington, USA). Der Schlauch aus diesem Material wurde von einem technischen

Großhandel namens Harry Wegner (Hamburg, D) geliefert. Ausgewählt wurde Viton® für die Untersuchungen da es bereits im Blutgasanalysegerät eingesetzt wird. Mit einem Sauerstoffpermeationskoeffizienten von $95 \text{ cm}^3 \text{ mm/m}^2 \text{ 24h bar}$ liegt dieses Material im Mittelfeld der ausgewählten Materialien.

3.3.2.4 Elastollan®

Elastollan® ist ein thermoplastisches Polyurethan (TPU) und wird von der Firma Elastogran (Lemförde, D) hergestellt. Der verwendete Schlauch wurde auf unser Anfragen hin speziell für diese Arbeit produziert. Elastollan® ist kein typischer Schlauchwerkstoff. Polyurethane sind biokompatibel, gut blutverträglich und werden bereits in der Medizinbranche eingesetzt (Schmidt, 1999). Wichtig für die vorliegende Arbeit ist dieser Werkstoff einerseits aufgrund seiner guten Blutverträglichkeit. Andererseits ist eine Betrachtung der möglichen Äquivalenz hinsichtlich der Barriereigenschaften mit Viton® aus konstruktionstechnischer Sicht interessant. Mit einem Sauerstoffpermeationskoeffizienten von $122,56 \text{ cm}^3 \text{ mm/m}^2 \text{ 24h bar}$ hat dieses Material den zweithöchsten Permeationskoeffizienten der untersuchten Materialien (Herstellerangaben Elastogran).

3.3.2.5 Multilayer (PUR/ EVOH/ PA 11)

Dieser Schlauch besteht aus einer von Raumedic AG (Helmbrechts, D) speziell für Roche Diagnostics GmbH (Graz, A) hergestellten Kombination aus drei Kunststoffen. Dabei ist an diesem Mehrschichtschlauch aufgrund der guten Blutverträglichkeit innen ein Polyurethan (PUR) mit einer Sauerstoffpermeation von $101,3 \text{ cm}^3 \text{ mm/m}^2 \text{ 24h bar}$ (Noormofidi, 2009). Zwischen dem Polyurethan (PUR) und dem außen liegendem Polyamid 11 (PA 11) liegt die Sauerstoffsperrschicht Ethylen/Vinylalkohol Copolymer (EVOH). Es gibt keine Informationen zu den Einzelschichtdicken der Materialien. EVOH gilt mit $0,0002-1,02 \text{ cm}^3 \text{ mm/m}^2 \text{ 24h bar}$ als eine der besten Sperrschichten gegenüber N_2 , O_2 , CO_2 und Aromastoffen unter den Kunststoffen, besitzt aber eine erhebliche Wasserdampfdurchlässigkeit und -aufnahmefähigkeit. Dadurch tritt ein Verlust der O_2 -Sperrwirkung auf. Um dies zu verhindern wird es, wie auch in unserem Fall, üblicherweise mehrschichtig koextrudiert (Dhoot et al., 2003). Dieser Schlauch soll

aufgrund der Sperrschicht, die durch das EVOH erzeugt wird und der guten praxiserprobten Blutverträglichkeit von PUR exzellente Ergebnisse liefern.

3.3.2.6 Tygon®

Tygon® ist ein Markenname für einen breiten Bereich von flexiblen Schläuchen, die von der Firma Saint-Gobain Plastics (Charny, F) hergestellt werden. In unserem Fall ist das für den Schlauch verwendete Material ein PVC-weich. Gewählt wurde dieser Schlauch, da er häufig für Pumpsysteme eingesetzt wird. Ebenso findet PVC-weich in der Medizintechnik für Einwegprodukte Anwendung (Schmidt, 1999). Herstellerangaben zur Permeation für dieses Schlauchmaterial konnten nicht gefunden werden. Es ist aber anzunehmen, dass Tygon® als PVC-weich einen Permeationskoeffizient von zumindest $100 \text{ cm}^3 \text{ mm/m}^2 \text{ 24h bar}$ haben wird, was aus Abb. 3.6 ersichtlich ist (Menges, 2003).

3.3.2.7 Marprene®

Marprene® ist ein thermoplastischer Elastomer (TPE) und wird von der Firma Watson-Marlow (Rommerskirchen, D) hergestellt. Typische Anwendungen dieses Materials sind aufgrund der Flexibilität Schläuche in Pumpsystemen. Elastomere gelten, aufgrund ihrer geringen Vernetzungsstellen, allgemein als die durchlässigsten Kunststoffe für Permeationsvorgänge. Durch den thermoplastischen Anteil bei diesem Kunststoff ergibt sich im Vergleich zu reinen Silikonen ein niedrigerer Permeationskoeffizient von $501,12 \text{ cm}^3 \text{ mm/m}^2 \text{ 24h bar}$ (Massey, 2003, Herstellerangaben Watson-Marlow). Trotzdem besitzt Marprene® die höchste O_2 -Permeabilität unter den gewählten Kunststoffen. Die Ergebnisse der Versuche mit Marprene® sollen zur Vervollständigung des breiten Spektrums hinsichtlich der Sauerstoffpermeation führen. Durch die hohe erwartete O_2 -Permeation kann die Reproduzierbarkeit der Versuche mit diesem Material am Besten beurteilt werden.

3.3.2.8 Stahlrohr

Dieses Material wurde gewählt da Metalle als inpermeabel gelten. Die Ergebnisse der Versuche mit dem Stahlrohr sollen Aufschlüsse über Einflüsse geben, die nicht durch Permeation von Sauerstoff aus der Umgebung verursacht werden.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 Entwicklung eines praxisnahen Messverfahrens

4.1.1 Überprüfung des Messprinzips

4.1.1.1 Mikrooptode für die Überprüfung des Messprinzips

Um die Eignung eines ausgewählten Messgerätes für die praxisnahen Versuche zu gewährleisten wurden einige notwendige Forderungen festgelegt, die im Folgenden aufgezählt werden:

- 1) Dichtheit des Messgerätes, um kein Eindringen von Luft und damit Sauerstoff gewährleisten zu können.
- 2) Genauigkeit des Sensors, da Sauerstoffpartialdrücke bis zu 0 mmHg gemessen werden sollen.
- 3) Schnelligkeit, um in kurzen Messzeiten messen zu können.
- 4) Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.
- 5) Messung des O₂ Sauerstoffpartialdruckes in der Flüssigkeitsmitte.
- 6) Einsatzmöglichkeit im Messaufbau.

Als Messgerät wurde ein optochemischen Sensor (Mikrooptode) namens NTH-PSt1-L5-TF-NS40/0.8-OIW der Firma PreSens Precision Sensing GmbH (Regensburg, D) ausgewählt. Dieser Sensor wird durch Einstecken in den Schlauch ins Testmedium eingebracht. Folglich sollte durch die einfache Implementierung eine Überprüfung des Messprinzips zur Bestimmung der Aufoxigenierungsvorgänge erfolgen.

NTH im Produktnamen steht für „Needle-Type Housing“ und bedeutet eine Einbettung der Glasfaser in einem Nadelgehäuse. PSt1 steht für die Sauerstoffempfindlichkeit und bedeutet ein Messbereich von 0-380 mmHg. L5 steht für eine Länge der Glasfaser von 5 m. TF beschreibt die Form der Sensorspitze, die in diesem Fall mit F für abgeflachte Spitze mit einer Größe von 140 µm steht. NS 40/0.8 steht für Stainless Needle und bedeutet rostfreie Nadel mit einer Länge von 40 mm und einem Durchmesser von 0,8 mm. OIW steht für

mit weißer optischer Isolierung. Als Genauigkeit wird eine Abweichung von $\pm 1,1$ mmHg bei 15 mmHg und von $\pm 7,6$ mmHg bei 152 mmHg Sauerstoff angegeben. Die Antwortzeit für 90 % Genauigkeit ist als unter 15 s angegeben (PreSens, 2006).

Damit kann dieses Messgerät die ersten drei Punkte der Anforderungen erfüllen. Ob die restlichen Anforderungen auch erfüllt werden, musste erst evaluiert werden.



Abb. 4.1: Needle Typ Housing Oxygen Microsensor der Firma PreSens (PreSens, 2006).

4.1.1.2 Aufbau zur Überprüfung des Messprinzips

Um eine Aussage über die prinzipielle Anwendbarkeit des Messaufbaus und des Messgerätes treffen zu können mussten erste Versuche durchgeführt werden. Der Messaufbau für diese Versuche ist in Abb. 4.3 skizziert und in Abb. 4.3 als Fotografie dargestellt.

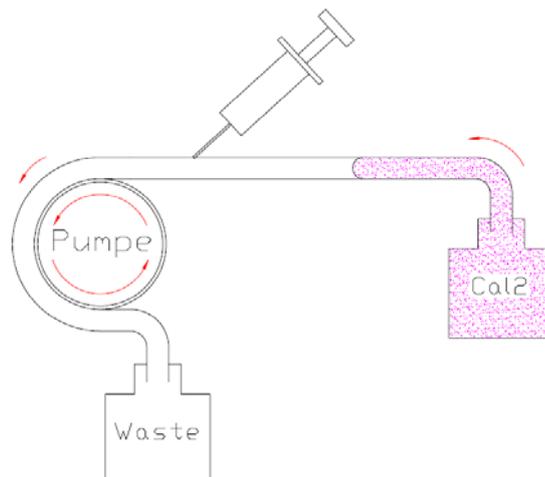


Abb. 4.2: Skizze des Versuchsaufbaus zur Überprüfung des Messprinzips.

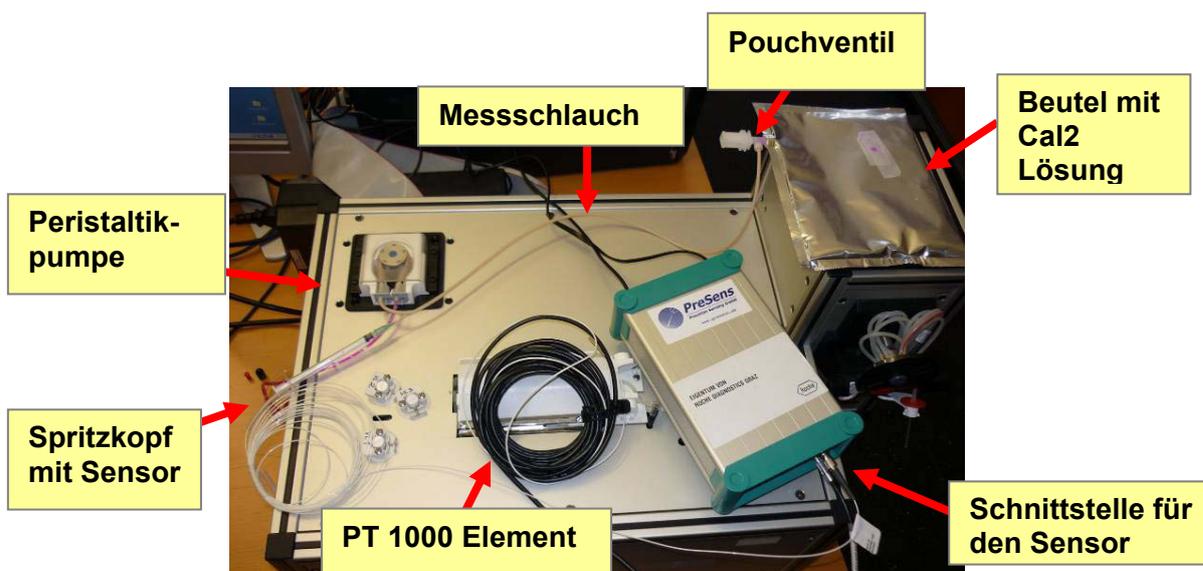


Abb. 4.3: Messaufbau zur Charakterisierung des Messgerätes.

Der Fluidikweg im Messaufbau begann mit einem Cal2-Beutel. Danach wurde der zu vermessende Schlauch mit dem Beutelventil verbunden. Im ersten Schritt wurde die Nadel in den Schlauch gestochen. Nach erfolgter Positionierung der Nadel wurde die Glasfaser ausgefahren um die O_2 -Konzentration der Lösung zu bestimmen. Das Ende des Schlauches führte direkt zu einer Peristaltikpumpe. Nach der Pumpe führte ein Schlauch aus Tygon® in den Abfallbehälter.

Das am Messgerät angeschlossene PT1000 Element ist ein Temperaturfühler, der auf dem Prinzip der elektrischen Widerstandsmessung von Platin unter Temperatureinfluss beruht. Dieser Temperaturfühler ist zur automatischen Messwertkorrektur der temperaturabhängigen Löslichkeit von Sauerstoff und wird daher zur Messung der Umgebungstemperatur (gleiche Temperatur wie die Messflüssigkeit) am Messaufbau verwendet.

Die Messungen wurden mit den Materialien Tygon® und Marprene® durchgeführt. Durch die hohe Elastizität konnten diese Materialien auf das Ventil und den Pumpeneingang gestülpt werden. Ein weiterer Grund für die Wahl dieser Materialien waren ihre deutlich höheren Gaspermeabilitätskoeffizienten im Vergleich zu den anderen Materialien, wodurch eine bessere Aussagekraft der Ergebnisse hinsichtlich der Anwendbarkeit des Messgerätes erwartet wurde. Die Messungen wurden weiters mit unterschiedlichen Schlauchlängen und Geschwindigkeiten durchgeführt.

4.1.1.3 Erkenntnisse aus der Überprüfung des Prinzips

In Abb. 4.4 sind repräsentativ Ergebnisse aus der Überprüfung des Messprinzips für das Material Marprene® dargestellt. Die Angaben der Geschwindigkeit beziehen sich auf die Eingabe im Pumpprogramm und sind damit einheitenlos.

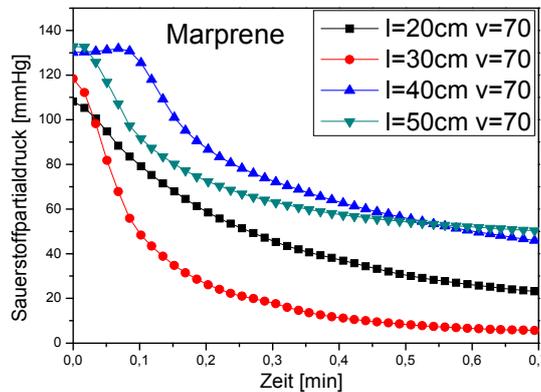


Abb. 4.4: Der Sauerstoffpartialdruck als Funktion der Zeit bei unterschiedlichen Schlauchlängen und gleicher Geschwindigkeit für einen Marpreneschlauch. Angaben der Geschwindigkeit einheitenlos.

Aus diesem Diagramm wird sofort ersichtlich, dass die Reproduzierbarkeit bzw. die Aussagekraft der Messkurven nicht gegeben ist. Diese Unterschiede sind auf drei grundlegende Probleme zurückzuführen.

Ein Problem ergibt sich durch die Auslegung des Messgerätes mit dem Spritzkopf für statische Messungen. Bei der Einbringung des Spritzkopfes in den Schlauch ergab sich, dass die Glasfaserspitze des Sensors nicht immer an der gleichen Stelle des Schlauchinnendurchmessers positioniert werden konnte.

In Abb. 4.5 wird die Messverfälschung durch eine unterschiedliche Anordnung der Glasfaserspitze im Marpreneschlauch verdeutlicht. Bis zur ersten Unstetigkeit wurde die Glasfaser am Rand des Innendurchmessers des Schlauches positioniert. Die Abfälle der Messwerte in der Kurve kamen durch Bewegen der Glasfaserspitze zur Mitte des Schlauchinnendurchmessers zustande, was auf einen O_2 Gradienten über den Querschnitt schließen lässt.

Das zweite grundlegende Problem war die Undichtheit des Spritzkopfes. Wurde gepumpt füllte sich dieser an und ein Teil des Flüssigkeitsstromes lief nicht über den Schlauch sondern ran über den Spritzenkopf aus.

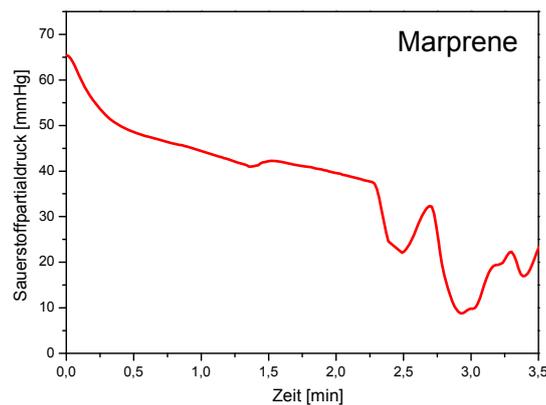


Abb. 4.5: Der Sauerstoffpartialdruck als Funktion der Zeit für den Marpreneschlauch mit einer Messverfälschung durch die unterschiedliche Anordnung der Glasfaserspitze.

Aufgrund der Spritzenform ist das Messgerät für spröde Schläuche nicht anwendbar. Damit sind die erste und die letzten drei Anforderungen an das Messgerät nicht erfüllt. Der Messaufbau an sich erwies sich als geeignet und mit einer neuen Auslegung (andere Form als ein Spritzkopf) des Messgerätes dürften auch die letzten Anforderungen erfüllt werden können. Damit war die Überprüfung des Messprinzips erfolgreich.

4.1.2 Implementierung der Charakterisierungsmethode

4.1.2.1 Mikrooptode für die Charakterisierungsmethode

Drei Kriterien mussten für die neue Ausführungsform vorab vom Messgerät erfüllt werden. Erstens die Dichtheit des Messgerätes, zweitens Messung des Sauerstoffpartialdruckes in Flüssigkeitsmitte und drittens muss es für den Messaufbau mit den spröden sowie auch elastischen Schlauchmaterialien anwendbar sein.

Nach Rücksprache und Erläuterung unserer Anforderungen mit der Firma PreSens Precision Sensing GmbH (Regensburg, D) wurde eine neue Ausführungsform der Mikrooptode empfohlen. Für diese Mikrooptode kann dieselbe Schnittstelle (darin beinhaltet ist auch das PT 1000 Element) und Software, wie für den zuvor verwendeten, genutzt werden. Es wurde eine Mikrooptode namens FTFCM-PS1-L2.5-Val1/16"-TS-YOP der Firma gekauft. FTFCM steht für „Flow through sensor integrated in a metal housing“ und bedeutet eine Einbettung der optischen Glasfaser in einem T-Ventil aus rostfreiem Stahl

(siehe Abb. 4.6). PSt1 steht für die Sauerstoffempfindlichkeit und bedeutet ein Messbereich von 0-380 mmHg. L2.5 steht für eine Länge der Glasfaser von 2,5 m. Val1/16" bedeutet einen Durchmesser der Ein- und Ausgangsbohrung des T-Ventils bzw. Messzelle von 1/16 Zoll und entspricht damit 1,59 mm. TS beschreibt die Form der Sensorspitze, die in diesem Fall für scharfe Spitze mit einer Größe unter 50 μm angegeben ist. YOP steht für mit optischer Isolierung. Als Genauigkeit wird eine Abweichung von $\pm 0,4$ mmHg bei 15 mmHg und von ± 3 mmHg bei 159 mmHg Sauerstoff angegeben. Die Antwortzeit für 90 % Genauigkeit ist als unter 2 s definiert.



Abb. 4.6: Messkammer mit Schrauben (rechts und links) mit einer Innenbohrung zur Einbringung der Schläuche. Mittig eingebracht ist die optische Glasfaser.

Diese Mikrooptode weist eine deutlich schnellere Messdatenerfassung sowie auch Genauigkeit auf als die zuvor verwendete. Ebenso wird erwartet, dass durch die Einbettung des Sensors in ein Metallgehäuse das Problem der Undichtheit nicht mehr auftritt. Eine Messung des O_2 Sauerstoffpartialdruckes in der Flüssigkeitsmitte wird durch die konstruktive Anordnung der Glasfaser in der Mitte des Strömungsverlaufes in der Messzelle gewährleistet. Ein Einsatz in den Messaufbauten ist durch diese Einbettung ebenso möglich. Die Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse war erfolgreich.

4.1.2.2 Prüfaufbau

Folgende Anforderungen wurden für den Messaufbau festgelegt:

- 1) Reproduzierbarkeit der Messungen.
- 2) Möglichst einfache Ankoppelung der spröden/elastischen Schläuche mit unterschiedlichen Durchmessern an den Sensor, dem Beutel und die Peristaltikpumpe.

- 3) Gleiche Pumpgeschwindigkeit von 18 $\mu\text{l/s}$ wie im Blutanalysegerät.
- 4) Keine Einspanneffekte, um systematische Messwertverfälschung zu verhindern.
- 5) Schlauchlänge von 1 m.
- 6) Möglichkeit der Qualitätskontrolle.

Der Messaufbau für die Überprüfung der Reproduzierbarkeit der neuen Mikrooptode erwies sich auch für die geplanten Messungen als geeignet und wird deswegen in seiner endgültigen Form in Abb. 4.7 dargestellt.

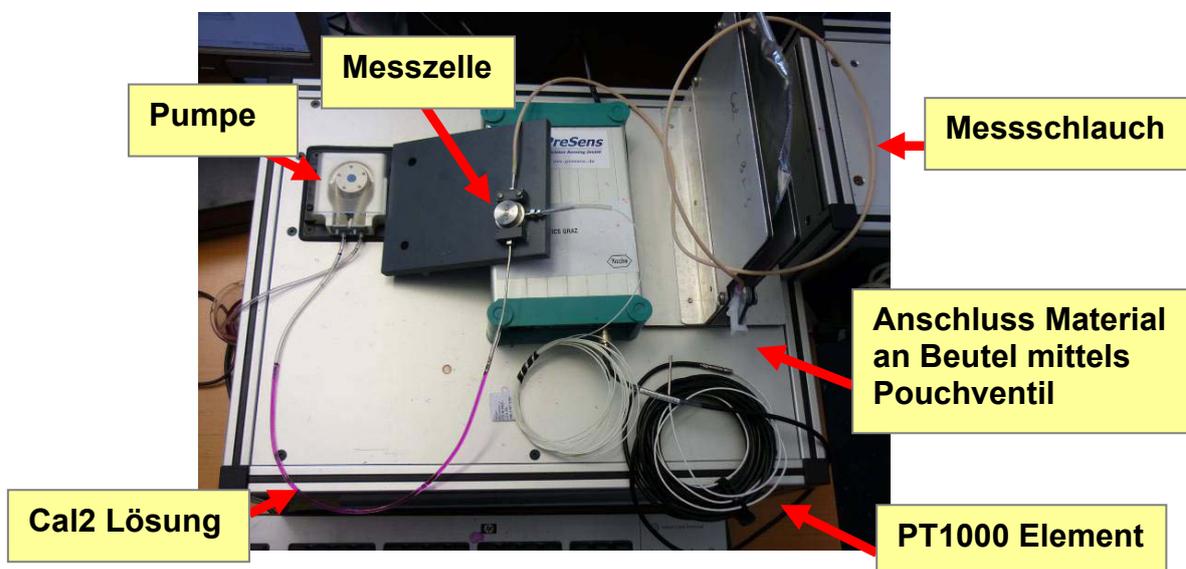


Abb. 4.7: Endgültiger Messaufbau zur Durchführung der Versuche.

Der Ausgangspunkt ist wieder ein Beutel mit einer Cal2 Lösung. Danach wird mittels eines Stößels der zu vermessende Schlauch mit dem Ventil am Beutel verbunden.

Der zu messende Schlauch mit einer Länge von 1 m führt dann zum Metallrohr, das in der Messzelle eingebracht ist. Nach der Messzelle mit dem darin eingebetteten Sensor ist wiederum ein Metallrohr eingebracht.

Über einen aufgrund seiner Elastizität gewählten Tygonschlauch wird die Lösung vom Sensor zur Pumpe gefördert. Damit wurden die Anschlüsse an die Pumpe problemlos, durch einfaches draufschieben des Schlauches, realisiert. Von der Pumpe führt ein Tygonschlauch in den Abfallbehälter.

Durch diesen Aufbau sind die Reproduzierbarkeit sowie die Ankoppelung der 1 m langen Schläuche an den Beutel und die Peristaltikpumpe gewährleistet. Ebenso ist die Qualitätskontrolle durch Eintauchen des Metallrohres einfach durchführbar. Die Ankoppelung der Schläuche an die Messzelle und die Pumpgeschwindigkeit sind mittels Optimierungen, die in den folgenden zwei Kapiteln beschrieben sind, erreicht worden.

4.1.2.3 Verbindungstechnik

Um eine Ankoppelung aller Schläuche (spröde, elastische und dabei teilweise unterschiedliche Durchmesser) zu ermöglichen wurden Metallrohre in die Messzelle eingebracht.

Wie schon bei der Beschreibung des Messgerätes erklärt, hat der Eingang an der Messzelle einen Innendurchmesser von 1/16 Zoll, dies entspricht 1,59 mm. Da dieses Maß ein amerikanisches Standardmaß ist und in europäischen Kreisen nicht üblich ist, mussten bei den ersten beiden Messungen von Barex® und Rilsan® der Innendurchmesser des T-Ventils an den Außendurchmesser ($d_a=1,75$ mm) der Schläuche angepasst werden. In Abb. 4.8 a) wird die Messzelle mit der Konuse und Mutter dargestellt und in Abb. 4.8 b) ist die Messzelle nach direkter Einbringung des Rilsanschlauches dargestellt.



Abb. 4.8: a) Abbildung der Messzelle sowie der Konuse und Mutter.
b) Darstellung der Messzelle bei Einbringung des Rilsanschlauches direkt.

Um diese Anpassung nicht jedes Mal durchführen zu müssen entschloss man sich zur Einbringung zweier Metallrohre am Ein- und Ausgang der Messzelle. Das Metallrohr am Ausgang wurde mit einer Länge von 13,5 cm etwas länger gewählt, als das am Eingang mit 4,5 cm. Dies soll eine Aufoxigenierung durch den angeschlossenen Tygonschlauch von der Rückseite aus verhindern. Nun musste man nur mehr die Schläuche an das Metallrohr am Eingang anbringen, ohne dabei eine Messbeeinflussung durch Einspanneffekte zu bewirken (Überprüfung war erfolgreich).

Aufgrund der einfachen Handhabung wurden die ersten Versuche zur Ankoppelung mittels Marprene® (in Abb. 4.9 a) dargestellt) durchgeführt. Durch die Elastizität dieses Material war ein einfaches draufschieben auf das Metallrohr und den spröden Schlauch zur Verbindung ausreichend. Da die Ergebnisse aber nicht reproduzierbar waren, wurden Adapterstücke aus Polymethylmethacrylat (PMMA) gedreht.

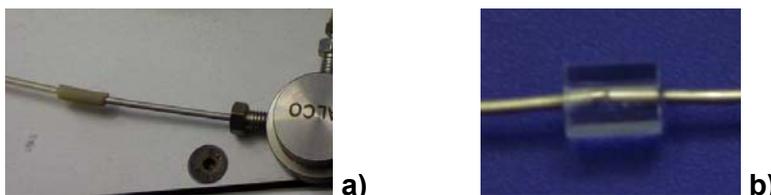


Abb. 4.9: a) Anbringung der Schläuche mittels eines Adapterstückes aus Marprene®. b) Anbringung der Schläuche mittels eines Adapterstückes aus PMMA.

Als Außendurchmesser des Adapters wurden 4 mm gewählt. Die Bohrung des Adapters ist auf einer Seite an den Außendurchmesser des Schlauches angepasst und auf der anderen Seite an den Außendurchmesser des Metallrohres. Dieser Adapter kam nur bei spröden Schläuchen (Barex®, Rilsan®, Multilayer) mit einem Außendurchmesser von 1,75 mm sowie auch dem Metallrohr (Abb. 4.9 b)) mit einem Außendurchmesser von 1,6 mm zum Einsatz.

Beide Materialien (Metall/Kunststoff oder Metall/Metall) wurden aufeinander aufliegend mit einem handelsüblichen UV-Kleber versiegelt. Die Vorgangsweise zur Versiegelung des Adapters mit den Schläuchen durch den Kleber wird im Anhang in Kapitel 7.1 näher beschrieben. Die elastischen Materialien (Elastollan®, Marprene®, Tygon®, Viton®) konnten problemlos über das Metallrohr geschoben werden.

4.1.2.4 Messparameter

Im Blutgasanalysegerät wird eine Geschwindigkeit von 18 $\mu\text{l/s}$ verwendet um die Flüssigkeiten anzupumpen. Dieselbe Geschwindigkeit wurde im Messaufbau realisiert. Das Programm zur Steuerung der Pumpe ist für die gesamten Messstände bei Roche Diagnostics Graz GmbH geschrieben und wird deswegen schon seit längerem im Haus verwendet. Die Geschwindigkeit der Pumpe stellt man dabei einheitenlos ein. Informationen zur Relation zwischen Eingabe und tatsächlicher Geschwindigkeit konnten nicht in Erfahrung gebracht werden.

Daher wurden unterschiedliche Werte im Pumpprogramm eingegeben und nach einer Minute das Gewicht des durchgepumpten Wassers gemessen. Wasser wurde verwendet um eine einfache Rückrechnung auf die Geschwindigkeit zu ermöglichen. Es wurde zur Vereinfachung mit einer Dichte von 1 kg/l gerechnet. Weiters ist zu erwähnen, dass dieser Versuch für jede Geschwindigkeit durchzuführen ist, da sich keine lineare Abhängigkeit bei den Ergebnissen zeigt.

Bei der Eingabe von 300 in das Pumpprogramm ergab sich nach Wiederholung von sieben Versuchen das Gewicht von $1,08 \pm 0,05$ mg/min. Damit ist bei dieser Eingabe die Geschwindigkeit von 18 μ l/s, die auch im Blutanalysegerät verwendet wird, gewährleistet.

4.2 Entwicklung der praxisnahen Messabläufe

Die Entwicklung der Messabläufe hat eine möglichst praxisrelevante Abbildung des Transport- und Messvorganges zum Ziel. Ebenso sollen daraus resultierend Informationen über die relevanten Vorgänge und deren Ursachen während der beiden Probenzustände gewonnen werden.

In den Versuchen zur Überprüfung des Messprinzips wurde ein Anfangseffekt festgestellt. Dabei kommt es an der Fließfront zu einer stärkeren Aufoxigenierung. Es musste an dieser Front ein Punkt gefunden werden an dem gleiche Verhältnisse herrschen und die Ergebnisse damit reproduzierbar sind. Dieser Punkt ist mittels eines weiteren Versuches mit einem Stahlrohr ermittelt worden. Dabei wurde mit einer Geschwindigkeit von 18 $\mu\text{l/s}$ angepumpt, und die Stelle an der sich der Sauerstoffpartialdruck auf einen fixen Wert (5,4 mmHg) einstellte am Schlauch grün markiert. Dieser Referenzpunkt mit der grünen Markierung liegt in einer Entfernung von 53,5 cm der Mitte der Messzelle, was einer Schlauchlänge von 40 cm entspricht. Metalle gelten als impermeabel für Gase, daher kann man bei Erreichen der grünen Markierung von einer Eliminierung des Einflusses der Permeation von der Schlauchaußenwand ausgehen. Die Messergebnisse an dieser Markierung sind reproduzierbar und können als reine Materialergebnisse bewertet werden. Etwaige Unterschiede in den Messwerten, die sich aufgrund unterschiedlicher Durchmesser und somit Verweilzeiten ergeben, werden in diesem Setup nicht berücksichtigt.

Man sollte vor dem Beginn der Messungen den Sensor bzw. Mikrooptode mindestens fünf Minuten messen lassen, um konstante Messwerte zu erhalten. Weiters ist nach längeren Messzeiten (18 000 Messpunkten oder 5 h durchgehende Messung) eine Kalibration erforderlich. Die Vorgehensweise bei der Kalibration wird in Kapitel 4.2.4.1 beschrieben. Ebenso sollte vor Beginn der Messungen eine Qualitätskontrolle durchgeführt werden. Diese wird näher in Kapitel 4.2.4.2 beschrieben. Weiteres Vorgehen nach dem jeweilig beschriebenen Ablauf für den Versuch.

4.2.1 Stehversuche (Aufoxigenierung stehendes Medium)

Folgender Punkt soll durch die Stehversuche erfüllt werden:

- Charakterisierung des Schlaucheinflusses auf die Aufoxigenierung stehender Lösungen.

4.2.1.1 Vorgehensweise

In Abb. 4.10 ist in einer Skizze der Versuchsablauf der Stehversuche dargestellt.

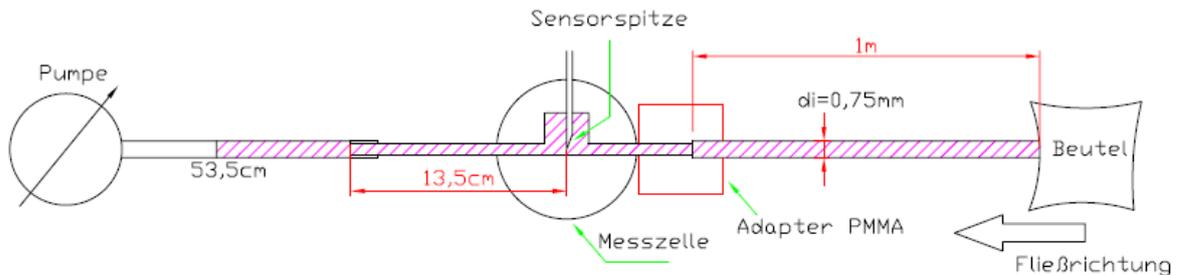


Abb. 4.10: Skizze der Versuchsabläufe für die Stehversuche.

Der Ablauf lässt sich stichwortartig wie folgt beschreiben und ist in Abb. 4.11 in einem Flussdiagramm dargestellt.

1) Die Stellung des Beutelventils auf offen einstellen. 2) Starten der Pumpe. 3) Bei Erreichen der grünen Markierung bei 53,5 cm (bzw. 40 für 40 cm reine Schlauchlänge) der Cal2 Lösung nach der Messzelle Abschalten der Pumpe und die Messung starten. 4) Nach Erreichen der vordefinierten Wartezeiten von 0,5 min, 1 min und 2 min die Pumpe wieder starten. 5) Durchläuft das Messergebnis ein Maximum wird die Pumpe abgeschaltet. Die Messung wird ungefähr 30 s nach Erreichen des höchsten Wertes beendet.

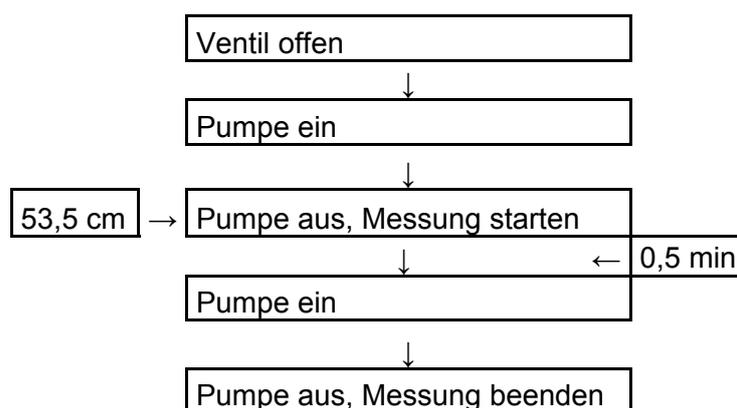


Abb. 4.11: Flussdiagramm mit den Abläufen aus den Stehversuchen.

Nach jedem Messvorgang muss vor der neuen Messung die Flüssigkeit völlig aus dem zu vermessenden Schlauch (1 m Länge) herausgepumpt werden.

Repräsentative Messkurven aus dem Stehversuch für ein Ergebnis werden in Abb. 4.12 dargestellt und dienen dem besseren Verständnis der Versuchsabläufe.

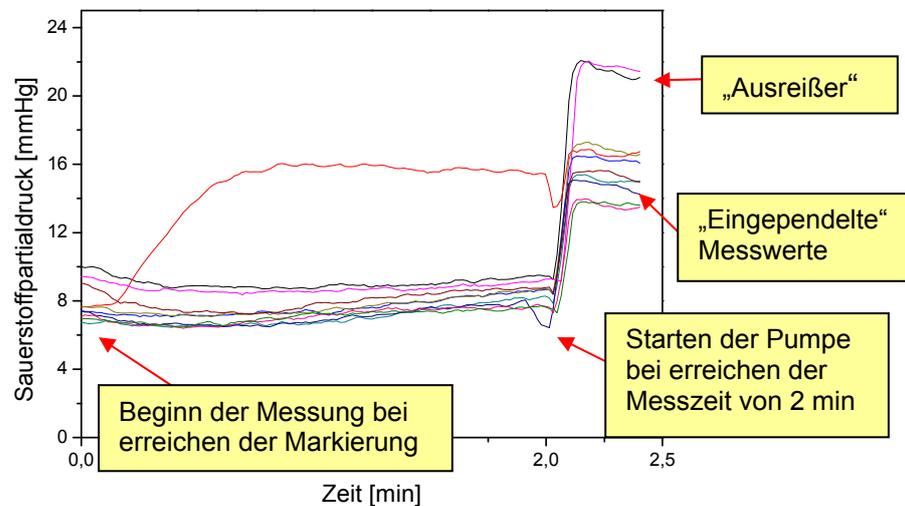


Abb. 4.12: Darstellung der Messkurven aus dem Stehversuch 2 min mit Rilsan®.

Bei jeder Wartezeit werden mindestens zehn Versuche gemacht. Ausreißer sind auf hängengebliebene Luftblasen zurückzuführen und werden aus der Ergebnisauswertung herausgenommen. Aus den zehn Versuchen wird dann der Mittelwert sowie die Standardabweichung aus der Differenz des Messwertes bei 0,3 min (bei 0,5 min Stehzeit), 0,5 min (bei 1 min Stehzeit) und 1 min (bei 2 min Stehzeit) zum eingependelten Messwert nach dem Erreichen des Maximums errechnet.

4.2.2 Pumpversuche (Aufoxigenierung fließendes Medium)

Folgender Punkt soll mittels der Pumpversuche erfüllt werden:

- Charakterisierung des Schlauchmaterialeinflusses auf die Aufoxigenierung transportierter Flüssigkeiten.

4.2.2.1 Vorgehensweise

In Abb. 4.13 sind in einer Skizze die Versuchsabläufe der Pumpversuche und der Untersuchung der Fließfront dargestellt.

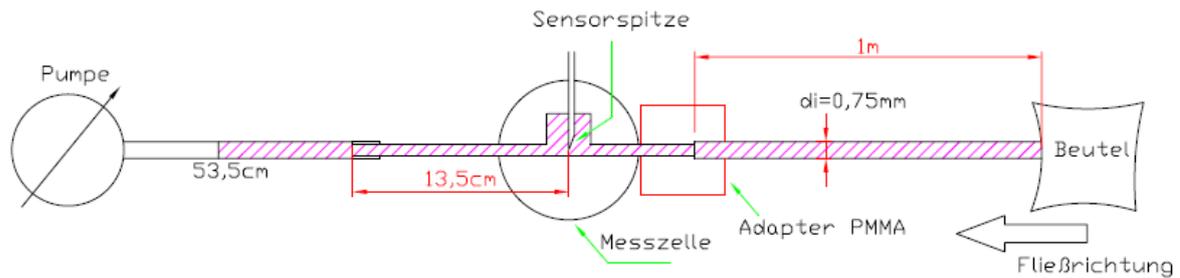


Abb. 4.13: Skizze der Versuchsabläufe für die Pumpversuche.

Der Ablauf lässt sich stichwortartig wie folgt beschreiben und ist in Abb. 4.14 in einem Flussdiagramm dargestellt.

- 1) Die Stellung des Beutelventils auf offen einstellen.
- 2) Starten der Pumpe.
- 3) Befindet sich die Fließfront der CaI₂ Lösung ~5 cm vor der Messzelle wird die Messung des O₂-Partialdruckes gestartet.
- 4) Abschalten der Pumpe wenn die Flüssigkeit die Anpump länge von 53,5 cm am Tygonschlauch nach der Messzelle erreicht. Messung laufen lassen bis sich die Messwerte eingependelt haben.

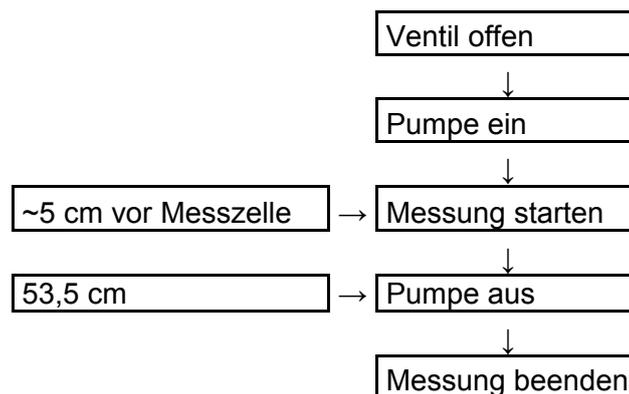


Abb. 4.14: Flussdiagramm mit den Abläufen aus den Pumpversuchen.

Nach jedem Messvorgang muss vor der neuen Messung die Flüssigkeit aus dem zu vermessenden Schlauch (Länge 1 m) herausgepumpt werden. Repräsentative Messkurven aus den Pumpversuchen für ein Ergebnis werden in Abb. 4.15 dargestellt und dienen dem besseren Verständnis des Versuchsablaufes.

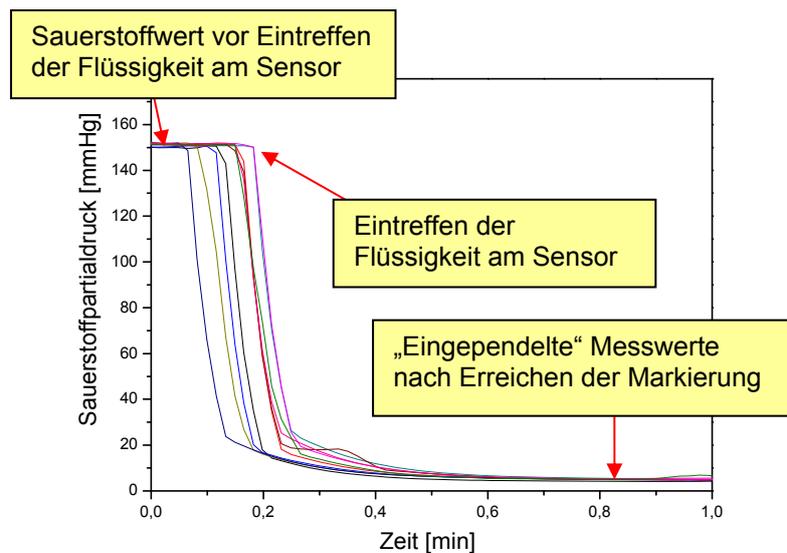


Abb. 4.15: Darstellung der Messkurven aus dem Pumpversuch bei 53,5 cm mit Barex®.

Analog zu den Stehversuchen werden Ausreißer in der Ergebnisauswertung nicht berücksichtigt. Jeder Versuch wurde zehn Mal wiederholt um dann aus dem eingependelten Wert den Mittelwert und die Standardabweichung zu errechnen.

4.2.3 Untersuchung der Partialdrücke im Strömungsverlauf

In den Versuchen zum „proof of principle“ wurde an der Fließfront vor dem Erreichen der 53,5 cm Markierung eine stärkere Aufoxigenierung festgestellt. Man entschloss sich diesen Effekt bei allen Materialien genauer zu untersuchen, um zu sehen, ob und inwieweit sich hier Unterschiede ergeben. Für die Untersuchung der Partialdrücke in der Fließfront wurden daher weitere Markierungen vor den 53,5 cm gemacht.

Um Einflüsse auf den Partialdruckverlauf in der Fließfront differenzieren und eventuell gewichten zu können wurde ein zusätzlicher Versuch entwickelt. Die Untersuchung des Flüssigkeitspaketendes soll den Einfluss der Diffusion an der Phasengrenze Ca_2/Luft widerspiegeln. Hierfür wurden mehrere Markierungen vor der Messzelle gemacht.

4.2.3.1 Untersuchung der Fließfront

Folgender Punkt soll mittels der Untersuchung der Fließfront erfüllt werden:

- Charakterisierung des Partialdruckverlaufes in der Fließfront.

4.2.3.1.1 Vorgehensweise

In Abb. 4.16 sind in einer Skizze die Versuchsabläufe der Pumpversuche und der Untersuchung der Fließfront dargestellt.

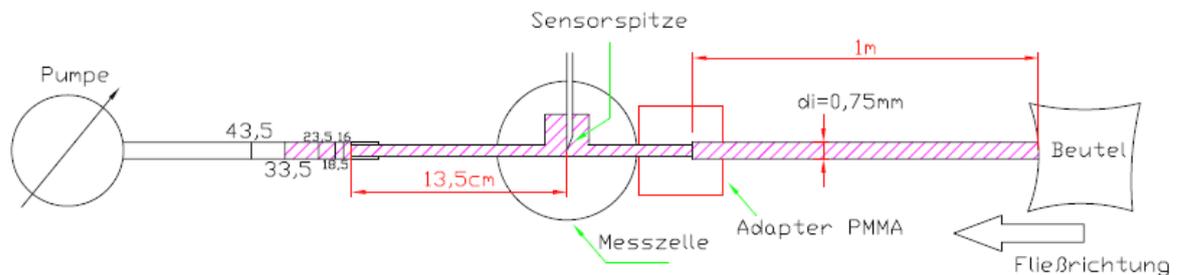


Abb. 4.16: Skizze der Versuchsabläufe für die Untersuchung der Fließfront.

Der Ablauf lässt sich stichwortartig wie folgt beschreiben und ist in Abb. 4.17 in einem Flussdiagramm dargestellt.

1) Die Versuche zur Untersuchung der Fließfront haben die gleiche Vorgehensweise wie die der Pumpversuche. 2) Es werden nur kürzere Anpumpplängen, als die 53,5 cm verwendet. Diese Versuche werden mit vordefinierten Anpumpplängen von 16, 18,5, 23,5, 33,5, 43,5 cm durchgeführt.

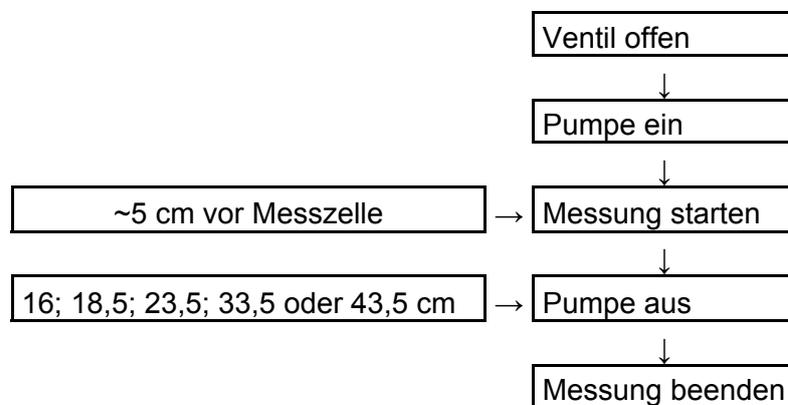


Abb. 4.17: Flussdiagramm mit den Abläufen aus der Untersuchung der Fließfront.

Repräsentative Messkurven aus den Versuchen für ein Ergebnis werden in Abb. 4.18 dargestellt und dienen dem besseren Verständnis der Versuchsabläufe.

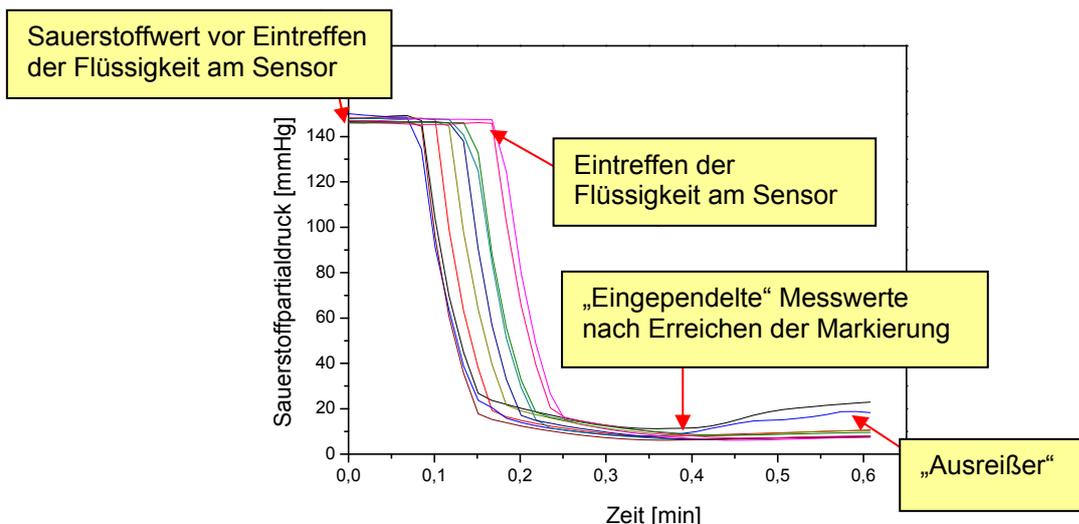


Abb. 4.18: Darstellung der Messkurven aus der Untersuchung der Fließfront bei 23,5 cm mit Barex®.

Analog zu den bisherigen Versuchen werden Ausreißer in der Ergebnisauswertung nicht berücksichtigt. Jeder Versuch wurde zehn Mal wiederholt um dann aus dem eingependelten Wert den Mittelwert und die Standardabweichung zu errechnen.

4.2.3.2 Untersuchung des Flüssigkeitspaketendes

Folgender Punkt soll mittels der Untersuchung des Flüssigkeitspaketendes erfüllt werden:

- Genauere Untersuchung bzw. Charakterisierung des Flüssigkeitspaketendes.

4.2.3.2.1 Vorgehensweise

In diesem Kapitel wird die Vorgehensweise bei der Durchführung der Versuche zur Untersuchung des Flüssigkeitspaketendes erklärt. In Abb. 4.19 sind in einer Skizze die Versuchsabläufe zur Untersuchung des Flüssigkeitspaketendes dargestellt.

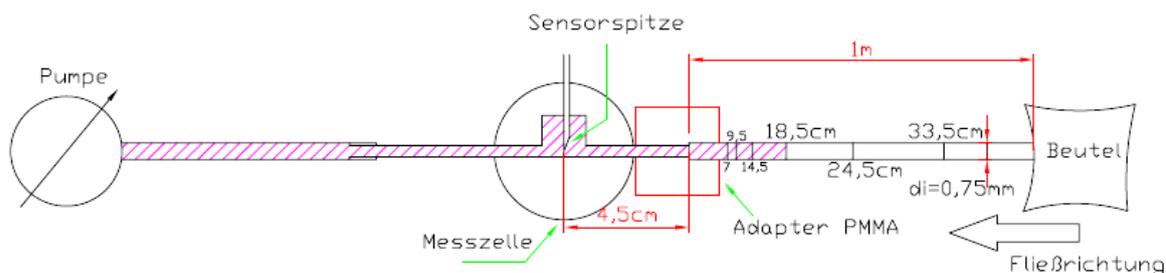


Abb. 4.19: Skizze der Versuchsabläufe zur Untersuchung des Flüssigkeitspaketendes.

Der Ablauf lässt sich stichwortartig wie folgt beschreiben und ist in Abb. 4.20 in einem Flussdiagramm dargestellt.

Aus dem Beutel so lange anpumpen bis sich ein konstanter Sauerstoffwert einstellt (mind. bis zur 53,5 cm Markierung). Dann das Beutelventil auf Stellung „Luft“ einstellen und das Messprogramm starten. Bei Erreichen der jeweiligen Anpumplänge am Barexschlauch (7, 9,5, 14,5, 16, 18,5, 24,5, 33,5 und 34,5 vor der Messzelle) die Pumpe ausschalten.

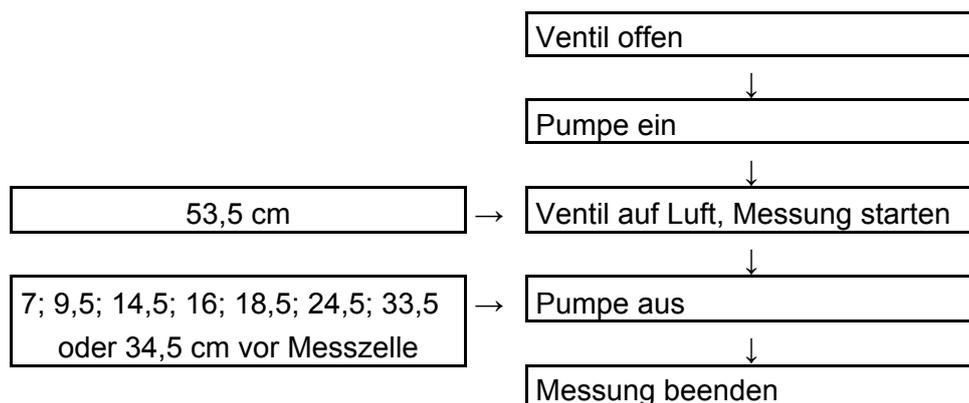


Abb. 4.20: Flussdiagramm mit den Abläufen aus der Untersuchung des Flüssigkeitspaketendes.

Nach jedem Messvorgang muss vor der neuen Messung die Flüssigkeit aus dem zu vermessenden Schlauch (Länge 1 m) herausgepumpt werden. Repräsentative Messkurven aus den Versuchen für ein Ergebnis werden in Abb. 4.21 dargestellt und dienen dem besseren Verständnis der Versuchsabläufe.

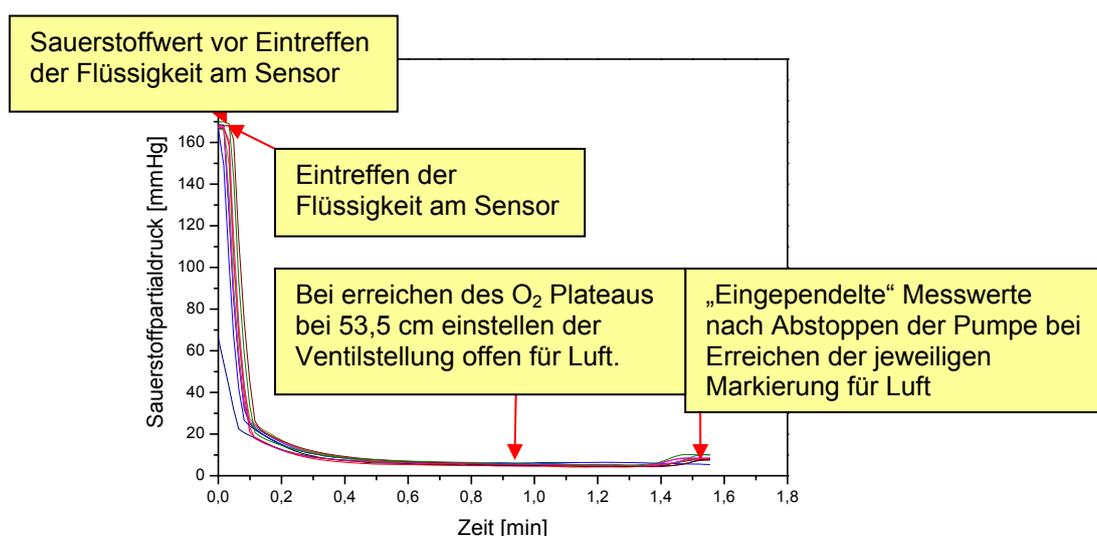


Abb. 4.21: Darstellung der Messkurven aus der Untersuchung des Flüssigkeitspaketendes bei 14,5 cm vor der Messzelle für Barex®.

Analog zu den bisherigen Versuchen werden Ausreißer in der Ergebnisauswertung nicht berücksichtigt. Jeder Versuch wurde zehn Mal wiederholt um dann aus dem eingependelten Wert den Mittelwert und die Standardabweichung zu errechnen.

4.2.4 Kalibration und Qualitätskontrolle

4.2.4.1 Kalibration der Mikrooptode

Die Kalibration des Mikrooptode ist nach längeren Messzeiten (18 000 Messpunkte oder 5 h durchgehende Messung) erforderlich und erfolgt durch eine konventionelle 2-Punktkalibration einer sauerstofffreien Lösung (0 mmHg) und einer sauerstoffgesättigten Lösung mit einem Sauerstoffpartialdruck von 145 mmHg (PreSens, 2006). Als sauerstofffreie Lösung wurde eine Getter-Lösung („sauerstofffressende“ Lösung) auf Basis von Na_2SO_3 , Tensiden und Salzsäure (HCl) verwendet.

Bei Verwendung der sauerstoffgesättigten Lösung wurde die Cal2 Lösung im hausinternen Labor tonometriert. Dabei wird im Vorhinein die gewünschte Sauerstoffmenge am Tonometer in Prozent (20,95 % für gesättigt) eingegeben und nach 20 min die erste Probe genommen, um den Zielwert zu vermessen. Das Tonometer konnte nur bei 37 °C bedient werden. Damit hätte eine sauerstoffgesättigte Lösung bei dieser Temperatur 141 °mmHg an Sauerstoffpartialdruck. Der Messstand wurde aber bei Umgebungstemperatur bedient und somit auch kalibriert. Daher wurde der Zielwert auf den Sauerstoffpartialdruck einer gesättigten Lösung bei entsprechender Raumtemperatur festgelegt. Bei 25 °C entspräche dies z.B. 145,5 mmHg. Ist der Zielwert erreicht, wird mittels einer Spritze die Flüssigkeit aus dem Tonometer eingezogen und an den Messstand angeschlossen und eingebracht. Die genaue Vorgehensweise bei der Kalibration wird in Kap. 7.4 beschrieben.

4.2.4.2 Qualitätskontrolle

In dieser Arbeit wurden Qualitätskontrollmessungen (QC-Kontrolle) durchgeführt um fehlerhafte Messergebnisse zu vermeiden und damit aussagekräftige

Ergebnisse zu erhalten. Zusätzlich wurde durch die QC-Kontrolle der Messaufbau prinzipiell sowie das Messgerät überprüft.

4.2.4.2.1 Laufende QC der Mikrooptode

Die laufende QC erfolgte indem die bekannten Zielbereiche von QC-Probenmaterialien (Ampullen) mit den Ergebnissen des Messgerätes vor jedem Messtag bzw. -beginn verglichen werden. Dabei wurden Ampullen der so genannten Level 1, 2, 3 und 4 mit einem Sauerstoffpartialdruck von 21 (± 15)mmHg, 59 (± 12)mmHg, 99 (± 12)mmHg und 145 (± 12)mmHg vermessen.

Bei der Vermessung ist zuerst die Pumpe zum Anpumpen der Lösung in die Messzelle eingeschalten worden. Dann ist die jeweilige Ampulle am Ampullenhals aufgebrochen und weiters das Eingangsmetallrohr der Messzelle und das PT1000 Element in die Lösung eingetaucht worden (siehe Abb. 4.22).



Abb. 4.22: Darstellung der QC-Vermessung der Ampullen durch Eintauchen der Messzelle und des PT 1000 Elementes.

Jeder Level der Ampullen wurde mindestens einmal bei der QC vermessen. Waren die aufgezeichneten Ergebnisse im angegebenen Toleranzbereich, wurde mit der Messreihe begonnen. Im gegenteiligen Fall wurde das Messgerät neu kalibriert und wiederum eine QC durchgeführt.

4.2.4.2.2 Laufende QC des Sauerstoffgehaltes der Cal2 Lösung

Bei mehreren Vorversuchen kam es zu einer Verfälschung der Ergebnisse durch einen erhöhten Sauerstoffwert der Cal2 Lösung aus dem Beutel. Beim Messaufbau ist der Beutel mit dem Schlauch durch ein Pouchventil mit drei Stellungen („offen für die Lösung“, „offen für Luft“ und „zu“) verbunden. Diese Stellungen müssen immer wieder vor der Messung eingestellt werden. Dabei sind bei der Bedienung Fehler passiert, wodurch diese Aufoxigenierung der Beutel erklärt wird. Um einen Kontakt der Cal2 Lösung mit Luft während der Versuche zu

verhindern, wurde eine Bedienungsvorrichtung (siehe Abb. 4.23) in der Werkstatt angefertigt. Dadurch waren nur die beiden benötigten Stellungen „offen für Lösung“ und „zu“ ermöglicht.



Abb. 4.23: Vorrichtung zur Einstellung der Ventilstellungen „offen für Lösung“ und „zu“. Resultierend daraus wurde zusätzlich festgelegt, dass vor jeder Messreihe die Cal2 Lösung aus dem Beutel vermessen werden muss.

4.2.4.2.3 Einmalige QC des Messaufbaus

Um die Dichtheit des Messgerätes sowie eine Verhinderung der Aufoxigenierung durch das Stahlrohr und den PMMA-Adapter zu beweisen wurde folgender Versuch durchgeführt. Es wurde die Cal2 Lösung so lange angepumpt, bis sich ein Plateau des Sauerstoffpartialdruckes einstellte. Dann wurde die Pumpe abgestoppt und die Lösung 45 min lang in der Messkammer stehen gelassen. Dabei kam es zu keiner Aufoxigenierung in dieser Zeit.

4.3 Versuchsergebnisse

4.3.1 Stehversuche (Aufoxigenierung stehendes Medium)

In Abb. 4.24 und Abb. 4.25 sind die mit dem Messgerät aufgenommenen Werte der Sauerstoffpartialdruckzunahme über der Stehzeit im Schlauch dargestellt. Die Ergebnisse repräsentieren die Aufoxigenierung der Cal2 Lösung im vermessenen Schlauch während der jeweiligen Stehzeit.

Dieser Versuch wurde vorerst mit dem Stahlrohr durchgeführt. Da Metalle als inpermeabel gelten, ließ sich keine Aufoxigenierung in der Cal2 Lösung in diesem Versuch mit einer Stehzeit von 2 min messen, womit man zusätzlich andere „Aufoxigenierungswege“ ausschließen kann. Aus Abb. 4.24 lässt sich bei allen anderen gewählten Materialien mit zunehmender Stehzeit auch ein höherer Sauerstoffpartialdruck in der Lösung feststellen. In Abb. 4.25 ist die Partialdruckzunahme von O₂ (Aufoxigenierung) in der Cal2 Lösung in Abhängigkeit der Stehzeit im Schlauch im Detail dargestellt.

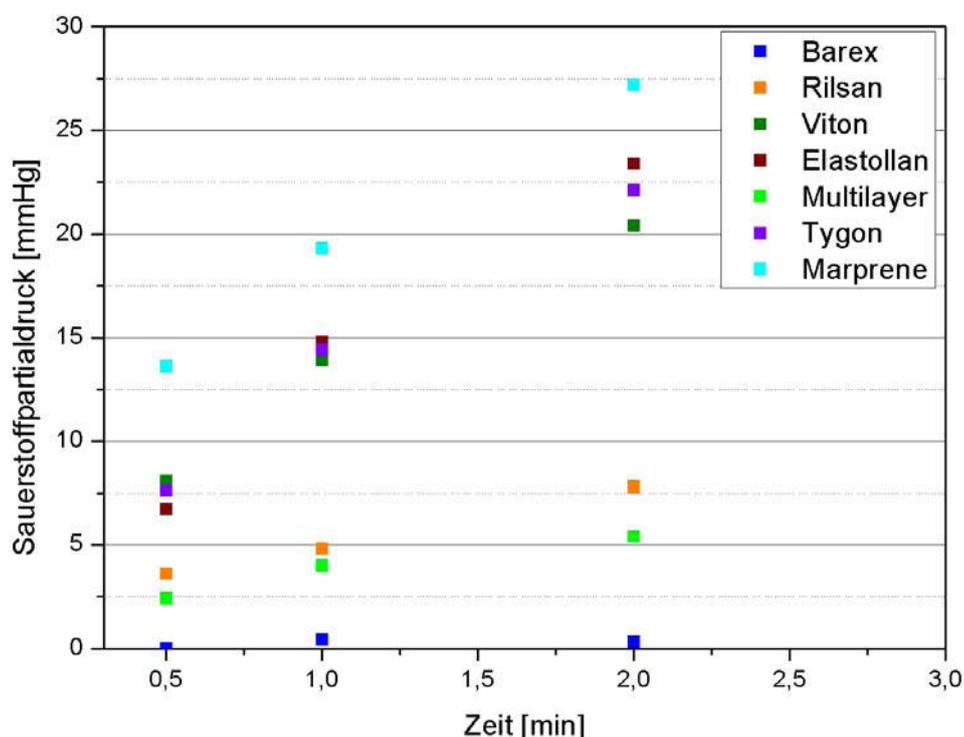


Abb. 4.24: Partialdruckzunahme von O₂ (Aufoxigenierung) in der Cal2-Lösung in Abhängigkeit der Stehzeit im Schlauch für alle untersuchten Materialien (n=10 pro Punkt).

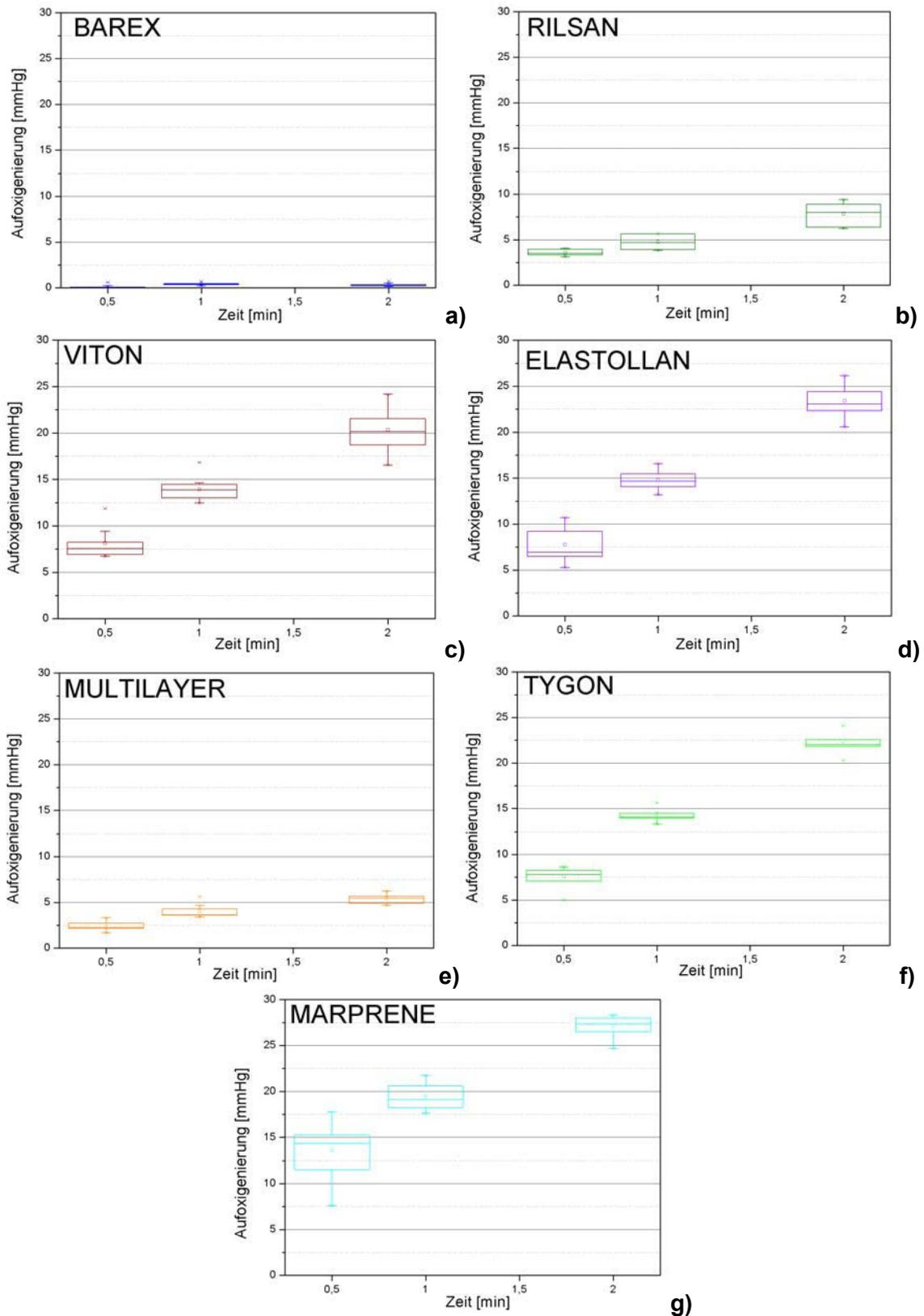


Abb. 4.25: Partialdruckzunahme von O₂ (Aufoxigenierung) in der Cal2-Lösung in Abhängigkeit der Stehzeit im Schlauch für a) Barex®, b) Rilsan, c) Viton, d) Elastollan, e) dem Multilayer, f) Tygon und g) Marprene (n=10 pro Boxplot).

1) In den Diagrammen in Abb. 4.25 ergeben sich die besten Ergebnisse für Barex® (Abb. 4.25 a). Bei allen Stehzeiten sind die Werte um mindestens eine Größenordnung kleiner als bei den anderen Materialien. Es lässt sich bei diesem Material auch keine maßgebliche Aufoxigenierung nach 2 min Stehzeit feststellen. Der geringere Wert bei 1 min Stehzeit im Vergleich zur zweiminütigen Stehzeit ist in so kleinem Ausmaß, dass dieser sich aus möglichen anderen Umgebungsbedingungen (z.B. unterschiedliche Luftfeuchte) oder auch einer Messstreuung während der Messungen erklären lässt.

2) Für Rilsan® (Abb. 4.25 b) ergab sich eine etwas stärkere, aber nicht maßgeblichere Aufoxigenierung in der Cal2 Lösung, als bei Barex® (Abb. 4.25 a) und dem Multilayerschlauch in Abb. 4.25 e.

3) In Abb. 4.25 c sind die Ergebnisse aus dem Stehversuch für den Schlauch aus Viton® dargestellt und dabei sind die Unterschiede zu Barex® (Abb. 4.25 a), Rilsan® (Abb. 4.25 b) und dem Multilayer (Abb. 4.25 e) um einen ersichtlichen Teil größer.

4) Vergleicht man die Ergebnisse von Elastollan (Abb. 4.25 d) mit dem von Viton® (Abb. 4.25 c) und Tygon® (Abb. 4.25 f) sind keine deutlichen Unterschiede zu erkennen.

5) In Abb. 4.25 e konnte eine geringe Aufoxigenierung des Multilayerschlauches im Vergleich mit den anderen Materialien, außer Barex®, mit zunehmender Stehzeit gemessen werden.

6) Bei den Ergebnissen für Tygon® aus Abb. 4.25 f ist Aufoxigenierung der Cal2 Lösung mit zunehmender Stehzeit, wie bei Viton®, deutlich zu erkennen. Für Marprene (Abb. 4.25 g) sind die höchsten Sauerstoffpartialdrücke der Cal2 Lösung bei allen Stehzeiten festgestellt worden.

In Tabelle 4.1 sind die Ergebnisse aus dem Stehversuch, der O_2 -Permeationskoeffizient und die Wandstärke, für alle Materialien zum Vergleich dargestellt. Dabei sind alle Messreihen (pro Messreihe 10 Versuche) für die unterschiedlichen Stehzeiten mit den sich dafür ergebenden Mittelwerten und Standardabweichungen aufgelistet. Alle Standardabweichungen liegen dabei unter 1,7. Dies kann als Zeichen für die Qualität des Messverfahrens gedeutet werden.

Tabelle 4.1: Tabellarische Darstellung der Ergebnisse aus dem Stehversuch mit dem O₂-Permeationskoeffizienten und der Wandstärke für alle Materialien zum Vergleich.

		0,5 min	1 min	2 min	O ₂ -Permeation [cm ³ mm/(m ² 24hbar)]	Wandstärke mm
BAREX	MW [mmHg]	0,0	0,4	0,3		
	STABW	0,2	0,2	0,2	0,3	1
RILSAN	MW [mmHg]	3,6	4,8	7,8		
	STABW	0,3	0,8	1,2	3	1
VITON	MW [mmHg]	8,1	13,9	20,4		
	STABW	1,6	1,3	2,4	95	2,1
ELASTOLLAN	MW [mmHg]	6,7	14,8	23,4		
	STABW	1,1	1,2	1,7	123	1,4
MULTILAYER	MW [mmHg]	2,4	4,0	5,4	PUR ~100; PA 11~3	
	STABW	0,5	0,7	0,5	EVOH~0,0002-1	1
TYGON	MW [mmHg]	7,6	14,4	22,1		
	STABW	1,2	0,8	1,1	100	1,6
MARPRENE	MW [mmHg]	13,6	19,3	27,2		
	STABW	3,2	1,4	1,2	501	0,3

Die Aufoxigenierung der Cal2-Lösung bei den elastischen Materialien liegt zwischen 6,7 und 27,2 mmHg für alle Stehzeiten. Marprene® hat dabei die höchsten und damit schlechtesten Sauerstoffpartialdrücke bei allen Zeiten. Dieses Material hat den höchsten Permeationskoeffizienten und zusätzlich die geringste Wandstärke. Damit sind bei diesem Material von Anfang an Permeationsvorgänge (Sorption und dann Diffusion) durch die Umgebungsluft vorhanden.

Vergleicht man die Aufoxigenierung der Cal2-Lösung durch die restlichen elastischen Materialien zuerst bei 0,5 min ergibt sich für Elastollan® der geringste Sauerstoffpartialdruck. Ab 1 min jedoch haben die beiden Materialien Tygon® und Viton® bessere Ergebnisse als Elastollan®. Vergleicht man die beiden Materialien Viton® und Tygon®, ergibt sich für Viton bei 0,5 min ein höherer Sauerstoffpartialdruck als für Tygon®. Nach der Stehzeit von 0,5 min ergeben sich aber für Tygon® schlechtere Werte. Dies deutet auf einen maßgeblichen Einfluss der Sorption bei kurzen Stehzeiten hin. Gehen dann die Sauerstoffmoleküle nach der Sorption in die Diffusion über, wirkt sich die Permeation gemäß dem Permeationskoeffizienten mit höheren Werten aus. Die Vorgänge innerhalb der

kurzen Stehzeit von 0,5 min sind daher von der Aufnahmefähigkeit bzw. Speicherfähigkeit der Materialien stärker als von der Permeation insgesamt beeinflusst.

Die Ergebnisse der spröden Materialien liegen im Bereich von 0 bis 7,8 mmHg. Dabei hat Barex®, mit einer kaum merklichen Aufoxigenierung auch bei 2 min Stehzeit, die besten Ergebnisse. Die Aufoxigenierung beim Multilayer ist etwas geringer als bei Rilsan®. Der maximale Unterschied bei diesen beiden Materialien ergibt sich bei einer Stehzeit von 2 min mit 2,4 mmHg und ist daher bei diesen Versuchen nicht maßgeblich.

Für die Aufoxigenierung ergeben sich drei jeweils um eine Größenordnung unterschiedliche materialabhängige Niveaus. Barex® mit einer Aufoxigenierung unter 1 mmHg repräsentiert das niedrigste Niveau. Eine Größenordnung darüber liegen Rilsan® und der Multilayer. Das höchste Aufoxigenierungsniveau wird von Viton®, Elastollan®, Tygon® und Marprene® gebildet. Dieses Materialranking spiegelt in grober Näherung die Permeationskoeffizienten (vgl. Tabelle 4.1) wider. Neben diesem augenscheinlichen Einfluss des Permeationskoeffizienten wird, insbesondere bei einer Stehzeit von 0,5 min ein maßgeblicher Einfluss der Sorption deutlich (höhere Aufoxigenierung für Viton® als für Elastollan® und Tygon®).

Aus diesen Versuchen kann gesagt werden, dass für die Materialvorauswahl für den Stehvorgang im Sensor des Blutanalysegerätes der O₂-Permeationskoeffizient zur ungefähren Abschätzung der Aufoxigenierung verwendet werden kann. Für die genaue Unterscheidung der Materialien untereinander sind praxisnahe Untersuchungen empfehlenswert.

4.3.2 Pumpversuche (Aufoxigenierung fließendes Medium)

Bei den Ergebnissen der Pumpversuche handelt es sich um die Aufoxigenierung der CaI₂ Lösung im vermessenen Schlauch durch den Anpumpvorgang, d.h. das sich die Werte aus der Summe der eingependelten Sauerstoffpartialdrücke, die sich nach Anpumpen der Flüssigkeit bis 53,5 cm nach der Messzelle ergeben, zusammensetzen.

In Abb. 4.26 sind die mit dem Messgerät aufgenommenen Werte des Sauerstoffpartialdruckes über der Anpumplänge von 53,5 cm für alle untersuchten Materialien dargestellt.

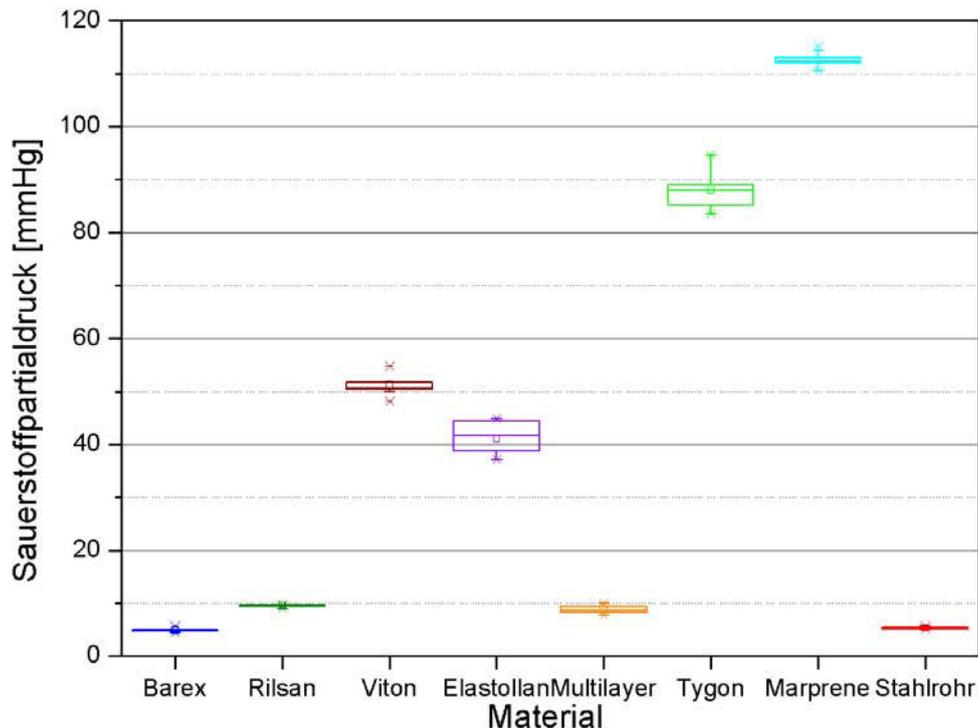


Abb. 4.26: Darstellung der Ergebnisse für die Pumpversuche aller untersuchten Materialien bei einer Anpumplänge von 53,5 cm (n=10 pro Boxplot).

- 1) In Abb. 4.26 liegt Barex® mit einem O₂-Permeationskoeffizienten von 0,32 cm³mm/(m²24hbar) und dem Ergebnis von 4,9 mmHg vor dem Metallrohr, dem Multilayer und Rilsan®. Die Ergebnisse für Barex® und das Metallrohr (5,4 mmHg) sind als gleichauf zu werten, da der Unterschied von 0,5 mmHg des Metallrohres zu Barex® aufgrund der Messung bei anderer Kalibration zustande gekommen sein kann. Bei diesem Material ist die Diffusion durch die Schlauchwand als Einflussfaktor, ebenso wie beim Metallrohr, für diese Anpumplänge nicht vorhanden.
- 2) Rilsan® mit einem O₂-Permeationskoeffizienten von 3 cm³mm/(m²24hbar) erreicht einen Wert von 9,5 mmHg bei 53,5 cm und hat damit das drittbeste Ergebnis unter den untersuchten Materialien.
- 3) Viton® mit einem O₂-Permeationskoeffizienten von 95 cm³mm/(m²24hbar) erreicht einen Wert von 51 mmHg bei 53,5 cm.

4) Elastollan® hat einen O_2 -Permeationskoeffizienten von $122,56 \text{ cm}^3\text{mm}/(\text{m}^2\text{24hbar})$ und erreicht einen Wert von 41 mmHg bei 53,5 cm und hat damit das beste Ergebnis unter den elastischen Materialien. Im Vergleich zu Viton® hat Elastollan® einen um 10 mmHg niedrigeren Wert.

5) Der Multilayer erreicht einen Wert von 8,9 mmHg bei 53,5 cm. Da der Multilayer ein Mehrschichtextrudat aus PUR/EVOH/PA 11 ist und EVOH einen deutlich niedrigeren O_2 -Permeationskoeffizienten von 0,0002-1,02 aufweist als Barex® mit $0,3 \text{ cm}^3\text{mm}/(\text{m}^2\text{24hbar})$ ist dieses Ergebnis nicht erwartungsgemäß. Daraus zeigt sich, dass weitere Einflüsse als die O_2 -Permeation durch die Schlauchwand vorherrschen müssen. Grund für die stärkere Aufoxigenierung ist die größere Speicherfähigkeit aufgrund ausgeprägter Sorption von PUR, als die von Barex®. PUR hat einen O_2 -Permeationskoeffizienten von $101,3 \text{ cm}^3\text{mm}/(\text{m}^2\text{24hbar})$. Der Multilayer hat aber ein deutlich besseres Ergebnis als Elastollan® mit einem ähnlichen O_2 -Koeffizienten. Dies ist ein Beweis, dass sich bei einer Anpump länge von 53,5 cm zusätzlich zur Diffusion an der Phasengrenze zu einer Überlagerung der Sorptionsvorgänge des Kunststoffes und der Permeation insgesamt durch die Schlauchwand bei diesem Material kommt.

6) Tygon® hat als PVC-weich einen O_2 -Permeationskoeffizienten von $\sim 100 \text{ cm}^3\text{mm}/(\text{m}^2\text{24hbar})$ und erreicht einen Wert von 88 mmHg bei 53,5 cm. Hier bleibt die Frage offen inwieweit sich der größere Innendurchmesser von 1,6 mm im Vergleich zu den $0,75 \pm 0,05 \text{ mm}$ auswirkt.

7) Marprene® mit einem O_2 -Permeationskoeffizienten von $501 \text{ cm}^3\text{mm}/(\text{m}^2\text{24hbar})$ erreicht einen Wert von 113 mmHg bei 53,5 cm und hat damit das schlechteste Ergebnis unter den untersuchten Materialien. Marprene® hat den zweitgrößten Innendurchmesser mit 1,3 mm und weicht damit von den $0,75 \pm 0,05 \text{ mm}$ der andern Innendurchmesser der Schläuche (außer Tygon® mit $d_i=1,6 \text{ mm}$) ab. Zusätzlich hat der Marpreneschlauch mit 0,25 mm die geringste Wandstärke. Die Frage inwieweit sich die Geometrie an diesem „schlechteren“ Ergebnis auswirkt bleibt offen.

In Tabelle 4.2 sind die Zahlenwerte der Ergebnisse mit deren Standardabweichung, mit dem O_2 -Permeationskoeffizienten und der Innendurchmesser, für alle Materialien zum Vergleich dargestellt.

Tabelle 4.2: Tabellarische Darstellung der Ergebnisse der Pumpversuche mit dem O₂-Permeationskoeffizienten und der Wandstärke für alle Materialien zum Vergleich.

	MW [mmHg]	STABW [mmHg]	O ₂ -Permeation [cm ³ mm/(m ² 24hbar)]	Innendurchm. [mm]
BAREX	4,9	0,3	0,3	0,75
RILSAN	9,5	0,2	3	0,75
VITON	51,4	2,2	95	0,75
ELASTOLLAN	41,1	3	123	0,75
MULTILAYER	8,9	0,7	PUR ~100; PA 11~3 EVOH~0,0002-1	0,75
TYGON	88	3,2	100	1,6
MARPRENE	112,5	1,4	501	1,3
STAHLROHR	5,4	0,2	0	0,8

In diesen Versuchen kommt es zur Aufoxigenierung aufgrund von zwei Effekten. Ein Effekt ist die Permeation durch die Schlauchwand. Ein weiterer Effekt, die Speicherfähigkeit der Materialien, wirkt sich ebenso auf die Aufoxigenierung aus.

Es kann gesagt werden, dass für die Materialvorauswahl für den Pumpvorgang im Blutanalysegerät der O₂-Permeationskoeffizient zur ungefähren Abschätzung der Aufoxigenierung verwendet werden kann. Um dies zu verdeutlichen sind die Ergebnisse des Pumpversuches über den Permeationskoeffizienten in Abb. 4.27 a für alle untersuchten Materialien dargestellt. In Abb. 4.27 b ist zusätzlich der lineare Zusammenhang des Permeationskoeffizienten mit den Messergebnissen dargestellt. Dabei wurden der Multilayer und Tygon® aus der Berechnung und Darstellung der Gerade genommen, da deren Permeationskoeffizient nur aus Literaturangaben zur Materialklasse angenommen wurde. Für die genaue Unterscheidung der Materialien untereinander ist es auch für den Pumpversuch (Aufoxigenierung fließende Medien), aufgrund der Speicherfähigkeit der Materialien, empfehlenswert praxisnahe Untersuchungen durchzuführen. Dies wird bei Vergleich der Ergebnisse von Elastollan® mit Viton® in Abb. 4.27 ersichtlich.

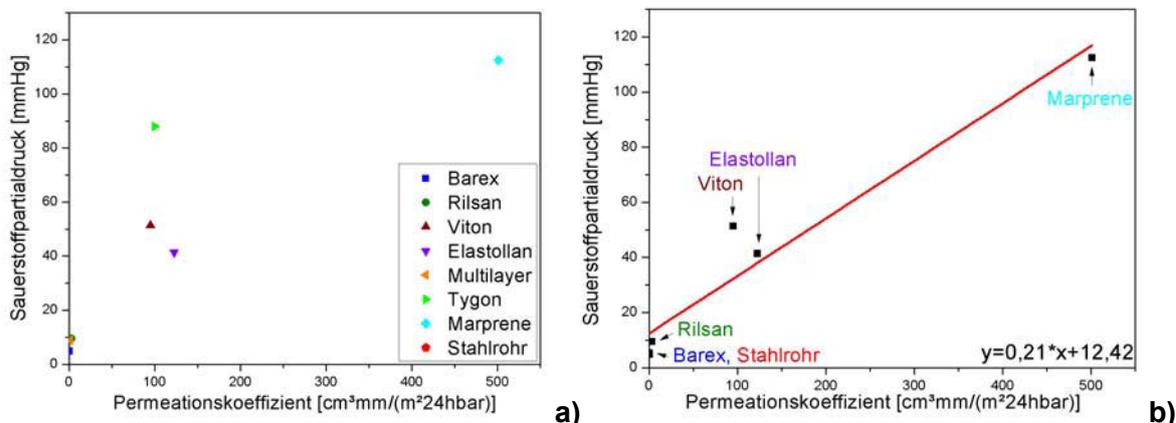


Abb. 4.27: Darstellung des Zusammenhangs der Messergebnisse aus dem Pumpversuch und des Permeationskoeffizienten aus den Herstellerangaben.

4.3.3 Partialdrücke im Strömungsverlauf

4.3.3.1 Untersuchung der Fließfront

In Abb. 4.28 sind die Ergebnisse der Pumpversuche zur Untersuchung der Fließfront mit der entsprechenden (exponentiellen oder linearen) Annäherungen an die Ergebnisse für alle Materialien dargestellt. Es werden auch die Ergebnisse der Pumpversuche bei allen Diagrammen mit dargestellt, da dies der Verdeutlichung und dem besseren Verständnis dient. Im Vergleich zu den elastischen Materialien mit einer Skalierung der y-Achse von 140 mmHg ist für die spröden Materialien eine Skalierung von 30 mmHg umgesetzt und auch die kürzeren Anpumpplängen von 16 und 18,5 cm sind dargestellt (da nur bei diesen auch vermessen).

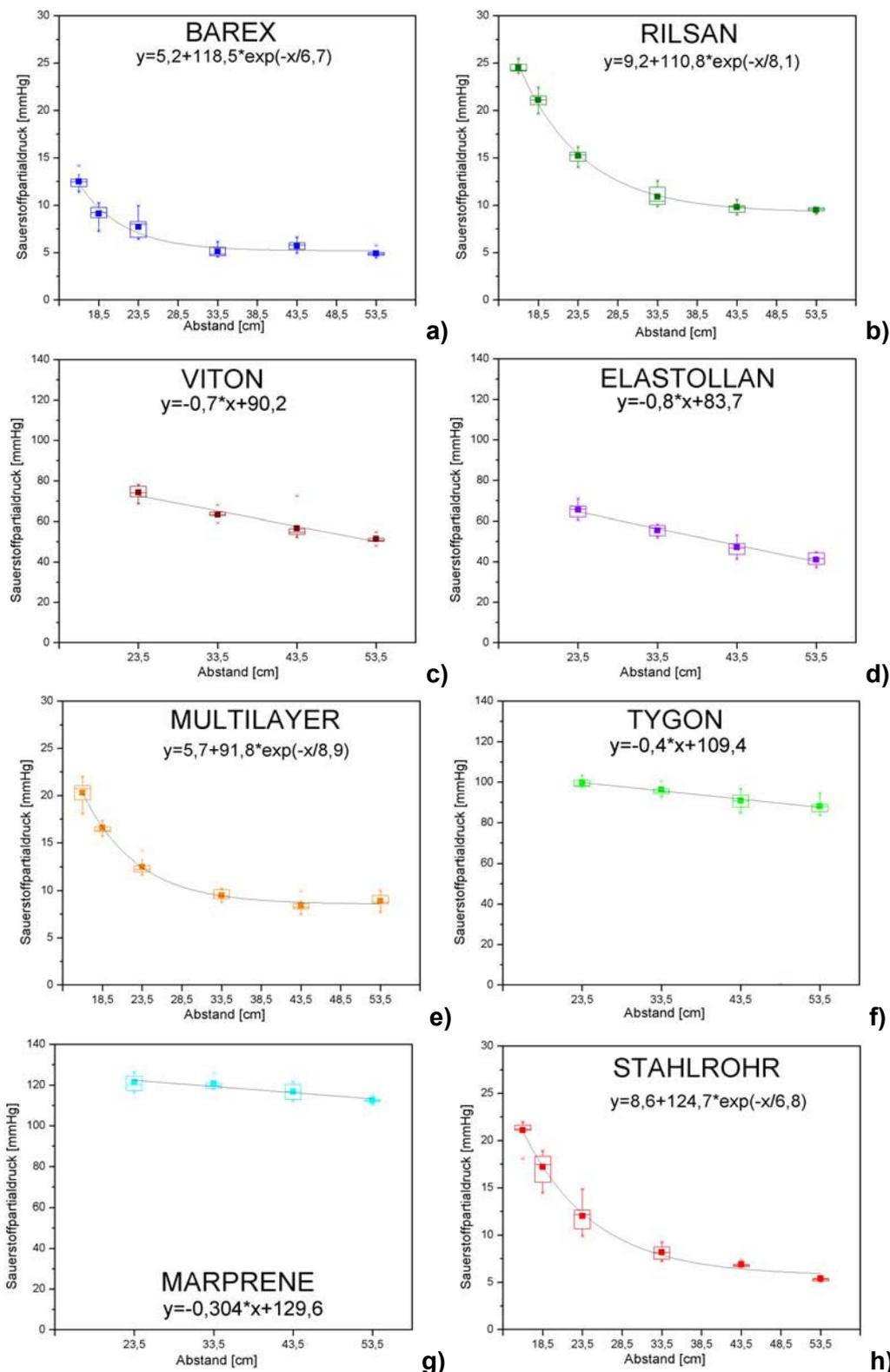


Abb. 4.28: Ergebnisse der Pumpversuche zur Untersuchung der Fließfront mit den Anpumpplängen über den Sauerstoffpartialdrücken mit entsprechender (linearer oder exponentieller) Annäherung aller Materialien (n=10 pro Boxplot).

- 1) In Abb. 4.28 a lieferte Barex® mit einem O₂-Permeationskoeffizienten von 0,32 cm³mm/(m²24hbar) die besten Ergebnisse im Vergleich zu den anderen untersuchten Materialien. Die Werte ab einer Anpumplänge von 33,5 cm halten sich für Barex® ungefähr auf einem Niveau (Abweichungen von maximal 0,8 mmHg).
- 2) In Abb. 4.28 b sieht man, dass sich für Rilsan® mit einem O₂-Permeationskoeffizienten von 3 cm³mm/(m²24hbar) die schlechtesten Ergebnisse unter den spröden Materialien (Barex®, Multilayer und Metallrohr) ergeben.
- 3) Viton® mit einem O₂-Permeationskoeffizienten von 95 cm³mm/(m²24hbar) weist eine deutlichere Aufoxigenierung der Fließfront (Abb. 4.28 c) im Vergleich zu Barex®, dem Metallrohr und dem Multilayer auf.
- 4) Die Ergebnisse für den Schlauch aus Elastollan® mit einem O₂-Permeationskoeffizienten von 122,56 cm³mm/(m²24hbar) in Abb. 4.28 d waren die besten unter den elastischen Materialien (Marprene®, Tygon® und Viton®). Im Vergleich zu Viton® hat es bei jeder Anpumplänge einen um ungefähr 10 mmHg besseren (niedrigeren) Sauerstoffpartialdruck. Beide haben den gleichen Innendurchmesser. Viton® hat sogar eine dickere Wandstärke mit 2,1 mm statt 1,4 mm.
- 5) Der Multilayer lieferte in Abb. 4.28 e die drittbesten Ergebnisse unter den Materialien.
- 6) Tygon® hat einen angenommen O₂-Permeationskoeffizienten von ~100 cm³mm/(m²24hbar) und liefert die zweitschlechtesten Ergebnisse in Abb. 4.28 f. Inwieweit sich der größere Innendurchmesser von 1,6 mm im Vergleich zu den 0,75±0,05 mm auswirkt bleibt offen.
- 7) Marprene® (Abb. 4.28 g) hat einen O₂-Permeationskoeffizienten von 501 cm³mm/(m²24hbar) und weist die schlechtesten Ergebnisse unter den untersuchten Materialien in Abb. 4.28 auf. Marprene® hat den zweitgrößten Innendurchmesser mit 1,3 mm und weicht damit von den 0,75 mm der anderen Innendurchmesser der Schläuche (außer Tygon® mit di=1,6 mm) ab. Die Wandstärke von Marprene® ist die dünnste mit 0,25 mm. Die Frage inwieweit sich

der Innendurchmesser und die Wandstärke an dem „schlechten“ Ergebnis auswirken bleibt offen.

8) Die Ergebnisse des Stahlrohres (Abb. 4.28 h) waren aufgrund seiner Inpermeabilität nicht erwartungsgemäß. Die Verwendung des Stahlrohres führte zu höheren Aufoxigenierungen als bei Barex®.

In Abb. 4.29 ist zusätzlich ein Diagramm der Materialien mit den besten Ergebnissen (Barex®, Rilsan®, dem Multilayer und dem Stahlrohr) dargestellt.

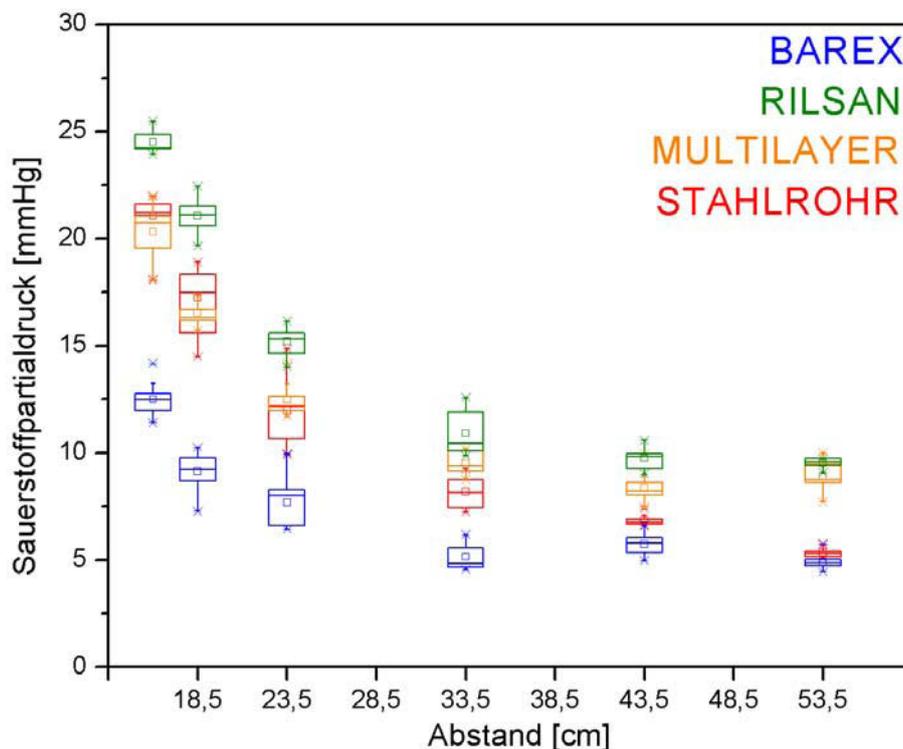


Abb. 4.29: Ergebnisse der vier besten Materialien der Pumpversuche zur Untersuchung der Fließfront im Vergleich (n=10 pro Boxplot).

9) Aus Abb. 4.29 lässt sich feststellen, dass das Stahlrohr bei den Anpumpplängen für die Untersuchung der Fließfront schlechtere Ergebnisse liefert, als Barex®. Das ist ein Nachweis, dass beim Transportvorgang im Blutanalysegerät Oberflächeneffekte bei den spröderen Materialien eine maßgebliche Rolle spielen. Nur durch die unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften von Barex® und dem Metall kann das bessere Ergebnis für Barex® erklärt werden. Da Metalle als inpermeabel gelten, müssten bei starkem Einfluss der Permeation durch die Schlauchwand die Ergebnisse für Barex® mit einem O₂-Permeationskoeffizienten von 0,3 cm³mm/(m²24hbar) schlechter ausfallen. Es ist anzunehmen, dass die

Rauhigkeit des Stahlrohres ein Hängenbleiben von mehr CaI_2 Lösung verursacht und damit mehr Sauerstoff bis zur nächsten Messung aufgenommen wird.

10) Die schlechteren Ergebnisse des Multilayers in Abb. 4.29 gegenüber Barex® zeigten sich auch schon in den Ergebnissen zu den Pumpversuchen. Bei den Anpumplängen 16 und 18,5 cm hat der Multilayer bessere Ergebnisse als das Metallrohr, das keine Speicherfähigkeit besitzt. Daher kommen die anfangs besseren Ergebnisse durch einen maßgeblichen Einfluss der unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften zustande. Die Sorptionsvorgänge im Multilayer verursachen dann die schlechteren Ergebnisse bei den längeren Anpumplängen.

11) Rilsan® hat mit einem O_2 -Permeationskoeffizienten von $3 \text{ cm}^3\text{mm}/(\text{m}^2\text{24hbar})$ die schlechtesten Ergebnisse unter den spröden Materialien, zeigt aber wesentliche Unterschiede zu den elastischeren Materialien.

In Tabelle 4.3 sind die Ergebnisse für alle Materialien aus dem Pumpversuch und der Untersuchung der Fließfront in tabellarischer Form dargestellt. Dabei sind alle Messreihen für die unterschiedlichen Pumplängen mit den sich dafür ergebenden Mittelwerten und Standardabweichungen aufgelistet. Die Standardabweichungen sind $\leq 1,5$ bei den Materialien mit den niedrigeren Permeationswerten (Barex®, Stahlrohr, Multilayer und Rilsan®). Bei den Materialien mit den höheren Permeationswerten (Elastollan®, Marprene®, Tygon® und Viton®) gab es eine maximale Standardabweichung von 5,8. Dies kann als Zeichen für die Qualität des Messverfahrens gedeutet werden. Auch ist aus der Tabelle wie auch in den Diagrammen eine sukzessive Verringerung des Sauerstoffpartialdruckes mit länger werdender Anpumplänge erkennbar.

In Tabelle 4.4 sind die O_2 -Permeationskoeffizienten, Schlauchinnendurchmesser und die Wandstärke der vermessenen Materialien dargestellt, da diese für die Ergebnisdiskussion beim direkten Vergleich der Materialien untereinander relevant sind.

Tabelle 4.3: Tabellarische Darstellung der Ergebnisse aus dem Pumpversuch und der Untersuchung der Fließfront.

		16 cm	18,5 cm	23,5 cm	33,5 cm	43,5 cm	53,5 cm
BAREX	MW [mmHg]	12,5	9,1	7,7	5,1	5,7	4,9
	STABW	0,9	1	1,2	0,5	0,5	0,3
RILSAN	MW [mmHg]	24,5	21,1	15,2	10,9	9,8	9,5
	STABW	0,5	0,9	0,7	1,1	0,6	0,2
VITON	MW [mmHg]			74,2	63,2	56,7	51,4
	STABW			3,3	2,4	5,8	2,2
ELASTOLLAN	MW [mmHg]			65,5	55,5	47,1	41,1
	STABW			3,1	2,7	3,9	3
MULTILAYER	MW [mmHg]	20,3	16,6	12,5	9,5	8,4	8,9
	STABW	1,3	0,6	0,7	0,5	0,7	0,7
TYGON	MW [mmHg]			99,8	96,2	90,8	88
	STABW			2,4	2,7	3,8	3,2
MARPRENE	MW [mmHg]			121,3	120,8	116,8	112,5
	STABW			4,1	3,1	3,5	1,4
STAHLROHR	MW [mmHg]	21,1	17,2	12	8,2	6,9	5,4
	STABW	1,2	1,5	1,5	0,7	0,3	0,2

Tabelle 4.4: Tabellarische Darstellung der O₂-Permeationskoeffizienten, Schlauchinnendurchmesser und Wandstärke der vermessenen Materialien.

	O ₂ -Permeation [cm ³ mm/(m ² 24hbar)]	Schlauchinnendurchmesser [mm]	Wandstärke [mm]
BAREX	0,32	0,75	1
RILSAN	3	0,75	1
VITON	95	0,75	2,1
ELASTOLLAN	123	0,75	1,4
MULTILAYER	PUR ~100; PA 11~3 EVOH~0,0002-1	0,75	1
TYGON	100	1,6	1,6
MARPRENE	501	1,3	0,25
STAHLROHR	0	0,80	0,95

Alle Ergebnisse für die elastischen Materialien (Elastollan®, Marprene®, Tygon® und Viton®) verlaufen im Gegensatz zu den spröden Materialien linear und nicht exponentiell. Die Begründung hierfür liegt in einer Überlagerung von unterschiedlichen Effekten. Der Verlauf der Ergebnisse in diesen Versuchen ergibt sich aus einem Zusammenwirken von der Diffusion an der Phasengrenze, der Permeation durch das Material, Oberflächeneffekten und Fließeffekten. Bei den elastischeren Materialien spielen Einflüsse wie Sorptionsvorgänge (siehe

Vergleich Elastollan® mit Viton®) in den Materialien, sowie auch die Permeation insgesamt eine maßgeblichere Rolle und verursachen daher einen linearen Verlauf der Ergebnisse. In wie weit diese beiden Einflüsse Einfluss haben lässt sich aber aus diesen Versuchen nicht evaluieren. Ein Teil des exponentiellen Verlaufs der Ergebnisse bei den spröden Materialien entsteht aufgrund von Oberflächeneffekten. Da adsorbierte Sauerstoffmoleküle und hängen gebliebene aufoxigenierte CaI₂ Reste von der vorderen Fließfront mitgenommen werden könnte dies den exponentiellen Verlauf erklären, da die Auswirkung je weiter die Entfernung von der Fließfront ist, abnimmt. Aus welchen weiteren Einflüssen sich der exponentielle Verlauf der Ergebnisse für die spröden Materialien erklärt, darüber kann jedoch noch keine genaue Aussage getroffen werden, da hierfür erst die Ergebnisse der Untersuchung des Flüssigkeitspaketendes betrachtet werden müssen.

4.3.3.2 Untersuchung des Flüssigkeitspaketendes

In Abb. 4.30 sind zu den Ergebnissen der Untersuchung des Flüssigkeitspaketendes auch die Ergebnisse für den Pumpversuch und die Untersuchung der Fließfront für das Material Barex® abgebildet. Die Darstellung dieser drei Versuche in einem Diagramm wurde gewählt um die Aussage der Ergebnisse zu verdeutlichen. Es wurde für diesen Versuch das Material Barex® verwendet, da es in allen bisherigen Untersuchungen die besten Ergebnisse lieferte und damit die Gewährleistung für die geringsten unerwünschten Einflüsse gibt.

Aus dem Verlauf der Ergebnisse sieht man, dass sich für die Untersuchung des Flüssigkeitspaketendes bei den gleichen Abständen zur Messzelle (spiegelverkehrte Anordnung der Anpumpplängen) signifikant niedrigere Werte ergeben. Die geringeren Sauerstoffpartialdrücke für diesen Versuch im Vergleich zum Pumpversuch und der Untersuchung der Fließfront erklären sich hauptsächlich aus dem Wegfall der Oberflächeneffekte (wie z.B. Rauigkeitsanhaften O₂, Anhaften CaI₂ (siehe Kapitel 4.4.3)). Zumindest kann in diesem Fall, aufgrund des Luftkontaktes am Fließende und damit schon längst aufgenommener angehafteter Teilchen, dieser Einfluss ausgeschlossen werden. Die Speicherfähigkeit und damit die Sorptionsvorgänge im Material sind ebenso zu

einem Teil an den niedrigeren Werten beteiligt. Die Permeation durch die Schlauchwand findet auch bei der Untersuchung der Fließfront statt und kann somit nicht an dem unterschiedlichen Ergebnis beteiligt sein.

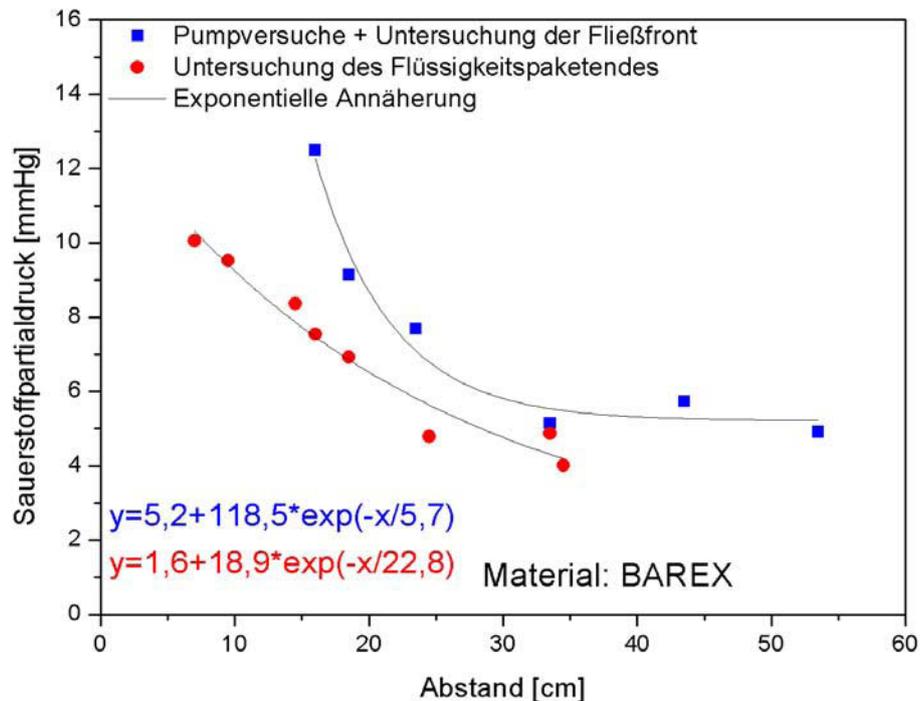


Abb. 4.30: Darstellung der Ergebnisse der Untersuchung des Flüssigkeitspaketendes, des Pumpversuches und der Untersuchung der Fließfront für das Material Barex® (n=10 pro Punkt).

Damit ist der größte Teil der Aufoxigenierung nur durch eine Überlagerung der Diffusion an der Phasengrenze Cal2 auf Luft bzw. Luft auf Cal2 mit Fließeffekten erklärbar. Würde die Flüssigkeit im Schlauch stehen, dürfte Sauerstoff maximal 2 mm in einem Zeitraum von 60 s hinein diffundieren (Thaler, 2010). Da in diesem Fall die Flüssigkeit aber nicht steht, sondern in Bewegung ist, lässt sich die Aufoxigenierung durch das Vorhandensein einer laminaren Strömung, die ein Umwälzen der hinein diffundierten Sauerstoffmoleküle an der Phasengrenze verursacht, erklären.

In Abb. 4.31 werden die Diffusionsvorgänge in einer laminaren Strömung in einem Schlauch dargestellt. Bei den vermessenen Materialien ist aufgrund der Geometrie eine laminare Strömung gewährleistet (Marik, 2010).

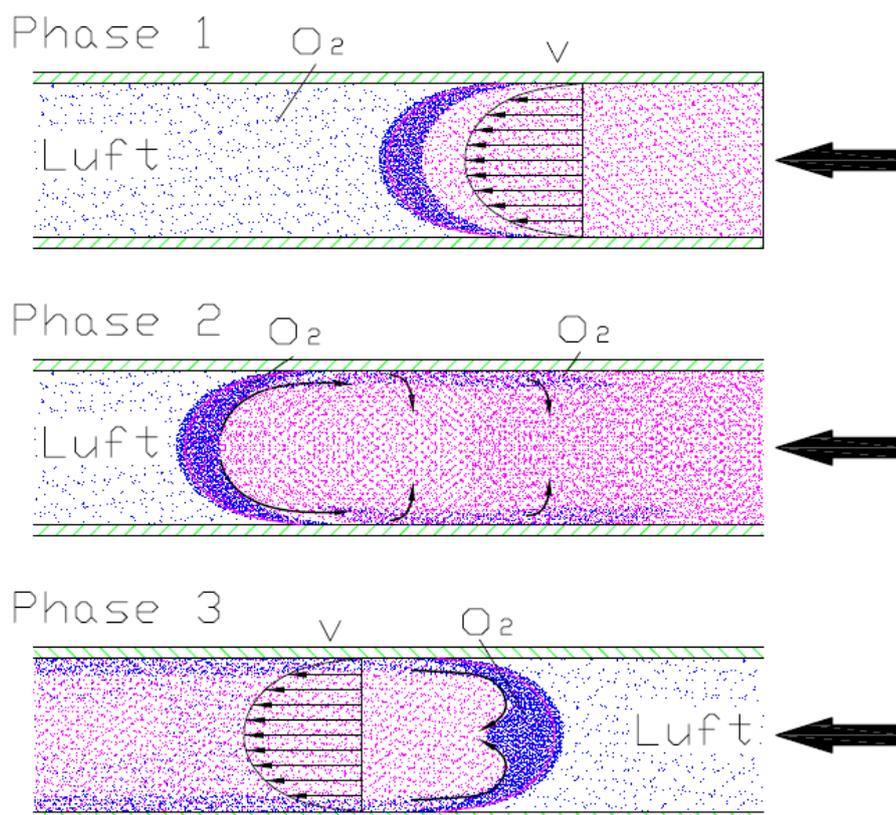


Abb. 4.31: Handskizze der Diffusionsvorgänge in einer laminaren Schlauchströmung.

Phase 1: Die Flüssigkeitsfront befindet sich direkt in Kontakt mit Luft und wird somit mit Sauerstoff angereichert. Die parabolische Geschwindigkeitsverteilung der laminaren Strömung führt zu einem Anlagern der angereicherten Flüssigkeitsfront an der Schlauchinnenwand.

Phase 2: Vorbei fließendes „frisches“ Medium wird durch die höhere O_2 -Konzentration der anhaftenden Schichten aufoxigeniert. Dabei nimmt die O_2 -Konzentration in anhaftenden Schichten geringfügig ab.

Phase 3: Am Flüssigkeitspaketende löst sich die anhaftende Schicht von der Schlauchinnenwand und wird aufgrund der schnelleren Geschwindigkeit in Flüssigkeitsmitte ins Innere des Flüssigkeitskernes transportiert. Demzufolge wird das aufoxigenierte Medium angereichert.

Dieser Effekt bedeutet, dass der größte Teil der Aufoxigenierung am Anfang und am Ende von materialunabhängigen Faktoren verursacht wird. Andere Einflussfaktoren sind natürlich nicht ganz auszuschließen. Auch diese tragen einen Teil zur Aufoxigenierung bei und begründen z.B. die geringeren Sauerstoffpartialdrücke des Flüssigkeitspaketendes als die der Fließfront, die

aufgrund von Oberflächeneffekten zustande kommen. Angehaftete und auch vom Material aufgenommene Sauerstoffmoleküle aufgrund rauer Oberflächen werden vor Erreichen des Flüssigkeitspaketendes aufgenommen und mitgespült. Das gute Abschneiden von Barex® kann durch die sehr guten Oberflächeneigenschaften und damit geringe Ablagerungen erklärt werden (Werkl, 2003). Sorptionsvorgänge in den Materialien tragen ebenso einen Teil zur Aufoxigenierung der Fließfront und damit höheren Sauerstoffpartialdrücken bei.

4.4 Ermittelte Einflussfaktoren bei der Aufoxigenierung von Medien in Blutanalysegeräten

Die Ergebnisse aller Versuche legen vier Mechanismen zur Aufoxigenierung nahe. Diese Effekte wirken je nach Anwendung in unterschiedlichem Maße, weshalb eine praxisnahe Charakterisierung zu empfehlen ist.

4.4.1 Diffusion an Phasengrenze zu Flüssigkeiten

Da Betriebsflüssigkeiten durch das Anpumpen in den Schläuchen vorhandene Luft verdrängen kommt es zu einer Diffusion von Sauerstoff an der Phasengrenze. Der O_2 -Diffusionsweg in O_2 freiem stehendem Wasser liegt dabei bei 2,2 mm in 20 sek (Thaler, 2010) und wird für unterschiedliche Zeiten mit dem Sauerstoffpartialdruck über den Abstand zur Phasengrenze in Abb. 4.32 dargestellt. Wässrige Lösungen mit gleichen Konzentrationen verhalten sich ähnlich.

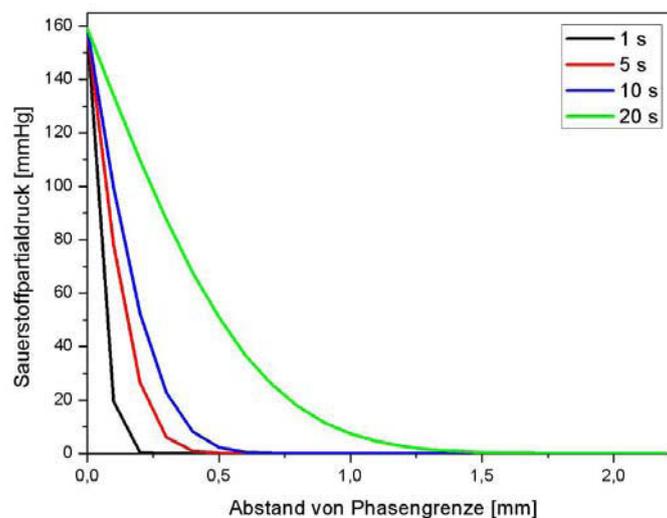


Abb. 4.32: Theoretische Diffusion von O_2 in Wasser mit einem Sauerstoffpartialdruck von 0 mmHg an einer quasiunendlichen Oberfläche (Thaler, 2010).

4.4.2 Permeationsvorgänge durch das Material

Permeation findet in Kunststoffen statt und setzt sich aus Sorptions- und Diffusionsvorgängen zusammen (siehe Kapitel 2.1.3). Ohne Sorption findet dabei keine Diffusion und ohne Diffusion keine Permeation statt. Bis zum Eintreten des Permeationsgleichgewichtes, das genutzt wird um den Permeationskoeffizienten zu bestimmen, herrscht ein instationärer Zustand vor. D.h. Es werden mehr Sauerstoffmoleküle vom Material aufgenommen als abgegeben.

Sorption verursacht eine Anreicherung von Sauerstoffmolekülen in oberflächennahen Regionen der Kunststoffe. Diese Moleküle können beim nächsten Pumpvorgang auf Grund der Nähe zum Medium herausgespült und aufgenommen werden. Es darf daher trotz der Durchlässigkeit von Kunststoffen für O₂ (Permeation und folglich Aufoxigenierung) bei den Vorgängen im Blutanalysegerät die Sorption nicht außer Acht gelassen werden.

4.4.3 Oberflächeneigenschaften

Durch Fließeffekte während des Transports kann es ebenso zu einer Aufoxigenierung von Betriebsflüssigkeiten kommen. Oberflächeneigenschaften des Materials können ein Anhaften von Sauerstoff sowie der Betriebsflüssigkeiten an der Schlauchinnenwand verursachen. Bei der darauf folgenden Messung werden die anhaftende und inzwischen aufoxigenierte Betriebsflüssigkeit sowie die hängengebliebenen Sauerstoffmoleküle mitgespült und erhöhen damit den Sauerstoffanteil der neu angepumpten Lösung.

4.4.4 Fließeffekte

Unstetigkeiten im Fließverlauf durch Ventile, Umleitungen etc. können ein Hängenbleiben von Luftbläschen und damit O₂ verursachen. Diese Luftbläschen verursachen beim nächsten Messvorgang eine Aufoxigenierung durch Diffusion.

Bei den im Blutanalysegerät vorhandenen Geometrien und Pumpgeschwindigkeiten herrscht eine laminare Strömung vor. Dies wurde durch Berechnungen der Reynoldszahl (Re) für Innendurchmesser von 0,2 bis 1 mm und Volumenströmen von 0 bis 80 $\mu\text{l/s}$ verifiziert. Dabei liegen die Reynoldszahlen für alle berechneten Volumenströme und Durchmesser deutlich unter der kritischen Schwelle für laminare Strömungen von $Re_{\text{krit}}=2300$ (Marik, 2010). Durch eine laminare Strömung findet eine Umwälzung der Flüssigkeitsschichten und damit eine Aufnahme von Sauerstoff statt.

5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In der vorliegenden Arbeit konnte ein neuartiger Prüfaufbau zur Charakterisierung der Aufoxigenierung von Flüssigkeiten in Blutanalysegeräten implementiert werden. Dabei kam ein optochemischer Sensor eingebettet in einer Messzelle aus Stahl zum Einsatz. Anhand ausgewählter Materialien wurde das Messprinzip erprobt. Mit den dazu entwickelten praxisnahen Messabläufen konnte eine Aussage über Eigenschaften der Materialien bezüglich der O₂-Austauschkinetik getroffen werden.

Das bisher eingesetzte Schlauchmaterial Barex® zeigte mit Abstand die besten Eigenschaften (geringste Aufoxigenierung) und übertrifft damit sogar ein Stahlrohr. Weiters kann gefolgert werden, dass Elastollan®, aufgrund seines ähnlichen Aufoxigenierungsverhaltens, das in der Anschaffung teurere Viton® als Dichtmaterial im Sensor des Blutanalysegerätes ersetzen kann. Der als Schlauchmaterial in Betracht gezogene Multilayer erreicht die Eigenschaften von Barex® nicht. Tygon® ist aufgrund seiner Elastizität als Pumpschlauch gut geeignet, weist aber bezüglich der O₂-Austauschkinetik schlechte Ergebnisse auf. Zusätzlich zeigte sich für die Kalibration in Blutgasanalysegeräten eine maßgebliche materialunabhängige Aufoxigenierung an der Flüssigkeitsfront und am -paketende durch den Pumpvorgang.

Der Permeationskoeffizient erwies sich für die Materialvorauswahl hinsichtlich der Größenordnung der Aufoxigenierung in den Vorgängen des Blutanalysegerätes als geeignet. Aufgrund des maßgeblicheren Einflusses der Sorption an den O₂-Austauschvorgängen ergibt sich aber eine Notwendigkeit der praxisnahen Untersuchung bei direktem Vergleich zweier Materialien.

Für künftige Untersuchungen sind folgende Aspekte zu berücksichtigen.

- 1) Optimierung der Kalibration
- 2) Temperierung des Prüfaufbaus
- 3) Evaluierung des Geometrieinflusses
- 4) Anwendung der entwickelten Messmethodik auf Blut als Fluid

6 LITERATUR

- Barnikol W. K. R., Poetzschke, H., Dinkelmann, S., Domack, U., Guth, S., Burkhard, O. (1996). *Therapiewoche* **46**, 811.
- Baur, E., Brinkmann, S., Osswald, T. A., Schmachtenberg, E. (2007). „Saechtling Kunststoff-Taschenbuch“, Carl Hanser Verlag, München.
- Brown, W. E. (1992). In „Plastics in Food Packaging“, pp. 292-396, Marcel Dekker Inc., New York.
- Cohan, M. H., Turnbull, D. (1959). In „Molecular transport in liquids and glasses“, *Journal Chem. Phys.*, Vol. 31., 1164
- Comyn, J. (1985). In „Polymer Permeability“, pp. 1-10, Elsevier Applied Science Publishers, London.
- Crank, J., Park, G. S. (1968). In „Diffusion in Polymers“, 2.Aufl., Academic Press, London und New York.
- Crank, J. (1975). In „The Mathematics of Diffusion“, 2.Aufl., Oxford University Press, Oxford.
- Dhoot, S. N., Freeman, B. D., Stewart, M. E. (2003). In „Encyclopedia of Polymer Science and Technology“, (Korschwitz, J. I., Hrsg.), pp. 198-263, 3. Aufl., John Wiley & Sons Inc., New York.
- Duncan, B., Urquhart, J, Roberts, S. (2005). In „NPL Report – Review of Measurement and Modelling of Permeation and Diffusion in Polymers“, Not restricted
- Felder, R. M., Huvad, G. S. (1980). In „Methods of Experimental Physics“, (Fava C.R.A., Hrsg.), pp. 315-377, Academic Press, New York.
- Grübler, R., (2010). „persönliche Mitteilung“.
- Hernandez, R. J. (1994). In „Effect of Water Vapor on the Transport Properties of Oxygen through Polyamides Packaging Materials“, *Journal of Food Engineering*, Vol. 22, 495.
- Herstellerangaben Elastogran (2005). Datenblatt zu Thermoplastische Polyurethan-Elastomere - Elastollan® - Materialeigenschaften, pp. 31
- Herstellerangaben INEOS Barex (2007). Datenblatt zu Barex® 210 und 218 – Barriereigenschaften.

- Herstellerangaben RAUMEDIC AG (2008). Datenblatt zu Rilsan® BESVO A FDA (Dry).
- Herstellerangaben Watson-Marlow (2008). Datenblatt MARPRENE® TUBING. Thermoplastic elastomer tubing.
- Hofmann, W. (2009). „persönliche Mitteilung“.
- Jørgensen, B. B., Revsbech, N. P. (1986). *Advances in microbial ecology*, Vol. 9, 293.
- Khalil, G. A., Gouterman, M. P.; Green, E. (1989). US Patent 4 810 655.
- Klimant, I., Meyer, V., Köhl, M. (1995). *Limnology and Oceanography* 40, 1159.
- Klimant, I., Köhl, M., Glud, R. N.; Holst, G. (1997). *Sensors and Actuators B* 38-39, 29.
- Klimant, I., Ruckruh, F., Liebsch, G., Stangelmayer, A., Wolfbeis, O. (1999). *Mikrochimica Acta* 131, 35.
- Klopffer, M. H., Flaconnèche, B. (2001). In „Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review“, *Oil & Gas Science and Technology*, Vol. 56, 223.
- Koros, W. J., Hellums M. W. (1985). In „Encyclopedia of Polymer Science and Technology“, (Korschwitz, J. I., Hrsg.), pp. 725-802, 3. Aufl., John Wiley & Sons Inc., New York.
- Marik, R. (2010). „Konzeptionierung eines Fluidverteilers für ein medizinisches Analysegerät“, Diplomarbeit, Institut für Fluidtechnik und Konstruktion, Graz, A.
- Massey, L. K. (2003). „Permeability Properties of Plastics and Elastomers“, 2. Aufl., *Plastics Design Library*, New York.
- Menges, et al. (2002). In „Werkstoffkunde der Kunststoffe“, pp. 345-372, 5. Aufl., Hanser, München.
- Müller, K. (2003). In „O₂-Durchlässigkeit von Kunststoffflaschen und Verschlüssen – Messung und Modellierung der Stofftransportvorgänge“, Doktorarbeit, Lehrstuhl für Brauereianlagen und Lebensmittel-Verpackungstechnik, Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt, D.
- Naylor, T. V. (1989). In „Permeation Properties“, *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 2, 643.
- Neogi, P. (1996). In „Diffusion in Polymers“, pp. 173-210, Marcel Dekker Inc., New York.

- Normoofidi, T. (2009). „persönliche Mitteilung“.
- Papkovsky, D. B. (1995). *Sensors and Actuators B*, 29, 213.
- Pauly, S. (1989). In „Polymer Handbook“, (J. Brandrup and E.H. Immergut, Hrsg.), pp. 435-449, 3.Aufl., John Wiley and Sons, New York.
- PreSens Precision Sensing GmbH (2006). *Instruction Manual Microx TX3*, (Krause, C., Huber, C., Autoren), Regensburg, D.
- Rahman, M., Brazel, C. S. (2006). *Progress in Polymer Science*, Vol. 29, 1223.
- Revsbech, N. P. (1989). *Limnology and Oceanography*, Vol. 34, 474.
- Roche Diagnostics Graz GmbH (2008). In „Aktualisierte Umwelterklärung“.
- Roche Diagnostics Graz GmbH (2009). In „cobas b 123 POC System – Gebrauchsanweisung“.
- Rogers, C. E. (1964). In „Engineering Design for Plastics - Permeability and Chemical Resistance“, (Baer, E., Hrsg.), pp. 609-688, Reinhold, New York.
- Rogers, C. E. (1985). In „Polymer Permeability“, (Comyn, J., Hrsg.), pp. 11-73, Elsevier Applied Science Publishers, London.
- Schenck, H., André, J. (1999). *KU Kunststoffe*, Vol. 89/4, 106
- Schmidt, R. (1999). „Werkstoffverhalten in biologischen Systemen“, 2. Aufl., Springer, Berlin Heidelberg New York.
- Schulungsunterlagen Roche Diagnostics Graz GmbH (2009). „Blood Gas Technology Training“, Version 2.0.
- Selke, S. E. M., Culter, J. D., Hernandez, R. J. (2000). In „Plastics Packaging: Properties, Processing, Applications and Regulations“, Hanser Gardner Publications Inc., Cincinnati.
- Singh, A., Koros, W. J. (1998). In „Permeation Processes in Barriers and Membranes: Differences and Similarities“, pp. 361, *Polymers, Laminations & Coatings Reference*, San Francisco.
- Stern, O., Volmer, M. (1919). *Physikalische Z.* 20, 183.
- Stern, S. A., Trohalaki, S. (1990). In „Barrier Polymers and Structure“, (Koros, W. J., Hrsg.), pp. 22-59, American Chemical Society, Austin.
- Stern, S. A. (1994). In „Polymers for gas separations: the next decade“, *Journal of Membrane Science*, Vol. 94, 1.

Strupinsky, G., Brody, A. L. (1998). In „A Twenty-Year Retrospective on Plastics: Oxygen Barrier Packaging Materials“, pp. 119, Polymers, Laminations & Coatings Conference, San Francisco.

Thaler, S. (2010). „persönliche Mitteilung“.

Van Krevelen, D.W. (1990). „Properties of Polymers“, pp. 535-583, 3.Aufl., Elsevier Science Publisher, Amsterdam.

Werkl, D. (2000). „Untersuchungen zum Einsatz von Kunststoffen in Geräten zur Messung biologischer Flüssigkeiten“, Diplomarbeit, Institut für Werkstoffkunde und -prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

Whalen, W. J., Riley, J., Nair, P. (1967). Journal of Applied Physiology, Vol. 23, 789.

Wintermantel, E., Ha, S.-W., Maier, G. (2008). In „Medizintechnik“, (Wintermantel, E., Ha, S.-W., Hrsg.), 4. Aufl., pp. 211- , Springer, Heidelberg, D.

Wolfbeis, O. S., Reisfeld, R., Oehme, I. (1996). In „Structure and Bonding`85“, (R. Reisfeld, C. K. Jørgensen, Hrsg.), Vol. 85, pp.51-98, Springer, Berlin.

7 ANHANG

7.1 Versiegelung des Adapters mit den Schläuchen anhand des UV-Klebers

Bei der Versiegelung des Adapters mit den Schläuchen anhand des UV-Klebers wird zuerst das Metallrohr an der Messzelle mit 2-Propanol (Abb. 7.1 a) gereinigt. Dann nimmt man die Spritze mit dem Kleber und entfernt die in Abb. 7.1 b abgebildeten orangenen Teile. Danach bringt man den Nadelkopf an die Spritze an (Abb. 7.1 c). Die Öffnung an der Spritze die am Boden durch das wegnehmen des größeren orangenen Teils geöffnet wird, verbindet man nun mit dem Light Welder® PC-3D, der in Abb. 7.2 dargestellt wird.

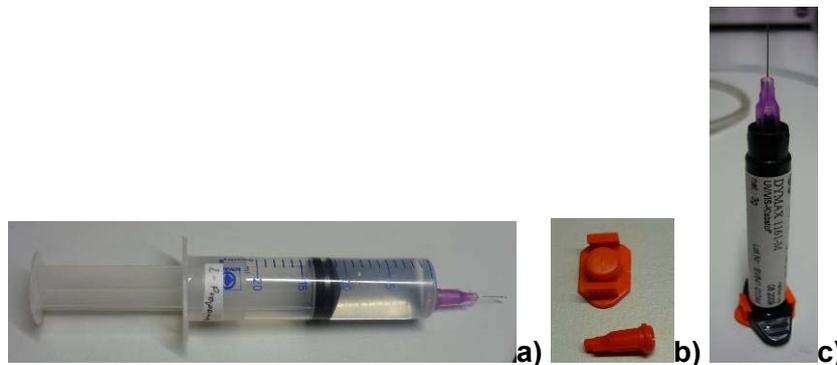


Abb. 7.1: a) Spritze mit 2-Propanol Lösungsmittel. b) zu entfernende Teile an der Kleberspritze. c) Kleberspritze mit montiertem Nadelkopf.



Abb. 7.2: Abbildung des Light Welder PC-3D mit angeschlossener Kleberspritze.

Dann wird der UV-Kleber mittels Druck an die Außenseite der Bohrungen des Adapters eingebracht. Um diesen Druck zu erzeugen tritt man auf die linke Seite des Pedals, das mit dem Light Welder PC-3D verbunden ist.

Liegt der Kleber an der gesamten Außenfläche der Bohrung an wird dieser mittels UV-Licht vernetzt. Zum Einschalten der UV-Lampe tritt man auf die rechte Seite des Pedals. Die Vernetzung findet innerhalb weniger Sekunden statt. Dieser Vorgang, sowie das Ergebnis davon wird in Abb. 7.3 dargestellt.

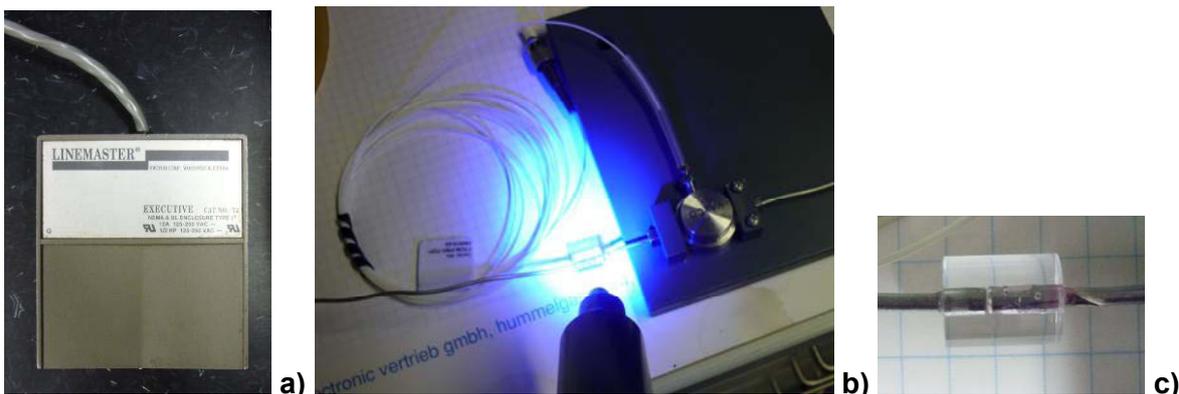


Abb. 7.3: a) Pedal zur Erzeugung von Druck und UV-Licht. b) Darstellung der Vernetzung mittel der UV-Lampe. c) Adapter mit verklebtem Rohr.

7.2 Beschreibung der Bedienung des Pumpprogrammes

In Abb. 7.4 ist das Fenster nach öffnen des Pumpprogrammes dargestellt.

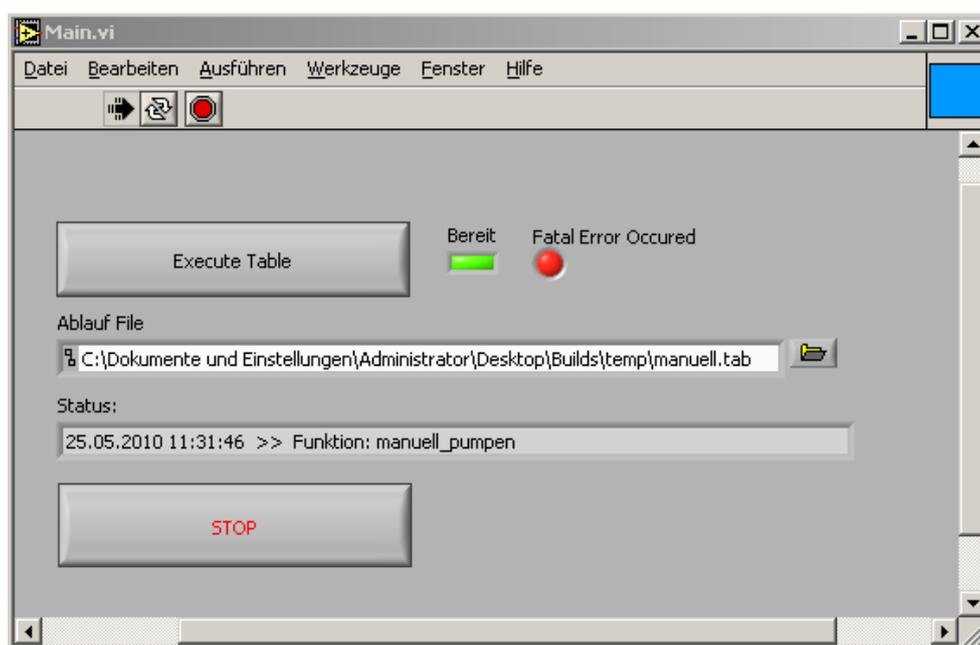


Abb. 7.4: Abbildung des Fensters nach öffnen des Pumpprogrammes.

Mittels Klicken der Taste mit dem darauf abgebildeten Ordner kann man das geforderte File zur Steuerung namens `manuell.tab` öffnen. Hat man das File geöffnet muss man nur mehr die Geschwindigkeit mittels 300 (für 18 $\mu\text{l/s}$) rechts neben der Starttaste, die in Abb. 7.5 dargestellt ist, eingeben. Danach bedient man die Pumpe nur mehr durch drücken der Taste Start/Stop.

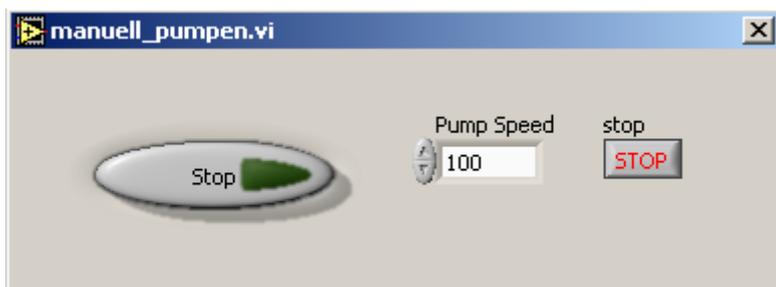


Abb. 7.5: Abbildung des Bedienungsfensters des Pumpprogrammes.

7.3 Beschreibung der Hard- und Software zum Messgerät

Beschreibung der Microx TX3 Schnittstelle

Der Microx TX3 ist ein temperaturkompensiertes Sauerstoffmessgerät für Sauerstoffmikrosensoren mit Glasfaser (siehe Abb. 7.6). Für Datendarstellung und Archivierung muss das Instrument mit einem Computer verbunden werden.

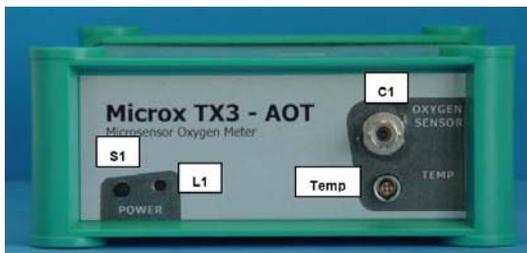


Abb. 7.6: Frontblende der Microx TX3 Schnittstelle (PreSens, 2006).

S1 steht für den Ein/Ausschalter und schaltet somit die Schnittstelle ein und aus. C1 ist die Verbindungsstelle für den Sauerstoffmikrosensor. L1 ist die Kontrollleuchte. Leuchtet diese rot ist das Instrument ausgeschaltet. Bei grün ist das Instrument an und bei orange auf „Standby“. Temp ist die Verbindungsstelle für den PT 1000 Temperatursensor für temperaturkompensierte Messungen. In Abb. 7.7 ist die Hinterseite der Microx TX3 Schnittstelle dargestellt.

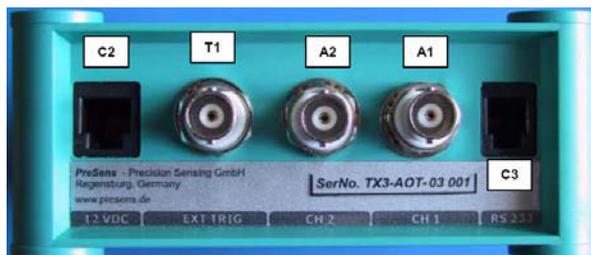


Abb. 7.7: Hinterseite der Microx TX3 Schnittstelle (PreSens, 2006).

C2 ist die Verbindungsstelle für die 9 – 36 V DC Energieversorgung. Bei C3 wird mittels eines RS 232 Datenkabel der Computer mit der Schnittstelle verbunden. Bei A1 und A2 kann man die Schnittstelle mit externen Schnittstellen, wie z.B. einem Messwerterfasser, verbinden. T1 ist für die externe Triggereingabe. Hier kann man wiederum die Schnittstelle mit externen Schnittstellen, wie z.B. einen Messwerterfasser mit einem Triggerausgang, verbinden.

Beschreibung des Microx TX3 Programms

TX3v531.exe ist die zugehörige Software für den Microx TX3. Dieses Programm hat 4 Hauptbereiche, nämlich die Menüleiste, das graphische Fenster, die Statusleiste, sowie die Kontrollleiste. Die Kontrollleiste wird wiederum in den numerischen Display, den Kontrolltasten und die Warnlichter unterteilt. In Abb. 7.8 wird die gesamte und in Abb. 7.9 ein Teil der graphischen Oberfläche des Programms dargestellt.

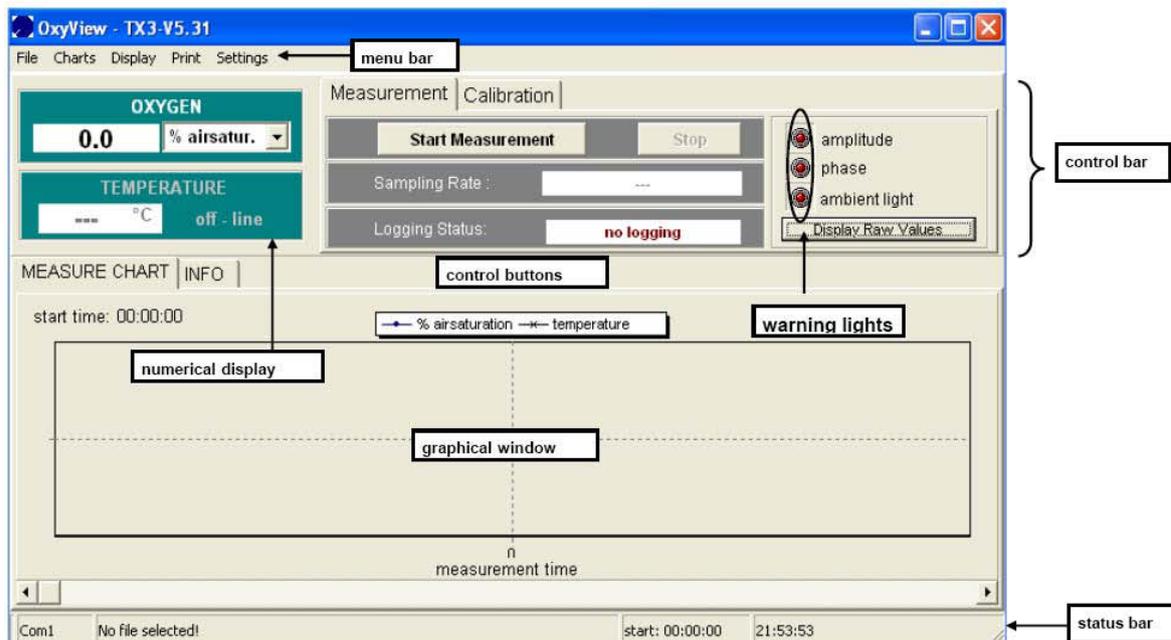


Abb. 7.8: Anzeige am Bildschirm nach dem Starten des Messprogrammes (PreSens, 2006).

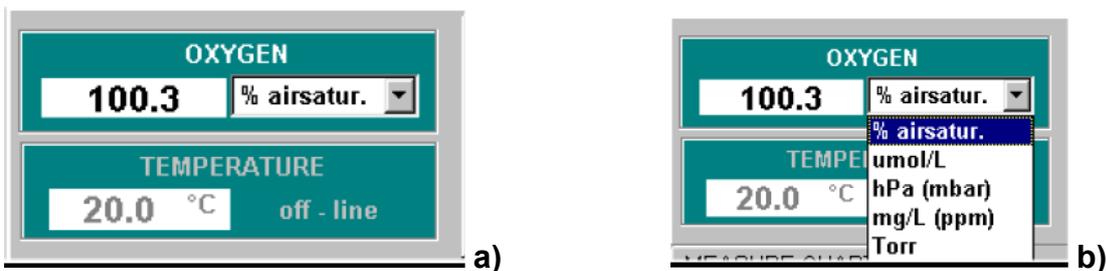


Abb. 7.9: Numerische Anzeige der Menüleiste (PreSens, 2006).

Der aktuelle Sauerstoffgehalt in der gewählten Einheit (hier % airsatur. für Luftsättigung) wird im Oxygenfenster angezeigt. Die Sauerstoffeinheit kann mittels klicken des „pull-down“ Menüs geändert werden. Die Sauerstoffeinheit kann ebenfalls auch während der Messung geändert werden. Der aktuelle Temperaturwert der Probe (bei temperaturkompensierten Messungen) wird im Temperaturfenster angezeigt.

Um eine Messung zu starten gibt es zwei Möglichkeiten. Einerseits die Kalibration des Mikrosensors mit einem Kalibrationsassistenten. Andererseits kann man die Messung mit dem Messungsassistenten starten. Die Kontrollleiste hierfür ist in Abb. 7.10 abgebildet.

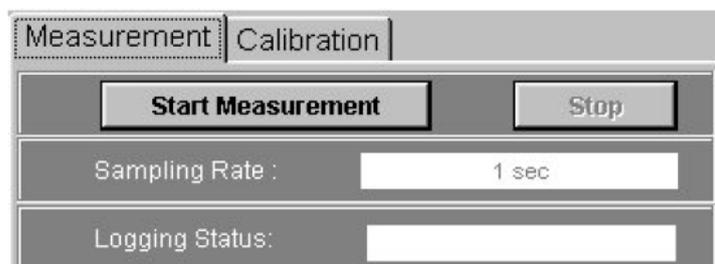


Abb. 7.10: Darstellung der Kontrollleiste (PreSens, 2006).

Mittels drücken von „Calibration“ startet man den Kalibrationsassistenten. Die Kalibration wird in Kapitel 7.4 genauer beschrieben. Drückt man „Measurement“ wird der Messungsassistent zur Eingabe der Messungseinstellungen geöffnet. Hat man den Sensor nach dem Start des Programms nicht kalibriert erscheint das in Abb. 7.11 dargestellte Fenster am Bildschirm.

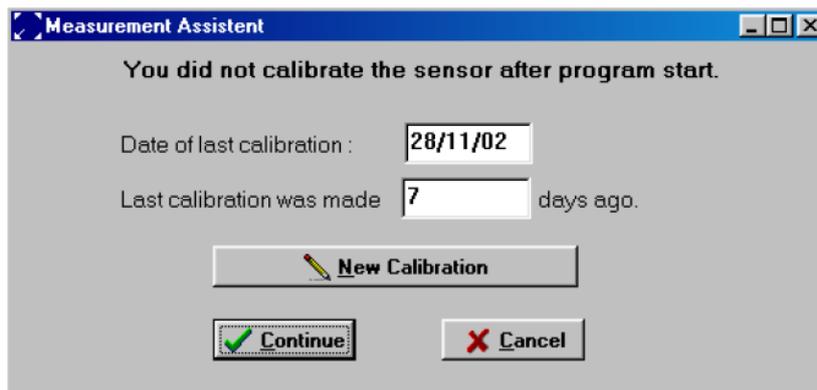


Abb. 7.11: Darstellung des Datums und der inzwischen vergangenen Tage seit der letzten Kalibration (PreSens, 2006).

Will man die Messung mit der letzten Kalibration machen drückt man die „Continue“ Taste. Danach erscheint die Darstellung des Messungsassistenten (Abb. 7.12) mit den wählbaren Messungseinstellungen.

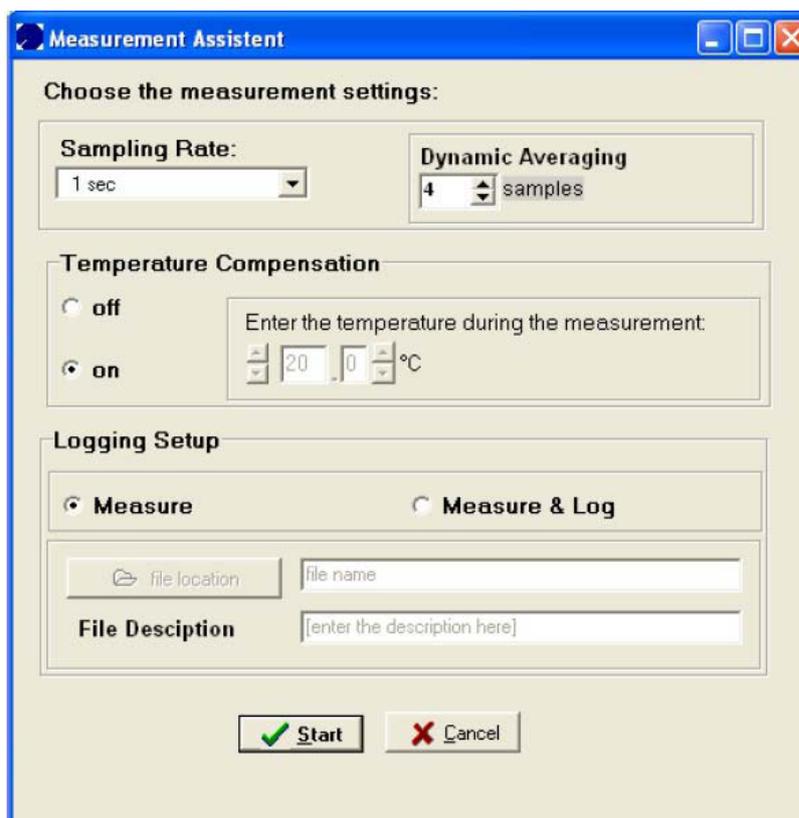


Abb. 7.12: Graphische Darstellung des Messungsassistenten (PreSens, 2006).

In „Sampling Rate“ kann man die erwartete Messungsart mittels eines drop-down Menüs auswählen. Mittels Wahl einer langsameren Messungsart kann man, aufgrund der Reduktion des Effektes der Photobleichung, die Lebensdauer des Sensors erhöhen.

„Dynamic Averaging“ gibt die Anzahl der gemittelten Messwerte an. Je höher der laufende Mittelwert gesetzt ist, desto länger ist die benötigte Zeit zum Mitteln und desto glatter ist auch das Messsignal. Die Standardeinstellung ist 4.

Die Felder für die Temperaturkompensation- „Temperature Compensation“ und für Konfiguration der Erfassung- „Logging Setup“ sind selbsterklärend und daher wird hier nicht näher darauf eingegangen. In Abb. 7.13 werden die Warnlichter dargestellt.

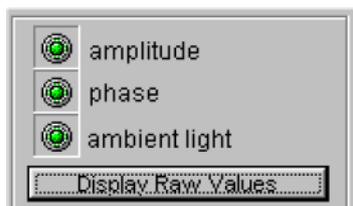


Abb. 7.13: Darstellung der Warnlichter am rechten Ende des Programmfensters (PreSens, 2006).

Ist eines dieser Lichter nicht grün, sollte man, um das Problem in Erfahrung zu bringen, im Benutzerhandbuch (Instruction Manual, Microx TX3, Fiber-optic oxygen meter, PreSens 2006) nachsehen. Drückt man die „Display Raw Values“-Taste werden die Rohdaten der Amplitude und der Phasenwinkel dargestellt.

7.4 Beschreibung der Kalibration des Messgerätes

Die Kalibration des Messgerätes sollte bei Beginn jeder neuen Messung durchgeführt werden. Spätestens jedoch nach längeren Messungen (mehr als 18 000 Messpunkte oder fünf Stunden durchgehende Messung). Man benötigt zwei Lösungen da mittels einer Zweipunktkalibration kalibriert wird. Dabei geht man von einer 0 % Luftsättigung bzw. 0 mmHg genannt und einer 100 % Luftsättigung bzw. 152 mmHg Lösung aus.

Nach drücken von „Calibration“ in der Kontrollleiste des TX3v531.exe Programms erscheint das in Abb. 7.14 dargestellte Fenster:

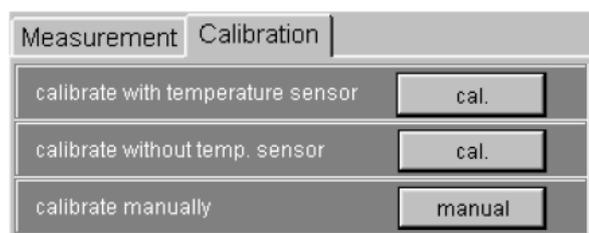


Abb. 7.14: Darstellung der Kontrollleiste (PreSens, 2006).

Da unsere Messungen immer mit Temperatursensor durchgeführt werden, ist die erste „cal.“ Taste zu drücken. Nach drücken dieser Taste erscheint das in Abb. 7.15 dargestellte Kalibrationsmenü.

Calibration Menu

2 Point calibration - with temperature sensor

atm. pressure 1013 mbar

1st point : phase temperature
0 %air. sat. 56.84 ° 20.5 °C [Store current value]

2nd point : phase temperature
100 %air. sat. 28.02 ° 20.6 °C [Store current value]

amplitude phase temperature
31077 27.91 ° 20.6 °C

[Finish] [Cancel]

Abb. 7.15: Abbildung des Kalibrationsmenüs (PreSens, 2006).

In diesem Menü muss man den aktuellen atmosphärischen Druck unter „atm. pressure“ in mbar eingeben. Dies wird zur Umrechnung der Sauerstoffeinheit % air saturation bzw. Luftsättigung in die Partialdrücke (hPa, Torr bzw. mmHg) und Konzentrationseinheiten (mg/L, $\mu\text{mol/L}$) benötigt.

Begonnen wird die Kalibration mit der sauerstoffgesättigten Lösung die sich in einer Spritze befindet. Dabei wird die Spritze an das Metallrohr des T-Ventils angeschlossen und mittels anpumpen die Lösung eingebracht. Danach wird die Pumpe gestoppt und man wartet ~ 30 s bis der angezeigte Phasenwinkel (phase) und der Temperaturwert (temperature) konstant sind. Die Veränderungen sollten dabei kleiner als $\pm 0,05^\circ$ und $0,2^\circ\text{C}$ sein. Ist dies der Fall drückt man die „Store current value“ Taste um die Werte zu speichern. Ein Nachrichtenfenster wird am Bildschirm erscheinen und über das überschreiben der Kalibrationswerte informieren. Durch drücken von der „Continue“ Taste speichert man die neuen Kalibrationswerte. Um den zweiten Kalibrationswert mit der 0 mmHg Lösung aufzunehmen wird der Ablauf wie er mit der 152 mmHg Lösung beschrieben wird analog durchgeführt. Sind beide Lösungen vermessen drückt man die „Finish“-

Taste um die Kalibrationswerte zu bestätigen. Am Ende der Kalibration kommt noch die in Abb. 7.16 dargestellte Nachricht, bei der man mittels drücken der „Continue“- Taste das überschreiben der Kalibrationswerte bestätigt.



Abb. 7.16: Kalibrationsnachricht am Ende der Kalibration (PreSens, 2006).

7.5 Umrechnungstabelle für unterschiedliche Einheiten des Permeationskoeffizienten

Gegebene Permeabilitätseinheiten in einem Element der ersten Spalte sind in Einheiten die in einem Element der ersten Zeile gezeigt werden durch Multiplikation des originalen Permeabilitätswertes mit dem Faktor im Treffpunkt der ersten Zeile und Spalte des Interesses umgerechnet. Zum Beispiel ein Wert von 2 (cc 20µm)/(m² day atm) ist gleich (2 * 0,0508) oder 0,1 (cc mil)/(100 in.² day atm). In dieser Tabelle wird die Abkürzung cc (oder cm³) benutzt um die cm³ eines Gases bei Standardtemperaturen und Druck von 0 °C und 1 atm zu beschreiben (Dhoot et al. 2003).

Tabelle 7.1: Tabelle von gebräuchlichen Gaspermeabilitätseinheiten mit Umrechnungsfaktoren (Dhoot et al. 2003).

Given	To obtain							
	Barrer	$\frac{\text{cc}\cdot\text{cm}}{\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{cm Hg}}$	$\frac{\text{cc}\cdot\text{cm}}{\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{atm}}$	$\frac{\text{cc}\cdot\text{cm}}{\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}}$	$\frac{\text{mol}\cdot\text{cm}}{\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{cm Hg}}$	$\frac{\text{mol}\cdot\text{m}}{\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}}$	$\frac{\text{cc}\cdot\text{mil}}{100 \text{ in.}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}}$	$\frac{\text{cc}\cdot 20\mu\text{m}}{\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}}$
Barrer	1	1.00×10^{-10}	7.60×10^{-9}	7.501×10^{-14}	4.461×10^{-15}	3.346×10^{-16}	1.668×10^2	3.283×10^3
$\frac{\text{cc}\cdot\text{cm}}{\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{cm Hg}}$	1.00×10^{10}	1	76	7.501×10^{-4}	4.461×10^{-5}	3.346×10^{-6}	1.668×10^{12}	3.283×10^{13}
$\frac{\text{cc}\cdot\text{cm}}{\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{atm}}$	1.316×10^8	1.316×10^{-2}	1	9.869×10^{-6}	5.87×10^{-7}	4.403×10^{-8}	2.195×10^{10}	4.32×10^{11}
$\frac{\text{cc}\cdot\text{cm}}{\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}}$	1.333×10^{13}	1.333×10^3	1.013×10^5	1	5.948×10^{-2}	4.461×10^{-3}	2.224×10^{15}	4.377×10^{16}
$\frac{\text{mol}\cdot\text{cm}}{\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{cm Hg}}$	2.241×10^{14}	2.241×10^4	1.703×10^6	16.81	1	7.501×10^{-2}	3.738×10^{16}	7.359×10^{17}
$\frac{\text{mol}\cdot\text{m}}{\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}}$	2.988×10^{15}	2.988×10^5	2.271×10^7	2.241×10^2	13.33	1	4.984×10^{17}	9.81×10^{18}
$\frac{\text{cc}\cdot\text{mil}}{100 \text{ in.}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}}$	5.996×10^{-3}	5.996×10^{-13}	4.557×10^{-11}	4.497×10^{-16}	2.675×10^{-17}	2.007×10^{-18}	1	19.68
$\frac{\text{cc}\cdot 20\mu\text{m}}{\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}}$	3.046×10^{-4}	3.046×10^{-14}	2.315×10^{-12}	2.285×10^{-17}	1.359×10^{-18}	1.019×10^{-19}	5.08×10^{-2}	1