

Fotoakusztikus gáz-áteresztőképesség mérések numerikus szimulációja és méréskiértékelési módszerek fejlesztése

PhD értekezés

Szerző:

Guba Tibor

Fizika Doktori iskola

Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék

Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar

Témavezető:

Prof. Dr. Bozóki Zoltán, egyetemi tanár

Szeged

2018

Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék.....	2
Rövidítések jegyzéke.....	4
Nomenklatúra	4
Ábrák jegyzéke.....	6
Táblázatok jegyzéke	7
I. Bevezetés	8
I.1. A diffúzió jelensége a természetben.....	8
I.2. A diffúzió jelensége az iparban	9
I.2.a) Káros diffúzió esetei.....	9
I.2.b) Hasznos diffúzió esetei.....	10
I.3. A diffúzió, mint anyagvizsgálati módszer.....	10
II. Tudományos előzmények	12
II.1. Anyagvizsgálati célú átteresztőképesség-mérések kísérleti megvalósítása	12
II.1.a) Alkalmazott geometriák	12
II.1.b) Alkalmazott mérési konfigurációk.....	13
II.1.c) Detektálási módszerek	14
II.2. A permeáció matematikai leírása	19
II.2.a) Alapösszefüggések: Fick törvényei és a határfeltételek (Henry törvénye).....	19
II.2.b) Speciális diffúziós jelenségek	21
II.3. Diffúziós mérések kiértékelési (invertálási) módszerei	22
II.3.a) A direkt és inverz probléma	22
II.3.b) A modell előállítás a Fick-egyenletek megoldásával (Laplace-transzformáció).....	24
II.3.c) A Time-Lag módszer	30
II.3.d) Teljes görbére történő illesztés Look-up Table-ök alkalmazásával.....	32
II.4. Rendszerelméleti megközelítés alapjai	34
II.5. A diffúziós paraméterek pontosságára vonatkozó előzetes ismeretek.....	37
III. Célkitűzések	39
IV. Az illesztett diffúziós paraméterek elvívó-áram függésének vizsgálata	41
IV.1. Bevezetés.....	41
IV.2. Kísérleti elrendezés	42
IV.3. Eredmények.....	43
IV.4. Az eredményekből levont következtetések	46

IV.5. Összegzés	48
V. Mérési hibák hatása az illesztett diffúziós paraméterekre	49
V.1. Bevezetés	49
V.1.a) A LUT módszer kidolgozása elvívő áramlásos mérésekre	49
V.1.b) A mérési hibák szimulációjához alkalmazott módszerek	51
V.2. Eredmények	53
V.2.a) Zajnövelés	53
V.2.b) Vertikális eltolás	55
V.2.c) Időeltolás	57
V.2.d) Levágás	58
V.3. A szimulációkból levont következtetések	60
V.4. Összegzés	60
VI. Rendszerelméleti vizsgálatok	61
VI.1. Bevezetés	61
VI.2. Vizsgálati módszerek	61
VI.3. Eredmények	63
VI.3.a) Mért görbékből számolt RTD-k	64
VI.3.b) Műgörbékből számolt RTD-k	66
VI.3.c) RTD-statisztikák	68
VI.4. A levont következtetések	69
VI.5. Összegzés	70
VII. Összefoglalás	71
VIII. Summary	74
VIII.1. Introduction	74
VIII.2. Objectives and methods	75
VIII.2.a) The analysis of the permeation curve's carrier rate dependence	75
VIII.2.b) Analysis of the effects of distortions of the permeation curves	75
VIII.2.c) The analysis of the photoacoustic Carrier Flow measurement setup by system theoretic tools	76
VIII.3. Novel Scientific Results	76
IX. Köszönetnyilvánítás	78
X. Irodalomjegyzék	79

Rövidítések jegyzéke

GPP	Gázpermeációs Paraméter
CF	Carrier Flow
TL	Time-Lag
PA	Fotoakusztikus
TLM	Time-Lag Method
LUT	Look-Up Table
FCFM	Full Curve Fitting Method
RTD	Residence Time Distribution
CE	Carrying Efficiency

Nomenklatúra

A	Keresztmetszet
C	Koncentráció
\check{C}	Kapacitás
D	Diffuzivitás
E	Residence Time Distribution
f	A fluxust detektáló mérésekre vonatkozó LUT
H	Transzfer függvény

I	Elektromos áramerősség, fény intenzitása
J	Áramsűrűség
L	A koncentrációt felhalmozó mérésekre vonatkozó LUT
l	Vastagság
P	Permeabilitás
p	Nyomás
Q	Fogadókamrába permeált anyagmennyiség
S	Szolubilitás
s	Komplex frekvencia Laplace-transzformációnál
T	Hőmérséklet
t	Idő
V	Térfogat
v	Elvívó gáz áramsebessége [scm]
x	Helyzet
z	Általános komplex szám
λ	Hullámhossz
μ	RTD várható értéke
σ	RTD varianciája
ϕ	RTD ferdesége

Ábrák jegyzéke

1. ábra. Kísérleti példa diffúzióra.....	8
2. ábra. Példa részecskék diffúziójára folyadékban.	9
3. ábra. Sematikus ábra a koncentráció gradiensek optikai mérésére	15
4. ábra. A PA -detektor blokk-sémája	17
5. ábra. Fotoakusztikus kamra sematikus felépítése.	18
6. ábra. A direkt probléma megoldása egyértelmű. Az inverz probléma megoldása sokaságot alkot, amelynek az részhalmazaihoz más-más valószínűségek tartoznak.....	23
7. ábra. Membránokon történő egydimenziós diffúzió sematikus ábrája. A baloldali kép térben mutatja az x-tengely helyzetét a satírozott mintához képest. A jobboldali kép a baloldali keresztmetszete.....	24
8. ábra. Az inverz Laplace-transzformáció integrációs kontúrja.....	27
9. ábra $Ct = C1 + C2$	31
10. ábra. Fotoakusztikus rendszer zárt körben történő gázáramoltatással.	32
11. ábra. Egy egyszerű rendszer sematikus ábrája.	34
12. ábra. Carrier Flow elrendezés sematikus felépítése.	42
13. ábra. Mért permeációs görbék változó elvívó térfogatáramok esetén. Minta: PE-1, célgáz: metán.	44
14. ábra. Mért permeációs görbék változó elvívó térfogatáramok esetén. Minta: Szilikongumi, célgáz: szén-dioxid.....	44
15. ábra. Numerikusan integrált permeációs görbék változó elvívó ráták (jobb alsó sarokbani értékek sccm-ben) esetén. Minta: PE-1, célgáz: metán.....	45
16. ábra. Numerikusan integrált permeációs görbék változó elvívó ráták (jobb alsó sarokbani értékek sccm-ben) esetén. Minta: Szilikongumi, célgáz: szén-dioxid.	45
17. ábra. A mért majd numerikusan átlagolt, illetve az illesztett permeációs görbék összehasonlítása. Látható, hogy az előbbi görbe oszcillál az utóbbi körül.	46
18. ábra. Látszólagos diffuzivitás sebességfüggése	47
19. ábra. Látszólagos szolubilitás sebességfüggése	47
20. ábra. A CF elrendezés mérési eredményeinek kiértékeléséhez alkalmazott dimenziótlan permeációs görbe ((55) egyenlet). Numerikus differenciálással megmutatható, hogy aszimptotikusan 1-hez tart, és a 0.9-es helyértéknél inflexiós pontja van.	50
21. ábra A zajnövekedés hatása a diffuzivitás látszólagos értékére.	54
22. ábra A zajnövekedés hatása a permeabilitás látszólagos értékére.....	54
23. ábra A zajnövekedés hatása a szolubilitás látszólagos értékére.	55
24. ábra. Az offset-hiba hatása a diffuzivitás látszólagos értékére.	55
25. ábra. Az offset-hiba hatása a permeabilitás látszólagos értékére.	56

26. ábra. Az offset-hiba hatása a szolubilitás látszólagos értékére.	56
27. ábra. Az időeltolás hatása a diffuzivitás látszólagos értékére.	57
28. ábra. Az időeltolás hatása a permeabilitás látszólagos értékére.	57
29. ábra. Az időeltolás hatása a szolubilitás látszólagos értékére.	58
30. ábra. Az időlevágás hatása a diffuzivitás látszólagos értékére.	58
31. ábra. Az időlevágás hatása a permeabilitás látszólagos értékére.	59
32. ábra. Az időlevágás hatása a szolubilitás látszólagos értékére.	59
33. ábra. A szilikon minta 100 sccm-es és 20 sccm-es zajos permeációs görbéjének a dekonvolváltja (szén-dioxid a célgáz).	63
34. ábra. Az Alias hiba okozta oszcilláció. A RTD egy nemnegatív függvény, ugyanakkor a 20. másodpercnél láthatóan nem a 0-ba simul az értéke, hanem a negatív irányba túlmegy... 64	64
35. ábra. Kísérleti görbékből számolt RTD-k. Minta: PE1, gáz: metán. A jelmagyarázatban az elvivő áramok sccm-ben értendő erőssége található.	64
36. ábra. Kísérleti görbékből számolt RTD-k. Minta: PE1, gáz: szén-dioxid. A jelmagyarázatban az elvivő áramok sccm-ben értendő erőssége található.	65
37. ábra. Kísérleti görbékből számolt RTD-k. Minta: szilikongumi, gáz: metán. A jelmagyarázatban az elvivő áramok sccm-ben értendő erőssége található.	65
38. ábra. Kísérleti görbékből számolt RTD-k. Minta: szilikongumi, gáz: szén-dioxid. A jelmagyarázatban az elvivő áramok sccm-ben értendő erőssége található.	66
39. ábra. Elméleti görbékből számolt RTD-k. I. sorszámú GPP-k (3. táblázat). A jelmagyarázatban az elvivő áramok sccm-ben értendő erőssége található. Itt már kihangsúlyozottá válik az aliasolás okozta oszcilláció.	66
40. ábra. Elméleti görbékből számolt RTD-k. II. sorszámú GPP-k (3. táblázat). A jelmagyarázatban az elvivő áramok sccm-ben értendő erőssége található.	67
41. ábra. Elméleti görbékből számolt RTD-k. III. sorszámú GPP-k (3. táblázat). A jelmagyarázatban az elvivő áramok sccm-ben értendő erőssége található.	67
42. ábra. Elméleti görbékből számolt RTD-k. IV. sorszámú GPP-k (3. táblázat). A jelmagyarázatban az elvivő áramok sccm-ben értendő erőssége található.	68
43. ábra. A kiszámolt RTD-k várható értékei az elvivőáram erősségének függvényében.	68
44. ábra. A kiszámolt RTD-k varianciái az elvivőáram erősségének függvényében.	69
45. ábra. A kiszámolt RTD-k ferdeségei az elvivőáram erősségének függvényében.	69

Táblázatok jegyzéke

1. táblázat. A felhasznált minták adatai. Minden esetben a mintatestek keresztmetszete egy 3,5cm sugarú kör volt.	43
2. táblázat. A szimulációkhoz felhasznált műgörbék adatai	52
3. táblázat. A szimulációban használt műgörbék permeációs paraméterei és sebességfüggései a (52) és (53) egyenleteknek megfelelően.	62

I. Bevezetés

I.1. A diffúzió jelensége a természetben

A diffúzió egy anyagi transzportjelenség, melynek hajtóereje a koncentráció-gradiens (azaz a kémiai potenciál). A diffundare latin kifejezésből származik a neve, jelentése szétterjedés. Tegyük fel, hogy a rendszerünkben van egy többségben lévő anyaghalmaz (oldószer, vagy közeg) és egy benne található kisebb mennyiségű anyag (oldandó, vagy diffundáló anyag). A diffúzió során a kisebb mennyiségű anyag a rendszerben lévő részecskék véletlen mozgása (az ún. Brown-mozgás) révén spontán szétoszlik. Kísérleti példa látható erre az alábbi ábrán [1]:



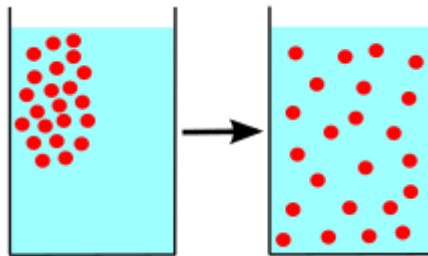
1. ábra. Kísérleti példa diffúzióra.

A transzport leírása két módon lehetséges. Egyrészt a részecskék véletlenszerű mozgásainak ismeretében a diffúzió egy bolyongási problémaként írható le a statisztikus fizika eszközeivel [2]. A másik megközelítés makroszkopikus, amely szerint a szétterjedés hajtóereje a diffundáló anyag térbeli, illetve időbeli koncentrációváltozása. A diffúzió jelenségének első tudományos leírása az utóbbi megközelítésen alapult, Adolf Fick, német fiziológus 1855-ös felfedezése révén. [3][4]

A természetben számos területen és módon játszódik le a diffúzió jelensége. Például ha egy folyadékba abban oldható szilárd anyagot helyezünk összefüggő állapotban, az idővel felbomlik apró, szabad szemmel már nem észlelhető részecskékre, amik egy lassú folyamat

keretében egyenletesen kitöltik az egész folyadék térfogatát. A talajban a szilárd anyagok találhatóak többségben, és folyadékok (pl. víz, vagy kőolaj) és gázok (pl. földgáz) találhatóak oldott állapotban. Mozgásukat a nyomásviszonyok mellett a diffúziós folyamatokra jellemző koncentráció-gradiens is meghatározza. [5] A földi élet alapvető egysége, a sejt anyagcseréjében is fontos szerepet játszanak a sejtet határoló membránokon történő diffúziók. [6] Az emberi test respirációs folyamatait is (légzés mellett) a vér és a levegő között fellépő oxigén, illetve szén-dioxid koncentráció gradiensei segítik elő.

Környezetszennyező anyagok természetes vizekbe vagy a levegőbe behatolva nem csak konvekció révén mozognak, a terjedésüknek van egy diffúzív komponense is. Advekciónak nevezzük a konvekció és a diffúzió együttes folyamatát. [7], [8]



2. ábra. Példa részecskék diffúziójára folyadékban.

I.2. A diffúzió jelensége az iparban

Sok ipari terület számára nélkülözhetetlen eszközzé váltak a diffúzióelmélet elméleti és kísérleti vívmányai [9]–[11]. Az alábbi felsorolás a példákat a diffúzió károsága-hasznossága szerint kategorizálja.

I.2.a) Káros diffúzió esetei

- A földgázipar a gázok szállításakor nem csak fémpalackokra, hanem hajlékony gumi, illetve polimer csövek alkalmazására is támaszkodik. Ilyen esetben kulcsfontosságú olyan alapanyagok megválasztása a csövekhez, amelyek elszigetelik a környezettől a szállítandó gázt.[12]
- A gumiipar (többek között) tömlők gyártásával is foglalkozik, és e termékek egyik legfontosabb értékmérője az az idő, ameddig meg tudják a beléjük pumpált levegőt tartani.[13]

- A munkavédelmi ruházatok egy nagy osztályának (pl. gumikesztyűknek és gázmaszkoknak) alapvető funkciója a szigetelés mérgezések, illetve fertőzések megelőzéséhez.[14]
- Nukleáris hulladékok sugárzó komponenseinek a diffúziója ugyanúgy megelőzendő a tárolásuk során.

1.2.b) Hasznos diffúzió esetei

- Az élelmiszeripar számára kulcsfontosságú a termékeinek a csomagolása. Viszont sok élelmiszer számára kulcsfontosságú, hogy ne csak tartósítsák és védjék az ételt a szennyezéstől a csomagolások, hanem azok megfelelő mértékű szellőzést is biztosítsanak az optimális nedvességtartalom, illetve oxigénatmoszféra fenntartásához.[15]
- A jelenkori elektronika alapvető építőköveit jelentő szennyezett félvezetők precíz szennyezését diffúzív folyamatok révén oldják meg.[16]
- Fémek minősége javítható a karburizáció folyamata révén, amely során szén diffundáltatnak a kezelendő fémekbe. [17], [18]
- Anyagszeparációs technikák. [19] Egy elterjedt technika például a pervaporáció (neve a permeáció és a vaporáció kifejezések összevonásából keletkezett). A pervaporáció során folyadékok keverékének a komponenseit külön lehet választani a folyékony fázis egy áteresztő membránnal történő letakarásával. A különböző komponenseket eltérő ütemben engedi át a szeparáló membrán, így annak a túloldalán csak a leggyorsabban átpermeáló komponens válik ki, és párolog el. [20]

I.3. A diffúzió, mint anyagvizsgálati módszer

A diffúziós mérések a gázáteresztő-képesség mértékén kívül számos információt szolgáltathatnak a vizsgált anyagról. A természeti körülményeknek hosszú időre kitett anyagok elkerülhetetlenül amortizálódnak, degradálódnak. Az öregedést elszennvedő közegek számára a minőség romlásának egyaránt lehetnek indikátorai és okai a diffúziós tulajdonságai. Ha például mikrorepedések jelennek meg az öregedésnek kitett anyagokon, azok mérhető eltéréseket okoznak a hagyományos, ép állapotú példányoktól áteresztőképességükben. [21]

1990-ben Shankland publikált részletes tanulmányt arról, hogy a hőszigeteléshez használt habok minősége hogyan romlik a külvilágból behatoló vegyületek hatására, valamint a habból eldiffundáló térfogatnövelő hiánya miatt. [22]. Az orvostudományokban, illetve a farmakológiában hasonlóan vizsgálható a szűrő membránok integritása. [23] Fémek előállításánál jelentős kérdés a kialakított végtermékek felszíni diffuzivitása. Minőségellenőrzési célból diffuzivitási méréseket szoktak végrehajtani vasművekben és más kohászati üzemekben a végtermékeken. [24]

Dolgozatom további részében elsősorban gumi- és polimer membránok gázpermeációs paramétereinek mérésével foglalkozom, mivel ez az a terület, ahol az elmúlt évek során a Szegedi Tudományegyetem Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék, illetve az MTA-SZTE Fotoakusztikus Kutatócsoport sikeres K+F együttműködést alakított ki a Contitech Rubber Industrial Kft.-vel. Az együttműködés eredményeként bebizonyosodott, hogy a fotoakusztikus detektálási módszer előnyösen alkalmazható a gumi és membrán minták gáz permeációs paramétereinek (röviden **GPP**) meghatározására.

II. Tudományos előzmények

II.1. Anyagvizsgálati célú áteresztőképesség-mérések kísérleti megvalósítása

A gázok permeációját gumiban először a skót vegyész, Thomas Graham figyelte meg 1829-ben, amikor a gumi eszközei szén-dioxid hatására felduzzadtak. Számos kísérletezés után megállapította, hogy [25]:

- A permeációs folyamat a gáz gumiba való oldódásával kezdődik. Ezután a gumi belsejében diffúzióval terjed tovább.
- A permeációs ráta független volt attól, hogy a permeáló gáz vákuumban halmozódik fel, vagy bármilyen (a sajátjától különböző) gázban.

Graham felismerései számos permeációs mérési elv kifejlesztéséhez vezettek. Az összes ismert mérési elv általános célja az, hogy kontrollált körülmények között diffúziókat tegyünk ki a mintát, és a transzportált anyagmennyiség időfüggéséből visszakövetkeztessünk a gázpermeációs paraméterekre. A szerző ismeretei szerint nincs jelenleg olyan ismert módszer, amely nem teszi szükségessé a diffúziós folyamatok tényleges létrehozását (non-diffúzió megoldások). Lehetőség szerint a mintageometriának, illetve a mérési módszernek olyannak kell lennie, hogy a diffúziós folyamat matematikailag jól modellezhető legyen.

II.1.a) Alkalmazott geometriák

A gyakorlatban kétféle minta-geometria alkalmazása terjedt el leginkább az áteresztőképesség-méréseknél. Értelmszerűen olyan geometriák alkalmazása preferált, melyek esetében a permeációs folyamat matematikailag viszonylag könnyen kezelhető:

- Sík membrán. A vizsgálatok jelentős hányadában a minta sík membrán formájában áll rendelkezésre, vagy azért, mert eleve ilyen formában gyártják a vizsgálandó anyagot (pl. élelmiszer-csomagoló fólia) vagy pedig a gyártók a permeációs mérésekhez, a mérőrendszer geometriájához igazítva állítják elő ilyen formában a mintát. Ezekből a fóliákból olyan korongokat kell kivágni, amelyek megfelelnek a permeációs kamra méreteinek. A minták vastagsága jellemzően a $4\ \mu\text{m} - 1\ \text{cm}$ tartományba esik.

- Hengeres minták. A gyártási geometriák hengersizmetriát is követhetnek akár üreges cső, akár üreg nélküli szilárd henger formájában. Ilyenkor a matematikai kezelése a kialakuló koncentrációtérnek hengerkoordinátás megközelítést igényel.[3] A könnyebb matematikai modellezés érdekében a kísérletek során biztosítani kell, hogy a hengeres mintatest hosszanti tengelye mentén ne változzon a koncentráció .[26], [27]

Amennyiben a rendelkezésre álló minta alakja se nem sík membrán, se nem hengersizmetrikus, alkalmazható az ún. immerziós technika, melynek segítségével lehetséges szabálytalan alakú mintatestek vizsgálata is [28]. Az immerziós mérések során a mintákat előzőleg telíteni kell a célgázzal, és a mérés során a célgáz kibocsátási rátájából lehet visszakövetkeztetni a vizsgált objektum permeációs tulajdonságaira. [14], [29], [30]

II.1.b) Alkalmazott mérési konfigurációk

A három általános kategóriája az alkalmazott mérési konfigurációknak a következő:

- Szorpció-deszorpció konfigurációk (tömegmérés).** Az ilyen típusú mérések esetében egy precíz tömegmérő berendezés jelenlétében teszik ki a mintát a permeáló gáznak. A mérés során a minta tömegének az időbeni változását kell rögzíteni, ami megmutatja, hogy a minta adott idő alatt mekkora mennyiséget fogadott be a célgázból. A mérés μg pontosságú tömegmérést igényel az elnyelt gáz alacsony tömege miatt, és nem alkalmazható túl gyors permeációknál a tömegmérés (időbeli) mintavételezési rátájának korlátai miatt. A tömegmérés történhet elektromos mérleggel, oszillációs tömegmérésekkel, vagy akár ismerve a mérőkamra nyomását, térfogatát, és hőmérsékletét még az egyetemes gáztörvényből is levezethető az elnyelt gáz mennyisége. [31]–[33]
- Állandó fogadó térfogatú konfigurációk (nyomásmérés).** Az ilyen típusú mérési elrendezéseknél a minta egyik oldalán jelentősen megemelt nyomást hozunk létre és a mintán átpermeáló gáz a mintából egy állandó térfogatú és kontrollált hőmérsékletű zárt fogadókamrába távozik, amelyben a felhalmozódó gáz nyomásváltozást okoz. Ezáltal manometrikus mérések révén meghatározható az átdiffundált anyagmennyiség az idő függvényében, és vissza lehet következtetni a gázpermeációs paraméterekre. Ezeknek a mérési eljárásoknak az a hátrányuk, hogy a gáztechnikai áramkör

nyomásviszonyainak precíz kontrollálását követelik meg, illetve a minta két oldala közötti nyomáskülönbség hatására fellépő erők károsíthatják a mintát.[34], [35]

- iii. **Állandó nyomású konfigurációk (koncentrációmérés).** Ezek a módszerek szelektív gázdetektorokat alkalmaznak. Az átdiffundált gáz nem egy zárt kamrába jut, hanem egy elvivő gáz segítségével az alkalmazott detektorba érkezik kontrollált elvivő ráta mellett, és ezáltal ismert hígításban. Emiatt gyakran elvivőáramos konfigurációnak is hívják az ilyen megoldásokat. Ilyen módon mérve a koncentráció időfüggését elkerülhetőek a nyomásszabályzási problémák, és a magasabb nyomáson operáló módszerekre gyakran jellemző mintakárosodások.

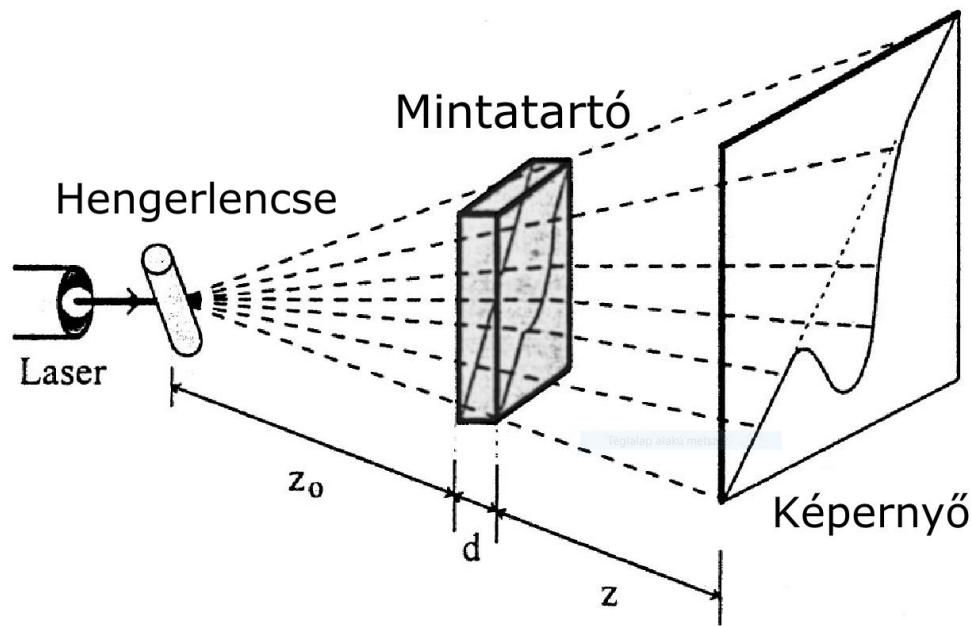
II.1.c) Detektálási módszerek

Számos módszert fejlesztettek ki kutatók a vizsgált mintán átdiffundáló gázok detektálására. A mérőrendszert üzemelni kívánó egyének / szervezetek igényeitől függően különböző árú, pontosságú, méretű és gyorsaságú megoldásokból választhatnak.

- i. **Abszorpciós spektroszkópia.** Az abszorpciós spektroszkópiai technológiák alapelve az, hogy a vizsgálandó mintát egy jól kontrollált elektromágneses sugárzásnak (a gyakorlatban infravörös lézerekkel) teszik ki. Az átjutott sugárzást egy szenzor (pl. CCD, fotodióda) rögzíti, és az így kapott módosult színképből a Beer-Lambert törvény révén kiszámítható a mintatartóban jelenlévő koncentráció [36]:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha(C) \cdot d} \quad (1)$$

Ahol I a minta detektori oldalán mért intenzitása a sugárzásnak, míg I_0 az eredeti intenzitás. A mintán keresztül a sugárzás d utat tesz meg, és $\alpha(C)$ a koncentrációtól függő abszorpciós együttható. Ez a működési elv kiváló pontosságot, érzékenységet és szelektivitást biztosít.[37] Optikai mérések esetén lehetőség van koncentráció gradiensének térbeli feltérképezésére is, mivel nem csak az abszorpció, hanem a törésmutató is függ a diffundáló anyag koncentrációjától[38].



3. ábra. Sematikus ábra a koncentráció gradiensének optikai mérésére

- ii. **Félvezető detektorok.** A félvezetők felszínén található töltéshordozók arányát befolyásolni tudja felszíni érintkezés esetén a detektálandó gáz. Ezen kölcsönhatástól függően csökkenhet vagy növekedhet az áramkörben a félvezető ellenállása. Ezáltal az elektronikai elem végei között fellépő feszültség időbeli változásából visszafejthető a detektorban fellépő koncentráció. [39] Számos oxidáló, és redukáló gáz mérhető ezekkel a berendezésekkel, melyek rendkívül olcsóak, a detektálási határuk a ppm-es tartományban található, viszont kevésbé pontosak, mint más eszközök, és jelenleg a szelektivitásuk nem mindig kielégítő.
- iii. **Kapacitív szenzorok.** Ismert elektromosságtani tény [40] [37], hogy a kapacitív elektronikai elemek kapacitás arányos a kondenzátorok fegyverzetei között található dielektrikum permittivitásával:

$$\tilde{C} \propto \varepsilon \quad (2)$$

A pontos összefüggés természetesen a kapacitív elem geometriájától is függ. Viszont ez lehetőséget ad arra, hogy ismert relatív dielektromos állandójú közegek esetén a

kapacitás (és így a mérő áramkörben a kondenzátor két vége között fellépő potenciálkülönbség) változásával visszakövetkeztethessünk a kondenzátorban fellépő koncentrációra. Ezek a módszerek alkalmasak többek között víz, NO és CO₂ pontos mérésére. A válaszidő másodpercekben mérhető, és az érzékenység a ppm-es szintet is elérheti. Ugyanakkor az ezen berendezésekkel megvalósított mérések szelektivitása meglehetősen korlátozott. [37]

- iv. **A fotoakusztikus detektálás.** A fotoakusztikus jelenséget Alexander Graham Bell fedezte fel a XIX. században. [41] A fotoakusztika tulajdonképpen egy speciális optikai abszorpciós méréstechnika. Először 1938-ban Viengerov ismerte fel annak a lehetőségét, hogy a fotoakusztikát használva gázok összetétele határozható meg. [42] A szegedi Fotoakusztikus Kutatócsoport a gázáteresztő-képesség méréseken túl számos egyéb területen alkalmazza ezt a detektálási technológiát, amit az alábbiakban részletesebben ismertetek.

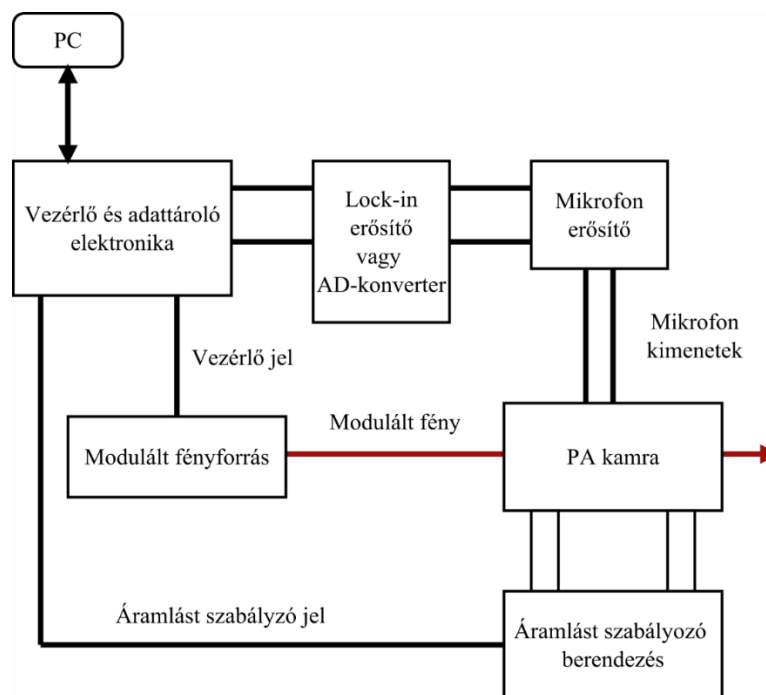
A fotoakusztikus jelenség elnevezése leírja magát a mechanizmust: A fotoakusztikus effektus úgy jön létre, hogy a mintát periodikusan modulált elektromágneses sugárzásnak tesszük ki (az esetek többségében ez egy infravörös lézer fénye). A sugárzás hatására a minta periodikusan melegszik, és ennek következtében periodikusan kitágul és összehúzódik. A periodikus tágulás-összehúzódás következtében a fotoakusztikus rendszerben hang jön létre, ami nem más, mint a fotoakusztikus jel. Ezt a jelet nagy érzékenységű mikrofonnal rögzítve vissza lehet következtetni a mintában jelenlévő anyagok összetételére és koncentrációjára. [41] [43]

A fotoakusztikus mérések során az alkalmazott akusztikus detektálás révén egyedülállóan széles (5-6 nagyságrend) tartományban mérhető a jelet keltő gázkomponens koncentrációja, ami lehetővé teszi, hogy a permeációs folyamatot teljes egészében vizsgáljuk, kezdve a korai szakaszától, amikor a fogadótérben a mérendő komponens koncentrációja közel nulla, egészen a folyamat kései állandósult szakaszáig. [44]. A 4. ábrán látható az MTA-SZTE Fotoakusztikus Kutatócsoport által alkalmazott gázdetektorok általános felépítése. [41] A modulált fényforrás egy telekommunikációs célra kifejlesztett DFB (Distributed FeedBack), azaz elosztott visszacsatolású dióda lézer [45]. Modulálása történhet a rákapcsolt áram modulálásával, vagy a lézerbe integrált Peltier-elem segítségével.

A felhasznált DFB lézerek λ hullámhossza tipikusan az alábbi összefüggéssel határozható meg [41]:

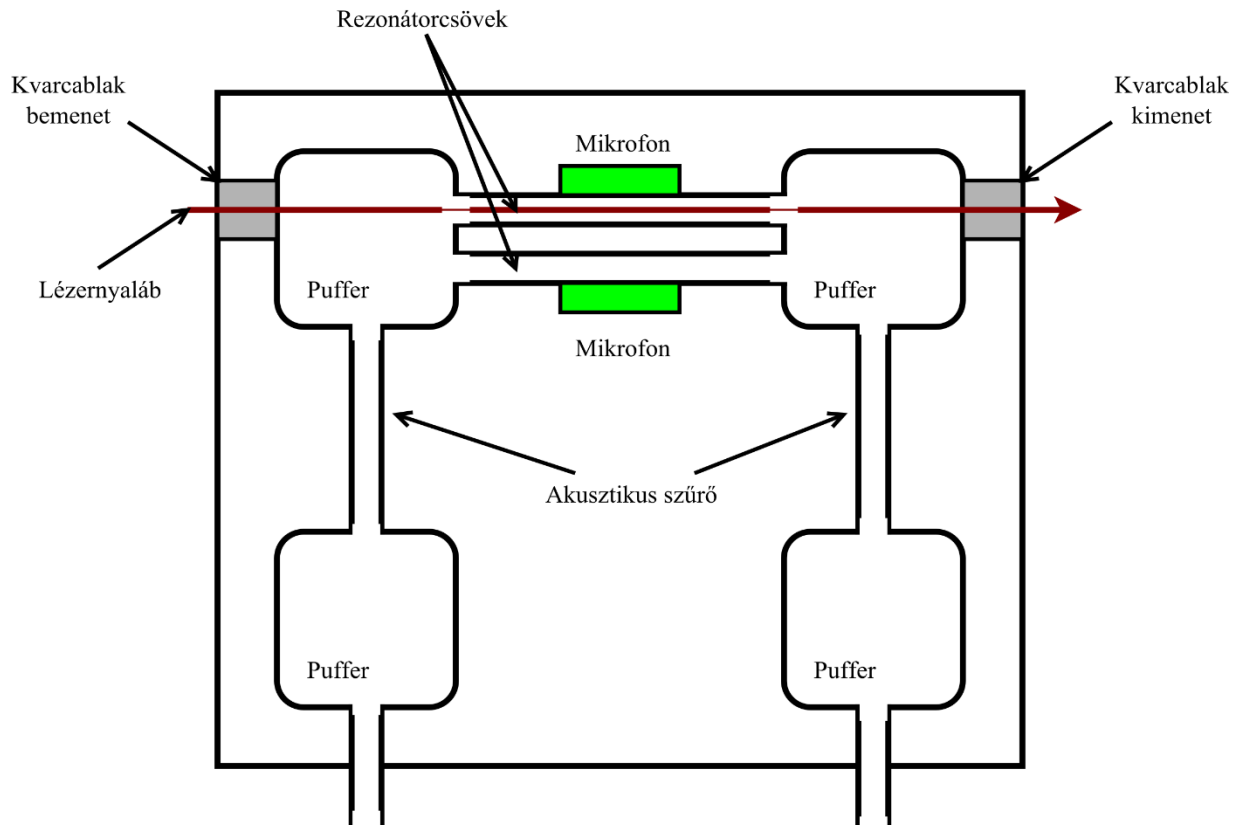
$$\lambda = \lambda_0 + aT + bI \quad (3)$$

Ahol λ_0 az ún. virtuális hullámhossz, ami 0 áramhoz és 0 °C-hoz tartozna, T a Peltier-elem (ebben az esetben Celsiusban értendő) hőmérséklete, I a diódát meghajtó áram. [16] Az együtthatók tipikus értékei: $a = 0,1 \text{ nm} / ^\circ\text{C}$ és $b = 0,005 \text{ nm} / \text{mA}$.



4. ábra. A PA-detektor bloksémája

A fotoakusztikus jelek széles sávú zaj mellett vannak jelen. A jel/zaj viszony (SNR) javításához passzív szűrőként a fotoakusztikus kamrát alkalmazzák. A kamra két, az alábbi ábrán látható rezonátor együttese [41].



5. ábra. Fotoakusztikus kamra sematikus felépítése.

A lézernyálék átvilágítja az egyik rezonátort, míg a másikat nem. A két rezonátor mikrofonjai által mért akusztikus jelek egy differenciális erősítő bemenetére jutnak, ezzel biztosítva azt, hogy az akusztikus zaj, amely mind a két mikrofont egyformán gerjeszti kivonódjon és csak a hasznos jel kerüljön további feldolgozásra (differenciális mérés). [41], [46] Az erősített jel lock-in méréstechnika alkalmazásával kerül feldolgozásra, melynek során a széles sávú zajból kiszűrhető a lézer modulációs frekvenciáján keletkező hasznos jel. [47]

A fotoakusztikus detektorok számos előnyös tulajdonsággal rendelkeznek, melyeknek köszönhetően a fotoakusztikus módszer előnyösen alkalmazható gázáteresztő-képesség mérések során [41]:

- Széleskörű automatizálhatóság.
- Ppm-, vagy akár ppb- (parts per million, illetve parts per billion) érzékenység.
- Nagy szelektivitás.
- Széles dinamikus tartomány.
- Jó SNR.

II.2. A permeáció matematikai leírása

Matematikai értelemben megkülönböztethetők 1, 2 és 3 dimenziós folyamatok a jelenségre jellemző geometriától és a belőlük származó összefüggésektől függően. Szigorúan véve mindig térbeli a diffúzió folyamata, de az összefüggések számos esetben egyszerűsíthetők.

A diffúziós jelenségek egy másik alapvető csoportosítási szempontja a behatoló, és az oldó közeg halmazállapota. Bár a korábbi fejezetek alapján a legriválisabb két folyadék kölcsönhatásaként elképzelni a jelenséget, lehetséges folyadék szilárd anyagba történő, illetve légnemű anyagnak folyadékba vagy szilárd halmazállapotú közegbe való behatolása is. Az MTA – SZTE Fotoakusztikus Kutatócsoport gázok szilárd membránokon történő áthatolását vizsgálja. A munkám során a makroszkopikus leírásokat alkalmaztam.

II.2.a) Alapösszefüggések: Fick törvényei és a határfeltételek (Henry törvénye)

A diffúzió megértéséhez alapvető fontosságúak Fick törvényei. Ha $\vec{J}(\vec{x}, t)$ -vel jelöljük a a transzportált anyagnak térbeli áramlássűrűségét (egységnyi keresztmetszeten egységnyi idő alatt áthaladó részecskék száma vektormezőként), és $C(\vec{x}, t)$ -vel jelöljük annak az \vec{x} helyen és t időpontban fennálló koncentrációját (részecskeszám egységnyi térfogatban skalármezőként), akkor Fick I. törvénye szerint: [3], [25]

$$\vec{J} = -D\nabla C \quad (4)$$

Ahol D egy az oldó közegtől és a szétterjedő anyagtól függő mennyiség, az ún. diffuzivitás, egyben a vizsgált gázpermeációs paraméterek közül az első. Mivel a részecskeszám egy adott zárt rendszerben megmaradó mennyiség, így az arra vonatkozó kontinuitási egyenlet fenn áll:

$$\nabla \cdot \vec{J} = -\frac{\partial C}{\partial t} \quad (5)$$

A kontinuitási egyenlet és (4) egyesítésével vezethető le Fick II. törvénye, amely információt ad a transzportfolyamatok időbeli lefolyására [3], [48], [49]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C \quad (6)$$

Tehát a diffuzivitás kifejezi egy anyagpáros esetén, hogy a koncentráció-gradiens által diffundáló közeg az oldó közegben mennyire könnyen képes terjedni.

Gázok esetén Henry törvénye révén további információ, illetve a második gázpermeációs paraméter (a szolubilitás, magyarul oldhatóság) válik elérhetővé [25]. Henry törvénye szerint egy célgáz oldhatósága egyenesen arányos annak az oldószer határfelületén fellépő parciális nyomásával. Így a gáz-minta határfelületen fellépő C koncentráció p parciális nyomás esetén [25] :

$$C = Sp \quad (7)$$

Ahol S a szolubilitás. Megjegyzendő, hogy a Henry törvényt a minta mindkét oldalán figyelembe kell venni, azaz akkor is, amikor a gáz beoldódik a mintába és akkor is, amikor a mintán történő átdiffundálás után kilép a mintából a gáztérbe.

Nyomáskülönbséget mérő kísérleti elrendezések esetére van definiálva a harmadik gázpermeációs paraméter, az ún. permeabilitás (P). Amikor a nyomás a minta két oldala között állandóvá válik a diffúziós ráta [3]:

$$J = P \cdot \Delta p / l \quad (8)$$

Ahol Δp a két oldal közti nyomáskülönbség, l pedig a minta vastagsága. A diffuzivitás és a szolubilitás nem függetlenek egymástól, összeköti őket a permeabilitás [3], [25]:

$$P = DS \quad (9)$$

II.2.b) Speciális diffúziós jelenségek

Ideális esetben a permeációs paraméterek anyagi paraméterek, azaz csak a diffúzióban részt vevő gáztól és a mintától függenek. Ilyen esetekben a lezajló diffúziós folyamatot a permeációs paramétereken felül csak a kezdeti és peremfeltételek határozzák meg. Bonyolultabb esetekben számos egyéb körülmény is befolyásolhatja a koncentrációtér idő- és térbeli fejlődését:

- A permeációs paraméterek sokszor nem állandók, függhetnek pl. a hőmérséklettől. [50]
- A Fick-egyenletek megoldását jelentősen bonyolíthatják olyan speciális közegek, amelyekben maguk a gázpermeációs paraméterek is függhetnek a koncentrációtól.[3][51] Ilyen esetekben a megoldást vagy Boltzmann-transzformációval, vagy numerikus módszerekkel szokás keresni. [3]
- A természetben gyakran előfordulnak mozgó peremfeltételek (rugalmas falú tartályok, gázkeverék oldása folyadékban, progresszív fagyasztása az oldó közegnek, kémiai reakciók, stb.) Danckwerts általános megoldásokat mutatott be az ilyen esetekre 1950-es cikkében. [52]
- Gyakran előfordul, hogy a résztvevő közegek nem heterogének. Ilyenkor két esetet szokás a gyakorlatban megkülönböztetni: laminátok (a közegek rétegekből épülnek fel), és partikulátok (a közegek folytonosan változnak.) [3][53]
- Kémiai reakciók összetettebbé tehetik a megoldást.
- Végül, de nem utolsó sorban léteznek nem-ficki diffúziók is, amiknél a fentiekben felsorolt esetekre kidolgozott elméletek nem adnak elegendően számot a kialakuló anyagtranszportról.

A továbbiakban ezekkel a speciális jelenségekkel nem foglalkozom, munkám csak a szokásos Fick-törvényekkel leírható diffúziós jelenségekre terjed ki.

II.3. Diffúziós mérések kiértékelési (invertálási) módszerei

II.3.a) A direkt és inverz probléma

A tudományban egy problémát direktnek tekintünk, ha a számítások sorrendje egyezik a leírt folyamatok ok-okozati sorrendjével. Tehát direkt megközelítés esetén a modellünk paramétereiből jósoljuk meg a mérés során megfigyelhető adatokat:

Modellt vezérlő paraméterek \rightarrow Megfigyelt adatok

Inverznek tekintjük a problémát, ha az ok-okozati sorrenddel ellentétes irányban zajlanak a számítások, következtetések. A megfigyelt adatokból következtetünk vissza a folyamatot okozó, vezérlő tényezőkre:

Megfigyelt adatok \rightarrow Modellt vezérlő paraméterek

Az inverz problémák gyakran aluldefiniáltak. A megoldásaik a Hadamard-féle jól definiáltság feltételeit:

- egzisztencia
- unicitás
- stabilitás

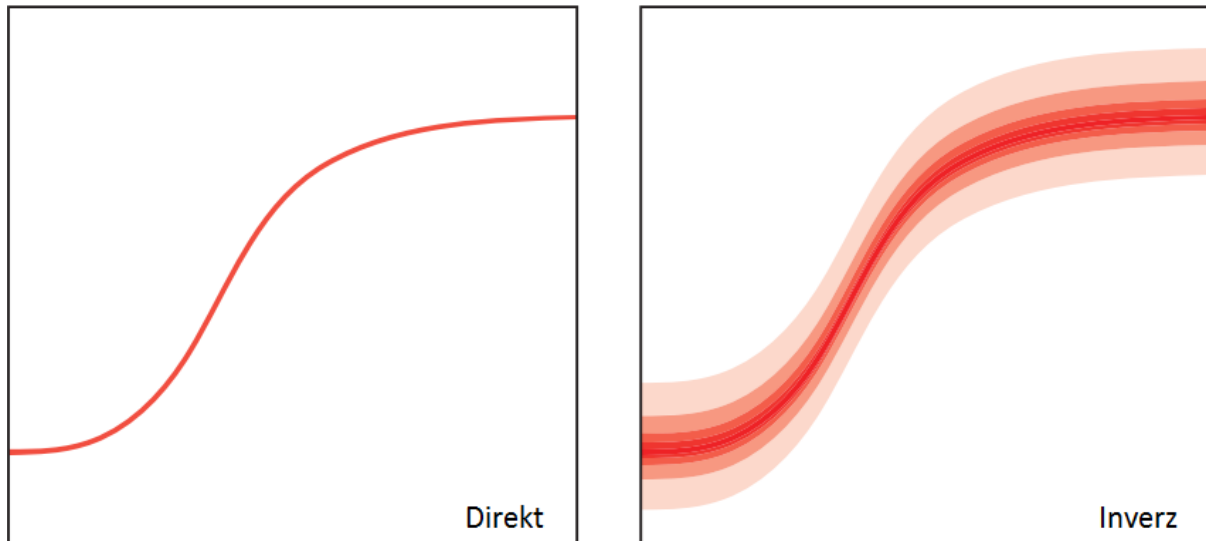
nem mindig teljesítik.

A gázáteresztőképesség-mérések célja, hogy a mért permeációs görbéből meghatározzuk a vizsgált minta permeációs paramétereit. Azaz ez egy tipikus inverz probléma. Minden esetben a mért adatokból az azokat a méréseket eredményező paraméterekre kell visszakövetkeztetni. [54], [55]. A diffúziós méréseink kiértékelésének esetében az összeköttetést az adattér és a modelltér között nemlineáris függvények illesztése valósítja meg.

Általánosságban az inverz problémák megoldása a direkt megoldáshoz képest számos kihívást hoz magával, amik aluldefiniáltsághoz vezetnek:

- A mérési zaj minden esetben elrontja a megoldás unicitását és stabilitását. Szemmértékre, és objektív mértékekkel vizsgálva is matematikailag végtelen sok megoldás kielégítő lehet.
- Az alacsony mintavételezési ráta túl gyors folyamatok esetén nem elégíti ki a Shannon-feltételt, információvesztés léphet fel, ami növeli a kiértékelt paraméterek bizonytalanságát.
- Az a priori információk mindig szükségesek az inverz probléma megoldásához, de ezen információk pontossága véges, ami szintén negatív hatással van az eredmények megbízhatóságára.
- A megoldás definíciója nem standardizált. Modelltől függően más-más megoldás-definíciók teljesítenek jól (adnak hihető, valósághoz közeli megoldásokat).

Ezekből a nehézségekből adódóan az inverz probléma megoldása mindig statisztikai mutatókkal és valószínűségszámítással párosul. Az unicitás gyakorlatilag sosem teljesül, mindig sokasságot kell megadni az inverz probléma megoldásaként (6. ábra [55]).



6. ábra. A direkt probléma megoldása egyértelmű. Az inverz probléma megoldása sokasságot alkot, amelynek az részhalmazaihoz más-más valószínűségek tartoznak.

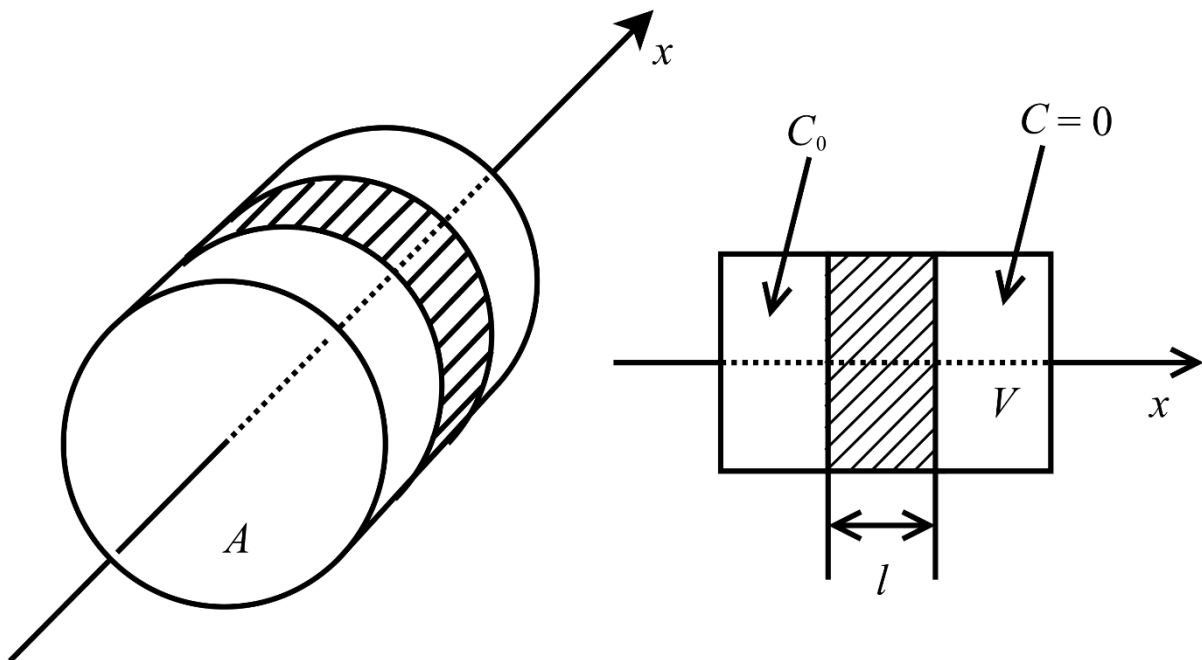
Az MTA – SZTE Fotoakusztikus Kutatócsoport által vizsgált gumi-, illetve polimer minták sík-korong alakúak. Ezeknek a mintáknak a jellemző l vastagsága a milliméteres nagyságrendbe esik, összetételük jó közelítéssel homogén. Általában az (4) és (6) egyenletek analitikus kezelése komoly kihívást jelent, de ilyen geometriák esetén a teljes diffúziós

folyamat egy-dimenziós transzportra korlátozódik, ami lényegesen egyszerűsíti az egyenletek megoldását.

II.3.b) A modell előállítása a Fick-egyenletek megoldásával (Laplace-transzformáció)

Tegyük fel a következő kezdeti és peremfeltételeket:

- i. A membrán elárasztott oldalán időben állandó p nyomás és C_0 koncentráció mellett van jelen a célgáz.
- ii. A másik, ún. fogadó oldalon kezdetben 0 a koncentrációja a célgáznak.



7. ábra. Membránokon történő egydimenziós diffúzió sematikus ábrája. A baloldali kép térben mutatja az x -tengely helyzetét a sátozott mintához képest. A jobboldali kép a baloldali keresztmetszete.

A megoldandó egydimenziós differenciálegyenlet:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (10)$$

A differenciálegyenletek megoldására számos megoldási módszer létezik. A II. Fick-törvény jelen esetére egy elegáns és viszonylag alacsony műveletigényű megoldást nyújt a

Laplace-transzformáció, amellyel a fenti többváltozós parciális differenciálegyenlet algebrai egyenletté egyszerűsíthető. [3], [56]

Definíció szerint egy $f(t)$ valós függvény Laplace transzformáltja [57]:

$$\check{f}(s) = \int_0^{\infty} f(t) \cdot e^{-st} dt \quad (11)$$

Ahol $s \in \mathbb{C}$ (bár bizonyos esetekben csak $s \in \mathbb{R}$) elegendően nagy szám ahhoz, hogy az impropius integrált konvergensegé tegye. Alkalmazva ezt a transzformációt a Fick II. törvényének mindkét oldalára:

$$\int_0^{\infty} \frac{\partial C}{\partial t} \cdot e^{-st} dt = \int_0^{\infty} D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \cdot e^{-st} dt \quad (12)$$

Az integrandus elegendően sima függvény ahhoz, hogy az integrálás és a differenciálás sorrendje felcserélhető legyen. Emellett a baloldal parciálisan integrálható, így:

$$\int_0^{\infty} \frac{\partial C}{\partial t} \cdot e^{-st} dt = [C e^{-st}]_0^{\infty} + s \int_0^{\infty} C \cdot e^{-st} dt = s\check{C} \quad (13)$$

Tehát a transzformáció révén egy jól ismert differenciálegyenletté egyszerűsödik Fick II. törvénye:

$$s\check{C} = D \cdot \frac{\partial^2 \check{C}}{\partial x^2} \quad (14)$$

A peremfeltétel szerint az $x = 0$ helyen állandó C_0 értéket vesz fel a koncentráció, így:

$$\check{C}|_{x=0} = \int_0^{\infty} C_0 \cdot e^{-st} dt = \frac{C_0}{s} \quad (15)$$

Ahhoz, hogy aszimptotikusan 0-hoz tartson \check{C} , a megoldást a következő alakban kell keresni [3][57]:

$$\check{C} = \frac{C_0}{s} e^{-qt} , \quad q^2 = s/D \quad (16)$$

A továbbiakban praktikussági okokból a minta vastagságát az $l \rightarrow l/2$ helyettesítéssel kezeljük, úgy, hogy a minta közepe legyen az origóban, és az origóba tart az anyagtranszport az $x = l$ pontból. A további peremfeltételek a Laplace-térben a következők:

$$\left. \frac{\partial \check{C}}{\partial t} \right|_{x=0} = 0 , \quad \check{C}|_{x=l} = \frac{C_0}{s} \quad (17)$$

Megmutatható, hogy a fenti feltételeknek megfelelő megoldás[3][58]:

$$\check{C} = \frac{C_0 \sinh(qx)}{s \sinh(ql)} \quad (18)$$

A Laplace-transzformáltak általános invertálási formulája [58], [59], [56]:

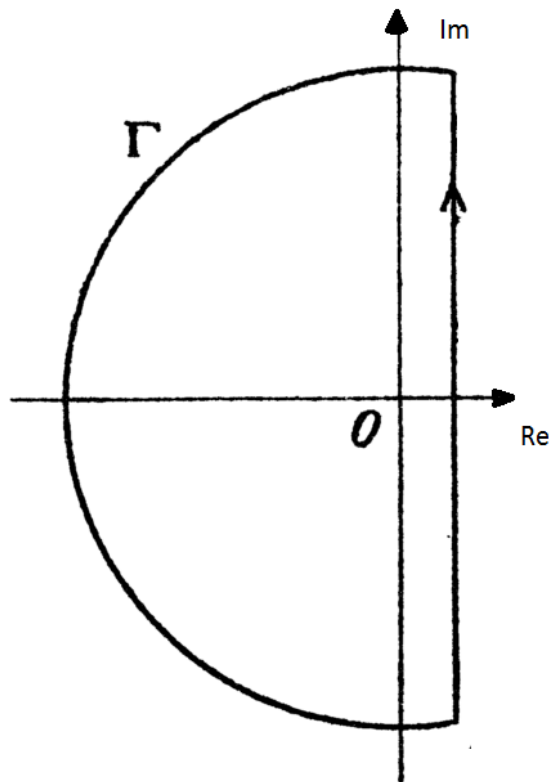
$$f(t) = \frac{1}{2\pi i} \cdot \lim_{T \rightarrow \infty} \int_{\gamma-iT}^{\gamma+iT} e^{st} \cdot \check{f}(s) ds \quad (19)$$

Ez az összefüggés egy kontúrintegrált jelent egy olyan Γ félkörre, ami a $T \rightarrow \infty$ határátmenet során lefedi a teljes imaginárius tengelyt, és bizonyíthatóan az integrálnak a görbe nem a tengelyre eső része eltűnik a végtelenben. [57]

Ennek ismeretében az inverz függvényt (ha létezik analitikus formája) a reziduum-tétellel kiszámítható [57]:

$$\oint_{\Gamma} f(z) dz = 2\pi i \sum_k \text{Res}(f, a_k) \quad (20)$$

Ahol $\text{Res}(f, a_k)$ az f függvény k -ik szingularitásához tartozó reziduum.



8. ábra. Az inverz Laplace-transzformáció integrációs kontúrja.

Tehát \check{C} inverz Laplace-transzformáltja:

$$C = \frac{C_0}{2\pi i} \lim_{T \rightarrow \infty} \int_{\gamma - iT}^{\gamma + iT} e^{st} \cdot \frac{\sinh(qx)}{s \sinh(ql)} ds \quad (21)$$

Az integrandus pólusai az $s = 0$ helyen (x/l reziduummal), és az alábbi q értékek helyein találhatóak:

$$q_n = \frac{n\pi}{l} i \quad i = 1, 2, 3 \dots \quad (22)$$

Az ezekhez tartozó s értékek:

$$s_n = -\frac{n^2\pi^2}{l^2} D \quad (23)$$

Ezen helyeken a reziduuumok:

$$\frac{2}{n\pi} \cdot (-1)^n \cdot e^{-\frac{Dn^2\pi^2 t}{l^2}} \cdot \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \quad (24)$$

Azaz a fogadó felszínen fellépő koncentráció:

$$C(t, l) = C_0 - C_0 \frac{x}{l} - \frac{2}{\pi} C_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \cdot e^{-\frac{Dn^2\pi^2 t}{l^2}} \quad (25)$$

A $C(t, l)$ az a koncentráció mező a minta fogadóoldali felszínén lép fel, de a detektor a fogadókamrát kitöltő koncentrációt tudja csak észlelni. Feltéve, hogy elhanyagolható az idő, ami szükséges a gáz szétterjedéséhez a kamrában, az ott fellépő koncentrációteret a határfelületen fellépő fluxus tölti fel. $Q(t)$ –vel jelölve a t ideig a határfelületen áthaladott anyagmennyiséget, és A –val a minta keresztmetszetét kapjuk, hogy:

$$Q(t) = A \int_0^t J(t) dt \quad (26)$$

Míg a kamrában ténylegesen felhalmozódó koncentráció a Q mennyiség és a fogadókamra térfogatának az aránya:

$$C_{detektált}(t) = Q(t)/V \quad (27)$$

A $J(t)$ fluxust megkaphatjuk Fick I. törvényének az alkalmazásával:

$$J(t) = -D \frac{\partial C}{\partial x}(t, l) \quad (28)$$

$$J(t) = -DC_0 \left\{ -\frac{1}{l} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \cos\left(\frac{n\pi l}{l}\right) \cdot \frac{\pi n}{l} \cdot e^{-\frac{Dn^2\pi^2 t}{l^2}} \right\} \quad (29)$$

Így viszont megkapjuk a detektálható fluxust. Az összegzésben található $\cos(n\pi) = (-1)^n$. Henry törvényét alkalmazva ($C_0 = Sp$) és felhasználva a $P = DS$ azonosságot kapjuk, hogy:

$$J_{detektált}(t) = \frac{Pp}{l} \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot e^{-D\left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 \cdot t} \right\} \quad (30)$$

Megjegyzés: Ez utóbbi egyenlet felírható a Jacobi-féle negyedfokú elliptikus théta-függvény segítségével egyszerűbb alakban is [60]:

$$J(t) = \frac{pP}{l} \vartheta_4 \left(0, e^{-Dt\frac{\pi^2}{l^2}} \right) \quad (31)$$

Most már csak egy integrálás szükséges és A/V mennyiséggel való szorzás az detektálható anyagmennyiség megadásához.

$$C_{detektált}(t) = \frac{ADC_0}{V} \left[t' + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot \frac{e^{-D\left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 \cdot t'}}{-D\left(\frac{n\pi}{l}\right)^2} \right]_0^t \quad (32)$$

$$C_{detektált}(t) = \frac{A C_0}{V l} \left\{ t - \frac{2l^2}{D\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \cdot (e^{-D\left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 \cdot t} - 1) \right\} \quad (33)$$

A szummázás utolsó eleme átírható az alábbi végtelen sor ismeretében [61]:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} = 1/6 \quad (34)$$

Tehát összefoglalva zárt fogadókamra esetén a detektált koncentráció zárt kamra esetén [3], [25], [62]:

$$C_{detektált}(t) = \frac{Al}{V} pS \left\{ \frac{Dt}{l^2} - 1/6 - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{(-1)^n}{n^2} e^{-Dt \pi^2 n^2 / l^2} \right) \right\} \quad (35)$$

II.3.c) A Time-Lag módszer

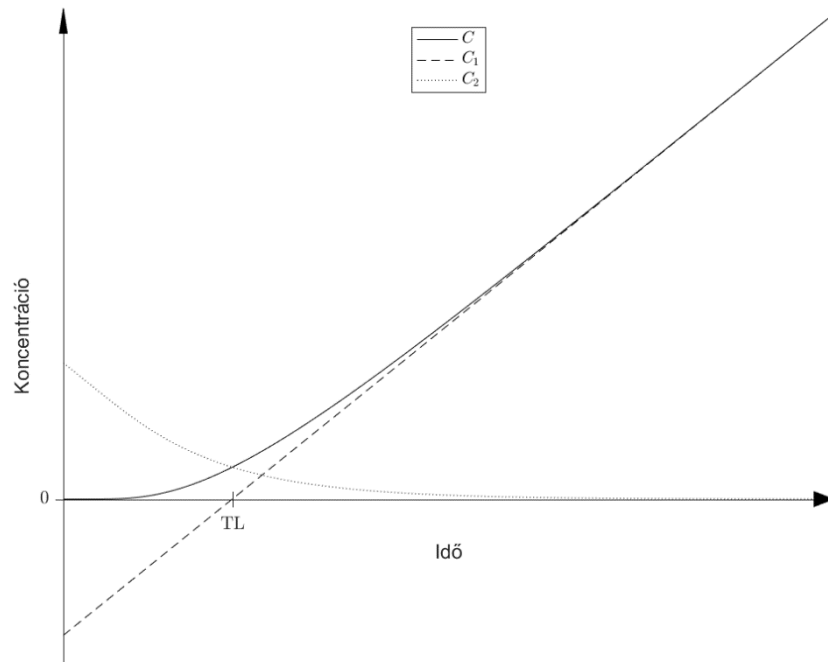
Mivel a Fick-törvények sík membránra vonatkozó megoldása már 1920-ban ismert volt [3], de abban az időszakban még nem álltak rendelkezésre precíz regressziókra képes digitális számítógépek, ezért a fentiekben ismertetettnél jóval egyszerűbb módszer terjedt el, melynek segítségével a permeációs mérésekből az anyagi paraméterek meghatározhatók, Barrer, és később Daynes munkásságának köszönhetően az alábbiak szerint. [63]–[65]

Vizsgáljuk meg a (35) összefüggés által definiált $C(t)$ függvény komponenseit. A függvény egy lineáris C_1 és egy végtelen soros C_2 komponens összegére bontható fel [3][14]:

$$C_1 = \frac{Al}{V} pS \left[\frac{Dt}{l^2} - \frac{1}{6} \right] \quad (36)$$

$$C_2 = -\frac{Al}{V} pS \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{(-1)^n}{n^2} e^{-Dt \pi^2 n^2 / l^2} \right) \quad (37)$$

Aszimptotikusan ($t \rightarrow \infty$) C_2 elhanyagolhatóvá válik, és a koncentráció időbeli fejlődését leíró függvény a C_1 egyenessel lesz egyenértékű. Ennek az egyenesnek kettő jellemzőjéből kiszámítható a D és a P értéke.



9. ábra $C(t) = C_1 + C_2$

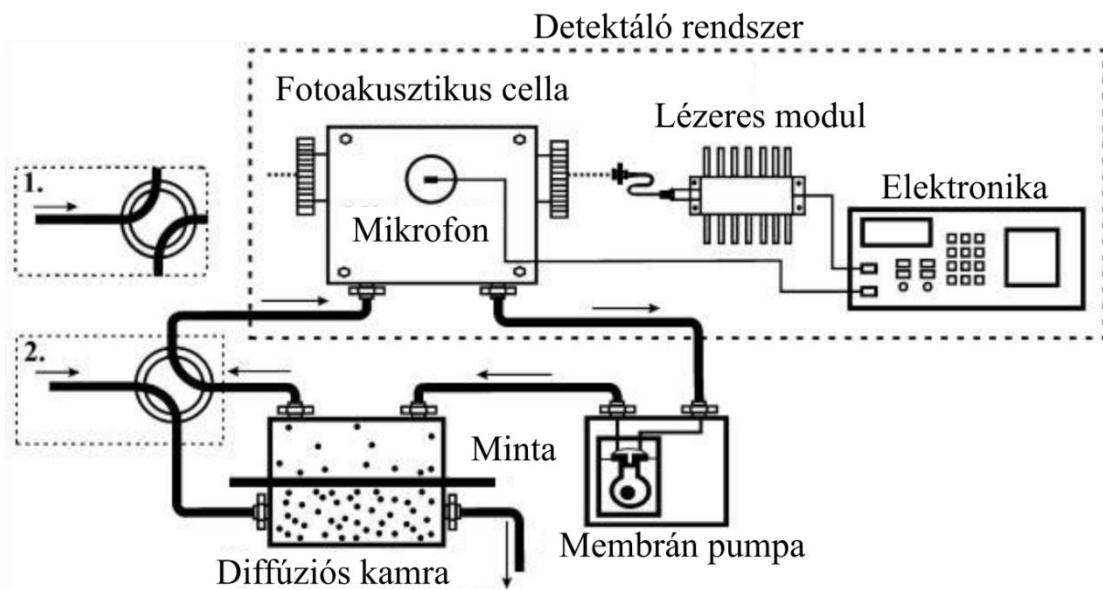
Az első jellemző a t_0 Time-Lag, az az időpont, ahol C_1 egyenes az időtengelyt elmetenzi [25], [66]:

$$t_0 = \frac{l^2}{6D} \quad (38)$$

$$a = \frac{PAp}{lV} \quad (39)$$

A második az egyenes a -val jelölt meredeksége. Mivel a tengelymetszet és a meredekség is jól mérhető mennyiségek, ezeket felhasználva a minta permeációs paramétereit egyszerűen meghatározhatók.

A Fotoakusztikus Kutatócsoport egy korábbi publikációjában ismertetett egy olyan áteresztőképesség-mérési elrendezést (10. ábra), amelyben a mintán átdiffundáló gázmolekulák egy zárt térben keringetett gázáramba jutottak és ott folyamatosan felhalmozódtak a 9. ábrának megfelelő időfüggés szerint [67]. Az így mért permeációs görbére a Time-Lag módszer alkalmazható. Természetesen egyszerű matematikai műveletek elvégzése után a Time-Lag módszer akkor is alkalmazható, ha a mérés a klasszikus elvívős gázáramlással történik.



10. ábra. Fotoakusztikus rendszer zárt körben történő gázáramoltatással.

Fontos ugyanakkor hangsúlyozni, hogy a Time-Lag módszer nem alkalmas a permeációs folyamat részleteinek vizsgálatára. Amennyiben pl. nem a legegyszerűbb diffúziós folyamat zajlik a mintában, hanem pl. kémiai reakció is fellép, akkor a diffúziós folyamat nem írható le kellő pontossággal a Fick törvények segítségével. Ennek ellenére a Time-Lag eljárás látszólag alkalmazható, de a segítségével meghatározott permeációs paraméterek hibásak lesznek. Ennek ellenére a Time-Lag módszer alkalmazása szinte kizárólagos a permeációs mérések kiértékelésében.

II.3.d) Teljes görbére történő illesztés Look-up Table-ök alkalmazásával.

A modern nagy teljesítményű számítógépek megjelenésével lehetővé vált az inverz probléma megoldása közvetlenebb módon, azaz a (35) összefüggés mért adatsorokra történő illesztésével. Problémaként jelentkezik, hogy az illesztendő célfüggvény tartalmaz egy végtelen

sorfejtést, ami a végesre korlátozása esetén is nagy műveletigényűvé teszi egy-egy ilyen regresszió végrehajtását. Az iterációk műveletigényének problémája megkerülhetővé vált az ún. Look-Up Table-ök (**LUT**) alkalmazásával [68], [69]. A megoldás a következő lépésekből áll:

1. Egy alkalommal nagy felbontással és nagy tartományra ki kell számolni az (35) egyenlet alapján a 9. ábra permeációs görbéjének a dimenziótlan változatát [67]:

$$L(t) = \frac{t}{\pi^2} - 1/6 - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{(-1)^n}{n^2} e^{-tn^2} \right) \quad (40)$$

$L(t)$ diszkrét értékeit nagy felbontásban tartalmazó mátrix lényegében a **LUT**, és látható, hogy két skálázással visszanyerhető az eredeti célfüggvény:

$$C(t) = \frac{Al}{V} pS \cdot L \left(\frac{\pi^2}{l^2} Dt \right) \quad (41)$$

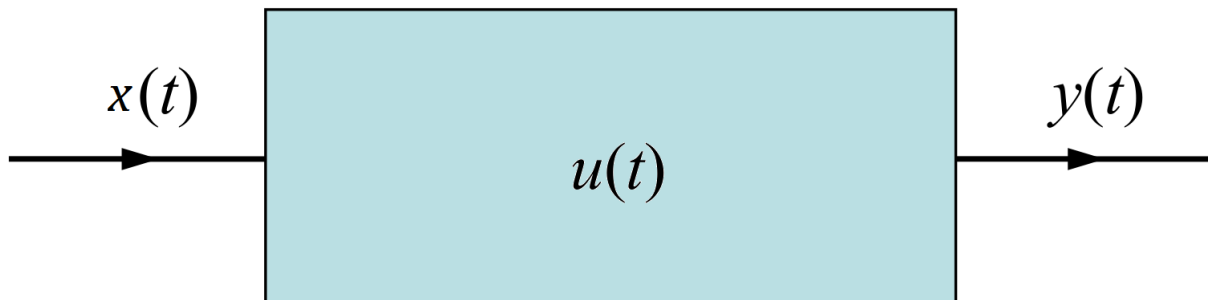
2. Az illesztő algoritmus számára a célfüggvényt a **LUT** lineáris interpoláltjaként kell definiálni. Ezáltal az iterációk során csak a lényegesen kisebb műveletigényű interpolációkat kell a számítógépnek végrehajtania.
3. Illesztendő paraméterként a $Q_1 = \pi^2 D/l^2$ és a $Q_2 = AlpS/V$ mennyiségeket kell megadni, ami a regresszió folyamatát egy függőleges és egy vízszintes nyújtásra egyszerűsíti. Az illesztett paraméterekből a gázpermeációs paraméterek visszafejtése már triviális feladat.

A Fotoakusztikus Kutatócsoport korábbi munkái során sikeresen alkalmazta a teljes permeációs görbére történő illesztés módszerét.

II.4. Rendszerelméleti megközelítés alapjai

A rendszerelmélet egy széles körben alkalmazott interdiszciplináris tudományág. Tág, általános értelemben rendszernek egy objektumok, és az objektumokat összekötő kölcsönhatások együttesét tekintjük. Ismerve egy rendszert, modellezni tudjuk az $u(t)$ állapotait, illetve adott külső $x(t)$ behatásokra (gerjesztésekre) meg tudjuk adni a rendszer $y(t)$ válaszát (11. ábra). A rendszerelmélet formalizmusait alkalmazzák többek között az alábbi tudományokban [70]:

- Matematika
- Elektronika
- Telekommunikáció
- Optika
- Kémia
- Biológia
- Közgazdasági rendszerek
- Üzleti tudományok
- Pszichológiai és szociológiai elméletek



11. ábra. Egy egyszerű rendszer sematikus ábrája.

A matematikában a rendszereket a megfigyelt halmaz által fogadható és kibocsátható bemenet-kimenet párosok (idő)szegmentálásra nézve zárt sokaságának tekintjük. [71] A rendszereket az a priori ismereteinktől függően sorolhatjuk fehér-, szürke- és fekete doboz modellek közé. Ha sok ismeretünk van az objektumhalmaz működéséről, akkor fehérdoboz problémának tekintjük a rendszer analizálását. Szürkének számít az absztrakt doboz, ha az ismereteink jelentős mértékben hiányosak. Fekete doboz modellezésnek tekintjük olyan

rendszerek vizsgálatát, amelyeknek a belső felépítéséről nincsenek információink, vagy nem lehetséges az ismereteinket a számításokban praktikus módon számba venni. [72]

Számos másik szempont alapján lehetséges kategorizálni rendszereket a tudományban, a gáztechnikai áramkörök szempontjából a következő tulajdonságok ismerete lényeges [73]:

- Linearitás: Adott gerjesztések lineáris kombinációjára a rendszer a bemenetekhez tartozó kimenetek azonos lineáris kombinációjával válaszol: $c_1 x_1(t) + c_2 x_2(t) \rightarrow c_1 y_1(t) + c_2 y_2(t)$.
- Időinvariancia: kísérletezések kimenetelére nincs hatással az időeltolás.

Az egyszerre linearitással és időinvarianciával bíró rendszereket az **LTI** (Linear Time Invariant) rövidítéssel jelölik. A mérőrendszerünkről feltételezhetőek ezek a tulajdonságok a kísérletek mérési fázisaiban. [74]

Lehetséges eset rendszerek analízise során, hogy az analízist végző személynek rendszerek láncolatával van dolga. Ha sorba kapcsolt rendszerek matematikai leírása szükséges, akkor a gerjesztést nem egyetlen, a reprezentáció által adott objektum köti össze a válasszal, hanem az egyes rendszerek reprezentációinak a sorozata. Ilyen esetben fontos a reprezentációk egyeztetése, ahhoz, hogy az \mathfrak{R}_i , $i = 1 \dots N$ alrendszerek be- és kimenetei kompatibilis formátumúak legyenek.

$$x_1(t) \rightarrow \mathfrak{R}_1 \rightarrow x_1(t) \rightarrow \mathfrak{R}_2 \rightarrow \dots \rightarrow x_n(t) \rightarrow \mathfrak{R}_n \rightarrow y(t)$$

A rendszerek reprezentációjára a két legelelterjedtebb formalizmus a fizikában:

- állapotváltozós reprezentációk
- transzferfüggvényes reprezentációk

A munkám során az utóbbi reprezentációval dolgoztam. A rendszerelmélet szerint [59], [75]–[78] ha adott egy fekete dobozként kezelhető rendszer, aminek ismert az $x(t)$ időfüggő gerjesztése és az $y(t)$ időfüggő válasza, akkor azokat egy, a rendszerre jellemző H transzferfüggvény köti össze a következő összefüggés alapján:

$$Y(\omega) = H(\omega) \cdot X(\omega) \quad (42)$$

Ahol X és Y a be- és kimenetek Fourier-transzformáltjai, valamint ω a Fourier-transzformáltak független változója (körfrekvencia). A komplex függvényes megközelítés természetesen komplex számok kezelését igényli, így bizonyos esetekben egyszerűsíthető a transzferek karakterisztikájának ábrázolása a konvolúciós tétel révén [57]. Ha a konvolúciós szorzást $*$ -gal jelöljük, akkor a (42) összefüggés felírható a transzfer függvény h inverz Fourier-transzformáltjával a következőképpen [79]:

$$y(t) = h(t) * x(t) \quad (43)$$

$$y(t) = \int_{-\infty}^{\infty} h(\tau) \cdot x(t - \tau) d\tau \quad (44)$$

A munkám során alkalmaztam a reaktortechnikából ismeretes ún. Residence Time Distribution (**RTD**) fogalmát is. [80] Az **RTD** mibenlétét tekintve egy eloszlássűrűség-függvény amelynek a független változója az idő, és megmutatja, hogy egy adott időintervallumot mekkora valószínűséggel tölt el a gáztechnikai rendszerben egy adott gáz- vagy folyadékkelem. Tehát, ha $\Pi(t_1, t_2)$ -vel jelöljük azt a valószínűséget, amivel egy folyadékkelem a rendszerben a $[t_1, t_2]$ időintervallumban tartózkodik, és $E(t)$ -vel rövidítjük az **RTD**-t, akkor [81]:

$$\Pi(t_1, t_2) = \int_{t_1}^{t_2} E(t) dt \quad (45)$$

Megmutatható egy gáztechnikai rendszer esetén az is, hogy az **RTD** egy konvolúciós szorzaton keresztül összeköti a rendszerbe bemenő és a rendszerből kimenő koncentrációt [81]–[83]:

$$C_{ki}(t) = E(t) * C_{be}(t) \quad (46)$$

azaz

$$C_{ki}(t) = \int_0^{\infty} E(\tau) \cdot C_{be}(t - \tau) d\tau \quad (47)$$

Nem szükséges $-\infty$ -től integrálni (ahogy azt a hagyományos konvolúció definíciója teszi), mivel a mérések definíció szerint 0-tól kezdődnek, és negatív időpontokra minden függvény 0.

Összevetve a (44) és (47) egyenleteket világossá válik, hogy a $H(\omega)$ transzferfüggvény és az $E(t)$ **RTD** egymás Fourier-transzformációs párjai.

Az **RTD**-k eloszlások, így lehetséges a jellemzésük összetömörítése a statisztikai mutatóikba, nevezetesen a várható értékbe [84]:

$$\mu(v) = \int_0^{\infty} E(t, v) \cdot t dt \quad (48)$$

A várható érték idődimenziójú. A variancia [85]:

$$\sigma(v) = \int_0^{\infty} E(t, v) \cdot (t - \mu)^2 dt \quad (49)$$

A variancia idő² dimenziójú (szórásnégyzet). Végül a ferdesége (angolul skewness, dimenziója idő):

$$\phi(v) = \int_0^{\infty} E(t, v) \cdot \frac{(t - \mu)^3}{\sigma^{1,5}} dt \quad (50)$$

Fontos kiemelni, hogy az összes fent bemutatott statisztika nem a populációkra (mintavételekre) vonatkozó összefüggés, hanem az eloszlássűrűség –függvények statisztikái.

II.5. A diffúziós paraméterek pontosságára vonatkozó előzetes ismeretek

Mivel a doktori munkám elsődleges célja a mérési eredmények illesztéséből számolt permeációs paraméterek pontosságának vizsgálata és az áteresztőképesség mérések

pontosságának növelése volt, ezért a következőkben röviden ismertetem, hogy a szakirodalomban milyen eredmények állnak ezzel kapcsolatban rendelkezésre. Szokásos módon a mérések hibája lehet véletlenszerű és szisztematikus hiba. Jelen bevezetés során csak egy rövid, kvalitatív leírását vázoló a problémának, mivel az eredmények részben részletesen fogom analizálni a pontossággal kapcsolatos kérdéseket.

A legfontosabb paraméter, ami meghatározza az áteresztőképesség-mérésekből számolt anyagi paraméterek pontosságát az a koncentrációt mérő detektor mérési pontossága, illetve a detektor által mérhető legkisebb koncentráció (angolul minimum detectable concentration: MDC). Alacsony áteresztőképességű minták esetén gyakori probléma, hogy a mért koncentráció még a permeációs folyamat állandósult szakaszában is alacsony, alig haladja meg a detektor MDC értékét, ezért a mért permeációs görbék zajosak. Ilyen esetben akár a Time-Lag módszert, akár a teljes görbe illesztés módszerét alkalmazzuk, a számolt permeációs paraméterek pontatlanok lesznek.

Ismert tény, hogy a permeációs paraméterek számolt értéke függ a Carrier Flow térfogatáramának nagyságától [48][86],[81]. A probléma kezelésére a szokásos eljárás, hogy a mérések során igyekeznek a Carrier Flow -t a lehető legnagyobbra venni. A későbbiekben a számolt permeációs paraméterek elvívő-áramlás függését részletesen fogom vizsgálni.

Végül, de nem utolsósorban nagyon fontos előzménye a munkámnak Adrian Verwolf és munkatársai cikke [87]. Verwolf et al. rávilágított arra, hogy különböző áteresztőképesség mérő rendszerekkel elvégzett mérésekből számolt permeációs paraméterek azonos minták esetén is erősen különbözőek lehetnek. Az általuk végzett kísérleti és véges elemes szimulációs vizsgálatok alapján ezen eltérések elsődleges oka a permeációs kamrák nem kellő alaposággal megtervezett és optimalizált geometriai konstrukciója. A szerzők javaslatot tettek egy olyan permeációs kamra konstrukcióra, amelyben az elvívő gáz sebességprofilja sokkal homogénebb, az elvívő-gáz a korábbiaknál jóval egyenletesebben átöblíti a permeációs kamrát.

III. Célkitűzések

A gázáteresztő-képesség mérés fontossága a polimerek mind szélesebb körben történő alkalmazásával párhuzamosan rohamos mértékben növekszik. Sok esetben a gázáteresztő-képesség az egyik legfontosabb anyagi paraméter, amely meghatározza a polimer alkalmazhatóságát egy adott felhasználásban. Bizonyos esetekben egyértelmű követelményként fogalmazódik meg a gázáteresztő-képesség minimalizálása. Ilyen pl. az élelmiszerek védőgázos csomagolása, ahol az élelmiszer eltarthatóságát limitálhatja a védőgáz fokozatos kidiffundálása a csomagolásból. Szintén ilyen alkalmazás, a flexibilis gumitömlők felhasználása az olajiparban, ahol a gázáteresztő-képesség értékét úgy kell a lehető legalacsonyabb értéken tartani, hogy közben a gumitömlőnek lehetőség szerint minimális súlyúnak, ugyanakkor kellően rugalmasnak kell lennie, miközben a felhasználás sok esetben extrém nagy nyomáson és magas hőmérsékleten történik. Más esetekben a gázáteresztő-képesség értékét nem minimalizálni, hanem optimalizálni kell, mint például olyan élelmiszerek csomagolása esetén, ahol biztosítani kell az élelmiszer „légzését” (pl. paradicsomok). Sok esetben ráadásul az az elvárás is megfogalmazódik, hogy a gázáteresztő-képesség értékének gázspecifikusnak kell lennie, bizonyos gázokat a polimer ne engedjen át, míg más gázok esetén a gázáteresztő-képesség értéke akár több nagyságrenddel is nagyobb legyen. Ilyen alkalmazás például az ún. pervaporáció, ahol a cél gázkeverékek komponenseinek szétválasztása membránon történő szelektív diffúzió révén.

A fentiek alapján egyértelmű, hogy a gázáteresztő-képesség mérésekkel szemben igen komoly követelmények léteznek, melyeket a jelenleg széles körben alkalmazott mérőműszerek sok esetben nem, vagy csak korlátozott mértékben képesek teljesíteni. Alapvető követelmény a mérésekkel szemben a magas fokú megbízhatóság, a hosszú távon is stabil működés és az automatikus üzemmód. Visszatérő panasz a jelenleg használt módszerekkel szemben, hogy sok esetben az elvégzett mérések pontossága, illetve megismételhetősége nem szorítható 10% alá, és az, hogy a mérések elvégzéséhez a mérőberendezés üzemeltetőjének komoly szakértelemmel kell rendelkeznie. További probléma, hogy a mérések sok esetben hosszú időt (akár több napot is) igénybe vehetnek, és sok esetben a mérések szelektivitása sem biztosított. A mérőberendezések drágák, és általában a mérések elvégzése igen munkaigényes folyamat. Továbbá – különösen az olajipari alkalmazások során – alapvető probléma, hogy a

rendelkezésre álló eszközökkel a mérések nem végezhetőek el nagy nyomáson, emelt hőmérsékleten, illetve speciális gázokra (pl. kén-hidrogénre) vonatkozóan.

A fentiek alapján célul tűztem ki, hogy kvantitatívan meghatározzam különböző mérési körülmények mellett a Fotoakusztikus Kutatócsoport által alkalmazott mérési konfigurációk megbízhatóságát. Valamint célul tűztem ki, hogy olyan matematikai és mérési eljárásokat dolgozzak ki, amelyekkel a mérőrendszer hatása kiküszöbölhető.

A kitűzött célok eléréséhez az alábbi részfeladatok elvégzésével foglalkoztam:

1. A gáz permeációs paraméterek elvívő áramtól való függésének kvantitatív meghatározása. Ezen függés előzetes ismeretében lehetséges az alacsony ráták (és egyben jobb jel/zaj viszonyok) mellett meghatározott paraméterek extrapolálása elégséges elvívő áramokkal történő mérések elvégzése nélkül.
2. Különböző tipikus mérési hibáknak (offset-hiba, időeltolás, magas zajszint, elégtelen mérési idő) a gázpermeációs paraméterek pontosságára gyakorolt hatásának a vizsgálata. Ezt a feladatot valódi és szimulált görbékre egyaránt elvégeztem, mind Time-Lag, mind pedig teljes görbére történő illesztés esetén. Ezek ismeretében számszerűsíthetővé válnak a paraméterek konfidencia-intervallumai és megadhatóak a megbízható mérésekhez szükséges minimális követelmények mindkét módszer esetén. A részfeladat keretében összehasonlítottam a két módszer teljesítőképességét.
3. Rendszerelméleti és kémiai reaktorteknikai eszközökkel a mérőrendszer hatásának a kiküszöbölése annak érdekében, hogy a valódi, torzítatlan permeációs görbéken lehessen illesztést és analízist végezni.

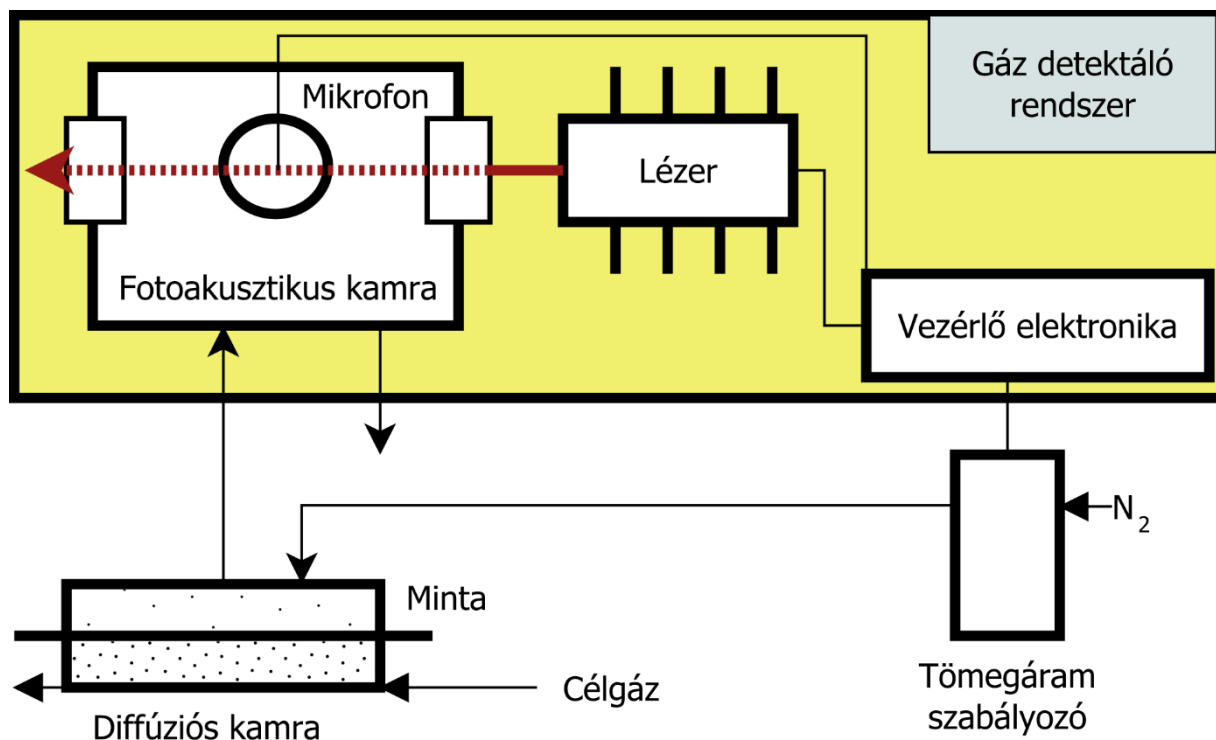
IV. Az illesztett diffúziós paraméterek elvivő-áram függésének vizsgálata

IV.1. Bevezetés

A Fotoakusztikus Kutatócsoport munkatársai az évek során számos fejlesztést hajtottak végre a fotoakusztikus gázáteresztő-képességmérési eljáráson. A mérések finomításában az első nagy előrelépés az volt, hogy a kumulatív mérések lineáris regressziójáról (Time-Lag módszer) áttértek a nemlineáris regresszióra. Mivel a permeációs görbék analitikus formája ismert így erre már látszólag korábban is volt lehetőség. Az ipari és kutatói gyakorlatban viszont ezzel a lehetőséggel mégsem éltek, mivel az illesztési algoritmusok szükségessé teszik a függvény egyes időpontokhoz tartozó értékeinek kiszámolását minden egyes iterációs lépésben. Viszont a (30) és (35) egyenlet áttekintésével világossá válik, hogy ez együtt járna – a sorfejtés miatt még véges összeg esetén is – egy elfogadhatatlanul nagy műveletigénnyel és rendkívül hosszú számítási idővel (és memóriaigénnyel).

A LUT – megoldás bevezetésével sokat javult az adatok kiértékelésének az időigénye és az automatizálhatósága. Lehetőség nyílt a szimulációk sokszori megismétlésére. Az ismételhetőség felgyorsulása révén felmerült az a kérdés is, hogy a méréseket vezérlő változók miként befolyásolják az eredményeket. A legjelentősebb változó a kezdeti tapasztalataink szerint a hordozógáz áramlási sebessége. Kutatómunkám során első lépésben vizsgáltam az illesztésből számolt permeációs paraméterek numerikus értékének függését az elvivő gáz térfogatáramától, illetve kísérletet tettem egy olyan általános összefüggés definiálására, egy extrapolációs módszer kidolgozására, melynek segítségével meghatározhatók azok a permeációs paraméterek melyek a minta inherens paramétereinek tekinthetők, azaz függetlenek az alkalmazott elvivő áram aktuális értékétől.

IV.2. Kísérleti elrendezés



12. ábra. Carrier Flow elrendezés sematikus felépítése.

A modellezéseimet olyan mérések eredményeire alkalmaztam, melyet a Fotoakusztikus Kutatócsoport munkatársai végeztek el a 11. ábrán sematikusán ábrázolt elvivő-áramlásos rendszerrel különböző áramlási sebességek mellett. A vivőgáz: 99,9995 % - os tisztaságú N_2 , a két különböző célgáz: 99,995 % - os tisztaságú CH_4 és 99,9995 % - os tisztaságú CO_2 volt [66].

A diffúziós kamra henger alakú volt 3,5 cm-es sugarú alappal és 2,5 cm-es teljes magassággal. A fogadó oldal ebből 0,5 cm magasságú volt. A fogadóoldalról 10 és 500 scem (standard cubic centimetre per minute) közötti rátákkal áramoltatta a tömegáram szabályzó (SLA5850S, Brooks Instrument LLC) a fogadó oldali gázelegyet. A gázok folyását öblítő és mérő üzemmód között mágneses szelepek (VDW250, SMC Pneumatics Inc.) szabályozták automatikusan. Az elárasztott oldalon fix 100kPa-os nyomás volt a mérések során.

Minta	Átlagos vastagság [mm]	Gyártó	Célgázok
PE-1	0,14	Tradeplast Ltd.	Metán, szén-dioxid
PE-2	0,06	Tradeplast Ltd.	Metán
Szilikongumi	2,5	Trelleborg AB	Metán, szén-dioxid
Természetes Gumi	0,7	Contitech Rubber Industrial Ltd.	Metán

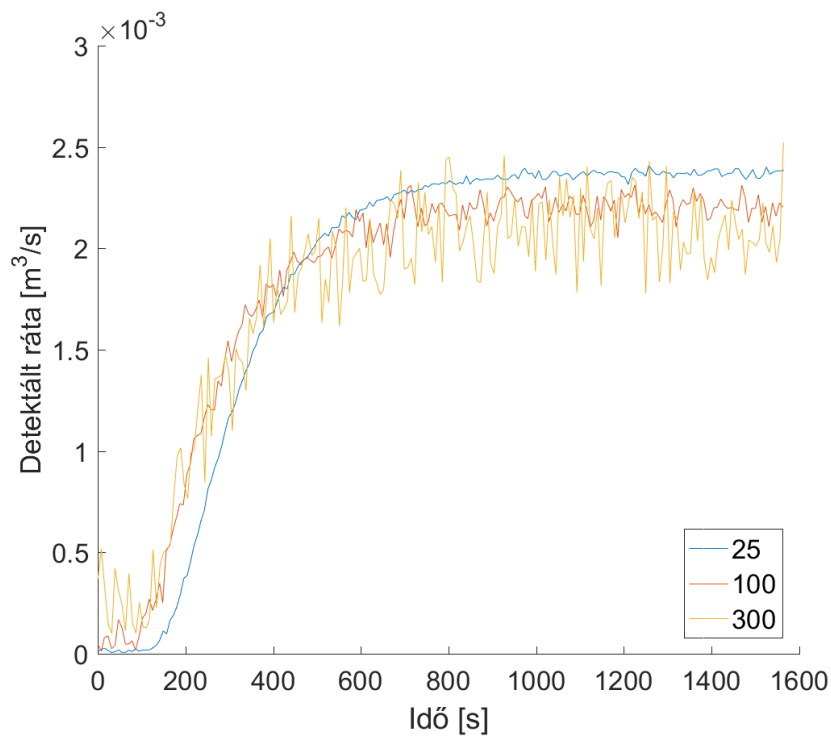
1. táblázat. A felhasznált minták adatai. Minden esetben a mintatestek keresztmetszete egy 3,5cm sugarú kör volt.

A kutatásnak ebben a fázisában a Look-up Table megoldási módszer még nem volt kifejlesztve a fluxust mérő kísérleti elrendezésekre. Ezért a mért adatokat első lépében numerikusan integráltam ahhoz, hogy a (41) egyenletnek megfelelően a paraméterillesztéseket végre tudjam hajtani. Így nem kellett lemondani a Carrier Flow elrendezés által biztosított előnyökről, és ismert, már meglévő matematikai eszközökkel operálhattunk.

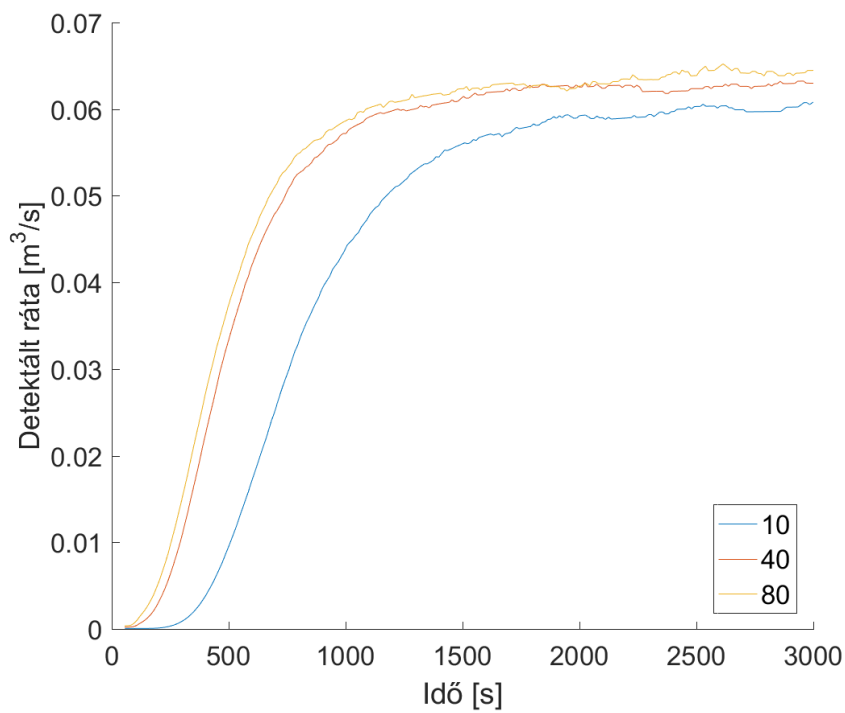
IV.3. Eredmények

Minden esetben az volt megfigyelhető, hogy az eltérő elvivő gázáramok esetén eltérő D_l, S_l („látszólagos”) paraméter párosok voltak illeszthetőek a kapott permeációs görbékre. Ezek a paraméterek az elvivő ráta függvényében konvergáltak. Elegendően magas sebességek esetén nem mutattak már változást. Elégtelen elvivő rátákra a diffuzivitás csökkent, míg a szolubilitás növekedett.

A 13. és 14. ábrákon példák láthatóak a különböző áramlási sebességek mellett mért permeációs görbékre.

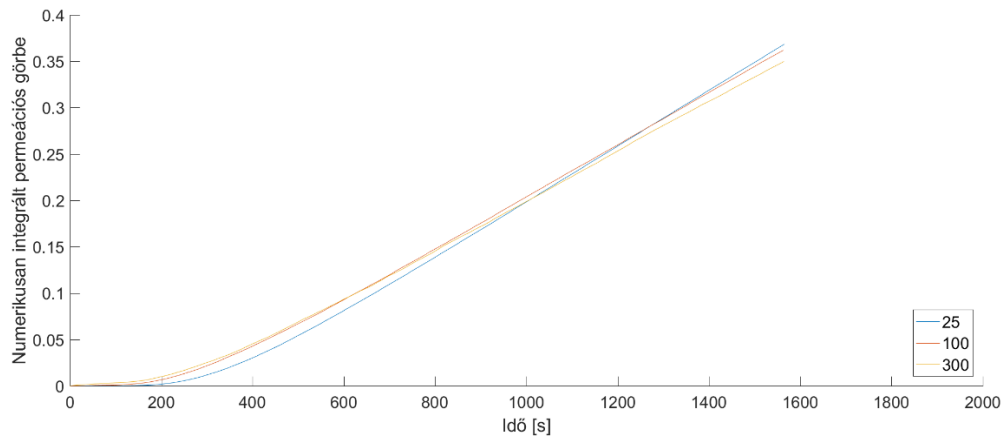


13. ábra. Mért permeációs görbék változó elvívő térfogatáramok esetén. Minta: PE-1, célgáz: metán.

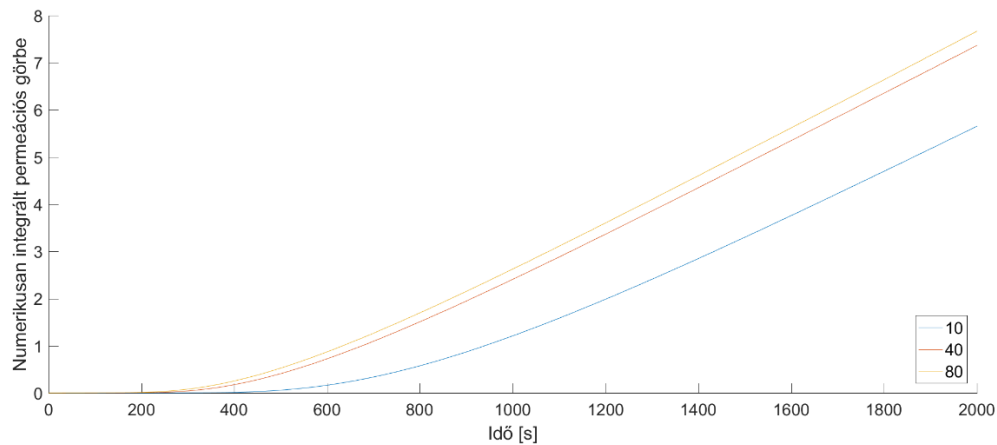


14. ábra. Mért permeációs görbék változó elvívő térfogatáramok esetén. Minta: Szilikongumi, célgáz: szén-dioxid.

Az alábbi ábrákon ugyanezeknek a permeációs görbéknek a numerikus integráltjai láthatóak. Első ránézésre az integrálás – a mozgó átlaghoz hasonló jelleggel – zajszűrőként működik és kisimítja az eredeti mérések fluktuációit.

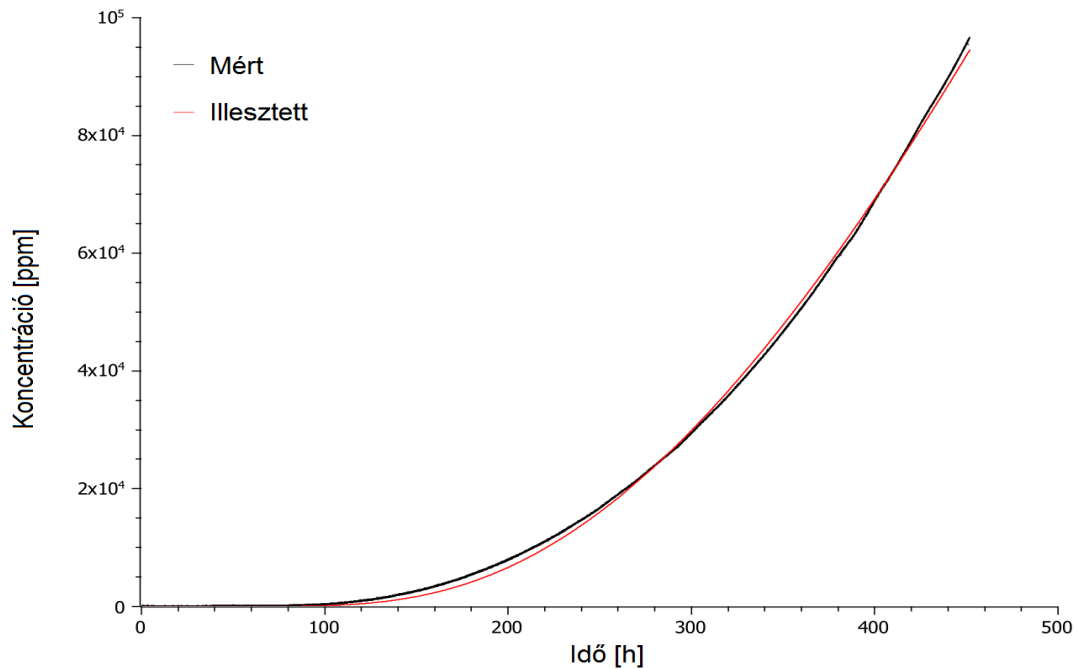


15. ábra. Numerikusan integrált permeációs görbék változó elvivő ráták (jobb alsó sarokbani értékek sccm-ben) esetén. Minta: PE-1, célgáz: metán.



16. ábra. Numerikusan integrált permeációs görbék változó elvivő ráták (jobb alsó sarokbani értékek sccm-ben) esetén. Minta: Szilikongumi, célgáz: szén-dioxid.

Ugyanakkor belenyitva a numerikusan integrált görbék lineáris szegmensébe (amelyre egyben a Time-Lag kiértékelés is alkalmazható), világossá válik, hogy valójában a zajok nem kiszűrődnek, hanem szintén átlagolódnak. Többek között ez a megfigyelés vezetett el oda, hogy a későbbiekben nem alkalmaztam az integrálást, hanem a Look Up Table megoldást alkalmaztam a mért fluxusokra.

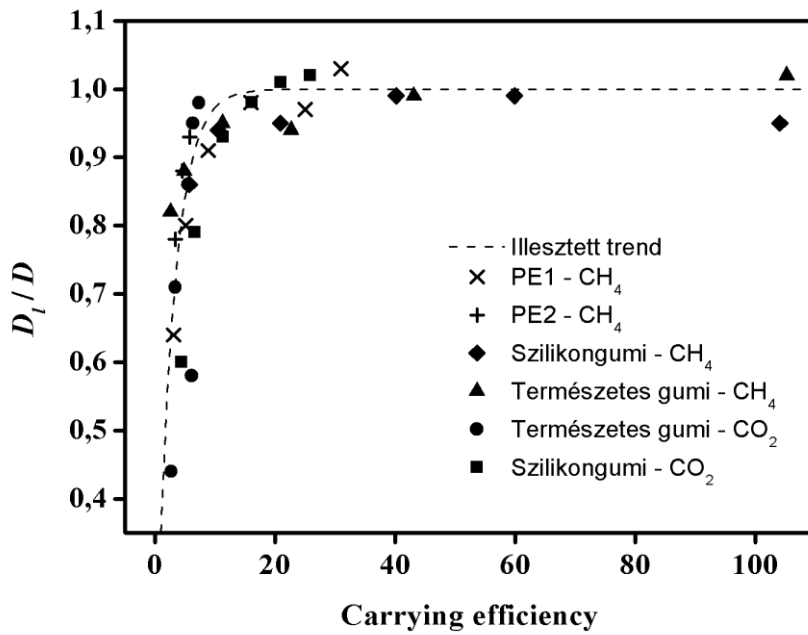


17. ábra. A mért majd numerikusan átlagolt, illetve az illesztett permeációs görbék összehasonlítása. Látható, hogy az előbbi görbe oszcillál az utóbbi körül.

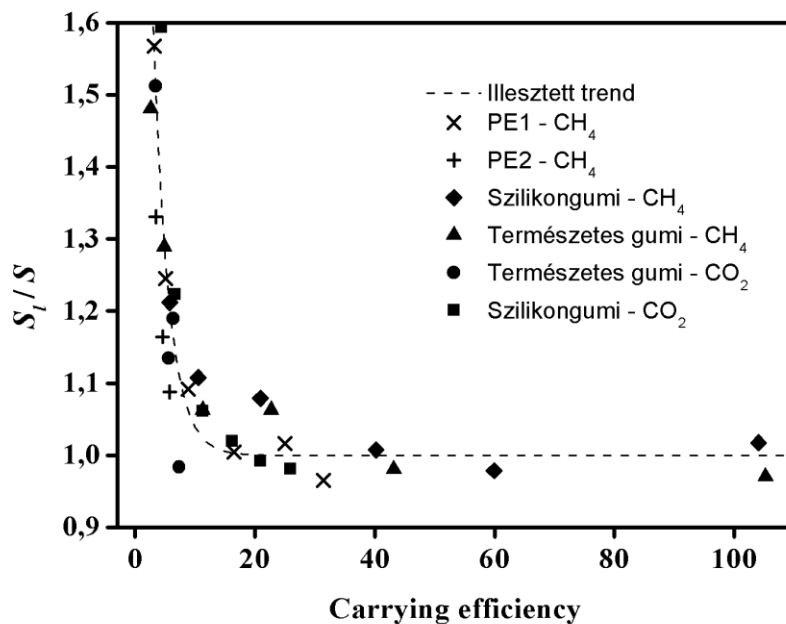
IV.4. Az eredményekből levont következtetések

Ahhoz, hogy az eredményekből általánosabb következtetéseket lehessen levonni, a paraméterek látszólagos értékeit kellett ábrázolni a v elvivő ráta függvényében. Ugyanakkor $D_l(v)$ és $S_l(v)$ grafikonok mintánként más-más képet mutattak. Ennek a kiküszöböléséhez a független változó skálázásával kísérleteztem. Számos próbálkozás után a változó, ami elfogadható mértékben egyesítette az egyes $D_l(v)$ és $S_l(v)$ görbéket, a dimenziótlan „Carrying Efficiency” (**CE**) volt [66]:

$$CE = TL \cdot \frac{v}{V_{tot}} \quad (51)$$



18. ábra. Látszólagos diffuzivitás sebességfüggése



19. ábra. Látszólagos szolubilitás sebességfüggése

A 18. ábra és a 19. ábra szerint az egyesített adatpontok jó illeszkedést mutattak az alábbi összefüggésekre:

$$D_l/D = (1 - ae^{-b \cdot CE}) \quad (52)$$

$$S_l/S = (1 + ce^{-d \cdot CE}) \quad (53)$$

Ahol a „valódi” D és S gázpermeációs paramétereknek az aszimptotikus értékeket tekintettük (azaz a legmagasabb elvívő rátánál mért illesztett diffuzivitásokat és szolubilitásokat). Az illesztő paraméterek értékei:

$$a = 0,92, b = 0,35, c = 1,90, d = 0,39. \quad (54)$$

Az eredmények arra engedtek következtetni, hogy elégtelen elvívő áram esetén nem szükséges megismételni a mérést magasabb elvívő rátákra (bizonyos minták esetén elegendően erős áramlási sebesség nem is állítható elő). A mérési eredményeink statisztikáiból (ld. 18. ábra és 19. ábra) kimutattam, hogy ahhoz, hogy a meghatározott gáz permeációs paraméterek 5% hibahatáron belülre esnek abban az esetben, ha a mérés eleget tesz a $10 < CE$ feltételnek. Tehát tetszőleges v rátájú permeációs görbe paramétereinek látszólagos értékei extrapolálhatóak a valódi értékekhez az (52) és az (53) összefüggések segítségével.

IV.5. Összegzés

A permeációs mérések matematikai kiértékelési módszerei hatékonyabbá és gyorsabbá váltak a Look-Up Table-ök implementálásával. Az elvégzett kísérletekből kiderült, hogy a detektált permeációs görbék (és így az azokon keresztül illesztett permeációs paraméterek) függenek a tömegáram-szabályzó által előállított elvívő gáz áramerősségétől.

Leírtam egy exponenciális jellegű függvénnyel a **GPP**-k v elvívő rátától való függésének a jellegét. Az eredmények ismeretében lehetőség nyílt a lassú elvívő ráták mellett meghatározott gázpermeációs paraméterek megbízhatóbb értékeinek a kiszámolására extrapoláció révén. Az ezen fejezetben bemutatott eredményeket 2013-ban publikáltuk a Polymer Testing című folyóiratban: [66]

V. Mérési hibák hatása az illesztett diffúziós paraméterekre

V.1. Bevezetés

(Az itt bemutatott munka részletes célkitűzése a III. fejezetben látható.) Az előzetes kutatási eredmények felvetették azt a kérdést, hogy kvantitatívan milyen körülmények, mekkora hibahatárok mellett kaphatóak elfogadhatóan megbízható permeációs paraméterek. Ennek a kérdésnek a megválaszolásához szimulációs módszerekhez folyamodtunk.

V.1.a) A LUT módszer kidolgozása elvívő áramlásos mérésekre

A korábbi publikációinkban az integrális görbe illesztése történt a Look Up Table módszerrel. Azonban a jelen munka során a klasszikus elvívőáramlásos módszert alkalmaztuk, ezért volt szükség kismértékben módosítani az illesztési eljárást.

A Carrier Flow esetben a felhasznált dimenziótlan függvény, amiből a LUT készül, a (30) összefüggés alapján következő:

$$f(x) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} ((-1)^n e^{-x n^2}) \quad (55)$$

A detektált permációs görbére történő illesztés a következőképpen skálázható:

$$C(t) = A \cdot J(t) = \frac{PAp}{l} \cdot f\left(t \cdot \frac{D\pi^2}{l^2}\right) \quad (56)$$

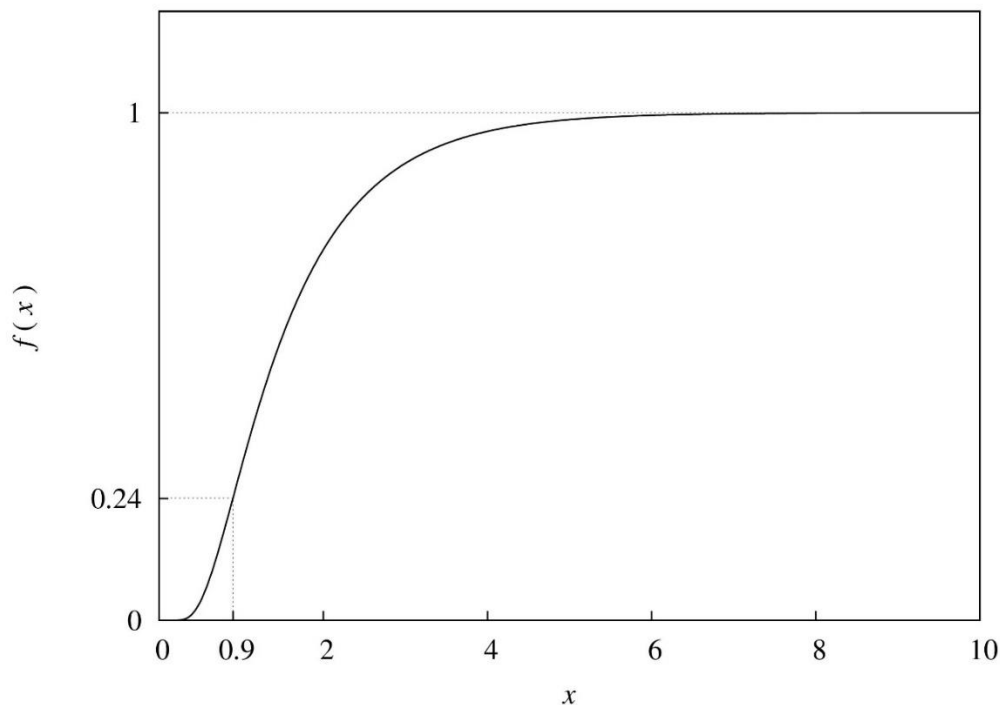
Tehát ebben az esetben az illesztő paraméterek az alábbi mennyiségek:

$$Q_1 = \pi^2 D/l^2 \quad (57)$$

$$Q_2 = PAp/l \quad (58)$$

Viszont az illesztések automatizálásához a **LUT** előállítása nem bizonyult elégségesnek. Az illesztések előkészítéséhez szükséges ismerni a valós értékeket jól becsülő kezdőparamétereket is, mivel az alkalmazott Levenberg-Marquardt illesztő algoritmus (sok más illesztő algoritmushoz hasonlóan) a paramétertér egy előre megadott pontjából kiindulva keresi a legjobban illeszkedő paramétereket.

Az (55) összefüggést analizáltam ezeknek a becsülő értékeknek a kiszámolásához. A 20. ábrán látható a dimenziótlan függvény képe. Világos, hogy az $f(x)$ függvény egy platóval rendelkezik, azaz aszimptotikusan 1-hez (az illesztés és a mérés esetén Q_2 -höz) tart. Numerikus differenciálás révén az is kiderült, hogy függvény rendelkezik egy inflexiós ponttal az $x = 0,9$ helyen, és ott a plató 24%-át veszi fel a függvény értéke.



20. ábra. A **CF** elrendezés mérési eredményeinek kiértékeléséhez alkalmazott dimenziótlan permeációs görbe ((55) egyenlet). Numerikus differenciálással megmutatható, hogy aszimptotikusan 1-hez tart, és a 0.9-es helyértéknél inflexiós pontja van.

Mérések, illetve illesztések esetén az inflexiós idő ezen analízis alapján:

$$t_i = \frac{0,9l^2}{D\pi^2} \quad (59)$$

Mérések és illesztések esetén a fluxusának a platója expliciten:

$$J_p = Pp/l \quad (60)$$

Ezek a mennyiség a **TLM**-ban szereplő Time-Laggal és az illesztett egyenes meredekségével analóg szerepet töltenek be.

Ezen ismeretek alapján könnyű azokat a tartományokat megadni, amelyekbe a paramétereknek esniük kell. Minden esetben a két paraméter pozitív, és emellett:

$$Q_2 \approx AJ_p \quad (61)$$

(Mivel nem közvetlenül fluxust, hanem koncentrációt mér a fotoakusztikus detektor.) A J_p meghatározása a permeációs görbéből úgy történt, hogy az adatpontok utolsó 5%-ának az átlagát vettem az illesztések előtt. Ebből az inflexiós időt úgy határoztam meg az alkalmazott algoritmusokkal, hogy a kapott átlag 0,24-szereséhez legközelebb álló időpontot keresttem meg. Így a másik illesztő paraméter kezdőértéke:

$$Q_1 \approx \frac{0,9}{t_i} \quad (62)$$

V.1.b) A mérési hibák szimulációjához alkalmazott módszerek

A szimulációkhoz részben mért, részben a (30) összefüggés alapján numerikusan generált görbéket vizsgáltam. A korábbi kísérleteinkből [66] a szilikon gumi és az 1-es típusú PE áteresztési görbéit használtam fel metán esetén. Az elméleti görbék létrehozásához felhasznált paramétereket a 2. táblázat tartalmazza. A görbékhez normális eloszlású véletlenszerű zajt adtam a 2. táblázatban látható szórással és 0 várható értékkel. Mindegyik esetben legeneráltam az (35) összefüggésnek megfelelő integrális görbéket is az elemzésekhez. Az elméleti görbénél minden szimulációt ötször ismételt meg más-más seeddel generált zajokkal, így lehetőség nyílt átlag és szórás számítására.

D [10^{-11} m ² /s]	S [10^{-6} 1/Pa]	P [10^{-17} m ² /s/Pa]	Time-Lag [s]	J_p [10^{-15} m ³ /s]	Zaj [10^{-15} m ³ /s]
10	0.5	5.0	1667	19200	96
3.0	0.8	2.4	5556	9200	46
1.0	1.0	1.0	16670	3800	19
0.3	1.5	0.45	55560	1740	8.7
0.1	2.0	0.20	166700	760	3.8

2. táblázat. A szimulációkhoz felhasznált műgörbék adatai

Az elméleti és a mért permeációs görbéket 4 különböző transzformációval módosítottam [88]:

1. Időbeli levágás: a permeációs görbéknek adathosszát megrövidítése. A transzformáció mértékéül a legutolsó mérési adat időpontjának és a görbe TL-jának az arányát választottuk: t_{max}/TL
2. Zajnövelés: a görbéhez hozzáadódik normális eloszlású, de változó szórású zaj. Ebben az esetben a jel/zaj viszonyt (SNR) úgy definiáltuk, hogy a plató átlag értékét elosztottuk a zaj szórásával.
3. Függőleges eltolás: Az offset-hiba szimulációja az adatpontok fix számmal történő eltolásával. A transzformáció mértéke ebben az esetben $\Delta J/J_p$, azaz a fluxust eltoló állandó és a plató aránya.
4. Időeltolás: mérés indításának eltolását szimuláló transzformáció, az adatpontok időpontjaihoz adódik hozzá ebben az esetben egy fix mennyiség. A transzformáció mértékéül az időeltolás és a TL arányát választottuk: $\Delta t/TL$.

Miután a transzformációkat hattattuk az egyes görbékre, újra elvégeztük a hozzájuk tartozó illesztési eljárásokat. Az így kapott illesztett paraméterek (i alsó indexszel jelölve) természetesen eltértek az eredeti paraméterektől. Az eltéréseket a relatív mértékükkel használtuk fel az eredmények analizálásában:

$$\Delta D = \frac{D_i - D}{D} \quad (63)$$

$$\Delta S = \frac{S_i - S}{S} \quad (64)$$

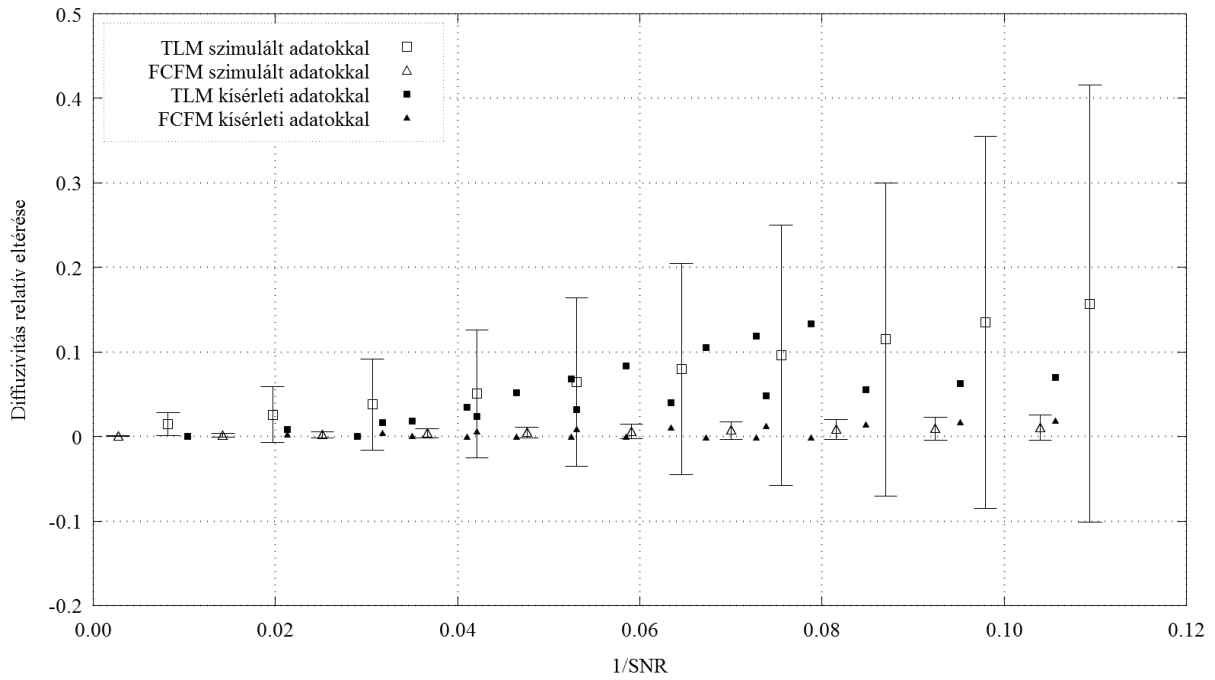
$$\Delta P = \frac{P_i - P}{P} \quad (65)$$

V.2. Eredmények

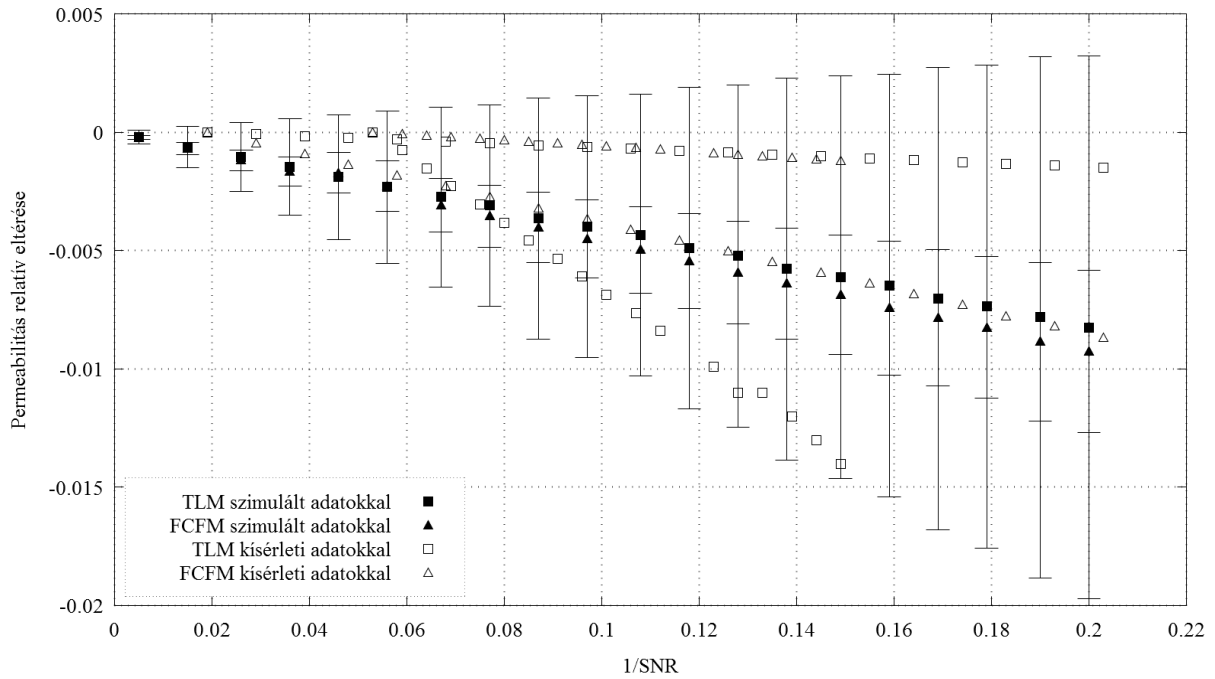
Az alábbi ábrákban az egyes transzformációk által okozott paraméter eltérések értéke látható a transzformációk függvényében. A korábbi publikációinkban [88] az integrális görbék kiértékelését a **TLM** (Time-Lag Method), míg a differenciális görbék kiértékelését az **FCFM** (Full-Curve Fitting Method) jelzőkkel különböztettük meg. Ezt a megkülönböztetést használtam fel az eredményekben látható grafikonokon is.

V.2.a) Zajnövelés

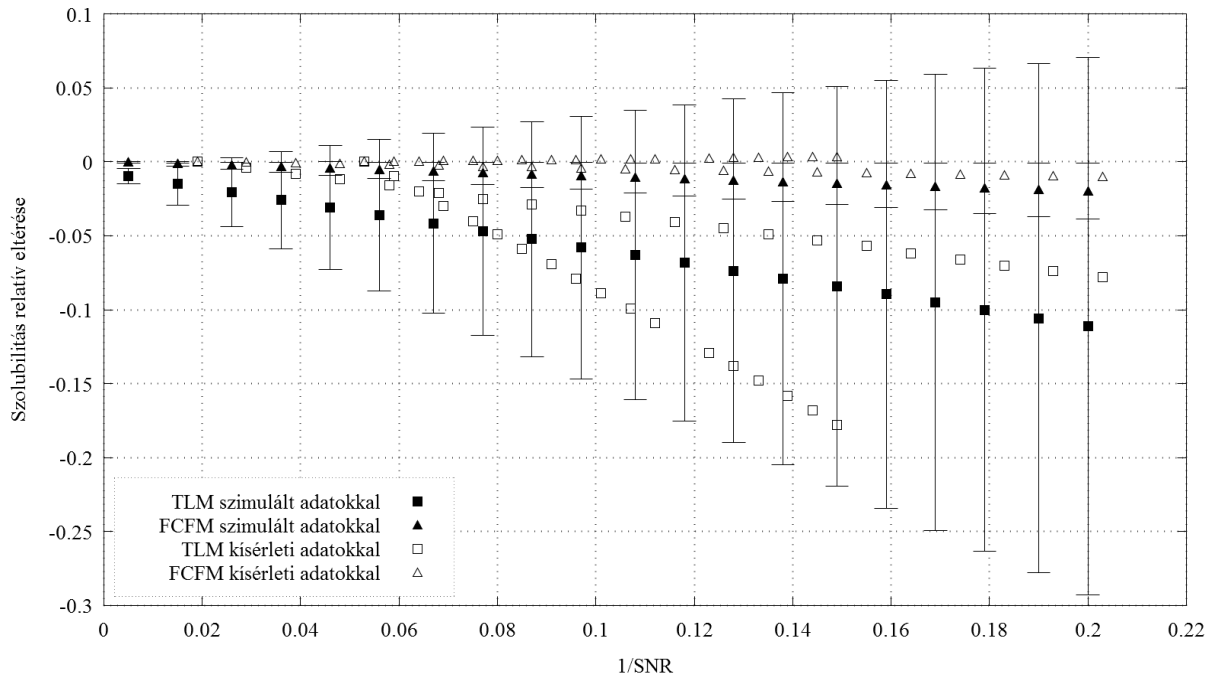
Bár a korábbi definíció szerint a jel/zaj viszony ennek a transzformációnak a mértéke, és ez a gyakorlatban az egyik legelterjedtebb zajt jellemző mennyiség, mégis praktikusabbnak találtuk bevezetni a zaj/jel viszonyt ($1/\text{SNR}$).



21. ábra A zajnövekedés hatása a diffúziós látszólagos értékére.

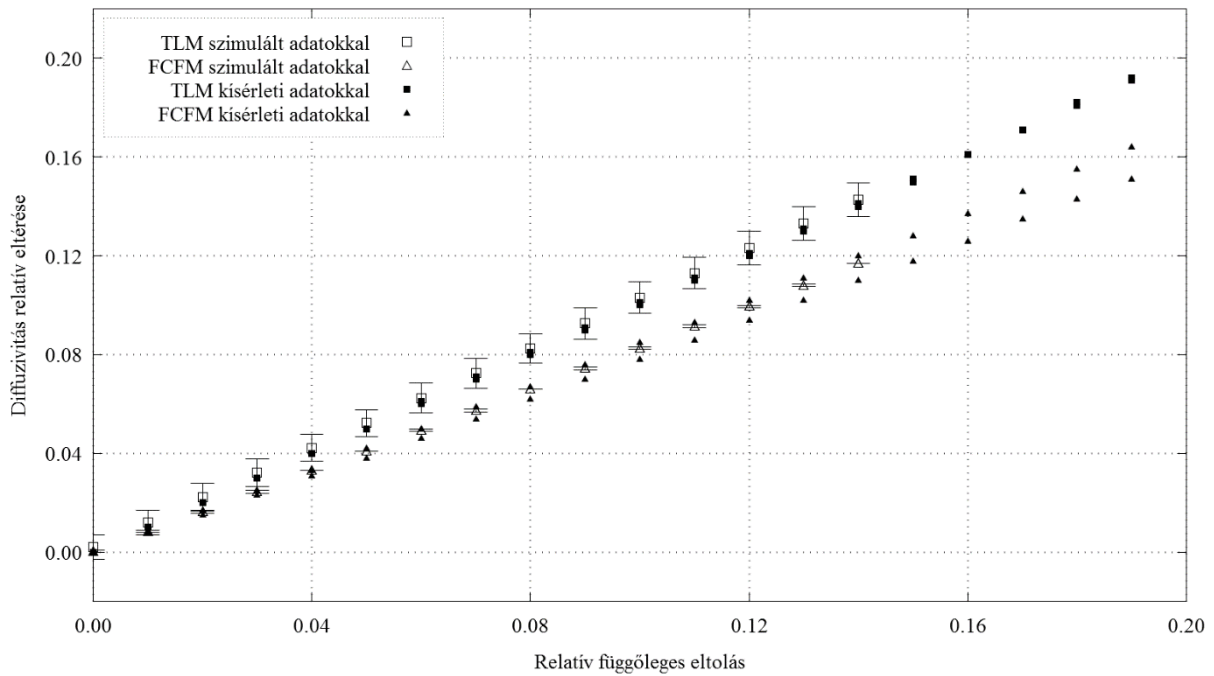


22. ábra A zajnövekedés hatása a permeabilitás látszólagos értékére.

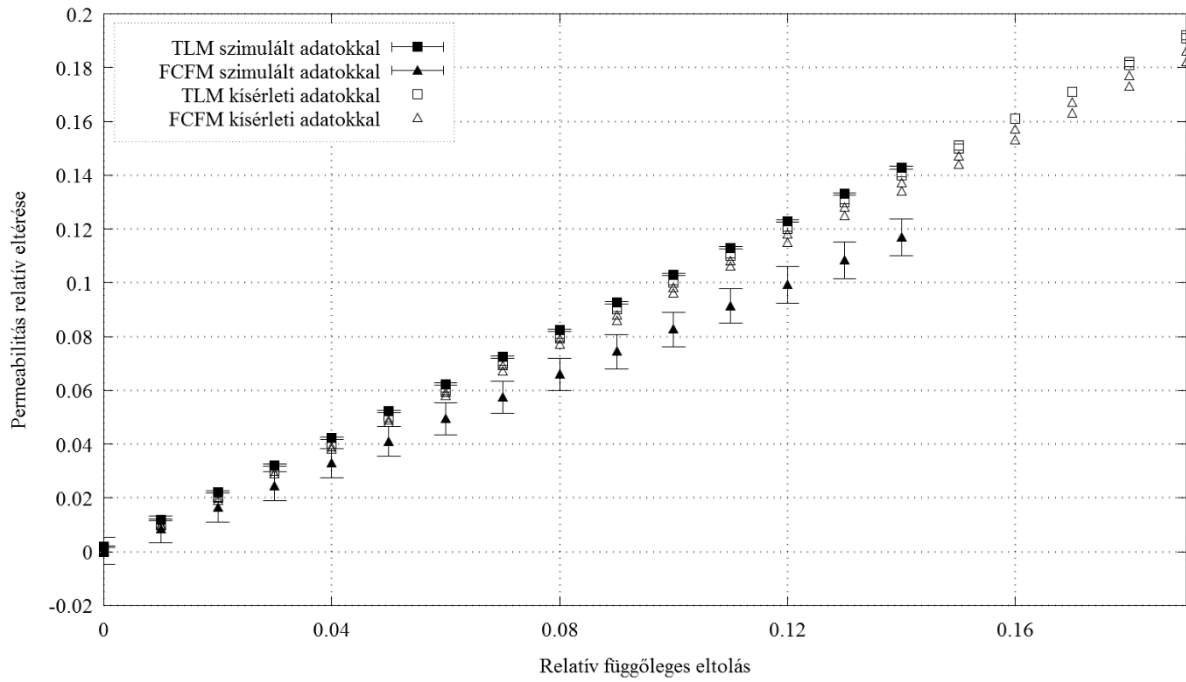


23. ábra A zajnövekedés hatása a szolubilitás látszólagos értékére.

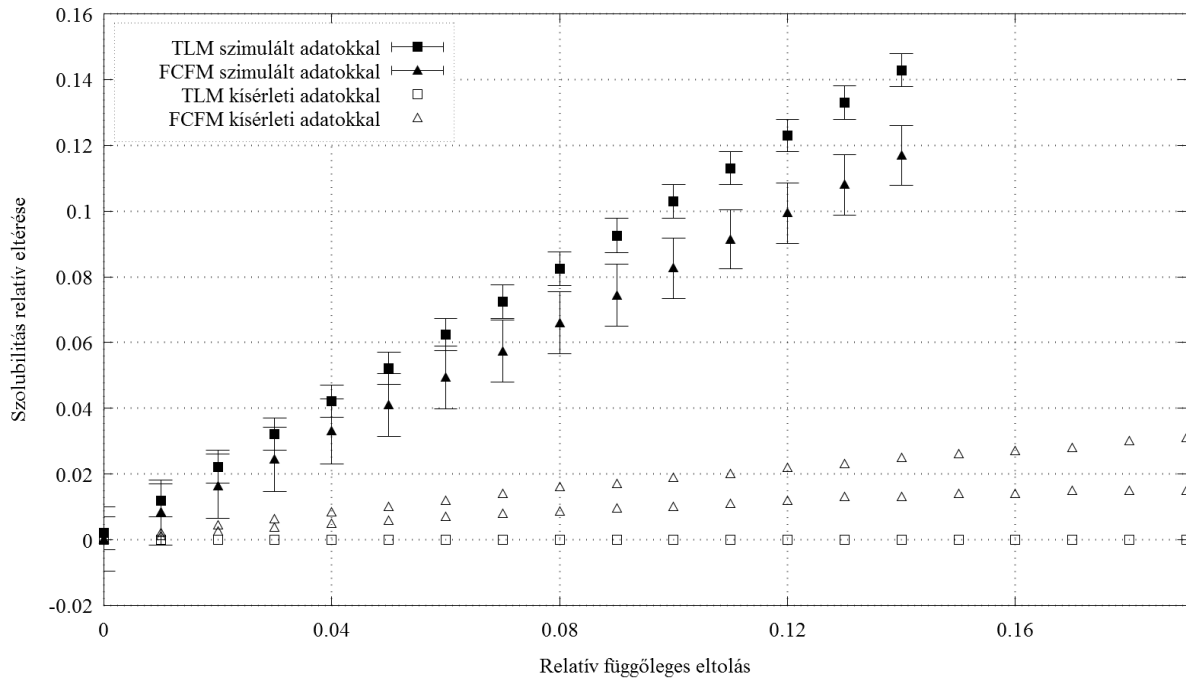
V.2.b) Vertikális eltolás



24. ábra. Az offset-hiba hatása a diffúzió látszólagos értékére.

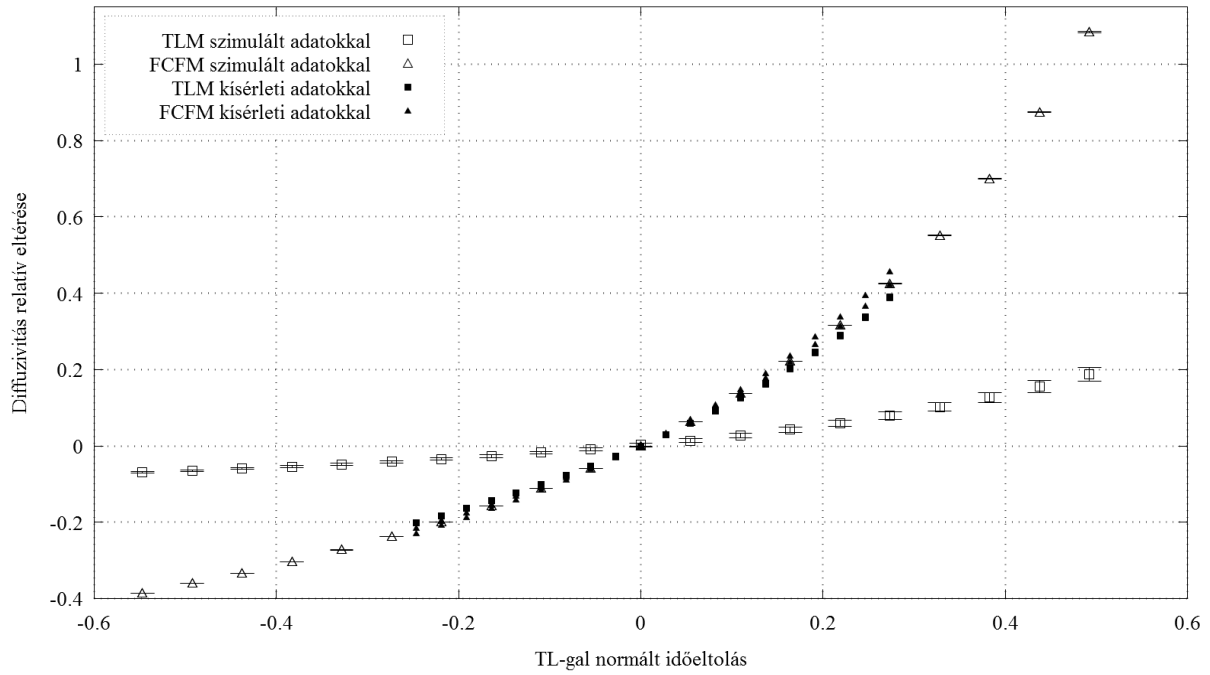


25. ábra. Az offset-hiba hatása a permeabilitás látszólagos értékére.

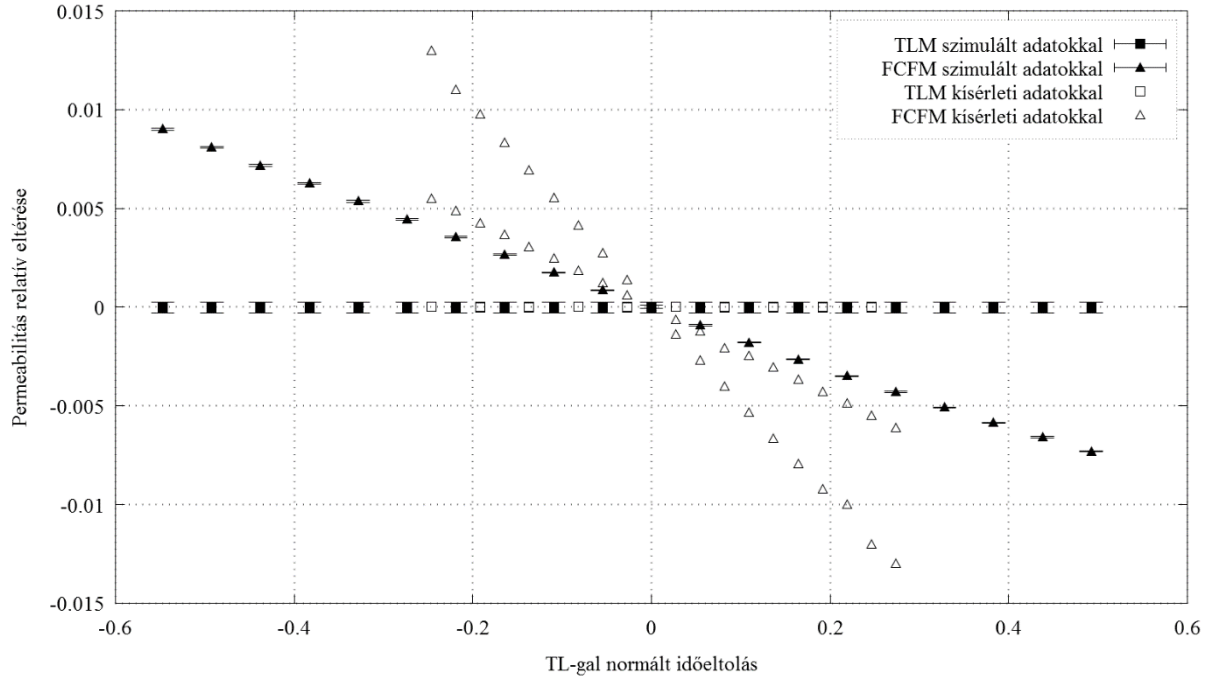


26. ábra. Az offset-hiba hatása a szolubilitás látszólagos értékére.

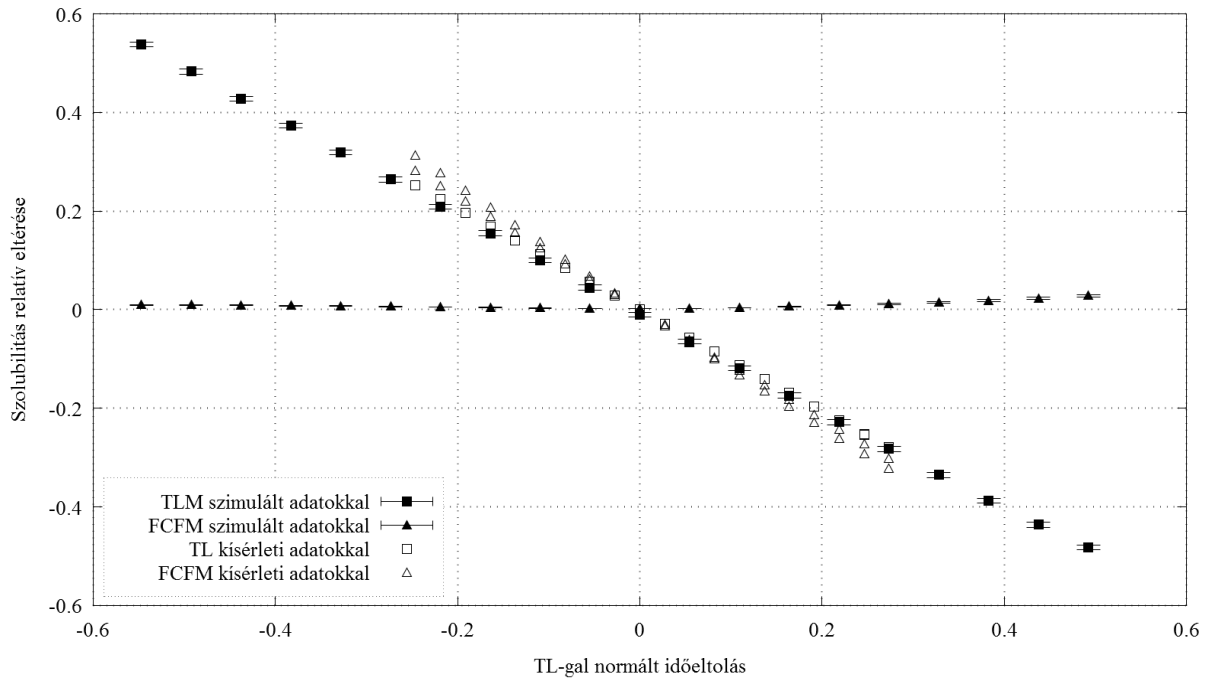
V.2.c) Időeltolás



27. ábra. Az időeltolás hatása a diffúzió látszólagos értékére.

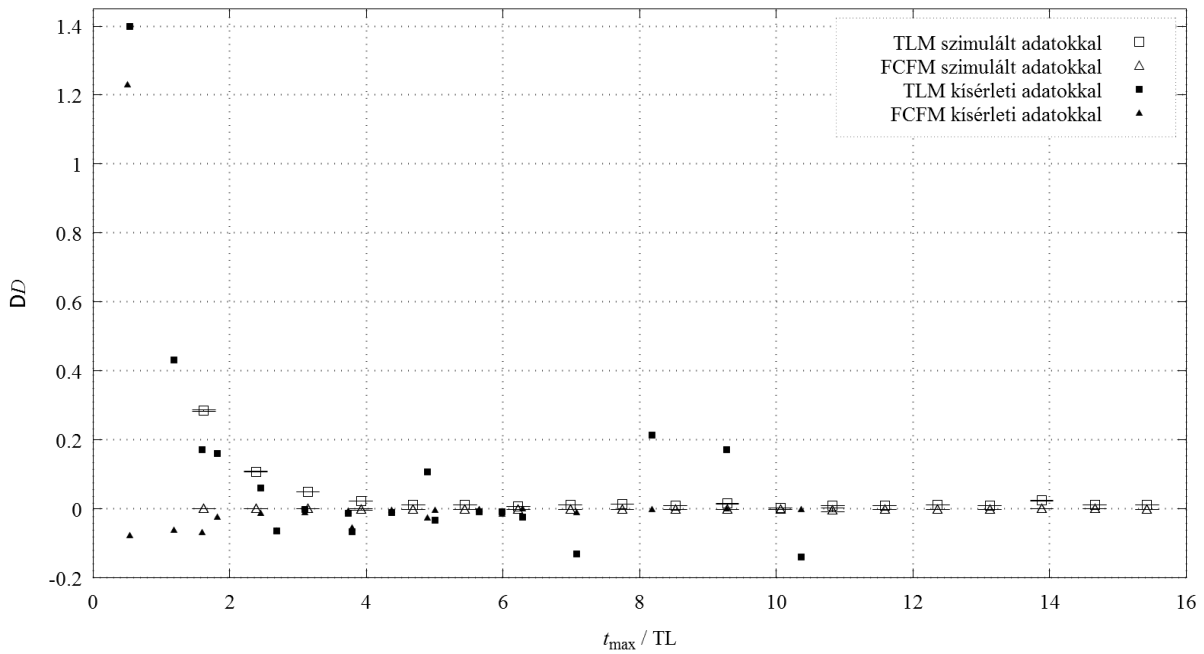


28. ábra. Az időeltolás hatása a permeabilitás látszólagos értékére.

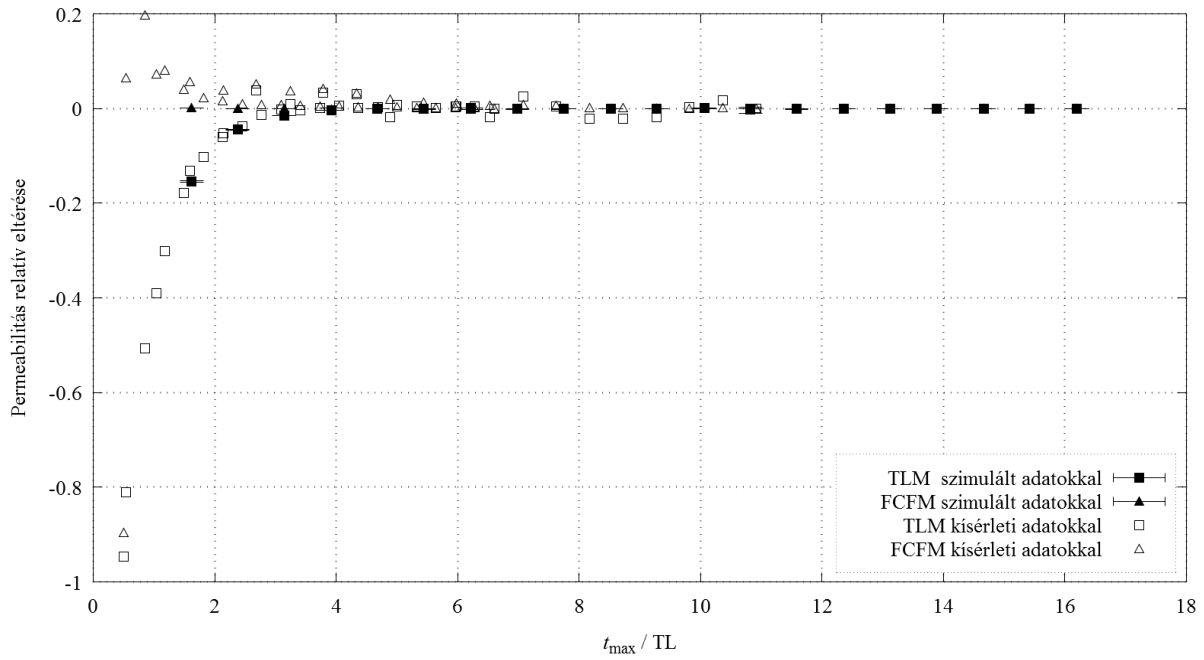


29. ábra. Az időeltolás hatása a szolubilitás látszólagos értékére.

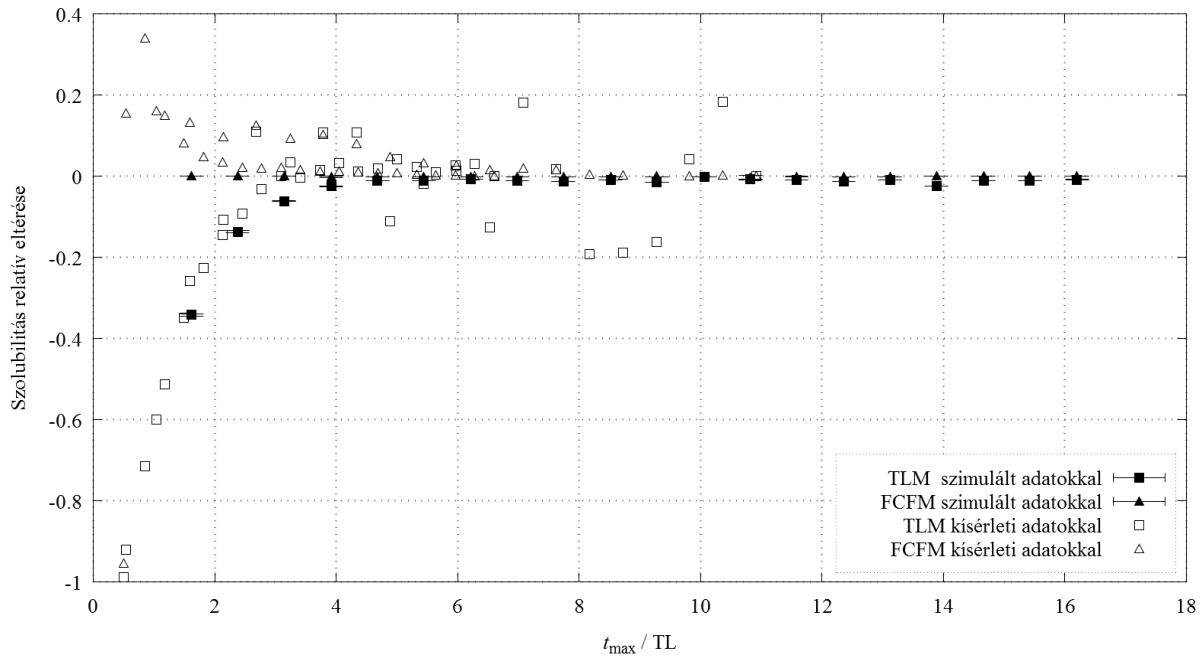
V.2.d) Levágás



30. ábra. Az időlevágás hatása a diffuzivitás látszólagos értékére.



31. ábra. Az időlevágás hatása a permeabilitás látszólagos értékére.



32. ábra. Az időlevágás hatása a szolubilitás látszólagos értékére.

V.3. A szimulációkból levont következtetések

Ahhoz, hogy kvantitatív útmutatást lehessen adni az egyes transzformációk okozta hibák korrekciójára, szükséges mindenekelőtt definiálni egy elfogadható határt ΔD , ΔS és ΔP értékére. Munkánk során első megközelítésben 20% -ot definiáltunk tolerancia határnak. Viszont az eredményekben bemutatott grafikonokból világossá vált, hogy ez az érték más és más lehet transzformációtól függően.

Mintától függően jellemző a permeációs mérésekre a rendkívül hosszú mérési idő igénye (sok esetben akár hetekben mérhető a hosszuk). Az egyik legjelentősebb eredmény a mérések és a szimulációk alapján az, hogy bebizonyosodott, hogy nem szükséges $3TL$ -nyi időnél tovább folytatni a kísérleteket. Ezen határ fölött az eltérések a valódi **GPP**-től elhanyagolhatóvá válnak. Ez megerősíthető azzal a ténnyel, hogy a Time-Lag megállapításához szükséges a permeációs görbék kései, lineáris szakasza.

A jel/zaj viszony esetén kiemelkedően jobb (alacsonyabb) az **FCFM** érzékenysége. 10 SNR esetén is elfogadható határokon belül maradnak az illesztett paraméterek. A **TLM** azonos zajszintek mellett akár egy nagyságrenddel nagyobb relatív eltérést is produkálhat a valódi paraméterektől.

V.4. Összegzés

Szimulációk segítségével összehasonlítottam különböző permeációs görbéket kiértékelő módszereket. Teszteltem a megbízhatóságukat növekvő zajszintekkel, vertikális és horizontális eltolásokkal, illetve adatlevágásokkal szemben.

Az eredmények révén a jövőbeni mérések elégséges körülményeit is sikerült meghatározni. Korábbi mérési eredmények, és műgörbék analizálásával megmutattam, hogy a Carrier Flow elrendezés, és a hozzá párosított matematikai kiértékelési módszerek – a rendkívül gyors permeációs folyamatok kivételével – mindig előnyösebbek a hagyományos Time-Lag számolásokhoz, a zárt keringetési módszerekhez, és a numerikus integrálással párosított Carrier Flow mérésekhez képest. Az eredményeket 2015-ben publikáltuk a Polymer Testing c. folyóiratban: [88]

VI. Rendszerelméleti vizsgálatok

VI.1. Bevezetés

A mérőrendszerrel a korábbi tapasztalataink alapján tudtuk, hogy az elvívó rátától függő eredményeket szolgáltat. A célunk az volt, hogy ezt a függést a rendszerelmélet eszközeivel felhasználva kiküszöböljük. A kezdeti számolásokban több módszerrel kísérleteztem: átviteli függvények meghatározása Fourier-transzformációs és Laplace-transzformációs módszerekkel, állapotér-regresszió, ARX (autoregresszív exogén) modell. Viszont a legjobb reprezentációnak a kémiai reaktorteknikából jól ismert Residence Time Distribution alkalmazása bizonyult. Ezzel a módszerrel kaptuk az a priori ismereteinkkel leginkább összhangban álló eredményeket.

VI.2. Vizsgálati módszerek

A szimulációk az átviteli karakterisztikák meghatározásához két különböző irányba ágaztak el.

1. Az első megközelítésben az 1. táblázatban összefoglalt kísérleti eredmények közül az 1-es típusú PE és a szilikongumi permeációs görbéit használtam fel (mindkét gáz esetében). Ezek a görbék eredeti formájukban elégtelen jel/zaj viszonytal rendelkeztek, ezért a rájuk illesztett (30) összefüggésnek megfelelő célfüggvényekkel dolgoztam.
2. A második megközelítésben bemenetként műgörbét generáltam ugyanezzel a összefüggéssel és a (52) és (53) függvények szerinti transzformációval.

A két különböző típusú bemenet után viszont a szimulációk azonos eljárásokkal folytatódtak. Minden esetben feltételezve volt, hogy az elvívó gáz áramerősségének növelésével ($v \rightarrow \infty$) a rendszer hatása eltűnik, ezért az $E(t, v)$ függvények kiszámításához a következő dekonvolúciót használtam [57], [89]:

$$E(t, v) = C(t, v) \frac{1}{*} C(t, \infty) \quad (66)$$

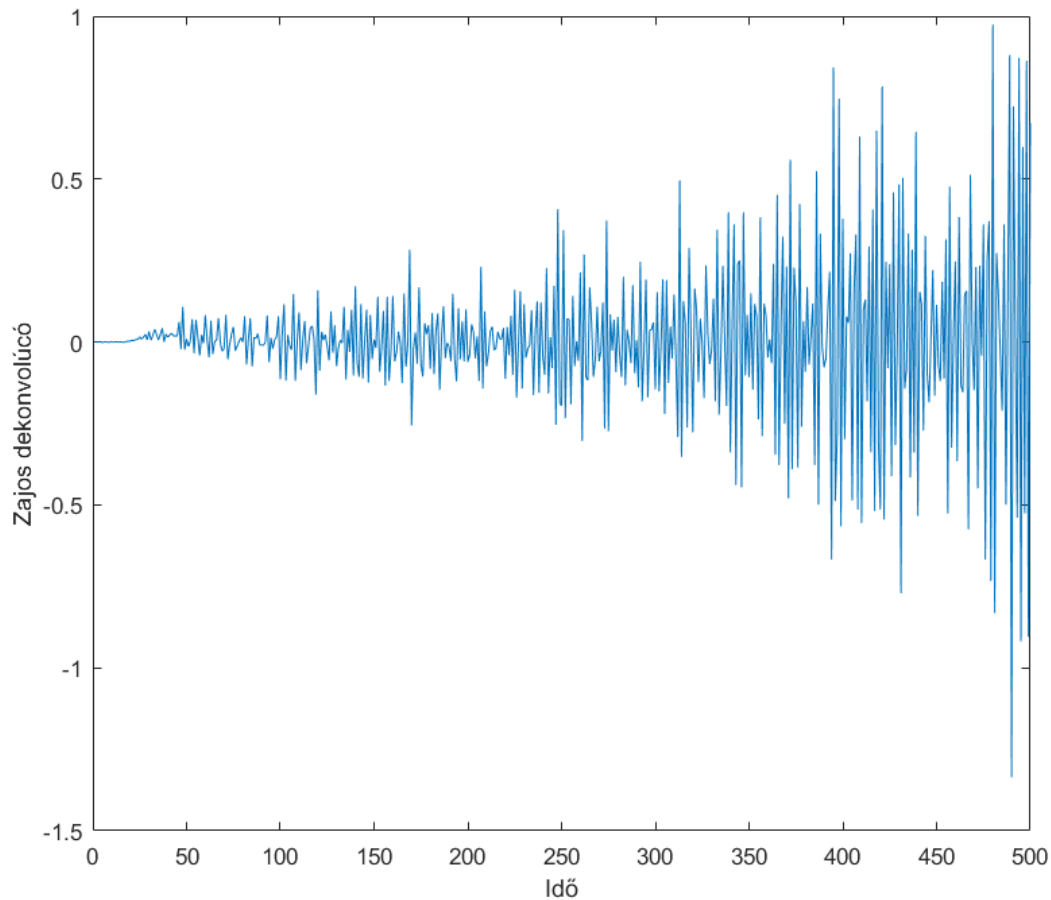
Sorszám	D [10^{-11} m ² /s]	S [10^{-6} 1/Pa]	a	b	c	d
I.	1,7	1,1	0,0231	0,6091	0,0304	1,1869
II.	2,6	2,9	0,0176	0,8544	0,0216	2,4275
III.	160,0	5,1	0,0264	0,2320	0,0183	0,3060
IV.	190,0	17,0	0,0548	0,7066	0,0827	1,4096

3. táblázat A szimulációban használt műgörbék permeációs paramétereit és sebességfüggéseit a (52) és (53) egyenleteknek megfelelően.

A műgörbék esetében kézenfekvő volt, hogy $C(t, \infty)$ a (30) függvény az előre megadott 3. táblázat szerinti **GPP**-kel. Ugyanakkor a mért görbék esetén, maguk a mért görbékre illesztett függvények adják a $C(t, v)$ -ket, míg $C(t, \infty)$ az illesztésből származó **GPP**-k alapján a (52) és (53) függvények aszimptotikus értékeiből adódott. (A magas elvívó rátákhoz tartozó mérések nem adtak elég sima eredményeket.)

Nem lehetett közvetlenül a nyers mérési adatokkal számolni, az illesztések szükségesnek bizonyultak, mivel a dekonvolúció nagyon érzékeny a fluktuációkra. Emellett felmerül az egyes mért permeációs görbék esetén az a probléma is, hogy a mintavételezés eltérő (néha nem is tökéletesen egyenközű). Így az egyes adatpontok időpontjai nincsenek összhangban. Zajos görbék esetén interpolációs technikák szóba sem jöhetnek, mivel nagy zajok értékeit nem lehet pontosan megjósolni. Példaként látható a 33. ábra grafikonján két valódi – zajjal terhelt – adatsor dekonvolváltja.

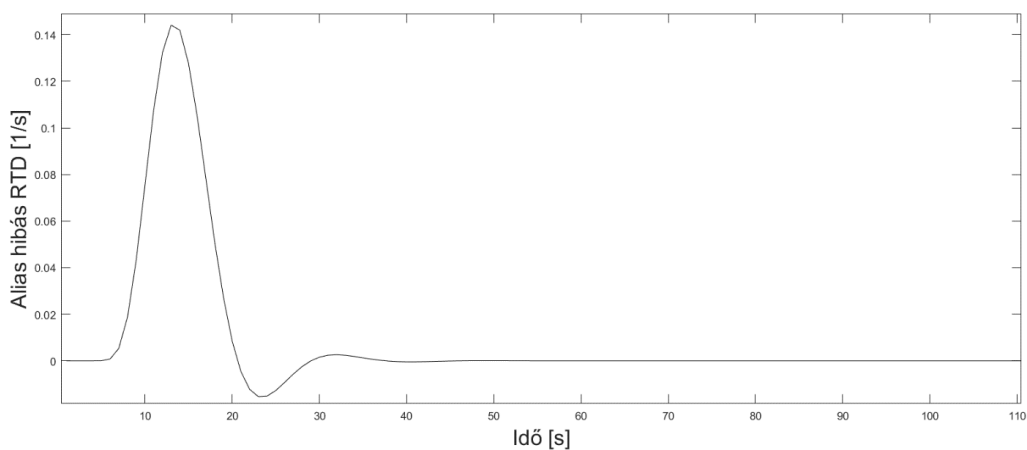
Mivel a dekonvolúció egy osztás jellegű művelet, így 0-hoz közeli függvényértékek szingularitásokat (sok esetben hibákat) okoztak. Tehát szükségszerű volt az egyes $C(t, \infty)$ függvények origóhoz közeli értékeinek a levágása a dekonvolúció előtt. Ezen felül a numerikus dekonvolúció egy M hosszúságú számlálóból és egy N hosszúságú nevezőből egy $M - N + 1$ hosszúságú eredményt hoz létre, így mindenképp biztosítani kell azt, hogy az $M - N$ különbség kielégítően nagy legyen.



33. ábra. A szilikon minta 100 sccm-es és 20 sccm-es zajos permeációs görbéjének a dekonvolváltja (szén-dioxid a célgáz).

VI.3. Eredmények

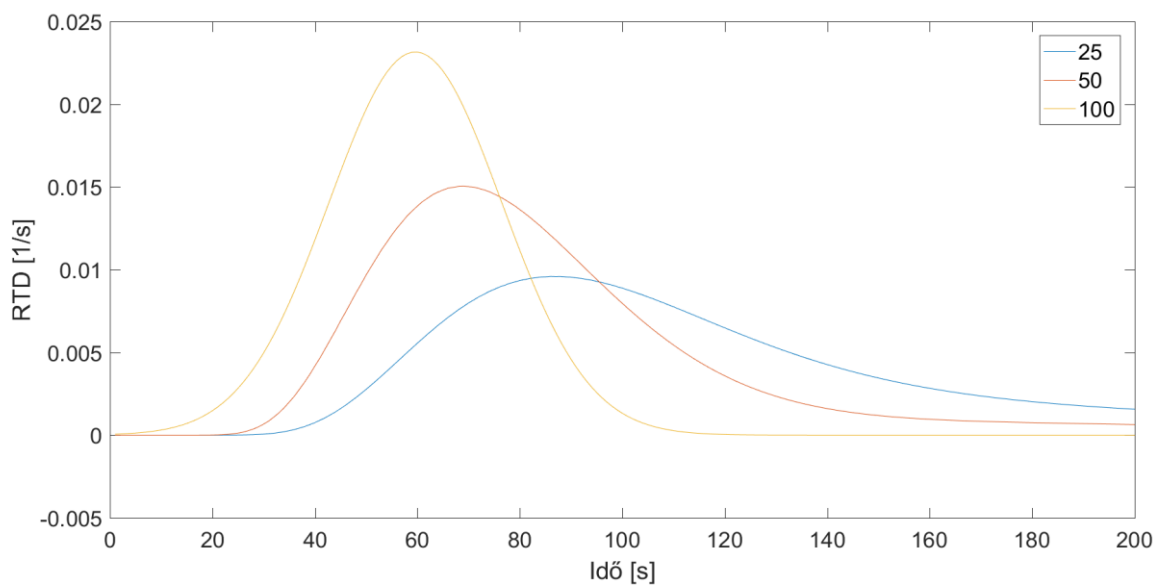
A levágások ellenére szingularitási effektusok sajnos elkerülhetetlenek voltak ugyanígy a dekonvolúció osztásjellege miatt. A dekonvolúció numerikusan történt (a (30) összefüggés bonyolult mivolta miatt), és ez a $v = 0$ -hoz közeli $C(t, v)$ -k esetén alias hibákat, és emiatt oszcillációkat okozott. Példa látható ilyen alias-hibára az alábbi ábrán:



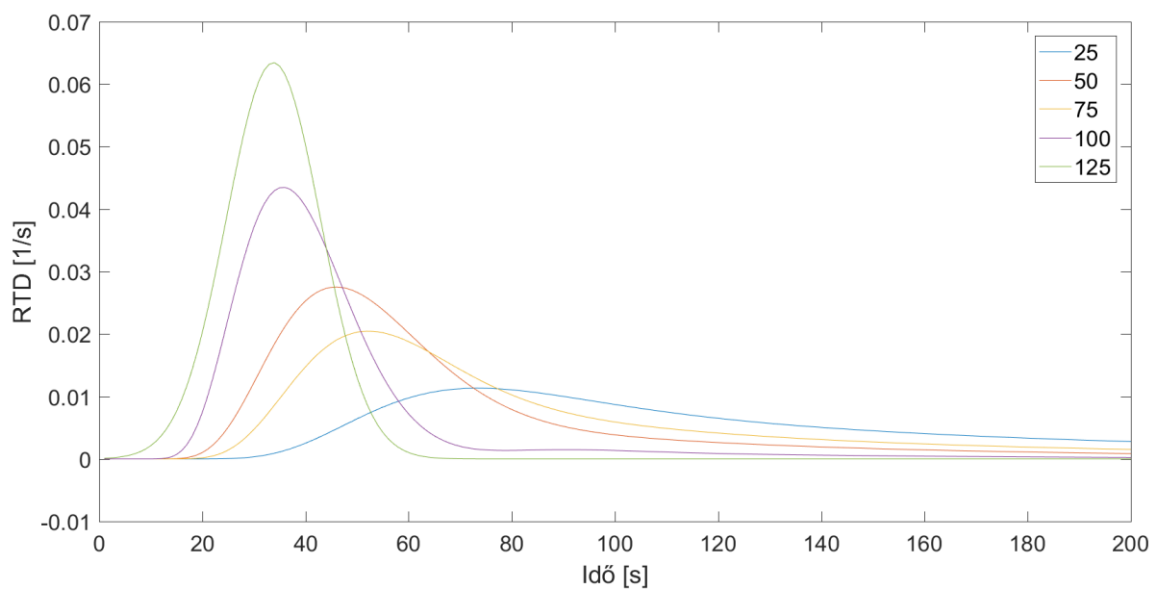
34. ábra. Az Alias hiba okozta oszcilláció. A RTD egy nemnegatív függvény, ugyanakkor a 20. másodpercnél láthatóan nem a 0-ba simul az értéke, hanem a negatív irányba túlmegy.

VI.3.a) Mért görbékéből számolt RTD-k

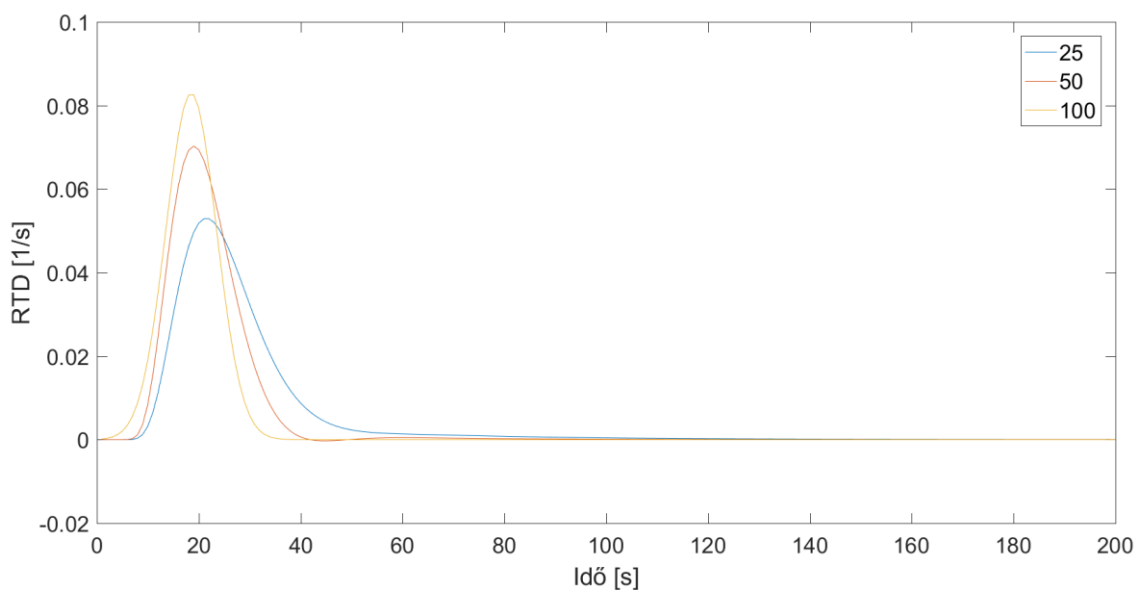
Az egyes mért eredményekre illesztett permeációs görbékéből származó **RTD** függvények grafikonjai a hozzájuk tartozó lassú elvivő rátákkal láthatóak a 35-38. ábrákon.



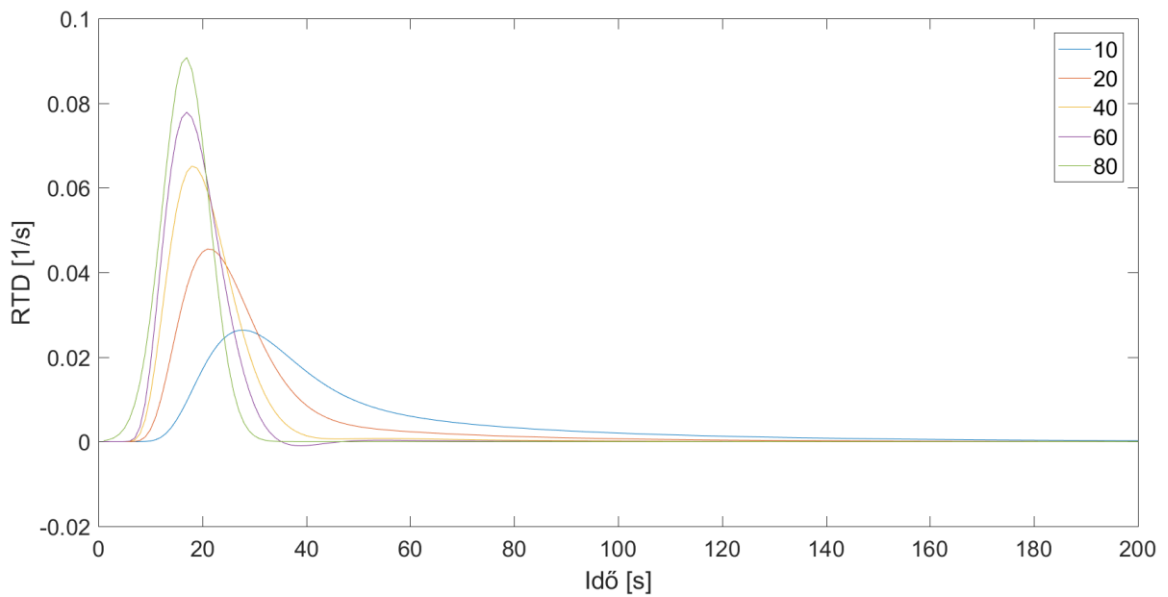
35. ábra. Kísérleti görbékéből számolt RTD-k. Minta: PEI, gáz: metán. A jelmagyarázatban az elvivő áramok sccm-ben értendő erőssége található.



36. ábra. Kísérleti görbékből számolt RTD-k. Minta: PE1, gáz: szén-dioxid. A jelmagyarázatban az elvivő áramok sccm-ben értendő erőssége található.



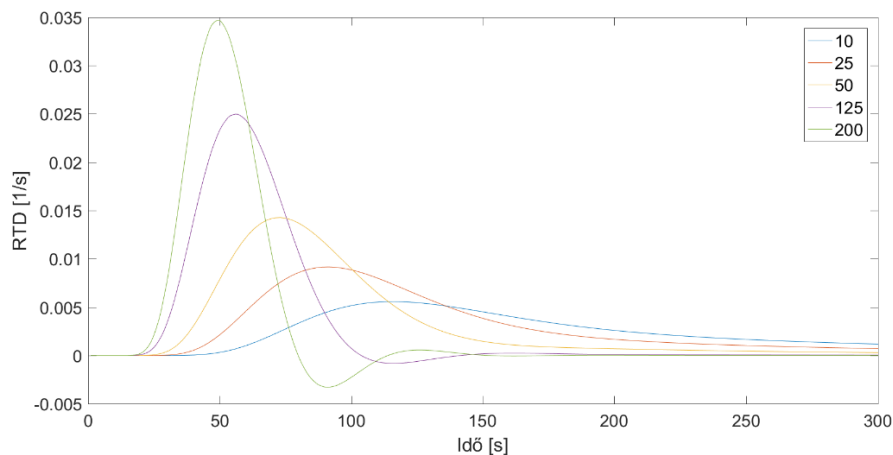
37. ábra. Kísérleti görbékből számolt RTD-k. Minta: szilikongumi, gáz: metán. A jelmagyarázatban az elvivő áramok sccm-ben értendő erőssége található.



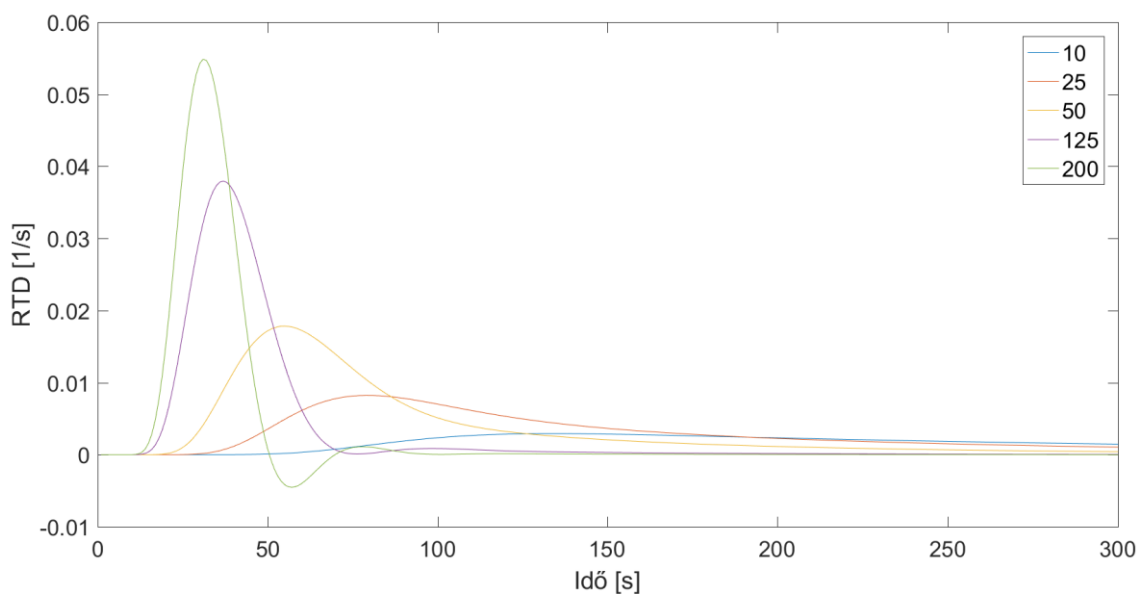
38. ábra Kísérleti görbékből számolt RTD-k. Minta: szilikongumi, gáz: szén-dioxid. A jelmagyarázatban az elvivő áramok sccm-ben értendő erőssége található.

VI.3.b) Műgörbékből számolt RTD-k

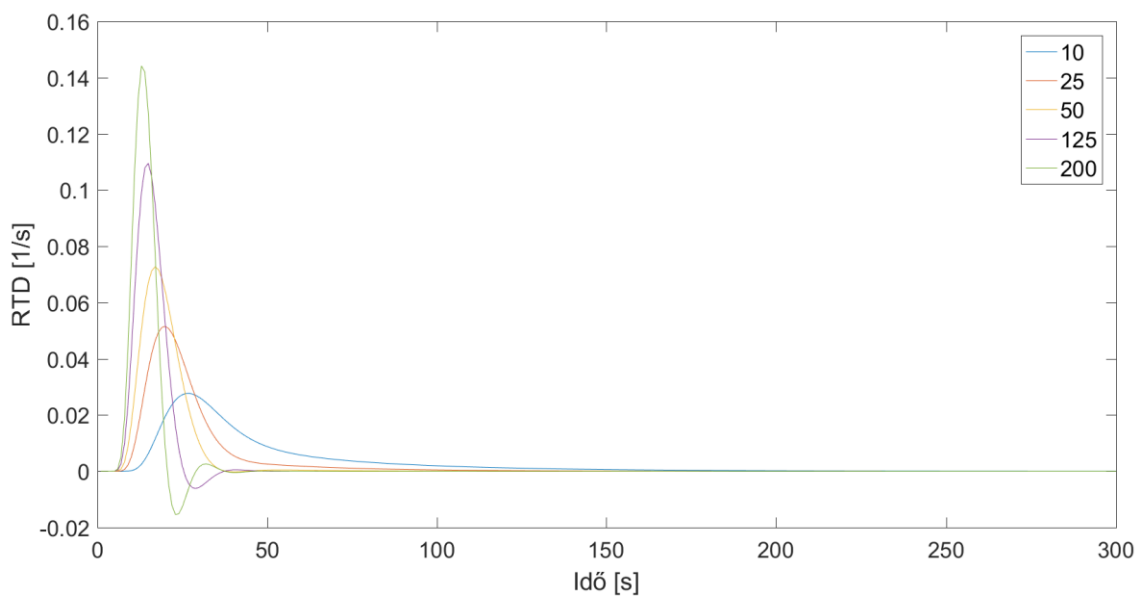
A 39-43. ábrákon pedig a szimulált görbékből származó eredmények láthatóak. Mivel elméleti görbék esetén bármilyen elvivő ráta lehetséges volt, itt az alacsony sebességekre megfigyelhető oszcilláció könnyen demonstrálható. A görbék ritkítva vannak ábrázolva az átláthatóság érdekében, valójában (ahogy az a statisztikai alfejezetnél látható lesz) sokkal több v értékre számítottam ki a függvényeket.



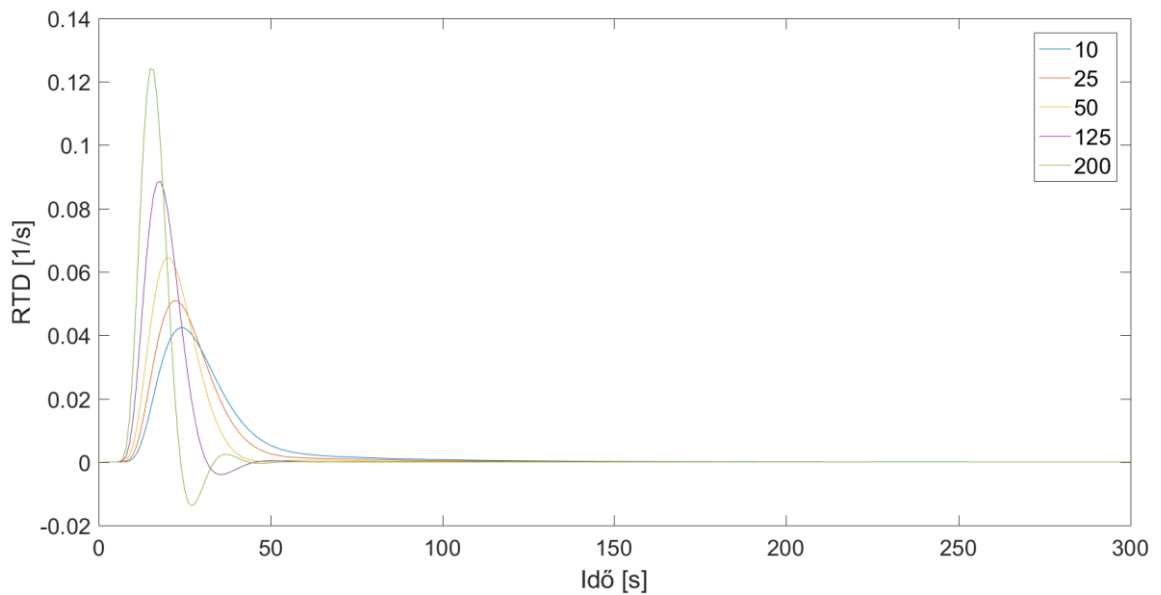
39. ábra. Elméleti görbékből számolt RTD-k. I. sorszámú GPP-k (3. táblázat). A jelmagyarázatban az elvivő áramok sccm-ben értendő erőssége található. Itt már kihangsúlyozottá válik az aliasolás okozta oszcilláció.



40. ábra. Elméleti görbékől számolt RTD-k. II. sorszámú GPP-k (3. táblázat). A jelmagyarázatban az elvivő áramok sccm-ben értendő erőssége található.



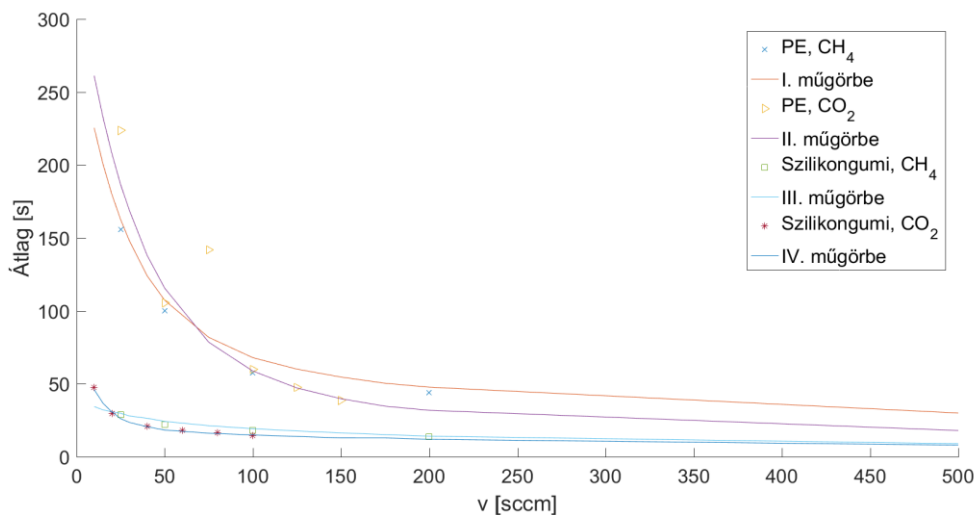
41. ábra. Elméleti görbékől számolt RTD-k. III. sorszámú GPP-k (3. táblázat). A jelmagyarázatban az elvivő áramok sccm-ben értendő erőssége található.



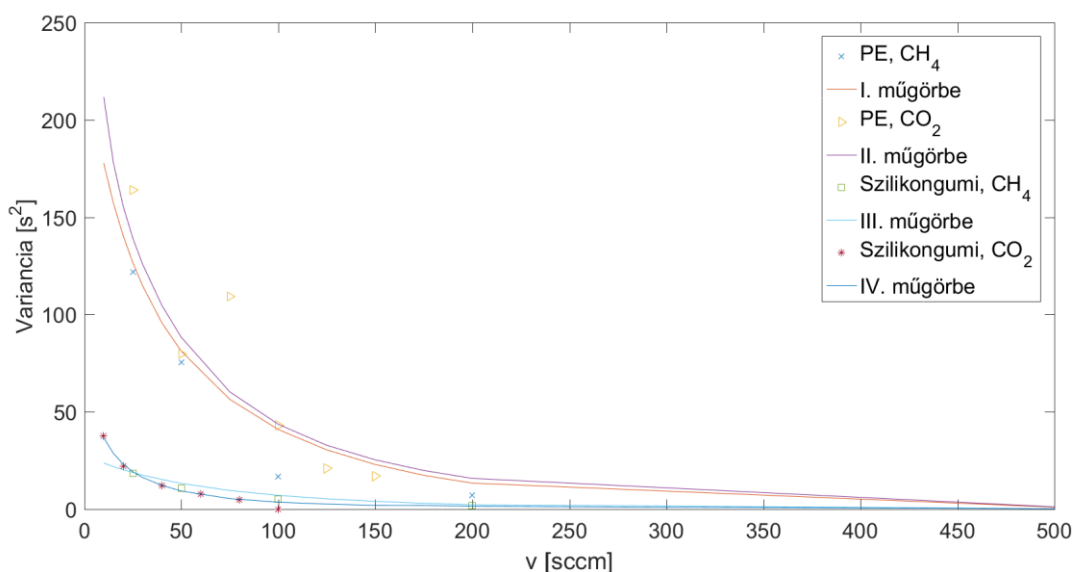
42. ábra. Elméleti görbékől számolt RTD-k. IV. sorszámú GPP-k (3. táblázat). A jelmagyarázatban az elvivő áramok sccm-ben értendő erőssége található.

VI.3.c) RTD-statisztikák

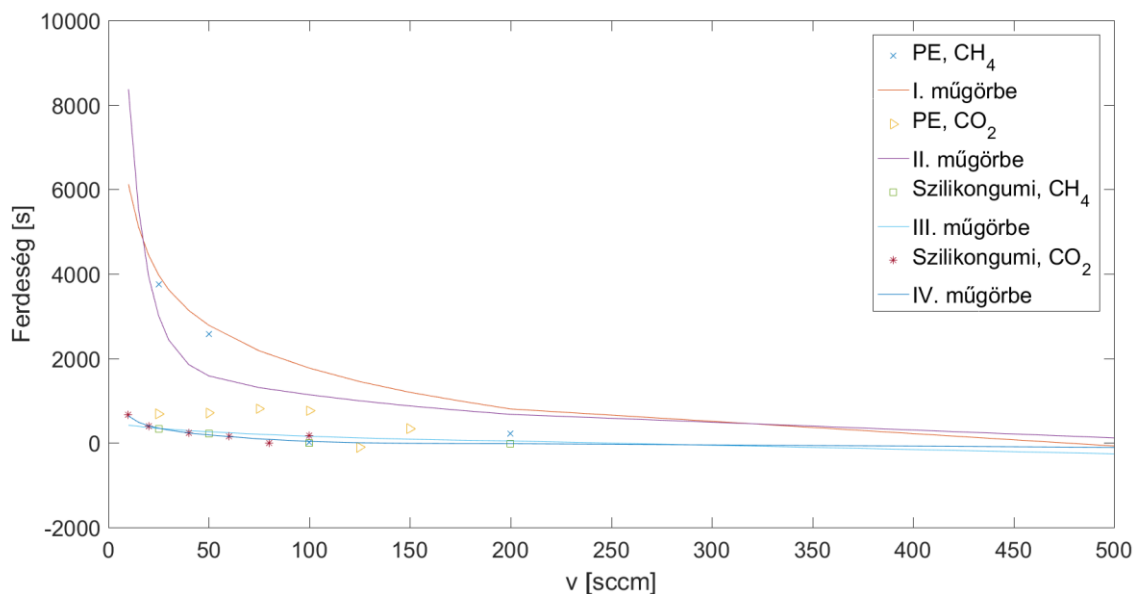
A (48), (49) és (50) egyenletek alapján az egyes elvivő rátákhoz tartozó görbék tulajdonságai beletömöríthetők a várható érték – variancia – ferdeség számhármassokba. Így az **RTD**-k elvivőráta-függéséről sokkal átfogóbb kép kapható az 43 - 45. ábrák grafikonjain.



43. ábra. A kiszámolt RTD-k várható értékei az elvivőáram erősségének függvényében.



44. ábra. A kiszámolt RTD-k varianciái az elvivőáram erősségének függvényében.



45. ábra. A kiszámolt RTD-k ferdeségei az elvivőáram erősségének függvényében.

VI.4. A levont következtetések

Mind a 35 - 42. ábrákból, mind a 43 - 45. ábrákból látható, hogy a hipotézis – amely szerint a rendszer hatása aszimptotikusan eltűnik – igaznak bizonyult. A dekonvolúciós számolásból származó Residence Time Distributionök – az alias-hibáktól eltekintve – nagyobb sebességekre az origóhoz közelebbi és nagyobb csúcsokkal rendelkeznek. Így a várható értékük, a variáciájuk, és a ferdeségük is csökken az elvivő gázáram növelésével.

Ugyanakkor elvárható a rendszereket leíró transzferfüggvényektől, illetve az **RTD**-éktől, hogy csak a rendszertől függjenek, a mintától nem, ami világosan nem teljesül 43 - 45. ábra grafikonjai alapján. A problémát az okozza, hogy a jelenleg rendelkezésre álló kísérleti elrendezések és detektálási technológiák nem nyújtanak információt a fogadókamra határán fellépő bemeneti jelről. Csak az elárasztott kamra koncentrációviszonyait tudjuk pontosan mérni és kontrollálni, így a membrán maga elválaszthatatlan része maradt a feketedoboz-rendszernek.

VI.5. Összegzés

Az ismertett eredmények lehetővé teszik rendkívül gyors permeációs folyamatok korrekcióját, ahol elégséges elvívó gázáramerősség előállítása nem lehetséges. Emellett irányt mutat ez a tanulmány arra, hogy olyan technológiák kifejlesztése szükséges, amelyeknél függetleníthető a membrán a rendszertől, vagy akár **RTD**-k számbavétele is szükségtelessé válhat nem permeatív módszerek kidolgozásával.

A bemutatott eredményeket publikálásra elfogadta 2018-ban a Photoacoustics c. folyóirat: [90]

VII. Összefoglalás

A PhD tanulmányaim keretében elsajátítottam a diffúzióelmélet több fontos tételét, megismertem az iparban elterjedt Time-Lag és Carrier Flow mérések működési elveit. A kutatásaim révén elsajátítottam programozási készségeket és rendszerelmélet néhány vizsgálati módszerét.

A munkámmal feltártam a Time-Lag és Carrier Flow módszerek sajátos hibaforrásait. Kimutattuk a gázpermeációs paraméterek függését egy fontos mérési paramétertől, az elvívó gáz áramerősségtől. Összehasonlító tanulmányokon keresztül bebizonyítottam, hogy egyetlen körülménytől (rendkívül gyors diffúziók) eltekintve jobban teljesít a Carrier Flow metódus. Ezen felül kidolgoztam egy kvantitatív eljárást a mérőrendszerek jellemzésére, ami lehetőségeket nyitott a lassú (elégtelen elvívó áramú) permeációs mérések korrigálására. A tanulmányom feltárta egy alapvető méréselméleti hiányosságát ezeknek az alkalmazott gáztechnikai rendszereknek. Ezzel a munkám új csapásirányt tudott kijelölni a jövőbeni permeáció mérésekkel kapcsolatos kutatások számára. Az elvégzett tanulmányokból 3, nemzetközi folyóiratban megjelent publikáció született: [60], [64], [90]

Az eredmények tézispontszerű összefoglalása

§1. Az MTA-SZTE Fotoakusztikus Kutatócsoportban munkatársaimmal a mérési tapasztalatok alapján felismertük, hogy az iparban elterjedt – és a csoport által is rendszeresen alkalmazott – Time-Lag mérési eljárás olyan permeációs görbéket (és gázpermeációs paramétereket) szolgáltat, amik erősen függnek a módszer kísérleti elrendezésében alkalmazott elvívó gáz áramerősségtől.

Ennek a függésnek a kvantitatív feltárásához négy különböző mintát használtunk fel (1. táblázat), amelyeknek a permeációs görbéit rögzítettük különböző v [scm] elvívó gázáramerősségek mellett, szobahőmérsékleten.

A postprocessing számítások révén sikeresen felismertem a kiértékelt gázáteresztő képességre jellemző mennyiségek (diffuzivitás, szolubilitás és a permeabilitás) látszólagos értékeinek az exponenciális jellegű függését az elvívó gázáramerősséggel szemben.

Ugyanakkor ezek az összefüggések nem voltak egységesek, a mintától nem voltak függetlenek. A kutatásaim révén kimutattam, hogy ezek az eredmények egységesíthetőek a független változó (a v sebesség) skálázásával. A skálázott változó az ún. Carrying Efficiency (elviteli hatékonyság), ami viszont maga is függ az anyagi minőségtől (nevezetesen a Time-Lagtól, és azon keresztül a diffuzivitástól).

Az eredményeink révén lehetővé vált alacsony elvívó ráták mellett detektált permeációs görbékből származó gázpermeációs görbék extrapolálása. [66]

§2. A korábbi eredmények következtében felmerült az igény a mérőrendszerek által szolgáltatott kimenetek megbízhatóságának a kvantitatív analizálására.

A munkám során létrehoztam egy optimalizált Look-Up Table megoldást a Carrier Flow elrendezésre jellemző (30) függvény illesztésére. Numerikus analízissal kidolgoztam az illesztő algoritmus számára az illesztő paramétereket jól becsülő formulákat.

Az új módszerekkel felhasználva a **§1.** tézisben ismertetett mérési eredmények permeációs görbéivel, és hasonlóan előállított műgörbékkel szimulációkon keresztül megvizsgáltam négy különböző transzformáció hatását a kiértékelt **GPP**-ékre: Időlevágás, időeltolás, offset-hiba, jel/zaj-viszony romlása. (Time-Lag és Carrier Flow eredményekre külön-külön).

A tapasztalatok szerint rendkívül sok időt lehet a korábbi gyakorlatokhoz képest spórolni a mérések során mindkét módszerrel. Emellett bebizonyítottam, hogy az időeltolás kivételével minden esetben megbízhatóbb eredményeket szolgáltat a Carrier Flow metódus, és lényegesen nagyobb a zajtoleranciája is. [88]

§3. Bebizonyítottuk a korábbi tanulmányainkban, hogy abban az esetben, ha a mérések valamilyen oknál fogva (pl. magas zajszintek miatt, vagy rendkívül gyors áteresztés miatt) elégtelen elvívó gázárammal zajlanak, a mért permeációs görbe torzul. Ennek a torzulásnak a kiküszöböléséhez végeztem szimulációkat és számításokat, amikkel kvantitatívan jellemezhető a rendszer torzító hatása az alacsony elvívó ráták mellett.

A számítások során azt feltételezve, hogy a rendszer hatása eltűnik magas elvívó rátákra, dekonvolváltam lassú ráták mellett mért görbékből a gyors elvívó áramerősséggel mért

változataikat. Ugyanezt a dekonvolúciót az (49) és (50) összefüggések segítségével előállított szimulált görbéken is elvégeztem. A dekonvolúció eredményeként kapott függvények az ún. Residence Time Distribution-ök, rendszerelméleti értelemben a rendszer transzferfüggvényének a Fourier-transzformáltjai, statisztikai értelemben pedig olyan valószínűség eloszlássűrűség függvények, amik megmutatják, hogy egy adott időintervallumot mekkora valószínűséggel tölt el a rendszerben egy kontinuumelem.

A meghatározott **RTD**-k statisztikai összhangban vannak a korábbi tapasztalatokkal. Emellett lehetőséget biztosítanak arra, hogy az elégtelen elvívó rátájú méréseket konvolúciók révén át lehessen transzformálni olyan görbékre, amik egyeznek az elégséges elvívó áramerősséggel mért eredményekkel. A kapott eredmények az §1. tézispont megállapításaihoz hasonlóan anyagi minőségtől (minta és célgáz egyaránt) függőek (bár ez a függés aszimptotikusan eltűnik). Ez rámutat arra, hogy a mérések megbízhatósága drasztikusan növelhető közvetlenebb detektálású mérési elrendezésekkel, illetve nempermeatív módszerek kidolgozásával. [90]

VIII. Summary

VIII.1. Introduction

Diffusion is a mass transportation phenomena with the concentration's gradient as driving force. The basic principles of the diffusion theory have been described as early as 1855, but widespread application of it has not emerged until the later half of the XX. century. [91], [18]

For many industries the methodologies developed by the diffusion theory have become essential. In every case where separating a gas or liquid from its environment or separating people from the said substances is crucial, one must conduct permeation tests for the material used to either contain or protect. [9]–[11]. E.g.:

- The energy industry uses gas pipes with elastic polymer insulators to transport natural gas. The extent of the insulation achievable for the involved organizations is an important issue. [12]
- Natural rubber is also often applied as an insulating material for gases and liquids. A prime example is the inner hose of the wheels of vehicles. An important benchmark of these products is the time they can contain the pressurized air inside them before becoming flat. This time is in direct correlation with the gas permeation parameters.[13]
- The permeation parameters are important factors during the design of protective gear, like gas masks and protective gloves. [14]
- Food manufacturers need to package most of the food available today. Some packaging requires perfect sealing. Other products require a „breathing” packaging that lets through an optimal amount of air, so the products texture remains desirable for consumers. [15]

Several methods are available for the assessment of gas permeation parameters (**GPPs**) of rubber and polymer membranes [3][25]. The Photoacoustic Research Group (Hungarian Scientific Academy – University of Szeged) researched and developed **GPP**-measurement methods in collaboration with Hilase Ltd. As a physicist PhD student at the

Docotral School of Physics (University of Szeged) my task was to analyze and improve the applied measurement methods.

VIII.2. Objectives and methods

VIII.2.a) *The analysis of the permeation curve's carrier rate dependence*

We conducted permeation measurements for 4 different samples at varying v carrier rates. It was well known in advance [74] that to achieve a sufficiently reliable result, the measurement must be conducted at high carrier rates. However, high carrier rates significantly the detected noise level, and for certain samples sufficiently high carrier rates are not even achievable.

The goal of my work was to provide a method that can be used to extrapolate the GPP-s values obtained from slow carrier rate measurements. To achieve this, I attempted to assess quantitatively the $D(v)$, $S(v)$ dependence of the calculated diffusivities and solubilities.

VIII.2.b) *Analysis of the effects of distortions of the permeation curves*

The detected permeation curves inevitably have distortions. The goal of my research was to examine the effects caused by the following 4 common measurement errors:

- Offset-error, A vertical shift caused by the detectors high background signals.
- Timeshift. Distortion caused by an unavoidable delay between the beginning of the diffusion and the start of the measurement.
- Insufficient Signal-to-Noise Ratio.
- Insufficient measurement time.

In my research I used both measured and simulated permeation curves (both **TLM** and **FCFM** type) and applied to them transformations that correspond to these errors. I applied the corresponding fitting functions ((30) and (35)) to view the difference between the real and distorted **GPPs**.

VIII.2.c) The analysis of the photoacoustic Carrier Flow measurement setup by system theoretic tools

The measurement devices applied by our research groups are gastechnical circuits. There known mathematical tools of the system theory and the discipline of chemical reactor design that are applicable in this case. The goal of my research was to use these tools to eliminate the effects of the detection system imposed on the permeation curves.

Therefore, I designed algorithms that calculate the Residence Time Distribution (**RTD**) of the measurement system by deconvolving the permeation curves with sufficiently high carrier rates from curves with insufficient rates. (Both measured and simulated curves.) By having these distributions available, researches can eliminate the effects of the system.

VIII.3. Novel Scientific Results

§1. The experts of the Photoacoustics Research Group proved that the (widely applied) Time-Lag Measurement Method's output (measured **GPPs**) depends on the Carrier Flow rate used in the experimental setup.

In the published study about this experimental issue 4 different membrane samples were used (Table 1). To quantify the results' dependence of the Carrier Flow rate the permeation curves of the used samples were analysed at several v [sccm] carrier rates on room temperature.

Through postprocessing calculation I managed to fit an exponential like dependence of the Carrier Flow rate for the diffusivity, permeability and solubility of the samples. However, the results were not independent of the sample materials.

During my research I successfully unified the resulting $D(v), S(v), P(v)$ curves using the Carrying Efficiency as a scaling factor. The Carrying Efficiency also proved to be dependent of the sample material (precisely its Time-Lag). [66]

§2. The new results regarding the carrier rate dependence of the assessed parameters suggested a new direction for our research. In the upcoming project the team switched from the Time-Lag experimental setup to the very similar Carrier Flow measurement. This change addressed several gastechnical issues of the former setup (leakage, monitoring of pressure on the detectors side of the diffusion). However the new setup required the development of new

postprocessing software too. In my research I implemented an optimised Look-Up Table solution for the fitting of the permeation curves Specific to the Carrier Flow arrangement (30). I deduced connections between the fitting parameters and the inflexion point and the plateau of the permeation curves, that made the automatization of estimating the starting values of the fit possible. With the information detailed in §1. and the usage of simulated permeation curves I analysed the four transformations' effects on the fitting parameters (for both the Time-Lag and Carrier Flow setups): truncation, timeshift, offset error and noise increase. The results showed that valuable time can be saved by conducting the measurements only to a certain time-limit. The verdict of the study was that the Carrier Flow Method proved to be more reliable in every scenario except the time-shift. [88]

§3. There are certain cases during measurement where sufficient Carrier Flow rates are not achievable (e.g. excessive noise level, high permeability samples). In these cases the permeation curves get distorted resulting in incorrect **GPP** outputs. The aim of my later research processes was to eliminate the aforementioned distortions at low Carrier Flow rates. For the calculations I used the apriori knowledges from the former studies that suggested that the effect of the measurement system diminishes with increasing carrier rates. To obtain the Residence Time Distributions (**RTDs**) of the system for various carrier rates I deconvolved the sufficiently fast results from the slow ones (both in real and simulated cases). It is easily provable that the **RTD** functions and the transfer functions of the system are Fourier-Transform pairs. The **RTDs** also provide valuable statistical insight as probability density distribution functions. The mean of the function is the average time a fluid element resides in the system. The calculated **RTDs** correspond with our former findings. They also provide means to transfer the insufficiently slow permeation curves to sufficiently fast ones through convolution. Unfortunately, similarly to the results of §1. the Residence Time Distributions appeared also to be dependent on the sample materials **GPPs**.

The findings of this research suggest that the reliability of the current existing **GPP**-assessing methods could be significantly improved by designing a new experimental setup that is non-permeative. [90]

IX. Köszönetnyilvánítás

Szeretném köszönetemet nyilvánítani témavezetőmnek, Dr. Bozóki Zoltán Tanár Úrnak értékes tanácsaiért és útmutatásáért. Hálával tartozom az MTA – SZTE Fotoakusztikus Kutatócsoport munkatársainak a laboratóriumi munkákban és a programozásokban nyújtott segítségért. Az alábbi kollégák kiemelten sokat segítettek tudományos előrehaladásomat:

- Filus Zoltán
- Tóth Nikolett
- dr. Tátrai Dávid
- Orvos Péter István
- dr. Utry Noémi
- dr. Varga Attila

A Fizikai Intézet több munkatársa nélkül sem lehettek volna a kutatásaim sikeresek. Köszönettel tartozom az értékes tanácsokért Dr. Horváth Zoltánnak és Dr. Vinkó Józsefnek. Az alábbi pályázatok értékes anyagi segítséget nyújtottak a munkám végzéséhez:

- Az OTKA NN109679 (GMF témaszám: 19/35/1K212)
- GINOP-2.3.2-15-2016-00036
- European Social Fund EFOP-3.6.1-16-2016-00014

Nem sikerülhetett volna a munkám a szeretteim támogatása nélkül. Köszönöm a rengeteg ösztönzést a rokonaimnak és a páromnak.

X. Irodalomjegyzék

- [1] Bruce Blaus, “Three dimensional rendering of diffusion of purple dye in water.” .
- [2] A. Einstein, “Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen,” *Ann. Phys.*, vol. 322, no. 8, pp. 549–560, 1905.
- [3] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, 2nd ed. Clarendon Press, 1975.
- [4] J. Philibert, “One and a Half Century of Diffusion: Fick, Einstein, before and beyond.”
- [5] H. Wang and M. P. Anderson, *Introduction to groundwater modeling : finite difference and finite element methods*. Academic Press, 1982.
- [6] W. D. Stein and W. R. Lieb, *Transport and diffusion across cell membranes*. Academic Press Inc, 1986.
- [7] S. Arya, “Air pollution meteorology and dispersion,” 1999.
- [8] S. a Socolofsky and G. H. Jirka, “Advective Diffusion Equation,” *CVEN 489-501 Spec. Top. Mix. Transp. Process. Environ.*, p. 18, 2005.
- [9] J. a Baker, “Membrane Technology and Applications,” in *The Quarterly Review of Biology*, vol. 79, no. 4, 2004, p. 443.
- [10] C. A. Scholes, G. W. Stevens, and S. E. Kentish, “Membrane gas separation applications in natural gas processing,” *Fuel*, vol. 96, pp. 15–28, 2012.
- [11] R. E. Kesting, “Synthetic polymeric membranes : a structural perspectives / Robert E. Kesting.” 1985.
- [12] P. Wong and R. Larson, “Optimization of natural-gas pipeline systems via dynamic programming,” *IEEE Trans. Automat. Contr.*, vol. 13, no. 5, pp. 475–481, Oct. 1968.
- [13] P. G. Gormley and M. Kennedy, “Diffusion from a Stream Flowing through a Cylindrical Tube,” *Proceedings of the Royal Irish Academy. Section A: Mathematical and Physical Sciences*, vol. 52. Royal Irish Academy, pp. 163–169.
- [14] K.-P. Chao, J.-S. Lai, H.-C. Lin, and Y.-P. Hsu, “Comparison of permeability determined by permeation cell and immersion methods for organic solvents through protective gloves,” *Polym. Test.*, vol. 25, no. 7, pp. 975–984, Oct. 2006.
- [15] S. Quintavalla and L. Vicini, “Antimicrobial food packaging in meat industry,” *Meat Sci.*, vol. 62, no. 3, pp. 373–380, Nov. 2002.

-
- [16] B. Mroziwicz, M. Bugajski, and W. Nakwaski, "Physics of semiconductor lasers," 2017.
- [17] J. M. Harrison, J. F. Norton, R. T. Derricott, and J. B. Marriott, "The Gaseous Carburisation of Austenitic Steels," *Mater. Corros.*, vol. 30, no. 11, pp. 785–794, Nov. 1979.
- [18] H. Mehrer, *Diffusion in Solids*. Springer, 2007.
- [19] C. H. Lee, "Permeation Properties In Laminated Membranes," *Sep. Sci.*, vol. 9, no. 6, pp. 479–485, 1974.
- [20] H. Strathmann, "Membrane separation processes: Current relevance and future opportunities," *AIChE J.*, vol. 47, no. 5, pp. 1077–1087, May 2001.
- [21] D. Bromwich, "The Validation of a Permeation Cell for Testing Chemical Protective Clothing," *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, vol. 59, no. 12, pp. 842–851, 1998.
- [22] I. S.-I. Materials, T. and Applications, and U. 1990, "Measurement of gas diffusion in closed-cell foams," *astm.org*, 1990.
- [23] F. Hofmann and F. Hofmann, "Integrity Testing of Microfiltration Membranes Integrity Testing of Microfiltration Membranes," *journal.pda.org*, 1984.
- [24] R. Gomer, "Diffusion of adsorbates on metal surfaces," *Reports Prog. Phys.*, vol. 53, no. 7, pp. 917–1002, Jul. 1990.
- [25] B. Flaconneche, J. Martin, and M. H. Klopffer, "Transport Properties of Gases in Polymers: Experimental Methods," *Oil Gas Sci. Technol.*, vol. 56, no. 3, pp. 245–259, May 2001.
- [26] R. B. Bird, S. E. Warren, and E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, 2nd ed., vol. 1. New York: Wiley, 2002.
- [27] G. D. Mitchell, "A review of permeation tubes and permeators," *Sep. Purif. Methods*, vol. 29, no. 1, pp. 119–128, 2000.
- [28] M. H. Jacobs, *Diffusion Processes*. Springer-Verlag, 1935.
- [29] B. Park, S. Y. Jang, J.-Y. Cho, and J. Y. Kim, "A novel short-term immersion test to determine the chloride ion diffusion coefficient of cementitious materials," *Constr. Build. Mater.*, vol. 57, pp. 169–178, Apr. 2014.
- [30] K.-P. Chao, P. Wang, and Y.-T. Wang, "Diffusion and solubility coefficients determined by permeation and immersion experiments for organic solvents in HDPE geomembrane," *J. Hazard. Mater.*, vol. 142, no. 1–2, pp. 227–35, Apr. 2007.

-
- [31] R. M. Felder and G. S. Huvard, "Permeation, Diffusion, and Sorption of Gases and Vapors," *Methods Exp. Phys.*, vol. 16, pp. 315–377, Jan. 1980.
- [32] B. I. Chaudhary and A. I. Johns, "Solubilities of Nitrogen, Isobutane and Carbon Dioxide in Polyethylene," *J. Cell. Plast.*, vol. 34, no. 4, pp. 312–328, Jul. 1998.
- [33] B. J. Briscoe, O. Lorge, A. Wajs, and P. Dang, "Carbon dioxide-poly(vinylidene fluoride) interactions at high pressure," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 36, no. 13, pp. 2435–2447, Sep. 1998.
- [34] Y. Naito, Y. Kamiya, K. Terada, K. Mizoguchi, and J.-S. Wang, "Pressure dependence of gas permeability in a rubbery polymer," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 61, no. 6, pp. 945–950, Aug. 1996.
- [35] M. W. Fitch, W. J. Koros, R. L. Nolen, and J. R. Carnes, "Permeation of several gases through elastomers, with emphasis on the deuterium/hydrogen pair," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 47, no. 6, pp. 1033–1046, Feb. 1993.
- [36] Beer, "Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten," *Ann. der Phys. und Chemie*, vol. 162, no. 5, pp. 78–88, 1852.
- [37] T. Ishihara, S. M.-J. of electroceramics, and undefined 1998, "Capacitive type gas sensors," *Springer*.
- [38] C. Gaffney and C.-K. Chau, "Using refractive index gradients to measure diffusivity between liquids," *Am. J. Phys.*, vol. 69, no. 7, pp. 821–825, Jul. 2001.
- [39] G. F. Fine, L. M. Cavanagh, A. Afonja, and R. Binions, "Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring," *Sensors*, vol. 10, no. 6, pp. 5469–5502, 2010.
- [40] H. Imre, "Elektromosságtan," 2007.
- [41] B. Zoltán, "Fotoakusztikus elvű, környezetvédelmi és ipari célú gázkoncentrációműszerek pontosságát, megbízhatóságát növelő mérési elrendezések és eljárások fejlesztése," 2011.
- [42] et al. VERES, Anikó H., "Nd: YAG Laser-Based Photoacoustic Detection of Ozone: Comparison of Pulsed and Quasicontinuous Wave Operation and Field Tests," *Spectrosc. Lett.*, vol. 38, no. 3, pp. 377–388, 2005.
- [43] A. Mandelis and B. S. H. Royce, "Relaxation Time of PA," vol. 70, no. 5, pp. 474–480, 1980.
- [44] A. Boschetti, D. Bassi, E. Iacob, S. Iannotta, L. Ricci, and M. Scotoni, "Resonant photoacoustic simultaneous detection of methane and ethylene by means. of a 1.63- μm diode laser," *Appl. Phys. B*, vol. 74, no. 3, pp. 273–278, Mar. 2002.

-
- [45] W. Zeller, L. Naehle, P. Fuchs, F. Gerschuetz, L. Hildebrandt, and J. Koeth, “DFB Lasers Between 760 nm and 16 μm for Sensing Applications,” *Sensors*, vol. 10, no. 4, pp. 2492–2510, Mar. 2010.
- [46] A. Elia, P. M. Lugarà, C. Di Franco, and V. Spagnolo, “Photoacoustic Techniques for Trace Gas Sensing Based on Semiconductor Laser Sources,” *Sensors*, vol. 9, no. 12, pp. 9616–9628, Dec. 2009.
- [47] P. K. Dixon and L. Wu, “Broadband digital lock-in amplifier techniques,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 60, no. 10, pp. 3329–3336, Oct. 1989.
- [48] J. R. Welty, C. E. Wicks, R. E. Wilson, and G. L. Rorrer, *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer*. 2008.
- [49] M. Karimi, “Diffusion in Polymer Solids and Solutions,” *Mass Transf. Chem. Eng. Process.*, 2011.
- [50] P. Li, T. S. Chung, and D. R. Paul, “Temperature dependence of gas sorption and permeation in PIM-1,” *J. Memb. Sci.*, vol. 450, pp. 380–388, Jan. 2014.
- [51] M. H. Dodson, “Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems,” *Contrib. to Mineral. Petrol.*, vol. 40, no. 3, pp. 259–274, 1973.
- [52] P. Danckwerts, “Unsteady-state diffusion or heat conduction with moving boundary,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 46, pp. 701–712, 1950.
- [53] R. M. Barrer, “Diffusion and permeation in heterogeneous media.,” *Diffus. Polym.*, pp. 165–217, 1968.
- [54] P. Figueiredo, “Development of an Iterative Method for Solving Multidimensional Inverse Heat Conduction Problems,” 2014.
- [55] A. Tarantola, “Inverse Problem Theory and Methods for Model Parameter Estimation,” Paris, 2005.
- [56] G. Fodor, “A Laplace-transzformáció műszaki alkalmazása,” 1983.
- [57] L. Hanka and M. Zalay, *Komplex Függvénytan Példatár*. Budapest: Műszaki Könyvkiadó, 2003.
- [58] H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, “Conduction of Heat in Solids 2nd Edition.” Oxford University Press, 1959.
- [59] and C. A. D. Zadeh, Lotfi A., *Linear system theory*. Huntington: Robert E. Krieger Publishing Company, 1976.
- [60] A. R. Chouikha, “On Properties of Elliptic Jacobi Functions and Applications,” *J.*

- Nonlinear Math. Phys.*, vol. 12, no. 2, pp. 162–169, Jan. 2005.
- [61] E. Sandifer, “Euler’s Solution of the Basel Problem – The Longer Story,” *Preprint*, p. 11, 2003.
- [62] T. Guba, “Fotoakusztikus gázáteresztő-képesség mérések modellezése,” 2013.
- [63] R. M. Barrer, “Diffusion in and through solids.” Cambridge Univ. Press, 1951.
- [64] H. A. Daynes, “The Process of Diffusion through a Rubber Membrane,” *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 97, no. 685, pp. 286–307, Jun. 1920.
- [65] A. Richard, “Transient-state transport in some finite systems. Part III: Some historical and hitherto largely-unexplored aspects of time-lag theory,” *J. Memb. Sci.*, vol. 117, no. 1–2, pp. 79–108, 1996.
- [66] Z. Filus, N. Tóth, G. Gulyás, T. Guba, G. Szabó, and Z. Bozóki, “Carrier gas flow arrangement based photoacoustic detection method for measuring gas permeability of polymer membranes,” *Polym. Test.*, vol. 32, no. 6, pp. 1099–1104, Sep. 2013.
- [67] Z. Filus *et al.*, “A novel apparatus based on a photoacoustic gas detection system for measuring permeation parameters of polymer samples,” *Polym. Test.*, vol. 26, no. 5, pp. 606–613, Aug. 2007.
- [68] K. Muhonen, M. Kavehrad, and R. Krishnamoorthy, “Look-up table techniques for adaptive digital predistortion: a development and comparison,” *IEEE Trans. Veh. Technol.*, vol. 49, no. 5, pp. 1995–2002, 2000.
- [69] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical Recipes 3rd Edition: The Art of Scientific Computing*, vol. 1. 2007.
- [70] M. Mesarović and Y. Takahara, “Abstract systems theory,” 1989.
- [71] H. Zoltán, “Rendszerelmélet Előadás Jegyzet.” Szeged.
- [72] L. Ljung, “Perspective on System Identification,” *Annu. Rev. Control*, vol. 34, no. 1, pp. 1–12, 2010.
- [73] L. Ljung and T. Glad, “Modeling of dynamic systems,” 1994.
- [74] A. Miklós, P. Hess, and Z. Bozóki, “Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 72, no. 4, pp. 1937–1955, Apr. 2001.
- [75] B. Girod, R. Rabenstein, and A. Stenger, *Signals and systems*. New York: Wiley., 2001.
- [76] A. Pavlov, N. van de Wouw, and H. Nijmeijer, “Frequency response functions and Bode

- plots for nonlinear convergent systems,” *Proc. 45th IEEE Conf. Decis. Control*, no. JANUARY 2007, pp. 3765–3770, 2006.
- [77] S. B. Damelin and W. Miller, *The mathematics of signal processing*. Cambridge University Press, 2012.
- [78] A. Schmohl, A. Miklos, and P. Hess, “Effects of adsorption-desorption processes on the response time and accuracy of photoacoustic detection of ammonia,” *Appl. Opt.*, vol. 40, no. 15, pp. 2571–2578, 2001.
- [79] R. N. (Ronald N. Bracewell, *The Fourier transform and its applications*. McGraw Hill, 2000.
- [80] E. B. Nauman, “Residence Time Theory,” 2008.
- [81] J. Wiley, K. Hepburn, and O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, vol. 19. 1964.
- [82] Y. Gao, F. J. Muzzio, and M. G. Ierapetritou, “A review of the Residence Time Distribution (RTD) applications in solid unit operations,” *Powder Technology*, vol. 228, pp. 416–423, 2012.
- [83] J. Michael Köhler, B. Schleiff, S. Schneider, D. Boskovic, T. Henkel, and G. Alexander Groß, “Characterization of viscosity dependent residence time distribution in the static micromixer Statmix6,” *Chem. Eng. J.*, vol. 160, no. 3, pp. 845–851, 2010.
- [84] R. W. (Richard W. Hamming, *The art of probability for scientists and engineers*. Addison-Wesley, 1991.
- [85] W. Navidi, “Statistics for engineers and scientists,” 2006.
- [86] J. Villiermaux, “Deformation of chromatographic peaks under the influence of mass transfer phenomena,” *J. Chromatogr. Sci.*, vol. 12, pp. 822–831, 1974.
- [87] A. Verwolf, S. O. Farwell, Z. Cai, and P. Smith, “Performance-based design of permeation test cells for reliable evaluation of chemical protective materials,” *Polym. Test.*, vol. 28, no. 4, pp. 437–445, Jun. 2009.
- [88] T. Guba, Z. Filus, K. A. Simon, G. Szabó, and Z. Bozóki, “Comparison of the accuracy of curve-fitting methods for the determination of gas permeability parameters of sheet polymer samples,” *Polym. Test.*, vol. 46, pp. 59–64, 2015.
- [89] N. a. Wright, D. C. Villalanti, and M. F. Burke, “Fourier transform deconvolution of instrument and column band broadening in liquid chromatography,” *Anal. Chem.*, vol. 54, no. 11, pp. 1735–1738, 1982.
- [90] Z. Bozóki, T. Guba, T. Ajtai, A. Szabó, and G. Szabó, “Photoacoustic Detection Based Permeation Measurements; Case Study for Separation of the Instrument Response from

the Measured Physical Process,” *Photoacoustics*, Aug. 2018.

[91] A. Fick, “Ueber Diffusion,” *Ann. der Phys. und Chemie*, vol. 170, no. 1, pp. 59–86, 1855.