

(19)



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer:

AT 004 039 U2

(12)

GEBRAUCHSMUSTERSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 723/00

(51) Int.Cl.⁷ : **G01N 1/22**

(22) Anmeldetag: 3.10.2000

(42) Beginn der Schutzdauer: 15.11.2000

(45) Ausgabetag: 27.12.2000

(73) Gebrauchsmusterinhaber:

AVL LIST GMBH
A-8020 GRAZ, STEIERMARK (AT).

(54) **ABGAS-PROBENBEUTEL**

(57) Ein flexibler Abgas-Probenbeutel für die Aufnahme, Aufbewahrung und Auswertung von Abgasproben, insbesondere Abgasproben von Brennkraftmaschinen, weist zumindest teilweise aus Kunststoff bestehendes, schichtweise aufgebautes Wandmaterial auf, wobei zumindest eine Schicht aus zumindest weitgehend inertem und gasdichtem Metall besteht. Damit können derartige Probenbeutel auch für die Messung niedrigster Emissionswerte im Bereich von wenigen ppm verwendet werden, ohne daß durch das Wandmaterial negative Auswirkungen auf die Meßergebnisse zu befürchten sind.

AT 004 039 U2

Die Erfindung betrifft einen flexiblen Abgas-Probenbeutel für die Aufnahme, Aufbewahrung und Auswertung von Abgasproben, insbesondere Abgasproben von Brennkraftmaschinen.

Heutzutage werden beispielsweise bei für Typ-Zulassungen und Zertifizierungen von Motoren und Fahrzeugen, aber auch für andere ähnliche Aufgaben, erforderlichen Messungen der Konzentration von Abgasbestandteilen aus verdünnten Abgasen diese in Probenbeuteln gesammelt und erst nach den zumeist bei verschiedenen Betriebspunkten der Motoren erforderlichen Probennahmen entsprechend analysiert. Die Probenbeutel bestehen in den bekannten Ausführungen aus Kunststoffen wie etwa TEDLAR (PVF, Polyvinylfluorid), welche kostengünstig, leicht handhabbar und zumindest bis zu einem gewissen, bisher ausreichenden Maß gasdicht und inert sind. Bei den bisher vorhandenen bzw. zu messenden Konzentrationen von Abgasbestandteilen in Bereichen von etwa 10 bis größer 100 ppm (beispielsweise für HC und NO_x) sind die durch das Beutelmateriale hervorgerufenen Verfälschungseffekte (durch Ausgasen, Löslichkeit von Abgaskomponenten im Material, Gasdiffusion aus der Umgebungsluft in das Beutelinne, oder dergleichen) relativ klein und zumeist vernachlässigbar. Allerdings zeigt sich bereits, daß bei den zukünftig angestrebten, niedrigeren Emissionsmeßwerten, wie beispielsweise nach den Vorschlägen der Europäischen Union (Richtlinien EURO 3, EURO 4, EURO 5) bzw. in den USA für ULEV (Ultra Low Emission Vehicles) und SULEV (Super Ultra Low Emission Vehicles) Emissionen beispielsweise von HC und NO_x in Bereichen um etwa 1 bis 3 ppm zu erwarten sind, wobei bereits aus den bisherigen Meßerfahrungen darauf zu schließen ist, daß derartige sekundäre Einflüsse des Beutelmateriale nicht mehr vernachlässigbar sein werden.

Insbesondere sind durch die Eigenschaften der verwendeten Polymere Einflüsse auf die Kohlenwasserstoffe (HC) durch Ausgasen, Löslichkeit im Beutelmateriale bzw. Gasdiffusion aus der Umgebungsluft, zu erwarten. Darüber hinaus können vorübergehende hohe Schadstoffkonzentrationen, wie beispielsweise im Testbetrieb frei

werdende Kraftstoffe, auch im Polymermaterial gelöst und erst zu viel späteren Zeitpunkten durch Ausgasen wieder freigesetzt werden, womit sich weitere unerwünschte Einflüsse auf die Meßwerte ergeben können. Reaktive Gaskomponenten, wie etwa Aldehyde oder NO_x können weitere, das Polymermaterial verändernde und deshalb langfristig nicht zu kontrollierende Effekte ergeben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Abgas-Probenbeutel der eingangs genannten Art so zu verbessern, daß die erwähnten Nachteile der bekannten derartigen Beutel vermieden werden und daß insbesondere damit auch zukünftige niedrigere Emissionsmeßwerte möglichst unverfälscht bestimmbar sind.

Diese Aufgabe wird gemäß der vorliegenden Erfindung dadurch gelöst, daß die Probenbeutel zumindest teilweise aus Kunststoff bestehendes, schichtweise aufgebautes Wandmaterial aufweisen, wobei zumindest eine Schicht aus zumindest weitgehend inertem und gasdichtem Metall besteht. Es hat sich bei entsprechenden Versuchen gezeigt, daß die erwähnten Probleme durch Vorsehen von zumindest einer Schicht aus inertem und gasdichtem Metall einfach behoben werden können, wobei die sonstigen Vorteile dieses Meßsystems und auch die bestehende zugehörige Infrastruktur unverändert bleiben.

In bevorzugter Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß die dem Inneren des Probenbeutels zugewandte innerste Schicht des Wandmaterials aus zumindest weitgehend inertem und gasdichtem Metall besteht, was den Vorteil hat, daß das Probengas überhaupt nur mit dieser unproblematischen Schicht in Berührung kommt, so daß die Zusammensetzung der weiter außen liegenden Schichten unkritisch wird.

Aus Gründen der Herstellung und Handhabung des Wandmaterials kann aber gemäß einer anderen bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung auch vorgesehen sein, daß dieses zumindest eine metallische Mittelschicht und beidseits davon außen zumindest je eine Polymerschicht aufweist. Zumindest eine dieser Mittelschichten kann nach einer anderen bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung aus Aluminiumfolie als

Trägerschicht bestehen, was einfach herzustellen ist und auf kostengünstige Weise eine trotzdem ausreichend stabile und flexible Struktur ergibt.

Auf diese mittlere Trägerschicht kann nach einer besonders bevorzugten weiteren Ausgestaltung der Erfindung auf der dem Inneren des Probenbeutels zugewandten Seite eine separate Beschichtung aus inertem und gasdichtem Metall aufgebracht sein, was einerseits die Aufbringung dieser inertten Schichte erleichtert und andererseits die Eigenschaften des Aluminiums verbessert – reines Aluminium, wie derzeit technisch möglich und auch für Folien verwendet, ist gegen einige im Abgas zu messende Komponenten zu reaktiv und muß zur Sicherstellung aussagekräftiger Messungen im erwähnten Bereich der niederen Emissionswerte zumindest auf der Innenseite separat mit inertem Metall beschichtet werden.

In besonders bevorzugter weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß Gold als innerste, inerte und gasdichte Metallschicht auf zumindest eine, auf einer äußeren Kunststoff-Trägerschicht zur Haftvermittlung angebrachte Zwischenschicht, vorzugsweise aus einem zumindest teilweise inertten Material, wie z.B. Cr-Ni oder Al aufgebracht ist. Dies ermöglicht eine relativ einfache Herstellung von ausreichend flexiblem Schichtmaterial.

Das zumindest weitgehend inerte und gasdichte Metall stammt in besonders bevorzugter Ausgestaltung der Erfindung aus der Gruppe: Gold, Titan, Zirkon, Nickel, Ni-Cr-Legierungen, hochlegierte Edelmstähle. Diese Materialien sind relativ leicht handhabbar und ermöglichen eine ausreichende Sicherheit vor unerwünschten Einflüssen der eingangs beschriebenen Art auf die Meßergebnisse.

Die Schicht aus zumindest weitgehend inertem und gasdichtem Metall weist gemäß der Erfindung bevorzugt eine Dicke im Bereich von 50 bis 500 nm, vorzugsweise im Bereich von 100 bis 200 nm auf.

Speziell die angesprochene Beschichtung mit Gold weist gleichzeitig mehrere Vorteile auf: Sie ist chemisch inert und damit werden durch das Material keine zusätzli-

chen unerwünschten Reaktionen in den gespeicherten Abgasproben initiiert. Die Schichten sind gasdicht und verhindern damit die Gasdiffusion von Schadstoffkomponenten bzw. Störkomponenten aus der Umgebungsluft in das Beutelinere, insbesondere von Umgebungsluft-Methan oder anderen gasförmigen Luftbestandteilen. Andererseits wird damit auch ein Verlust von Abgasproben durch Gasdiffusion aus dem Beutelinere in die Umgebungsluft vermieden. Durch die gute chemische Inertheit des Goldes werden weiters auch Oberflächenadsorptionsverluste oder Verluste durch chemische Reaktionen mit Gaskomponenten verhindert bzw. zumindest wesentlich vermindert. Durch die Gasdichtheit dieser metallischen Sperrschicht sind die diversen zu messenden Abgaskomponenten auch nicht im Wandmaterial löslich und es werden damit auch derartige unerwünschte Einflüsse auf die Messung ausgeschaltet. Weiters für Gold spricht noch seine Korrosionsfestigkeit gegen die zu messenden Abgaskomponenten.

Da bei der verwendeten Meßtechnik auch die Kondensation von Wasserdampf (aus der Verbrennung) oder auch von Kohlenwasserstoffen vermieden werden muß, wird bisher das zu messende Abgas mit entsprechend hohen Mengen von Luft verdünnt, um den Taupunkt sicher zu unterschreiten. Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Beutelmaterien kann diese Taupunktunterschreitung auch durch eine Erhöhung der Temperatur des Sammelbeutels auf Temperaturen in Bereiche größer 50 °C erreicht werden, ohne daß dadurch die Meßgenauigkeit beeinflußt wird. Bei den bisher verwendeten Beutelmaterien ist dies nicht möglich, da einerseits die Gasdiffusion (und auch die Löslichkeit und Permeabilität) verschiedener Abgaskomponenten bei diesen hohen Temperaturen gravierend, bis um einige Größenordnungen, ansteigt. Andererseits steigt auch die Reaktivität diverser Abgaskomponenten mit den Polymermaterialien selbst und mit konventionellen Diffusionsbarrieren aus Aluminium gravierend an, sodaß dadurch starke Verfälschungen der Gaszusammensetzung und Konzentrationswerte auftreten können. Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen

Beutel können alle diese Einflüsse auch bei hohen Temperaturen (beispielsweise größer 60 °C) wesentlich minimiert oder sogar verhindert werden, da weder die Gasdiffusion durch das Gold noch die Reaktivität von Gaskomponenten mit dem inerten Material Gold bei diesem Temperaturanstieg wesentlich ansteigt. Durch komplette Thermostatisierungen eines Meßsystems, welches mit derartigen Beuteln arbeitet, auf eine Temperatur größer 50 °C oder 60 °C können damit komplexe Regelmechanismen bei der Verdünnung des Abgases mit Luft, wie sie beispielsweise in PCT WO 98/44332 oder EP 0 971 211 beschrieben sind, vermieden bzw. diese Prozeduren zumindest wesentlich vereinfacht werden.

Prinzipiell ist es im Rahmen der Erfindung auch möglich, mehrere Metallschichten aus unterschiedlichen Materialien nacheinander auf einem Substratmaterial (Polymer oder beispielsweise flexible Aluminiumfolie mit Dicken bis zu 50 µm oder Kombinationen davon, beispielsweise ein bereits vorbeschichtetes Polymermaterial) aufzubringen. Dies ist insbesondere vorteilhaft, da die erwähnten inerten Materialien, wie etwa Gold, auf manchen Polymermaterialien direkt nur schlecht haften, so daß eine zusätzliche, zumeist metallische Haftschrift erforderlich ist. Andererseits kann die Gasdiffusion durch das Verwenden einer ebenfalls gasdichten Mittel- bzw. Zwischenschicht aus einem anderen Material noch weiters vermindert werden. Vorzugsweise ist das für diese haftvermittelnde Zwischenschicht verwendete Material damit ebenfalls bereits ein relativ gut inertes Material, wie etwa Cr-Ni. Es ist natürlich darauf zu achten, daß durch diese Zwischen- bzw. Trägerschicht die erforderliche Flexibilität des Probenbeutels insgesamt nicht maßgeblich verringert werden darf.

Das erwähnte Aufbringen einer inerten Goldschicht auf ein metallisches Substrat ergibt außerdem die Möglichkeit, die Goldschicht durch tempern zu verdichten und damit einerseits die Haftfähigkeit und andererseits die Dichtheit weiters zu verbessern. Der gesamte Beutel wird allerdings in den meisten Fällen außen mit einem flexiblen Polymermaterial beschichtet sein, um mechanische Beschädigungen der metalli-

schen Schichten zu vermeiden. Diese äußere Polymerbeschichtung sollte zumindest für einen Temperaturbereich von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis etwa $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ geeignet sein – vorzugsweise sollte dieser Temperaturbereich von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis etwa $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ reichen. Verwendbar für eine äußere (bzw. auch innere) flexible Polymerschicht sind insbesondere PVF, PVC, PVF2, PVC2, Teflon FEP, Teflon PFA, ETFE oder ECTFE.

Ansprüche:

1. Flexibler Abgas-Probenbeutel für die Aufnahme, Aufbewahrung und Auswertung von Abgasproben, insbesondere Abgasproben von Brennkraftmaschinen, mit zumindest teilweise aus Kunststoff bestehendem schichtweise aufgebautem Wandmaterial, wobei zumindest eine Schicht aus zumindest weitgehend inertem und gasdichtem Metall besteht.
2. Probenbeutel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die dem Inneren des Probenbeutels zugewandte innerste Schicht des Wandmaterials aus zumindest weitgehend inertem und gasdichtem Metall besteht.
3. Probenbeutel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Wandmaterial zumindest eine metallische Mittelschicht und beidseits davon außen zumindest je eine Polymerschicht aufweist.
4. Probenbeutel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest eine Mittelschicht aus Aluminiumfolie als Trägerschicht besteht.
5. Probenbeutel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerschicht auf der dem Inneren des Probenbeutels zugewandten Seite eine Beschichtung aus inertem Metall aufweist.
6. Probenbeutel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Gold als innerste, inerte und gasdichte Metallschicht auf zumindest eine, auf einer äußeren Kunststoff-Trägerschicht zur Haftvermittlung aufgebrachte Zwischenschicht, vorzugsweise aus einem zumindest teilweise inerten Material, wie z.B. Cr-Ni oder Al, aufgebracht ist.
7. Probenbeutel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das zumindest weitgehend inerte und gasdichte Metall aus der Gruppe: Gold, Titan, Zirkon, Nickel, Ni-Cr-Legierungen, hochlegierte Edelstähle, stammt.

8. Probenbeutel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht aus zumindest weitgehend inertem und gasdichtem Metall eine Dicke im Bereich von 50 – 500 nm, vorzugsweise im Bereich von 100 – 200 nm, aufweist.