

dansk kemi

Nummer 1/2 - Januar 2017 / 98. årgang

Kemisk Forening - Kemiteknikergruppen

Ny model for hudeksponering

Fremtidens lim

Kærlighed til NMR viste vejen



1 Forside:

Køkkenkemisten giver på side 26 et køkkenkemisk perspektiv på nogle grundlæggende køkkentechnikker, nærmere bestemt omkring dispersioner i madlavningen.

6 Kærlighed til NMR viste vejen

Det er ikke uden grund, at Bekzod Khakimov blev den første modtager af Nils Foss-talentprisen. Han har nemlig allerede opnået en række spændende resultater vha. kemometri og analytisk kemi.

8 Dansk plastmembran kan være gennembrud for brændselsceller

Danish Power Systems er blandt de eneste tre virksomheder i verden, der mestrer produktionen af en særlig plastmembran. Plastmembranen bruges i virksomhedens HTPEM-brændselsceller, som måske kan få en afgørende rolle i vores fremtidige energisystem.

12 Svigt af inertgas purge medførte eksplosion i beholder

Inertering med kvælstof er ikke trivial. En virksomhed fortæller om ny indsigt fra udredningsarbejdet og løsninger for at forhindre gentagelser.

16 Fremtidens lim er intelligent designet

Stærk sammenføjning af forskelligartede materialer er en central udfordring i mange industrier. Behovet for en god og billig løsning bliver forstærket af, at man mange steder har

fået øjnene op for, at man i kombinationen af materialer med forskellige egenskaber kan opnå både bedre, stærkere og billigere produkter.

18 Eksperimentel model for hudeksponering fra forbrugerprodukter

Forskere har udviklet et første bud på en model, som kan måle overførslen af kemiske stoffer fra produktoverflader til bomuld ved en given type berøring.

22 Redoxreaktioner i historisk perspektiv

Personer, som i de sidste mange år har modtaget gymnasial undervisning i kemi, har lært at afstemme reaktionsskemaer - herunder redoxreaktionsskemaer. Men hvem fandt egentlig på den metode, og hvornår kom den ind i gymnasiepensum?

25 Boganmeldelse: Botanical Miracles

Chemistry of Plants That Changed the World

26 Et køkkenkemisk perspektiv på køkkentechnikker

- Om disperse systemer i madlavningen.

28 ProduktNyt

31 Foreningsside

Læs mere om de nyeste arrangementer fra Kemisk Forening.

TechMedia

Naverland 35
2600 Glostrup
Telefon 43 24 26 28
Fax 43 24 26 26
info@techmedia.dk
www.techmedia.dk

Redaktion:
Katrine Meyn (ansvarshavende)
km@techmedia.dk
Lektor Søren Kiil
sk@kt.dtu.dk
Ph.d. Kristian B. Krogh
kbk@novozymes.com
Professor Henrik Skov
hsk@envs.au.dk
Maria Bech Poulsen
mabp@envs.au.dk

ISSN 0011-6335 (tryk)
ISSN 1902-360x (online)

Ledelse:

Adm. direktør Peter Christensen
Direktør Rikke Marott Schelde
Direktør Susanne Eine

Redaktionskomité:

Professor Anne S. Meyer (formand)
Professor, dr. scient. Mikael Bols
Professor Morten J. Bjerrum
(Kemisk Forening)
Fagkonsulent i kemi Keld Nielsen
Lektor, dr. phil. Carl Th. Pedersen
Underdirektør
Lars-Erik Kruse Pedersen
Lektor, ph.d. Peter Szabo
(Kemiingeniørgruppen)
Professor, forskningschef Lars Wiebe
Lektor, civilingeniør, ph.d. Merete
Norsker Bergsøe
Vibeke Richter Foersom
(Næstformand, Kemilærerforeningen)
Konsulent Nikolai Stubkjær Nilsen
Procesindustrien
Seniorforsker, PhD.
Peter Have Rasmussen

Redaktionssekretær/ Leverandørregister:

Heidi Thode
ht@techmedia.dk

Annoncer:

Annie Overgaard, tlf. 43 24 26 93
ao@techmedia.dk

Annonceproduktion:

Marianne Dieckmann, tlf. 43 24 26 82
md@techmedia.dk

Hjemmeside:

www.kemifokus.dk

Abonnement:

Ændring/opsigelse sendes til:
abonnement@techmedia.dk
Bestil abonnement direkte på:
www.techmedia.dk

Layout:

Morten Malmgren

Tryk:

PE offset A/S

Trykt på miljøvenligt
papir med vegetabilsk
miljøfarver.

Oplag: 5.245
Ekspl. heraf 4.803
i betalt abonnement.
Online læsere: 3.296

Citater fra artikler i Dansk Kemi skal ske med tydelig kildeangivelse. Enhver form for gengivelse af artikler, herunder illustrationer, forudsætter udgiverens skriftlige tilladelse. Redaktionen kan ikke påtage sig ansvaret for materiale, der indsendes uopfordret.

UK: Huson European Media -
Tel.: (+44) 1932-564999
USA, New York: Huson International Media
Tel.: +1 212 268 3344
USA, California: Huson International Media
Tel.: +1 408 879 6666
Germany: Huson International Media
Tel.: (+49) 89-9500-2778



Scan og hent Dansk Kemi's
medieinformation 2017 her!

Hent QR Scanner,
hvor du normalt henter apps.

12 Danish Conference on Biotechnology and Molecular Biology (DCB12)

June 1-2, 2017

Hotel Munkebjerg, Vejle, Denmark

CRISPR based technologies and bio-products

Genome editing and the utilization of CRISPR based technologies are expected to revolutionize the production of the next generation of bioproducts. DCB12 will focus on the latest developments in the use of CRISPR/Cas9 and other CRISPR based technologies in relation to the development and production of biopharmaceuticals, biochemicals, agricultural crops and translational applications. The conference will include sessions on:

- Drug screening
- Production of bio-pharmaceuticals
- Therapeutics
- Plant cell factories and agro-science
- Mammalian and microbial cell factories
- Legal and regulatory aspects
- Tools and future directions

Accepted speakers

- Alex Toftegaard Nielsen, The Technical University of Denmark, DK
- Birger Lindberg Møller, University of Copenhagen, DK
- Claudio Mussolino, University Medical Center Freiburg, D
- Gorm Greisen, The Danish Council on Ethics, DK
- Gregory Davis, Millipore Sigma, USA
- Helene Fastrup Kildegaard, NNF Biosustainability Centre, The Technical University of Denmark, DK
- Jon Chesnut, Thermo Fisher Scientific, USA
- Mark Behlke, Integrated DNA Technologies, USA
- Pascale Daran-Lapujade, Delft University, NL
- Sofia Håkansson Buch, Novo Nordisk A/S, DK.

Invited speakers

- Jef Boeke, New York University, Langone Medical Center, USA
- Jennifer Doudna, Department of Molecular and Cell Biology, University of California, Berkeley, USA
- Laurent Poirot, Cellectis, F
- Lorenz Mayer, AstraZeneca, UK
- Philip Webber, Dehns Patent & Trade Mark Attorneys, UK
- Philippe Horvath, DuPont-Danisco, F.

The conference is organised in collaboration with Danish Society of Biochemistry and Molecular Biology and includes a poster session as well as a commercial exhibition of equipment, consumables and services to Danish biotechnology. Deadline for poster abstracts and registration: April 10, 2017. For questions regarding participants registration, please contact Anne Dalgaard, The Danish Society of Engineers, IDA, at ada@ida.dk.

Registration

Registration fee: 3500 DKK ; reduced fee for students (Ph.D. and M.Sc.): 1800 DKK.

participants: <https://universe.ida.dk/arrangement/12th-danish-conference-on-biotechnology-and-molecular-biology-dcb12-321155/>. invited speakers and exhibitors: www.biokemi.org

Abstract submission posters and invited speakers: www.biokemi.org



Fotograf: Christian Ole Carlsson.

” Internationaliseringen af DTUs studier har derfor i høj grad bidraget til, at (kemi) ingeniørstudiet igen opfattes som en attraktiv uddannelse med stor søgning

Kemiingeniørstudiet - et tilbageblik med depression og fornyet optimisme

For 25 år siden blev jeg kandidat fra Danmarks Tekniske Højskole (DTH) som cand. polyt., civilingeniør i kemi. På det tidspunkt var kemiingeniør én af fire klassiske retninger: Bygning, Elektro, Kemi og Maskin. Der var derudover forsøg med nye specialiseringer inden for miljø og energi. Alle blev optaget med henblik på kandidatuddannelsen til civilingeniør. Dog var der en særlig ordning for optag af færdige akademi- og teknikumingeniører, hvilket på kemi-området især betød optag og videreuddannelse af akademiingeniører fra DIA-K.

DTHs årsberetning for året 1991 giver nogle oplysninger om optaget, som var på 1.228 studerende til civilingeniøruddannelsen. Året 1991 markerede kulminationen på en årrække med stigende optag og uddannelse af civilingeniører. I den efterfølgende periode oplevede vi den største ingeniørarbejdsløshed i nyere tid, hvor mange færdige kandidater desværre måtte forlade faget for at finde beskæftigelse. Parallelt med dette aftog søgningen til civilingeniøruddannelsen markant og stabiliseredes på et lavere niveau, omkring 900 optagne helt frem til året 2001.

Siden 1991 er der sket meget med rammerne for uddannelsen af ingeniører. Diplomingeniøren har erstattet akademi- og teknikumingeniøren. I samme periode blev ingeniørhøjskolerne i vid udstrækning fusioneret til større enheder. Væsentlig betydning for kemiingeniøruddannelsen fik sammensmeltningen af DTH og DIA til Danmarks Tekniske Universitet (DTU).

På dagens DTU udbydes kemiingeniøruddannelsen i to grundudgaver: Den praksisorienterede diplomingeniør baseret på CDIO-princippet samt den akademiske civilingeniør opbygget af en bachelor- og en kandidatuddannelse. Den klassiske kemiingeniør genfindes i dag som diplomingeniør i Kemi og bioteknologi, evt. med en økonomivinkel. På civilingeniørstudiet er der på kandidatdelen kommet flere spor i form af enten Kemisk og biokemisk teknologi eller Anvendt kemi, men også retningerne Bioteknologi, Systembiologi, Olie- og gasteknologi m.fl. har relation til det klassiske kemiområde.

Hvordan ser det så ud med søgningen til kemiingeniørstudierne i dag? Et kig på DTUs optag i 2013-2015 giver anledning til betydelig optimisme. Der er igen stor interesse for at studere kemi på DTU med adgangskvotient på alle retninger. I 2013 oversteg optaget med 1.292 på kandidatuddannelsen atter tallet fra 1991. Kandidatdelen gives i dag på engelsk, hvilket har åbnet for en stor søgning fra internationale studerende. Disse udgjorde i 2015 ca. 40% af det samlede optag på 1.682 studerende til civilingeniørstudiets kandidatdel. Internationaliseringen af DTUs studier har derfor i høj grad bidraget til, at (kemi)ingeniørstudiet igen opfattes som en attraktiv uddannelse med stor søgning og deraf følgende adgangs-krav. Udviklingen har været i gang i nogle år, men det er tankevækkende, at det skulle tage næsten 25 år at komme tilbage på sporet.

Peter Szabo, IDA Kemi

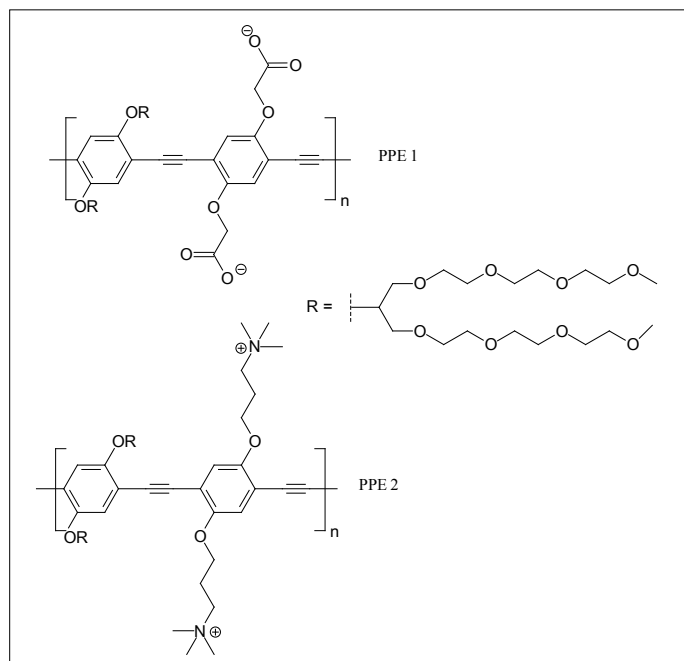
Nyt om ...

... Identifikation af druen i en vin

Det står ofte på etiketten, hvilken drue, der er anvendt ved fremstillingen af en given vin; men er oplysningen nu rigtig? Der kan være svindlet med druen, og der kan være tilsat vin fra andre druer. Det er vanskeligt at finde en "fingerprintmetode"



til at identificere en given drue, da indholdsstoffer og mængden af dem afhænger af terroir, klima, vejret, det år druen er høstet og gæringsprocessen. Det er nu lykkedes forskere ved Ruprecht-Karls-Universität i Heidelberg at finde en metode, der bruger dæmpning af fluorescensen til en identifikation. De har undersøgt 13 vine med denne metode og har i alle tilfælde



kunne identificere druen ved at se på fluorescensdæmpningen ved tilsætning af de to stoffer PPE 1 og PPE 2.

Carl Th.

Identification of White Wines by using Two Oppositely Charged Poly(*p*-phenyleneethynylene)s Individually and in Complex, *Angewandte Chemie International Edition* 2006 55 side 8689. DOI: 10.1002/anie.201602385.



ATV

AKADEMIET FOR DE TEKNISKE VIDENSKABER

Hvem skal have Den danske polymerpris – ATV | Elastyrenprisen 2017?

Den danske polymerpris – ATV | Elastyrenprisen uddeles hvert år til en forsker, der har udmærket sig gennem nytænkning og markante resultater inden for kemisk forskning i og udvikling af syntetiske eller biologiske polymerer til medicinsk anvendelse.

Forskere fra såvel universiteter som det private erhvervsliv kan komme i betragtning.

Prisen er på 100.000 kroner og uddeles på ATV's årsmøde. Prisen gives som en personlig anerkendelse og kan deles mellem flere prismodtagere.

Indstilling eller ansøgning sendes senest fredag den 24. februar 2017 til ATV på: atvmail@atv.dk

Yderligere oplysninger ved henvendelse til ATV på telefon **45 88 13 11** og på **www.atv.dk**



Niels B. Larsens forskning er internationalt bredt citeret, og resultaterne af hans forskning har ført til et antal patenter, hvoraf tre er blevet kommercialiseret i en spinout-virksomhed og virksomheder fra forskningssamarbejder.

FRA PRISKOMITEENS BEGRUNDELSE FOR AT TILDELE PRISEN FOR 2016 TIL PROFESSOR NIELS B. LARSEN, DTU NANOTECH

Kærlighed til NMR viste vejen

Det er ikke uden grund, at Bekzod Khakimov blev den første modtager af Nils Foss-talentprisen. Han har nemlig allerede opnået en række spændende resultater vha. kemometri og analytisk kemi.

Af Katrine Meyn,
km@techmedia.dk

Da Bekzod Khakimov tog sin bachelorgrad i kemi på Usbekistans Nationale Universitet i Tashkent, blev han forelsket. Ikke i en smuk, ung pige, men i et gammelt NMR-instrument fra 1974 "made in Czech Republic". Det var ikke bare en overfladisk flirt, men kom til at styre hans valg af Queen Marys College i London, hvor han tog sin master i 2009, og siden hans valg af Københavns Universitet, hvor han i 2013 tog sin ph.d. på Institut for Fødevarevidenskab, sektionen for kemometri og analytisk teknologi. Bekzods ph.d. med titlen "Metabolomics and bioactive substances in plants" blev udført i et samarbejde mellem KU-institutterne Plante- og Miljøvidenskab (professor Søren Bak) og Fødevarevidenskab (professor Søren B. Engelsen).

Og det er gået rigtig godt. Bekzod Khakimov er en af de mest lovende, unge forskere, Institut for Fødevarevidenskab (FOOD), har uddannet i det seneste årti. Dertil har han udgivet 13 publikationer, og der er mange flere på vej. Det var den



Bekzod Khakimov blev i 2013 ph.d. i metabolomics. Vha. metabolomics kan man undersøge, hvordan interne og eksterne faktorer (f.eks. virkningen af bestemte kostvaner hos mennesker) påvirker stofskiftet. Resultatet af en metabolomics-undersøgelse er et fysisk kemisk fingeraftryk af, hvad der er sket i kroppen/det biologiske materiale. Fingeraftrykket kan afsløre afvigelser fra en given normaltilstand ved hjælp af multivariat dataanalyse (kemometri). Der benyttes bl.a. NMR, GC-MS og LC-MS.

om, hvordan fødevarens kvalitet og oprindelse påvirker vores helbred og om hvordan vi kan fremstille bæredygtige fødevarer, uden at de mister kvalitet?

indsats, der blev belønnet i november, da Bekzod Khamikov som den første modtog Nils Foss Talent Pris.

Foodomics - et nyt forskningsområde med mange perspektiver

- Jeg arbejder bl.a. med foodomics, fortæller Bekzod Khakimov og forklarer:
- Forskningsområdet Foodomics opstod for ca. 10 år siden. Det dækker et bredt spektrum inden for analyse af fødevarer, råvarer og ingredienser. Målet er at undersøge sammenhængen mellem mad og menneskers sundhed.

Dvs. det er kendetegnet ved et bredt mix af discipliner – såsom bl.a. analytisk kemi, kemometri, fødevarer, human ernæring, biologi m.fl.

- Helt basalt undersøger vi fødevarer med det mål at afdække, hvad der reelt er af stoffer i fødevaren og disses biotilgængelighed og bioaktivitet. Overordnet set handler det

Jeg analyserer metabolitterne – hvor mange, der er og hvor de er, forklarer han.

Forsøg med ny nordisk kost gav spændende resultater

Et godt eksempel på Bekzod Khakimovs arbejde er et netop afsluttet projekt om ny nordisk kost. I projektet fik en forsøgsgruppe traditionel dansk mad, især præget af kartofler og en masse kød, mens den anden forsøgsgruppe fik ny nordisk kost, der i højere grad inkluderer sæsonens fisk, frugt og grøntsager. I alt deltog ca. 150 forsøgspersoner i seks måneder.

I den forsøgsgruppe, der spiste ny nordisk kost, tabte over halvdelen af deltagerne sig signifikant. Deres BMI faldt, deres blodtryk stabiliseredes og de følte sig bedre tilpas. De personer, der spiste den traditionelle danske mad, tabte sig ikke, og deres vægt var den samme gennem de seks måneder.

- Nu skal vi bare finde ud af, hvad der ligger bag dette resultat på et kemisk niveau. Vi kan bl.a. se, at blod fra gruppen, der spiste nordisk kost, indeholder en bestemt biomarkør vaccenic acid, som er en precursor til linoleic acid. Det er en spændende markør, man også i et andet studie har forbundet med vægttab. Så det er spændende, at vi har kunnet bekræfte dette resultat i vores studie, forklarer Bekzod Khakimov.

En anden opdagelse – der stadig mangler at blive dokumenteret – er, at man i blodet hos de personer, der spiste traditionel dansk mad, helt konsekvent har fundet en metabolit, 2,6-diisopropyl-naphthalen, som formentlig stammer fra et antispiringsmiddel, som bruges til langtidslagrede kartofler.

- Vi skal have resultatet bekræftet, og så skal det afdækkes, om stoffet stammer fra fast food kartofler, normale langtidslagrede kartofler eller noget helt andet. Det arbejde er netop sat i gang, siger Bekzod Khakimov.

Hvordan bevarer ældre muskelmasse?

Fremover er Bekzod Khakimov bl.a. involveret i Innovation-fond Danmark projektet "Counteracting age-related muscle loss" eller blot COUNTERSTRIKE. Dette projekt har fokus på aldersbetinget tab af skelet-muskulatur (sarkopeni) og er et tværfagligt samarbejde mellem Institut for Fødevarevidenskab, Institut for Idræt og Ernæring og Saxo Institutet (alle Københavns Universitet), Institut for Idrætsmedicin (Bispe-

■ De nye Nils Foss-priser

Med to nye priser ønsker den danske virksomhed Foss at anerkende forskningsmæssigt talent og dedikation, der skaber en væsentlig forskel inden for fødevareområdet. Samtidig hyldes virksomhedens grundlæggers arbejde. Nils Foss har via sit entreprenørskab gennem mere end 60 år været en drivkraft for udviklingen af en international videnskab, der bidrager til højere kvalitet i fødevareforsyningskæden.

Nils Foss Talent Pris på 100.000 kr. skal hvert år gives til en ung og lovende forsker inden for applikation og udvikling af teknologi med henblik på bæredygtig udnyttelse af landbrugsprodukter og/eller sikre fødevarekvalitet og fødevaresikkerhed. Den første pris gik til Bekzod Khakimov.

bjerg Hospital), Amsterdam Universitet samt de internationale virksomheder Arla Foods A.m.b.a., Unilever og Bruker Biospin GmbH. I dette projektteam vil Bekzod deltage i udviklingen af en biomarkør for aldersbetingede sygdomme baseret på de ældres lipoprotein profil. Målet er, at man på sigt vil kunne screene og forebygge en række aldersrelaterede sygdomme. Jo bedre man bevarer muskelmassen, jo længere tid holder man sig rask og sund. Dette projekt involverer bl.a. forsøgspersoner, der modtager et kosttilskud med valleprotein og som inddeles i tre hovedgrupper: en gruppe, som ikke foretager fysisk træning, en gruppe som hjemmetræner og en gruppe, som deltager i hård fysisk træning. Ved forsøgets begyndelse, efter seks måneder og efter 12 måneder (afslutning) analyserer Bekzod Khakimov forsøgsdeltagernes blod for deres lipoprotein-fordeling og metabolit-sammensætning med NMR-spektroskopi og GC-MS. Et arbejde, der videnskabeligt skal afdække, hvor stor betydning motion og forøget indtag af protein har på tab af muskelmasse.

Som noget helt unikt har Bekzod Khakimov forsat sit samarbejde med Institut for Plante- og Miljøvidenskab (PLEN). Så selvom han officielt er ansat på Institut for Fødevarevidenskab, så er han delvist finansieret af PLEN. Her er han blandt andet involveret i en række spændende projekter, deriblandt et om saponiner, der er en klasse af vigtige anti-nutritionale plante-metabolitter, som muligvis kan bruges som biopesticider. Men det er en helt anden historie.



LABVOLUTION

world of labs.

Den nye fagmesse for innovativt laboratorieudstyr og arbejdsgange i laboratorier.

16. – 18. maj 2017 • Hannover • Tyskland
labvolution.de

Nyt tidspunkt: Maj 2017

 Deutsche Messe



world of labs.



Strauss & Partnere • Tlf. 7020 2181 • mail@strausspartner.com

Dansk plastmembran kan være gennembrud for brændselsceller

Danish Power Systems er blandt de eneste tre virksomheder i verden, der mestrer produktionen af en særlig plastmembran. Plastmembranen bruges i virksomhedens HTPEM-brændselsceller, som måske kan få en afgørende rolle i vores fremtidige energisystem.

Af Katrine Meyn, km@techmedia.dk

I Danmark har vi en mangeårig tradition for forskning inden for brændselsceller. Mange mener, at brint og brændselsceller kan komme til at spille en afgørende rolle i et fremtidigt energisystem baseret på vedvarende energi og grøn økonomisk vækst.

■ Fordele og ulemper ved brændselscellen

Fordele er lang driftstid, forurener ikke, vejer ikke ret meget, kan bruges indendørs, kan køre på biomethanol.

Ulemper er især de høje omkostninger.

Danish Power Systems, som blev grundlagt i 1994, har arbejdet med området siden 1996. Helt præcist har de arbejdet med fremstilling og optimering af phosphorsyre-dopede PBI-membraner til HTPEM-brændselsceller (højtemperatur polymer-elektrolyt-membran). Fysisk består brændselscellen af to elektroder, der omgiver en plastmembran, og det er membranen, der er hemmeligheden bag de særlige egenskaber.

En specialiseret fremstillingsproces

Danish Power Systems har bygget et produktionsanlæg, der nu kan producere HTPEM-cellerne i større antal. Det kræver en række produktionstrin at nå så langt. Et af de mest essentielle trin er syntesen af PBI (polybenzimidazol). Og det har kostet blod, sved og tårer, inden det i 2012 lykkedes at fremstille den reproducerbart med en ensartet molekylvægt.

- En kemisk kondensationsreaktion ved høj temperatur er svær at styre og den indeholder mange forskellige parametre, der skal tilpasses, fortæller direktør for Danish Power Systems, Hans Aage Hjuler, og fortsætter:

- Når membranen er færdig, er næste trin at producere elektroderne. Elektrodematerialet er kulpapir coatet med en platin-katalysator. Også dette har været et langt udviklingsarbejde. Og der har været tilpasning af en række forskellige parametre undervejs. Hvor højt skal platinindholdet være? Skal vi bruge rene partikler eller en legering? Hvordan skal porøsiteten være af det lag, vi lægger på? osv.

- Når vi har fremstillet membranen og elektroderne, skal det hele skæres til i de rigtige formater. Så skal de samles og varm-



- Vores særlige PBI-membran har en styrke, der giver øget effektivitet og dermed miljøfordele, siger Hans Aage Hjuler, direktør for Danish Power Systems. Foto: Allan Malmberg.



Syntesen af PBI foregår i kg-skala. Det tager typisk en dag at fremstille et kilo. Her ses plastmaterialet. Foto: Allan Malmberg.

presses, og så har vi en færdig enkeltcelle - en MEA - membrane electrode assemblies (membran og elektroder, der er sat sammen), siger Hans Aage Hjuler og fortsætter:

- Enkeltcellerne sælger vi videre til andre firmaer, der laver stakke og systemer, der er ved at være på vej på markedet både i Danmark, Tyskland og andre lande. ►

ARBEJDSMILJØ OG SIKKER KEMI

- Regler og krav til kemikalier
- Fastsættelse af grænseværdier
- Sikkerhedsdatablade og arbejdspladsbrugsanvisninger
- Risikovurderinger og kommunikation

www.tox.dhi.dk

DHI
Agern Allé 5, DK-2970 Hørsholm
Tel: 4516 9200
dhi@dhigroup.com

The expert in **WATER ENVIRONMENTS**





Membranerne fremstilles ved håndkraft. Det er vigtigt, at PBI-laget er meget jævnt. Membranen har en tykkelse på 40 μm $\pm$ 2 μm . Der kan i øjeblikket fremstilles otte stykker om dagen.

Danish Power Systems samarbejder blandt andet med SerEnergy i Aalborg og har for nylig indgået en aftale med Kogas, det nationale naturgasselskab i Korea.

Optimering af produktionen

Næste skridt er at optimere produktionen. Dele af processerne er allerede automatiserede, men langt hovedparten udgøres af manuelt arbejde.

- Vi producerer cellerne stykvis og vil gerne opskalere processen og producere dem på rullebasis. Det er nøglen for at komme ned i pris. Vi kommer ned i lønandel og op i volumen. Klassisk automatisering. Rulle til rulle, forklarer Hans Aage Hjuler.

Ny rekord for levetid af brændselsceller

- I samarbejde med bl.a. DTU Energi og University of Chemistry and Technology i Prag i Tjekkiet er det netop lykkedes os at vise den hidtil bedste holdbarhed for HTPeM-brændselsceller, fortæller Hans Aage Hjuler.

Tonny Jacobsen, der er ph.d.-studerende på DTU, har målt en nedbrydning på kun en halv mikrovolt pr. time i en test på mere end 9.000 timer. Det svarer til 0,00008%.

Resultaterne fra DTU er nu indsendt som en videnskabelig publikation, der ventes offentliggjort inden længe.

Samme type brændselscelle fra Danish Power Systems er i øjeblikket under test i Tjekkiet ved en endnu højere strøm

LTPEM- kontra HTPeM-brændselsceller

Elektrodelagene er stort set de samme for LTPEM og HTPeM-brændselsceller (lav- og højtemperaturmembraner). **LTPEM-brændselsceller:** har en driftstemperatur på 70-80°C. De kræver en meget ren brint for at kunne fungere. Selv meget små urenheder kan ødelægge membranen, CO-koncentrationen må max. være 10 ppm.

HTPeM-brændselsceller: har en driftstemperatur på 160-200°C. Det betyder, at de kan køre på urent brændsel uden at blive ødelagt. Dvs. at brint fremstillet ud fra methanol eller naturgas kan bruges. Den type brint indeholder typisk 2-3% CO (kulmonooxid eller kulilte).

Brændselscellerne er meget robuste og kan holde mange tusinde timer uden at miste deres elektriske ledningsevne.

Om Danish Power Systems

I 1994 publicerede et amerikansk universitet brugen af PBI - polybenzimidazol - som membran i brændselsceller. I 1996 kastede DTU sig over området og ret kort tid efter fulgte Danish Power Systems med. I 2004 kommer virksomheden med i nogle EU-projekter, og det hele begynder at tage fart.

I 2010 starter et samarbejde med SP Groups udviklingsafdeling og Acccoat.

Virksomheden flytter fra DTU og lejer sig ind i de tilstødende lokaler.

- Man kan sige, at vi tabte lidt af det nære samarbejde, vi havde med DTU, men fik et tættere samarbejde med Acccoat og SP Group. Det betød, at også den kommercielle del er begyndt at udvikle sig positivt, siger Hans Aage Hjuler.

end på DTU. Cellen kører stadig og har nu passeret 14.000 timer med en nedbrydning på kun fire mikrovolt pr. time. Det svarer til 0,0007%. Testen i Tjekkiet er en del af EU-projektet CISTEM, der er koordineret af den tyske forskningsinstitution Next Energy i Oldenburg nær Bremen.

I brug i gadefejekøretøj

Et eksempel på et af de projekter, Danish Power Systems har været involveret i, er et samarbejde med Nilfisk og SerEnergy, hvor HTPeM-brændselscellen er blevet afprøvet i praksis i et gadefejekøretøj udviklet af Nilfisk.

Virksomheden vil indkøre en dispenseringsrobot i produktionen, hvilket vil give meget mere kapacitet.



Udviklingen er blevet muliggjort med støtte fra Innovationsfonden, EUPD-programmet, Energinet.dk og EU.

Midler kan søges til forskning, udvikling og demonstration frem til markedet inden for alle typer energiteknologi. Fokus er på kommercialisering af innovative teknologier og løsninger til effektiv energianvendelse, vedvarende energi, lagring og konvertering af energi.

- I det professionelle marked, hvor kravene og driftsbetingelserne er anderledes end på det private, er der bedre chancer for at få ny teknologi på banen, forklarer Hans Aage Hjuler.

SerEnergy har udviklet systemet og køretøjet har kørt rundt i Aalborg, hvor der er opnået en række driftsdata, der kan



I samarbejde med Nilfisk Egholm og SerEnergy er HTPEM-teknologien blevet brugt på arbejdsmaskiner til udendørs vedligeholdelse og rengøring. Nilfisk Egholm udviklede i den forbindelse en helt ny type fejmaskine.



analyseres på. Bilen kører på methanol, fordi det kan laves på biobasis. På den måde kan processen blive nærmest 100% CO₂-neutral, samtidig med at det er meget billigt. Og næsten alle forureningsparametre går i nul. Køretøjet har kørt rundt og fejlet gader, og det har virket som det skal. Interessen er høj, og man håber på flere lignende projekter.

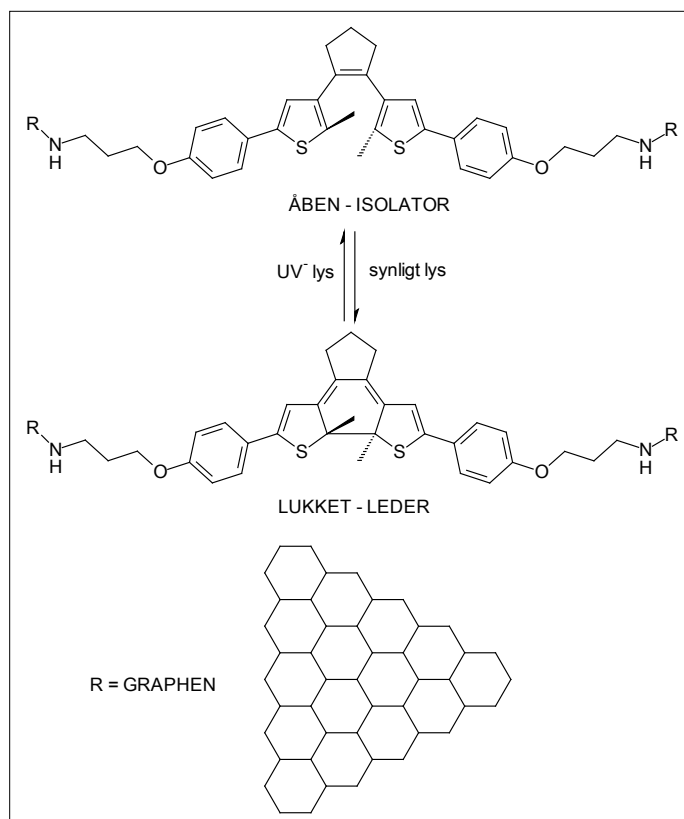
Mentale udfordringer

- Brændselscelleteknologien kan komme til at spille en afgørende rolle med hensyn til at give grønne el-biler en længere rækkevidde i løsningen af, hvordan vi opbevarer vindmølleenergi, for dansk forsyningsikkerhed og meget mere. Men det er en kæmpe udfordring. Engang troede vi, at det var nok at få styr på kemien, men vi blev klogere, den største udfordring bliver det opgør, vi må lave med "sådan plejer vi at gøre"-mentaliteten, smiler han.

Nyt om ...

... Molekylære kontakter

En kontakt, der bryder strømmen, er lige så nødvendig for molekylær elektronik som en covalent binding, der forbinder eller spalter molekyler, er det for kemien. Ved at fæste en diarylethen til to graphenelektroder er det lykkedes at lave en bindingsska-



bende - bindingsbrydende kontakt, som fungerer ved stuetemperatur og er funktionsdygtig i flere år. Tilsvarende kontakter er tidligere fremstillet; men har ikke været holdbare i længere tid.

Carl Th.

Covalently bonded single-molecule junctions with stable and reversible photoswitched conductivity. *Science* 2016, 352 issue 6292, side 1443. DOI: 10.1126/science.aaf6298.

Svigt af inertgas purge medførte eksplosion i beholder

Inertering med kvælstof er ikke trivial. En virksomhed fortæller om ny indsigt fra udredningsarbejdet og løsninger for at forhindre gentagelser.

Af Frank Huess Hedlund

Jeg har med tak modtaget et manuskript fra en virksomhed, som ønsker at dele sine ATEX¹-erfaringer efter en alvorlig eksplosion i sit procesanlæg, men som samtidig også ønsker at være anonym.

Ved fremstillingen af et specialprodukt tilsættes først hjælpestoffer, herunder et pulver og toluen (bærevæske). Toluene er en letantændelig væske med en lav elektrisk konduktivitet, og det er velkendt fra eksempelvis farve- og lakindustrien, at toluen alene ved omhældning eller omrøring kan generere statisk elektricitet med tilstrækkelig energi til at antænde sine egne dampe. Omrøring i det tørre pulver kunne også generere statiske udladninger.

Rør og beholdere blev derfor inerte ved at skylle (purge) længe med nitrogen for at fortrænge luftens ilt inden tilsætning af toluen. Da skyllesekvensen fejlede, eksploderede anlægget. Dette er relativt trivielt.

Men det efterfølgende udredningsarbejde afslørede overraskende store problemer med at skylle luft og ilt ud af anlægget. Det er prisværdigt, at virksomheden ønsker at dele denne indsigt samt de forholdsregler, der efterfølgende blev indført for at sikre mod gentagelse. Jeg giver ordet til virksomheden:

Ekspllosion

Det er vigtigt, at de ulykker, der sker i Danmark bliver grundigt undersøgt, og erfaringerne herfra udbredt, således at de samme ulykker ikke gentages hverken på den ulykkesramte virksomhed eller på andre virksomheder. Hvis vi ikke hører om de ulykker, der faktisk sker, kan det få os til at tro, at sikkerhedsniveauet er for højt, og at vi derfor godt kan slække lidt på foranstaltningerne, for der sker jo ikke noget.

I 2006 skete en eksplosion i et synteseanlæg på en kemisk virksomhed i Danmark. Eksplosionen knuste en glaskolonne til køling af afkastluft med en sådan kraft, at små glas-splinter borede sig ind i væggene. Ingen kom til skade, da der heldigvis ikke var personer til stede på uheldstidspunktet. Procesanlægget blev skadet, men ikke selve produktionslokalet eller bygningen som sådan. Operatørerne befandt sig i det tilstødende kontrolrum adskilt med en betonavæg.

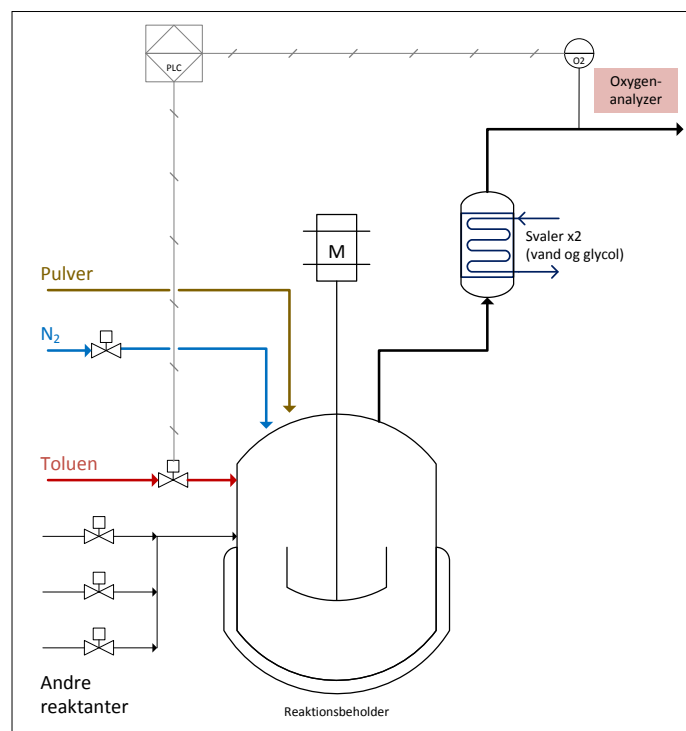
Anlægget består af en reaktor med rørtilslutninger til påfyldning af gasser og væsker, omrører, bundventil og mandehul. Reaktoren er trykløs med afkast til det fri gennem kølede glaskolonner, der virker som toluen reflux.

I det uheldsramte procestrin purges reaktoren under opstart med nitrogen, til iltindholdet i afkastluften er under 2 vol%. Så

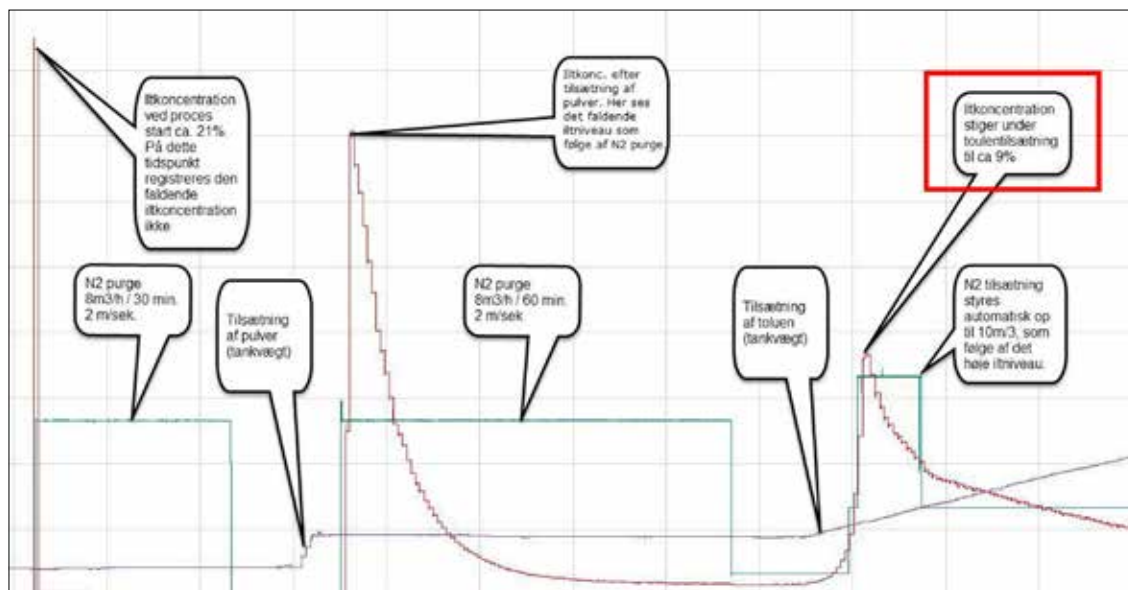
åbnes mandehullet og pulveret tilsættes. Der purges videre til iltindholdet igen er under 2 vol%, og derefter indpumpes toluen med en temperatur på ca. 15°C gennem et lukket rørsystem.

Toluene er en brandfarlig væske, der ved sædvanlige temperaturer danner eksplosiv atmosfære med luftens ilt. Toluens flammepunkt er 4°C, under denne temperatur er dampene over væsken under den nedre antændelsesgrænse, det vil sige så få, at de ikke længere er antændelige. Toluene har en lav MIE (Minimum Ignition Energy) på under 0,3 mJ ved sædvanlig temperatur. Toluene kan danne statisk elektricitet ved transport m.m. i procesanlægget. Det anvendte pulver danner også nemt statisk elektricitet. Det er derfor vigtigt, at der ikke er ilt til stede, når toluene tilsættes. Denne ATEX-fare var kendt.

Anlægget var derfor sikret mod dannelse af eksplosiv atmo-



Figur 1. Principskitse af anlæg. Pulver tilsættes reaktionsbeholder ved åbning af mandehul og andre stoffer tilsættes via lukket rørsystem. En svaler kondenserer dampe, så de returneres til reaktionsbeholderen. Iltmåler er placeret i afkast, inden det går til tag. Ventil i toluenledning åbnes først, når iltmålingen er lav. Iltmålingen fejlede, og toluendampene eksploderede, da omrører blev startet og dannede statisk elektricitet.



Figur 2. Efter første runde med forbedringer måles der stadig for høj ilt i afkast, når toluen tilsættes. Koncentration af ilt (rød kurve) er 21% ved processens start. I starten, hvor der purges med nitrogen, logges iltmålingen ikke, som derfor vises som 0%. Efter pulvertilsætning, hvor mandehul har været åbnet, måles (forventeligt) en iltpuls i afkast. Efter toluentilsætning måles (overraskende) en ny iltpuls. Dette skyldtes ineffektiv nitrogenpurge grundet dårlig opblanding i reaktionsbeholderen.

sfære ved hjælp af nitrogen. Processen foregik i et tryk-løst system. Tilledningen af nitrogen blev styret af en iltmåler, der var placeret i afkastet fra reaktionsbeholderen. Først når iltmåleren viste iltindhold på mindre end 2 vol% ilt, kunne toluen tilsættes. Hvis iltkoncentrationen er under 10 vol% (limiting oxygen concentration), er der ikke ilt nok til en eksplosion eller brand. For at være helt sikker på, at koncentrationen var under 10%, var den sat til 2%.

Ulykken skete, da måleproben svigtede. Iltmåleren havde sat sig fast på 2 vol% iltindhold, hvilket medførte, at der overhovedet ikke var blevet tilledt nitrogen inden tilledningen af toluen. Eksplosionen indtraf kort efter, omrøreren blev startet. Den mest plausible antændelseskilde er statisk elektricitet.

Forbedringer

Først blev det sikret, at der altid blev tilledt nitrogen. Der blev ►

GERSTEL

Agilent Technologies

LECO
Delivering the Right Results

Alpha
M.O.S.
Multi-Oxazolene Systems

MARKES
International

Ot-Analytical
a xylem brand

komplette og fuldt automatiserede

GC-og GCMS-løsninger
tilpasset dine behov

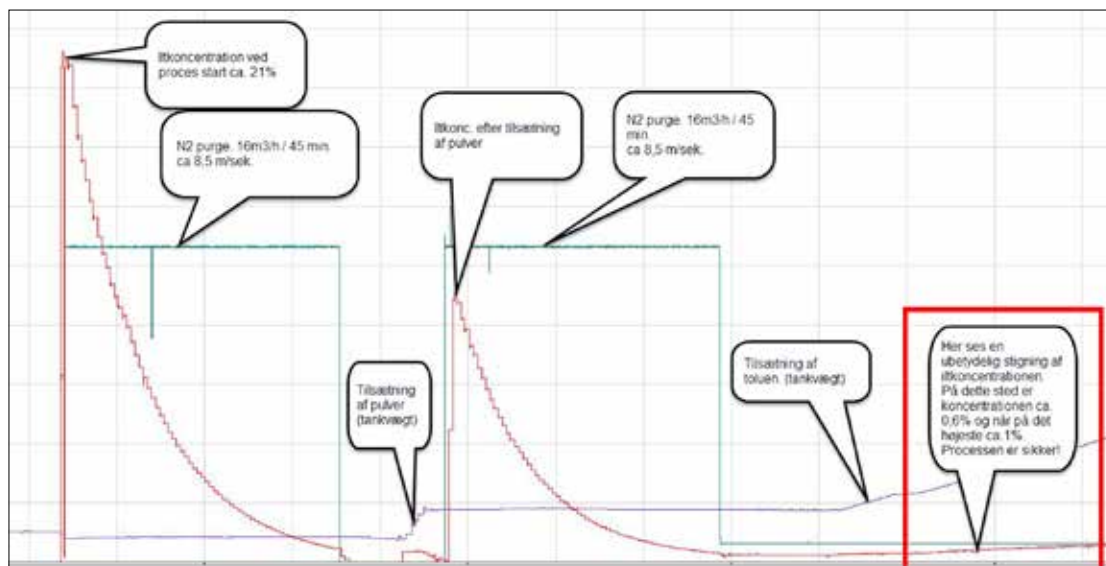
- Med de stærkeste spillere på markedet.
- Fra simpel GC-FID...
- ...til avanceret sample-prep-GCxGC-TOFMS.

Totalløsninger til laboratoriet:

- Instrumentsalg og -service
- Metodeudvikling og rådgivning
- Undervisning/træning/kurser
- Analyser

Kontakt: Jens Glastrup/Tore Vulpus

MSCi



Figur 2b. Efter anden runde med forbedringer konstateres en ubetydelig stigning i iltkoncentrationen, når toluen tilsættes. Nu er processen sikker.

i starten tilført en nitrogenmængde svarende til mere end to gange volumen af beholderen. Først derefter blev det kontrolleret, at iltkoncentrationen var 2% eller derunder. Pålideligheden af iltmålingen i afkastet blev endvidere forbedret ved dublering. Kun hvis der ikke var forskel på de to iltmåleres visning, kunne processen køre, og toluen tilsættes.

Endelig var der en konstant lille purge af nitrogen i de efterfølgende procestrin. Hvis der under processen opstod forskel på de to iltmålere eller hvis iltkoncentrationen steg over de 2%, blev der tilladt nitrogen i et forhøjet flow, og hvis iltkoncentrationen blev for høj, blev processen lukket ned automatisk.

Herefter mente virksomheden, at sikkerheden var i orden.

Stadig problemer

Sikkerheden blev således anset for at være i orden, men der viste sig desværre en del driftsmæssige forstyrrelser. Iltmålerne gav ofte fejlmeldinger, og der blev jævnligt målt forhøjet iltniveau under produktionen.

Der blev set på problemet, men virksomheden vurderede, at de forhøjede iltkoncentrationer måtte skyldes, at reaktionsbeholderen ved visse procestrin blev afkølet, og gasfasen dermed trak sig sammen og sugede luft baglæns ind gennem afkastet. Man mente ikke, at der var risiko for, at det forhøjede iltniveau

nåede helt tilbage i reaktionsbeholderen. Når iltkoncentrationen steg, blev der straks tilladt mere nitrogen, og processen lukkede ned.

Dette måtte forbedres. I første omgang blev der tilsat nitrogen i afkastet. Det skulle forhindre, at der blev suget luft tilbage til reaktoren. Dernæst blev det planlagt at udskifte iltmålerne med en mere driftssikker og pålidelig type. Endelig blev processen gået igennem for at se, om andre ting skulle ændres, når man nu opsatte en ny type iltmåler.



Figur 3. Glaskolonne med to svalere (vand og glycol) til køling af afkastluft og reflux af toluen og reaktanter. Reaktionsbeholderen under glaskolonnen kan ikke ses på dette foto.

Under denne procesgennemgang, hvor en række proces-parametre blev overvåget, viste det sig, at der i procestrinet efter tilsætning af nitrogen og tæk af iltkoncentrationen til under 2%, blev målt en stigning i iltindholdet, som teoretisk set ikke burde kunne forekomme. Der var nogen, der stadig mente, at det skyldtes ind sugning af luft udefra baglæns gennem afkastet, men dette skulle jo være løst ved at tilsætte nitrogen til afkastet.

Virksomheden ræsonnerede, at dette måtte skyldes, at tilførslen af nitrogen til reaktoren ikke nåede ordentligt ned i reaktionsbeholderen. Nitrogen blev tilladt i toppen af reaktoren. Hvis tillædningen ikke skete på en sådan måde, at hele gasfasen i beholderen blev skyllet ud, men at den tilladte nitrogen bare løb langs toppen af beholderen og videre til afkastet, så var der stadig luft med indhold af op til 20% ilt længere nede i beholderen. Det forhøjede iltniveau blev registreret i afkastet under et opvarmningstrin, hvor noget af den iltrige gasfase blev skyllet ud af nitrogenpurgen. Produktionen blev stoppet.

Verifikation ved forsøg

Tillædning af nitrogen måtte forbedres, så der var garanti for, at hele reaktorens gasfase blev fortrængt og således, at det, der blev målt af iltmåleren i afkastet, var den koncentration af ilt, der også var i reaktoren.

En kraftig stråle af rigelige mængder nitrogen kan give turbulens og god opblanding med andre gasser i reaktoren. Dette opnås, når flowmængde (m^3/h) og diameter på tilgangsør tilsammen giver den rette indblæsningshastighed (m/s) og mængde (m^3/h). Ved logning af faldende iltniveau under indblæsning af nitrogen skal der ved ideel omrøring fremkomme eksponentielt aftagende kurve.

Der måtte opstilles en forsøgsrække for at bestemme, dels hvor stor en hastighed, og dels hvor stor mængde, der skulle til for at opnå en fuldstændig opblanding. Det viste sig hurtigt, at tilgangsøret for nitrogen var for stort (38 mm lysning). Ved at montere et tilgangsør med 26 mm lysning var det muligt at opnå en tilstrækkelig gashastighed i røret. De endelige forsøg blev udført med følgende N_2 -mængder/hastigheder opnået: 16 m^3/h og 8,4 m/s , 13 m^3/h og 6,8 m/s samt 10 m^3/h og 5,2 m/s .

Før hver nitrogenpurge blev reaktoren udluftet, således at den indeholdt atmosfærisk luft. Der blev fyldt en mængde vand i bunden af reaktoren svarende til den mængde pulver, som normalt tilsættes den tomme beholder under produktion. En slange tilsluttet en håndholdt ilt-detektor blev gennem en midlertidig tanktilslutning ført ned i beholderen, således at iltkoncentrationen

Inertering

Terminologi er vigtig, og det kan være nyttigt at definere selv hyppigt anvendte begreber. Før opstart kan en beholders indhold af luft (og ilt) fortyndes med en inert gas, inden der tilføres antændelige dampe. I amerikansk terminologi er dette "purge-into-service". Tilsvarende kan antændelige dampe fortyndes med en inert gas inden nedlukning, hvor udstyr åbnes og tilføres luft. Dette er "purge-out-of-service".

Selvom de to operationer principielt er ens, er det nyttigt med to begreber, da sidstnævnte kræver langt større gasmængder end førstnævnte. Begrebet "inertering" bruges principielt kun om fortynding af en i forvejen antændelig blanding af dampe og luft med inert gas.

I tysk terminologi er inertering et løsere overbegreb. Purge ind og ud af service kaldes "partiell und total Inertisierung". I de tyske standarder foreslås trykvekseldrift som inerteringsmetode. Eksempelvis ved at trække vakuum på beholderen og bryde det med inert gas. Dette kræver naturligvis, at beholderen kan tåle undertryk. Havde virksomheden anvendt denne metode, havde der næppe været problemer med manglende opblanding.

Jeg vil gerne benytte lejligheden til at komme med en generel advarsel: Hvis der er mistanke om forekomst af antændelige dampe, forsøg da aldrig at anvende kulsyreslukkere til at inertere dampene. Kulsyreslukkere danner store mængder statisk elektricitet, som kan antænde dampene. Der er sket meget alvorlige eksplosioner på den konto. Det vil være et emne i en kommende artikel.

- Frank Hedlund

nen umiddelbart over vandspejlet kunne måles. Ved afslutningen af hvert forsøg blev vandet bragt til kogning for at kunne afgøre, om der eventuelt stadig var lommer af ilt i beholderen.

Forsøgene viste, at der i denne beholder var 13 m³/h N₂ med en lysning i tilgangsrør på 26 mm samt en purge på fire gange beholdervolumen tilstrækkeligt til at opnå en fuldstændig opblanding og fortrængning af ilt i tanken. For at have en sikkerhedsmargin valgte man at køre med 16 m³/h samt fire gange beholdervolumen og <2% ilt i afkast. Ydermere blev nitrogenflowmåleren dubleret. Toluenaufyldning tillades kun, hvis der er overensstemmelse mellem de to flowmålere. Redundant flowmåling samt forhindring af toluenaufyldning er udført som



Figur 4. Glassplinter fra ødelagt glaskolonne efter eksplosion af toluendampe grundet statisk elektricitet.

en instrumenteret sikkerhedskreds med pålidelighedsniveau SIL-2 (Safty Integrity Level 2).

Konklusion

Grundet nicheproduktion i Danmark er kemiske procesanlæg unikke, og der findes derfor kun i begrænset udstrækning gennemprøvede standardløsninger, som virksomhederne kan vælge. Man skal være meget omhyggelig ved udvikling af disse unikke løsninger. Det gælder også ved reparation og vedligeholdelse og ved de ændringer, der ofte er nødvendige.

I ovenstående tilfælde blev svagheden i nitrogendækningen opdaget af en samvittighedsfuld og omhyggelig medarbejder, der undrede sig og ikke uden videre ville godtage andres forklaringer af det problem, han observerede. Dernæst blev der gået grundigt til værks, en løsning blev fundet og løsningens ef-

Der er foregået en del ulykker i Danmark. Men der er ikke tradition for efterforskning og systematisk vidensdeling. Med ganske få undtagelser er dyrt høstede erfaringer i fare for at blive glemt.

Santayana har sagt, at de, der ikke kender historien, er dømt til at gentage den.

Artiklen er den syvende i en serie, som vil råde bod på denne sorte plet ved at beskrive tidligere hændelser udvalgt for deres læringspotentiale.

fektivitet blev dokumenteret. Heldigvis blev problemet opdaget, og anlægget sikret fuldt ud, inden der skete yderligere uheld.

Epilog

Denne case viser, at purge (inertering) af en beholder ved skylning med rigelige mængder inert gas ikke er trivial. Mange detaljer må drages i ed: placering af indløbs- og udløbstutse, af gashastighed og turbulent opblanding, stratificeret flow, etc. Casen viser også værdien af årvågne operatører, der undrer sig, og af en ledelse, der lytter til operatørernes observationer.

Frem for alt viser casen, at selvom man mener at have gjort "alt", lurder der stadig uopdagede svagheder i designet.

Det bemærkes, at strømning og opblanding kan modelleres ganske præcist med CFD, hvilket kan være et attraktivt alternativ til vanskelige in-situ målinger.

Tak igen til virksomheden for at dele disse vigtige erfaringer.

Frank Hedlund er risikoekspert i Cowi og ekstern lektor på DTU i risk management.

E-mail:

Frank Huess Hedlund: fhhe@cowi.dk

CARBOLITE
Leading Heat Technology

Furnaces & Ovens
to 3000 °C for
Laboratory and
Industrial Applications

SKANLAB




Kvinderupvej 30 · 3550 Slangerup · Tlf: 4738 1014 · www.retsch.dk

Fremtidens lim er intelligent designet

Stærk sammenføjning af forskelligartede materialer er en central udfordring i mange industrier. Behovet for en god og billig løsning bliver forstærket af, at man mange steder har fået øjnene op for, at man i kombinationen af materialer med forskellige egenskaber kan opnå både bedre, stærkere og billigere produkter.

Af Mikkel Kongsfelt, RadiSurf

Problemstillingen omkring sammenføjning af meget forskellige materialer fik i 2008 Aarhus Universitet, Grundfos A/S og SP Group A/S til at gå sammen i et forskningsprojekt med det formål at lave en kemisk løsning til vedhæftning mellem metal og plastmaterialer.

I forskningsprojektet blev en teknologi, som kan skabe stærk vedhæftning mellem metalemner og plastmaterialer, udviklet. Teknologien består grundlæggende i, at man fra metaloverfladen syntetiserer polymerbørster, der efterfølgende blandes med plastmaterialet, hvilket skaber en meget stærk binding imellem metal og plast. Polymerkæderne, som normalt er under 100 nm i længden (svarende til størrelsen af virus), er stabile, hvilket gør, at metalemner med polymerbørster kan opbevares på lager eller transporteres andetsteds til videre behandling. Det giver nogle unikke logistiske muligheder sammenlignet med håndteringen af andre primer- og limsystemer, hvilket har stor betydning for både produktion og økonomi.

Da polymerbørsterne på overfladen er kemisk designet til at blande sig med plastmaterialet, kan traditionelle metoder som sprøjtning, solventsvejsning, ultralydssvejsning og varmepresning anvendes direkte oven på de behandlede overflader. Ved en tilstrækkelig effektiv opblanding af polymerbørsterne med den smeltede plast opnås der en sammenføjning, som endda er stærkere end plastmaterialet selv.

En stærk binding er dog ikke den eneste gevinst ved teknologien. Med god opblanding af de kun omkring 100 nm polymerbørster på metaloverfladen opnås et helt tæt interface med de samme diffusionsegenskaber som plastmaterialet. Det betyder i praksis, at man kan lave en så tæt samling imellem to vidt forskellige materialer, at indtrængning af uønskede væsker kan undgås. Samtidigt formindskes risikoen for bakterievækst, hvilket er et stort problem i udstyr til især fødevarerproduktion.

En fødevarer sikker løsning

Da teknologien består af et ultratyndt polymerlag, der er kovalent bundet til metaloverfladen, er risikoen for læk af materiale fra interfacet mellem de samlede emner forsvindende lille. Skulle det alligevel ske, vil mængden af materiale i samlingen alligevel være så forsvindende lille, at det næppe vil kunne udgøre en sikkerhedsrisiko. Med den meget mindre risiko for fødevarerforurening sammenlignet med alternativerne åbner teknologien for, at man i fødevarerindustrien fremover vil kunne

anvende nye kombinationer af plast og metal i udstyr til både produktion og håndtering.

Fra forskningsprojekt til start-up

Da forskningsprojektet sluttede i 2013, stod det endnu ikke klart, hvor de helt oplagte anvendelsesmuligheder lå. Teknologien var uden tvivl grundlæggende stærk, men stadig relativt umoden, så der lå en stor udfordring i at få gjort den markedsklar. I de følgende år fortsatte arbejdet i det små med at udvikle og modne teknologien på både universitetet og i virksomhederne.

I slutningen af 2015 blev beslutningen om at stifte spinoff-virksomheden RadiSurf endelig taget. Målet var at bringe løsninger på markedet. Med støtte fra Innovationsfondens iværksætterpilot-ordning fik direktør Mikkel Kongsfelt mulighed for at arbejde målrettet på en kommercialisering af teknologien. I sit første leveår har RadiSurf været i stand til at vise, at teknologien kan tilpasses kundernes udfordringer og behov. Det har ført frem til den første underskrevne kontrakt. Samtidigt er antallet af medarbejdere steget fra en til fire, hvilket betyder, at virksomheden nu kan løfte selv større opgaver for kunder.

Sådan hjælpes kunderne med vedhæftningsproblemer

RadiSurf har med ny teknologi potentialet til at styrke mange virksomheders produkter, men der er store udfordringer, når en virksomhed skal drives med fundament i en teknologi og ikke et produkt.

Med udgangspunkt i kundernes problemstilling, laver RadiSurf først et forslag til, hvordan problemet kan løses, og hvordan det i givet fald bedst kan testes. Når den rigtige materialekombination er blevet etableret, indgås et samarbejde med kunden om udvikling og test af prototypeløsninger. Efter fremstilling af et vist antal prototyper – typisk 50-500 stk. – kan kunden vælge at teste løsningen i egen produktion eller hos RadiSurf. Hvis prototyperne viser sig at opfylde alle ønskede krav og specifikationer, vil en reel produktion efterfølgende kunne opsættes med RadiSurf som rådgivere.

Et godt eksempel er en kunde, der stod med problemstillingen at lime træ og aluminium sammen på en god og effektiv måde. Ganske vist findes der i dag glimrende poly(urethan) (PUR) lime til træ, men de binder desværre typisk ikke så godt på aluminiumsoverflader. For at løse denne udfordring, udviklede RadiSurf en belægningsløsning, der nu tillader effektiv



Figur 1. 3D-prints med PMMA filament på en ståloverflade. På den ikke coatede del af overfladen til venstre hæfter printet ikke med et dårligt resultat som konsekvens. På den coatede overflade derimod fås et flot og jævnt print, der er godt bundet til ståloverfladen.

sammenføjning af aluminium og træ med både kommercielle en- og to-komponent PUR-lime. Faktisk viser selve limningen sig at være stærkere end træet, hvori bruddet ene og alene sker i stresstests.

Fremtidige anvendelsesmuligheder

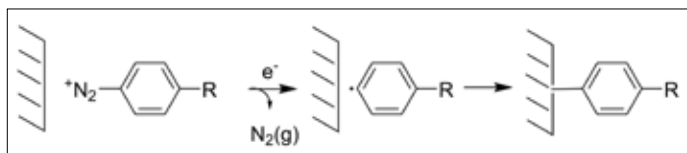
Teknologien finder umiddelbart sit største potentiale inden for områder, hvor eksisterende løsninger ikke er gode nok. Det er typisk områder, hvor der stilles store krav til samlingens tæthed og kemiske sammensætning som inden for fødevarer eller medico, eller hvor samlingens tykkelse er afgørende som for designindustrien. Et område med stort potentiale inden for næsten alle materialer er 3D-print. Når der printes med plastmaterialer, er vedhæftningen af materialet helt afgørende for printets kvalitet. Den nødvendige vedhæftning kan bl.a. opnås ved at lave en coating med RadiSurf-teknologien på metaloverfladen inden printet.

Den grundlæggende kemi

Helt grundlæggende laver vi det kemiske link mellem to materialer. Det betyder, at vi i én og samme struktur skal kombinere to funktionaliteter, der kan binde til vidt forskellige materialer. For at takle denne opgave deles processen op i flere trin:

Trin 1: Skab en stærk binding til metaloverfladen

Ved elektrokemisk reduktion af et diazoniumsalt i opløsning dannes et meget reaktivt arylradikal. Det kan efterfølgende reagere med metaloverfladen og skabe en stærk kovalent binding hertil.



Figur 2. Reaktionsskema for påsætning af et arylradikal på overflader. Først overføres en elektron fra metaloverfladen til reduktion af et diazoniumsalt. Under frigivelse af kvælstof dannes det meget reaktive arylradikal, der kan reagere direkte med overfladen.

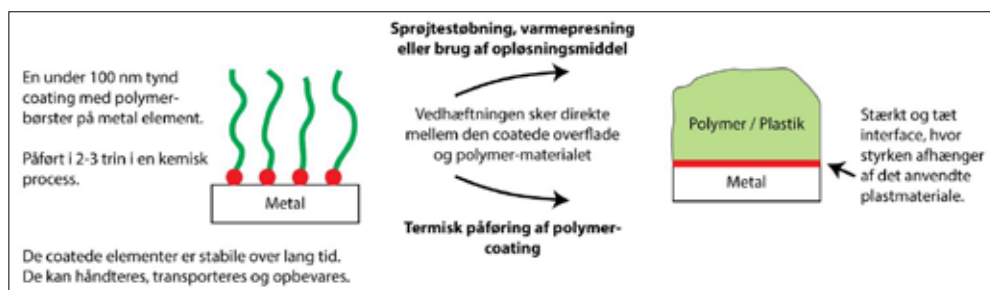
Trin 2: På metaloverfladen bygges polymerbørster, der matcher plastmaterialet

De påsatte molekyler er designet med en specifik funktionel

gruppe, der kan bruges som initia- tor i en polymeriseringsreaktion. Med "Atomic Transfer Radical Polymerisation" kan et lag af polymerbørster bygges kontrolleret op fra metaloverfladen. Ved nøje at styre den kemiske sammensætning, længden af polymerbørsterne og deres tæthed kan laget designes med nøjagtigt de egenskaber, som er nødvendige for, at det kan binde sig til det plastmateriale, der skal bruges som coating.

Trin 3: Tilfør plastmaterialet

Det sidste, men meget afgørende trin, er opblanding af det tynde polymerlag på metaloverfladen med det plastmateriale, der skal bindes til. En af de store styrker ved teknologien er, at man kan anvende mange forskellige metoder til at gøre dette



Figur 3. Illustration af den samlede proces i RadiSurf-teknologien. Først laves et tyndt initiatiorlag på metaloverfladen (de røde cirkler) fulgt af opbygning af et lag polymerbørster i en polymeriseringsreaktion. Laget er omkring 100 nanometer i tykkelsen. Plastemnet kan herefter sprøjtestøbes eller varmepresses direkte ovenpå det coatede metalemne.

– kravet er blot, at plastmaterialets overflade skal være enten opløst eller smeltet, når sammenføjningen sker. Eksempelvis kan sprøjtestøbning af plastmaterialer uden videre anvendes direkte oven på de coatede metaloverflader.

Fra vedhæftning af termoplast til vedhæftning af gummi

RadiSurf-teknologien er i første omgang udviklet til coatings bestående af termoplastiske eller thermoset-materialer, men mange andre materialer vil i fremtiden også kunne adresseres, herunder gummi. Gummibelægninger anvendes meget i fødevarerindustrien, hvor de udsættes for hårde rengøringsbetin- gelser, der stiller store krav til vedhæftningen. Mange pro- dukter ender med at fejle, fordi vedhæftningen mellem metal og gummi ikke er stærk nok. For fødevarerbranchen er dette specielt kritisk, da man i værste fald risikerer afsmittning fra vedhæftningslaget til fødevarer og/eller drikkevandet.

De kemiske processer i gummi er langt mere komplekse end for termoplastiske/thermoset materialer, blandt andet på grund af den vulkaniseringsproces, som gummi gennemgår. Af den grund kan teknologien ikke blot kopieres, men skal videreudvikles for at kunne virke med gummi. RadiSurf har derfor valgt at indgå i et samarbejde med Aarhus Universitet og AVK Gummi A/S. Projektet støttes af Innovationsfonden med 8,8 millioner kroner og løber over de næste tre år. Læs mere om projektet her: <http://innovationsfonden.dk/da/case/molekylaer-lim-skal-sammenfoeje-gummi-og-metal>.

E-mail:
Mikkel Kongsfelt: mikkel@radisurf.com

Eksperimentel model for hudeksponering fra forbrugerprodukter

Forskere har udviklet et første bud på en model, som kan måle overførslen af kemiske stoffer fra produktoverflader til bomuld ved en given type berøring.

Af Per Axel Clausen, seniorforsker, Det Nationale Forskningscenter for Arbejdsmiljø, NFA

Ny viden er nødvendig for, at producenter og myndigheder bedre kan vurdere, om forbrugere risikerer at blive påvirket af kemiske stoffer i de produkter, de køber, når de rører ved produkterne. Et netop afsluttet forskningsprojekt har identificeret to hovedmekanismer, der styrer overførslen af kemiske stoffer fra udvalgte forbrugerprodukter til bomuld (surrogathud) og foreslået en model, der kan måle overførslen. Modellen tager udgangspunkt i en diffusionskontrolleret og en mekanisk masse-transport og kan prædicere eksperimentelle data med en høj korrelationskoefficient på $r^2 = 0,92$. Projektet blev udført i et samarbejde mellem forskere fra Danmark, Holland og Belgien. Projektet har ikke undersøgt den videre transport af kemikalierne fra huden og ind i kroppen.

Hudeksponering er en af de vigtige eksponeringsveje, når forbrugerprodukter skal risikovurderes, bl.a. via EU's REACH-lovgivning (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals, EC No. 1907/2006). De hidtil anvendte modeller er generelt meget forsimplede og bygger stort set kun på viden om, hvor meget af et stof der er i produktet og en antagelse om, at en vis brøkdel af stoffet afsættes på huden, når man rører ved produktet. Formålet med dette forskningsprojekt [1] har været at lave en mere præcis model for, hvor meget af et givet stof i et forbrugerprodukt, der kan overføres til huden ved berøring, men ikke hvor meget der optages i kroppen, når stoffet er på huden.

Hvilke forbrugerprodukter?

Det vil stort set være umuligt for den almindelige forbruger at vurdere, om et givet forbrugerprodukt kan afgive et eller andet kemisk stof til huden ved berøring. Det må overlades til myndighederne og de firmaer, der producerer produkterne.

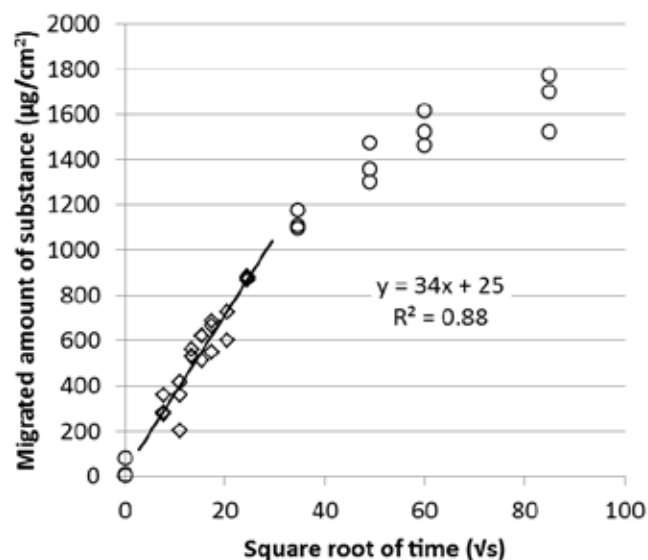
Nogle kemiske stoffer er tilsat produktet for at gøre det mere funktionelt. Det gælder f.eks. en plastblødgører i PVC. Plastblødgøreren bliver tilsat for at gøre PVC'en fleksibel, så producenten ønsker, at blødgøreren forbliver i produktet. De store polymere PVC-molekyler udgør en statisk matrix, som plastblødgøreren bevæger sig i. På den måde kan plastblødgøreren vandre ud til overfladen af produktet, hvorfra den så kan overføres til huden. For kemiske stoffer der kan overføres til huden, vil der typisk være tale om stoffer, der består af et relativt lille molekyle, hvad der muliggør bevægelse ved diffusion.

I andre tilfælde er kemiske stoffer tilsat for at kunne hjælpe

til i en proces. Det kan f.eks. være for at hjælpe med at danne en film på overfladen af maling, efter den er påført. Sådan et stof skal ikke længere være i malingen, efter den er tør. Det vil derfor bevæge sig ud af malingen i løbet af dage eller op til flere måneder efter, at malingen er påført.

Endelig kan forbrugerprodukter indeholde kemiske stoffer, som er et biprodukt fra produktionen, og som derfor ikke har nogen funktion. Generelt vil der være større risiko for, at et lavkvalitetsprodukt kan indeholde biprodukter, der kan overføres til huden ved berøring, sammenlignet med højkvalitetsprodukter.

Det var relativt vanskeligt at udvælge forbrugerprodukter til forskningsprojektet, da de skulle opfylde mange forskellige krav. Produkterne skulle være almindelige og udbredte, kunne medføre hudkontakt samtidig med, at det skulle være relativt let at måle det kemiske stof, som kan komme i kontakt med huden. Vi endte med at udvælge 10 forskellige polymer-coatede tekstiler til fremstilling af tøj, fire forskellige PVC gulvbelægninger og en type inkjet printet A4-papir, tabel 1, side 20.



Figur 1. Migrationskurve for afgivelse af DiNP fra PVC-coated viscose/polypropylen (70/30) til methanol plottet mod kvadratroden af tiden. For beregning af diffusionskoefficienten (D) blev et affædt udtryk af Ligning (1) fittet til den lineære del af kurven, der er markeret med ♦ (i de fleste tilfælde mellem 60 og 600 sekunder). Figuren er reproduceret fra [1].

Teori og model

Vi udviklede vores teori og model i et samspil mellem litteraturen og egne forsøg i laboratoriet. Vi endte i mange blindgyder, før vi kunne formulere følgende og forsimplede teori, der er baseret på mange antagelser. Vel vidende, at mange mekanismer er aktive på samme tid, overvejede vi at opdele transporten af det kemiske stof i tre faser: fra det indre af produkt-matricen ud til overfladen (donor-overfladen), fra donor-overfladen til acceptor-overfladen (hud eller surrogathud) og fra acceptor-overfladen ind i acceptor-matricen. Hele transportkæden vil være kontrolleret af det langsomste led. Til sidst valgte vi at opdele transporten i en diffusionsbaseret masstransport og en mekanisk masstransport.

For den diffusionsbaserede masstransport:

- Diffusion inde i produkt-matricen og ud til overfladen
- Diffusionstransport over interfacet mellem produkt-overfladen (donor-overfladen) og acceptor-overfladen (hud eller surrogathud)
- Diffusion inde i acceptor-matricen.

For den mekaniske masstransport:

- Overførsel pga. vedhæftning af det kemiske stof til acceptor-overfladen efter kontakt
- Overførsel til acceptor-overfladen pga. friktion ved, at acceptor-overfladen trækkes hen over donoroverfladen.

Ud over disse mekanismer anses det som en forudsætning for friktionsbaseret masstransport, at der eksisterer en tynd overfladefilm af det kemiske stof uden på produktet.

Den såkaldte *migration* af et kemisk stof fra en produktmatrice kan beskrives ved hjælp af Fick's anden diffusionslov. Piringer (1994) [3] viste med en forsimplet løsning til Fick's anden lov, at afgivelse af et kemisk stof fra en produktmatrice til et ekstraktionssolvent initial kan antages at afhænge lineært af kvadratroden af tiden:

$$\frac{m_{L,t}}{A} = \frac{2 \cdot C_0 \cdot \sqrt{10000 \cdot D \cdot t}}{\sqrt{\pi}}, \quad (1)$$

hvor $m_{L,t}$ er massen (μg) af det kemiske stof, A er overfladearealet af produktet (cm^2), C_0 er den initiale koncentration af det kemiske stof i produktet ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$), D er diffusionskoefficienten af stoffet i produktmatricen (m^2/s) og t er kontakttiden/migrationsiden (s).

Hvis man antager, at det kemiske stof i produkt-matricen diffunderer ud til overfladen, hvor det bliver en del af overfladefilmen, og herefter diffunderer videre ind i acceptor-matricen, samtidig med at der sker en mekanisk masstransport, kan man opstille følgende ligning for overførsel af et kemisk stof fra en produktoverflade ved kontakt til en acceptor-overflade (hud eller surrogathud):

$$T(\text{produkt}) = \frac{2 \cdot C_0 \cdot \sqrt{10000 \cdot D \cdot t}}{\sqrt{\pi}} + C_S \cdot T_R, \quad (2)$$

hvor $T(\text{produkt})$ er overførsel af kemisk stof fra produkt til acceptor-overflade ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$), C_S er overfladekoncentrationen af det kemiske stof på produkt-overfladen og T_R er den relative overførsel af det kemiske stof ved en udelukkende mekanisk overførsel, altså når diffusion er negligeret.

Det første led i ligningen beskriver diffusionsbidraget til overførslen, hvor det antages, at diffusionen inde i produkt-matricen er det begrænsende led - altså at diffusionen inde i huden eller surrogathuden er meget hurtigere. Det antages i hvert fald at være tilfældet for bomuld, hvor diffusionen formentlig hovedsageligt foregår i luftfyldte porrer. Det andet led i ligningen beskriver det mekaniske bidrag til masstransporten.

Initial koncentration, diffusionskoefficient og overfladefilmkoncentration

Den initiale koncentration af det kemiske stof i produkterne blev målt ved en udtømmende ekstraktion med methanol og efterfølgende analyse med GC-MS eller HPLC, tabel 1, side 20. Diffusionskoefficienten blev bestemt ved hjælp af et relativt simpelt eksperiment, hvor et lille stykke af produktet blev lagt i en kolbe med methanol til tiden = 0, og derefter blev der udtaget prøver på forskellige tidspunkter. Disse prøver blev også analyseret med GC-MS eller HPLC. Den migrationskurve, vi kunne tegne ud fra resultaterne, blev analyseret ved hjælp af ligning (1), så det blev muligt at udregne diffusionskoefficienten, figur 1.

Eksistensen af en overfladefilm er hypotetisk, men den støttes til en vis grad af nogle få undersøgelser. En af disse undersøgelser hævder, at dårlig opblanding af PVC og plastblødgørere kan medføre, at blødgøreren "sveder" ud på overfladen af PVC'en [2]. Overfladekoncentrationen kunne i princippet estimeres ved at ekstrapolere migrationskurverne tilbage til $t = 0$. Kun i ét tilfælde kunne vi bestemme en værdi, der var signifikant større end 0; dvs. at der er meget stor usikkerhed på et sådan estimat.

I stedet estimerede vi overfladekoncentrationen på grundlag af prøver, som vi udtog fra migrationseksperimenterne til tiden meget tæt på 0. Vi vurderede dog, at disse prøver i praksis var udtaget mellem to og seks sekunder efter, at produktet var lagt i kolben. Derfor blev de målte koncentrationer fratrullet den migration, der havde fundet sted i tidsrummet mellem to og seks sekunder. Der er derfor angivet minimums- og maksimumsværdier i tabel 1, side 20.





5 grunde til at kigge efter VPO-mærket, når du vælger varmepumpeinstallatør:

Nr.3

Du får automatisk ekstra garanti på din varmepumpe, hvis installationen er udført efter VPO's kravspecifikationer

Varmepumpeordningen har sekretariat ved Teknologisk Institut og uddanner danske installatører af varmepumper, så du som husejer kan føle dig tryk og sikker i dit valg.

Læs alle fem gode grunde på www.vpo5.dk



VARMEPUMPEORDNINGEN - VPO
KVALITETSSIKRINGSORDNINGEN FOR VARMEPUMPEINSTALLATØRER

Tabel 1. Målte værdier af initialkoncentration, diffusionskoefficient og overfladekoncentration for det kemiske stof i produktet.

Produkt, kemisk stof*	Initialkoncentration af det kemiske stof i produkt (C_0) (mg/cm ³) $\pm$ 95 % CI	Diffusionskoefficient af det kemiske stof i produktet (D) (m ² /s) $\pm$ 95% CI	Estimeret overfladefilmkoncentration af det kemiske stof (C_s) Min – Max (µg/cm ²)
PVC gulvbelægning			
PVC gulv (blåt), DEHP	156 $\pm$ 24	6,6·10 ⁻¹³ $\pm$ 3,6·10 ⁻¹³	26 – 34
PVC gulv (grønt), DEHP	176 $\pm$ 27	2,0·10 ⁻¹² $\pm$ 5,7·10 ⁻¹³	53 – 70
PVC gulv (rødt), DEHP	70 $\pm$ 9	1,3·10 ⁻¹¹ $\pm$ 3,1·10 ⁻¹²	19 – 36
PVC gulv (rødt), DnBP	111 $\pm$ 16	2,0·10 ⁻¹² $\pm$ 6,1·10 ⁻¹³	< 0 – 6
PVC gulv (rødt), DiBP	44 $\pm$ 7	1,3·10 ⁻¹¹ $\pm$ 3,2·10 ⁻¹²	5 – 15
PVC (hvidt), DINCH	225 $\pm$ 22	1,6·10 ⁻¹¹ $\pm$ 7,8·10 ⁻¹²	122 – 181
Tekstiler			
Polyester, PVC-coatet, DEHP	38 $\pm$ 6	3,0·10 ⁻¹² $\pm$ 5,4·10 ⁻¹³	< 0 – 2
Bomuld, PVC-coatet, DEHP	33 $\pm$ 3	7,5·10 ⁻¹² $\pm$ 2,3·10 ⁻¹²	< 0
70 % viscose + 30 % polypropylene, PVC-coatet, DEHP	32 $\pm$ 2	7,5·10 ⁻¹² $\pm$ 1,4·10 ⁻¹²	15 – 20
Polyester, PVC-coatet, DiNP	184 $\pm$ 7	1,1·10 ⁻¹² $\pm$ 1,4·10 ⁻¹³	42 – 55
Bomuld, PVC-coatet, DiNP	167 $\pm$ 7	4,5·10 ⁻¹² $\pm$ 6,1·10 ⁻¹³	36 – 59
70 % viscose + 30 % polypropylene, PVC-coatet, DiNP	161 $\pm$ 44	4,5·10 ⁻¹² $\pm$ 1,7·10 ⁻¹²	< 0 – 2
Polyester, polyurethan1-coatet, DMF	6 $\pm$ 1	3,1·10 ⁻¹² $\pm$ 1,9·10 ⁻¹²	< 0
Bomuld, polyurethan1-coatet, DMF	5 $\pm$ 1	6,7·10 ⁻¹² $\pm$ 6,5·10 ⁻¹²	< 0
Polyester, polyurethan2-coatet, DMF	7 $\pm$ 1	2,8·10 ⁻¹¹ $\pm$ 7,9·10 ⁻¹²	< 0
Bomuld, polyurethan2-coatet, DMF	6 $\pm$ 2	7,2·10 ⁻¹² $\pm$ 8,7·10 ⁻¹²	25 – 26
Polyester, polyurethan2-coatet, DMA	5 $\pm$ 3	-	-
Bomuld, polyurethan2-coatet, DMA	15 $\pm$ 10	-	-
Printet papir			
Inkjet-printet papir, Disperse Blue 360	5 $\pm$ 1	1,8·10 ⁻¹² $\pm$ 2,1·10 ⁻¹³	< 0

*DEHP = di-(2-ethylhexyl) phthalat, DnBP = di-n-butyl phthalat, DiBP = di-iso-butyl phthalat, DINCH = di-iso-nonyl cyclohexanedicarboxylat, DiNP = di-iso-nonyl phthalat, DMF = dimethylformamid, DMA = dimethylacetamid, Disperse blue 360 = 2-((4-(Diethylamino)-2-methylphenyl)azo)-5-nitrothiazole.

Tabel 1. Målte værdier af initialkoncentration, diffusionskoefficient og overfladekoncentration for det kemiske stof i produktet.

Overførsel fra overflader til bomuld

Argumentet for at bruge bomuld som acceptoroverflade er, at det har været afprøvet før, at det kan gøre forsøgene mere reproducerbare og at det kan gøre forsøgene langt mindre omkostningskrævende (dvs. økonomisk overkommelig), end hvis man bruger mennesker. Figur 2 viser det udstyr, vi brugte til at udføre overførselseksperimenterne. Efter eksperimentet analyserede vi bomulden ved hjælp af ekstraktion og GC-MS- eller HPLC-analyse.

Der blev udført to forskellige typer eksperimenter. Det ene var et forsøg med ”spiked substrates”, hvor en kendt overfladekoncentration af det givne kemiske stof er påført enten aluminium (neutralt substrat) eller glas (polært substrat). Det andet eksperiment var at måle overførslen fra de udvalgte produkter. Forskellen på de to eksperimenter er, at ”spiked substrates” har en kendt overfladekoncentration og ikke nogen diffusion fra matricen (substratet), som tilfører mere stof til overfladen, mens overfladekoncentrationen på de udvalgte produkter er noget mere usikker. Til gengæld er der diffusion af det

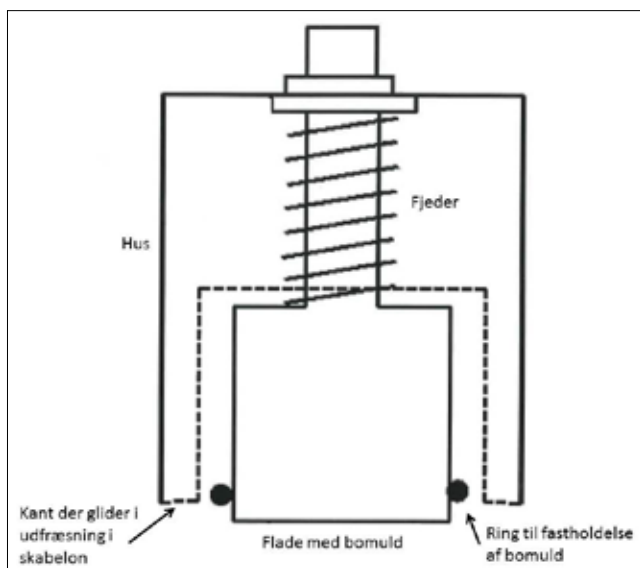
kemiske stof fra produktmatricen til overfladefilmen.

I hvert af de to typer eksperimenter anvendte vi bomuld behandlet på tre forskellige måder. Der blev brugt ubehandlet, tørt bomuld og bomuld befugtet med kunstig sved til eksperimenterne med ”spiked substrates”. Til eksperimenterne med produkterne anvendte vi også bomuld befugtet med methanol, som betragtes som *worst case* mht. overførsel. Resultaterne af overførselsforsøgene med ”spiked substrates” ses i figur 3. Resultaterne af overførselsforsøgene med produkterne ses i figur 4.

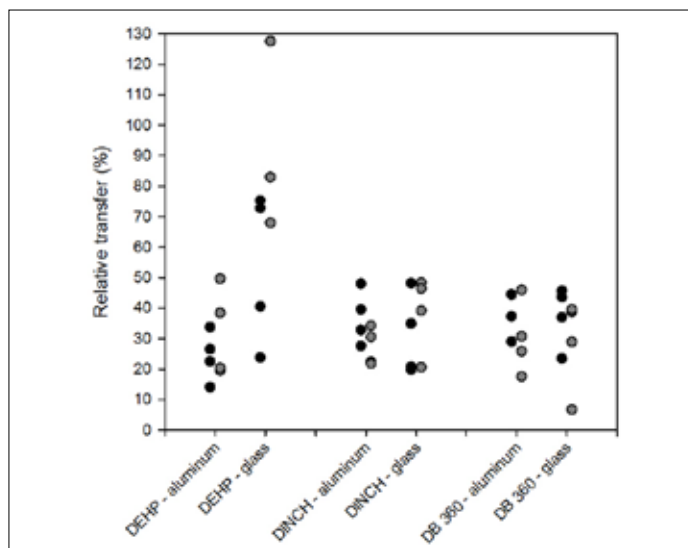
Generelt viser forsøgene med ”spiked substrates”, at der er en meget høj overførsel med et gennemsnit på omkring 30% af den påførte mængde af kemisk stof. Der var ingen signifikante forskelle i overførslerne af DEHP, DINCH eller DB360 (se tabel 1 for forkortelser) mellem tør bomuld og bomuld med kunstig sved, ligesom der heller ikke var forskel på aluminium eller glas. Der blev kun overført mere DEHP fra glas. Det skyldes muligvis analytisk usikkerhed pga. et højt baggrunds niveau.

Både den høje overførsel og det faktum, at der ikke var nogen effekt af substratet, kan tænkes at skyldes en relativ tyk film af kemisk stof på substraterne. Overførselsforsøgene med forbrugerprodukterne viste en meget lavere overførsel med et gennemsnit på omkring 3% af overfladefilmen. Her har vi at gøre med en realistisk overfladefilm, samtidig med at der diffunderer kemisk stof ud fra produktmatricen fra forbrugerprodukterne, som formentlig bidrager til overførslen. Dette er ikke

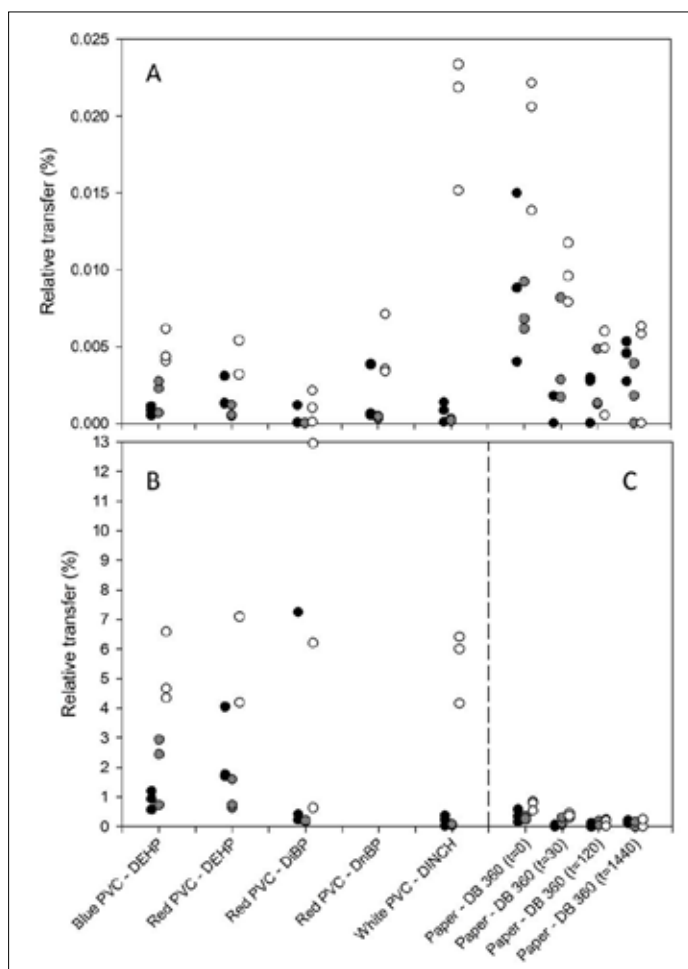
tilfældet med de ”spiked substrates”. Det særlige forsøg med printet papir, hvor overførslen måles på forskellige tidspunkter efter udprintning, viser, at overførslen falder, efterhånden som blækket tørrer.



Figur 2. Den såkaldte ”TNO wipe sampler” består af en lille holder til bomuldsstykket, hvori der findes en fjeder, som giver et konstant tryk mod den overflade, hvorfra der skal måles overførsel. En skabelon med de tre udfærsninger placeres på overfladen, hvorfra der skal måles overførsel. Wipe sampler’en med bomuld sættes i en udfærsning og føres over overfladen i alle tre udfærsninger. Det tager i alt ca. seks sekunder.



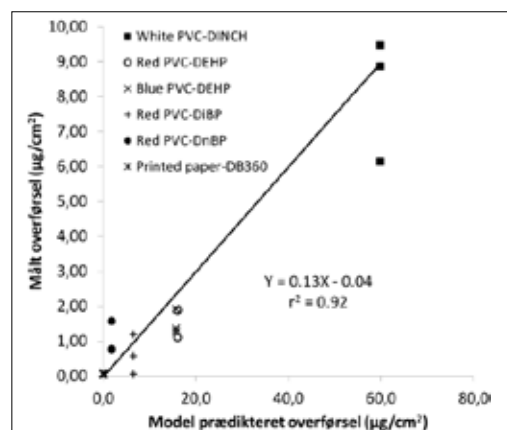
Figur 3. Den målte, relative overførsel i % af den mængde kemisk stof, der var påført overfladen for de par af kemisk stof og substrat (aluminium eller glas), der blev undersøgt. Sorte punkter er for tør bomuld, grå punkter er for bomuld med kunstig sved. Figuren er reproduceret fra [1].



Figur 4. Den målte relative overførsel i % for de udvalgte par af produkt og kemisk stof beregnet som en fraktion af A; det totale indhold af kemisk stof i produktet (C_0), B; den estimerede mængde af overfladefilm (C_s), og C; den totale mængde af inkjet blæk printet på papiret. Sorte punkter er for tør bomuld, grå punkter er for bomuld med kunstig sved, hvide punkter er for methanolbefugtet bomuld. For printet papir er der udtaget fire prøver på forskellige tidspunkter efter udprintning (minutter). Figuren er reproduceret fra [1].

Modellen for overførsel af et kemisk stof fra forbrugerprodukter

Det, modellen skal kunne, er at prædikere de målte overførsler fra forbrugerprodukterne til bomuld ved hjælp af resultaterne fra målingerne af det initiale indhold af kemisk stof i produkterne (C_0), migrationsforsøgene (D og C_s) og overførslerne fra de "spiked substrates" (T_R). Disse målte parametre indsættes i ligning (2) til prædiktering af T(produkt), og de målte overførsler fra forbrugerprodukterne plottes mod T(produkt).



Figur 5. Prædikeret overførsel til bomuld befugtet med methanol sammenlignet med målt overførsel.

Figur 5 viser resultaterne for overførslen af kemisk stof til bomuld befugtet med methanol fra de fire produkter, der er blevet undersøgt, og som tilsammen udgør seks par af produkt og kemisk stof. Figuren viser, at modellen korrelerer fint ($r^2 = 0,92$) men overprædikerer ca. otte gange. Overprædikeringen skyldes formentlig de meget høje relative overførsler fra de "spiked substrates", som er ca. 10 gange højere end den relative overførsel, vi observerede fra forbrugerprodukterne. De realistiske overførsler fra forbrugerprodukterne må antages at skulle være lig med eller højere end den relative overførsel fra de "spiked substrates", da forbrugerprodukterne jo også bidrager til overførslen pga. diffusion fra produkt-matricen. Overprædikeringen forsvinder, når vi nedjusterer den relative overførsel (T_R), vi bruger i modellen, fra omkring 30% til 2,5%.

På grundlag af de udførte forsøg har vi ikke et stort nok datamateriale til at kunne hævde, at den foreslåede model beskriver virkeligheden, selvom den ser ud til at kunne prædikere målte overførsler. Hertil kræves målinger på et langt større antal produkter og detaljerede målinger på de enkelte trin, som modellen foreslår, bl.a. de kemiske stoffers diffusionskoefficienter i bomuld behandlet på forskellig vis.

Det sidste og afgørende spørgsmål om, hvorvidt modellen kan beskrive overførsel af kemiske stoffer fra forbrugerprodukter til menneskers hud, kræver mange flere forskellige studier. Men hvis vi skal forbedre de nuværende modeller, kræves der mekanistiske modeller, som den foreslåede. Men den er kun den første, spæde begyndelse.

E-mail:

Per Axel Clausen: pac@nrcwe.dk

Referencer

- Clausen P.A., Spaan S., Brouwer D.H., Marquart H., le Feber M., Engel R., Geerts L., Jensen K.A., Kofoed-Sørensen V., Hansen B. and De Brouwer K. (2016) Experimental estimation of migration and transfer of organic substances from consumer articles to cotton wipes: Evaluation of underlying mechanisms. J Expos Sci Environ Epidemiol 26, 104-112. <http://dx.doi.org/10.1038/jes.2015.35>.
- Daniels P.H. (2009) A brief overview of theories of PVC plasticization and methods used to evaluate PVC-plasticizer interaction. Journal of Vinyl and Additive Technology 15, 219-223.
- Piringer O.G. (1994) Evaluation of plastics for food packaging. Food Additives & Contaminants 11, 221-230.

Redoxreaktioner i historisk perspektiv

Et bidrag til kemiundervisningens historie¹

Personer, som i de sidste mange år har modtaget gymnasial undervisning i kemi, har lært at afstemme reaktionsskemaer - herunder redoxreaktionsskemaer. Men hvem fandt egentlig på den metode, og hvornår kom den ind i gymnasiepensum? Det vil vi se nærmere på i denne lille artikel.

Af Børge Riis Larsen, Lektor emer., Ph.D.

I 1988 udkom en licentiaafhandling af Peter B. Yde om afstemning af reaktionsskemaer². Afhandlingen blev antaget på Danmarks Lærerhøjskole (DLH), som i en årrække havde status som højere læreanstalt og således kunne tildele akademiske grader. Man kunne her opnå en kandidatgrad og få titlen cand. pæd. En licentiatgrad gav titlen lic.pæd., som dog i slutningen af 1980'erne blev ændret til Ph.D. Herudover kunne man tage doktorgraden og blive dr.pæd. Interessant er det, at DLH's bygning D dengang havde et fysisk institut på stue- og 1.-etagen, mens der var et kemisk institut på 2.-etage. DLH blev i 2000 til Danmarks pædagogiske Universitet, som i dag er en afdeling af Aarhus Universitet.

I Ydes afhandling er der en henvisning til en lille artikel³ af Otis Coe Johnson (1839-1912) fra University of Michigan, hvor han stort set fremkom med den "femtrinsrakket", som man i mange år har benyttet til afstemning af redoxprocesserne. Redoxprocesser definerer vi som elektronoverførselsprocesser. Elektronen bliver opdaget i 1897, men Johnsons artikel blev udgivet 17 år tidligere. Og han skrev heller ikke om oxidationstal, men om *bonds* – altså bindinger.

Frie grundstoffer har ingen bindinger, skriver han, og må derfor repræsenteres med et nul. Hydrogen har i sine kombinationer altid én binding og repræsenteres derfor med et ettal, mens oxygen i sine kombinationer altid har to bindinger, altid minus. Han skriver endvidere, at summen af bindinger i en hvilken som helst forbindelse altid er nul og giver et eksempel: I salpetersyre, HNO_3 , har hydrogen +1, nitrogen har +5 og de tre oxygenatomer har hver -2, hvilket tilsammen giver 0. Endvidere skriver han, hvad han forstår ved *bonds*:

By the *bonds* of an element is meant the *amount of oxidation* it has sustained, or a bond is the *measuring unit of oxidation*.

Den gymnasiale kemiundervisning

I 1903 kom loven om de højere almen-skoler, og kemi blev fag i det treårige gymnasium⁴. Man skulle nu først gå fire år i mellemskolen, så de første studenter efter denne ordning blev udklækket i 1910. I gymnasiet fik matematikerne faget *naturlære*, som bestod af to dele fysik og én del kemi. Man kunne have hver sin lærer i naturlæres to dele. Der var lærebøger i fysik og i kemi, og man kunne komme til eksamen i enten fysik eller

kemi – eller begge dele, så reelt var der tale om to fag, men formelt kun om ét.

I 1906 kom der en anordning for naturlæres kemidel. Heri læser vi i de første to paragraffer ret meget om, hvad der skal læres i uorganisk og organisk kemi, mens der i den tredje til sidst om fysisk kemi blot står:

De væsentligste Afsnit med Benyttelse af Eksempler fra det gennemarbejdede Pensum af uorganisk og organisk Kemi.

I en ny anordning fra 1935 står der ligeledes i de to første paragraffer meget om, hvad der skal læres i uorganisk og organisk kemi, mens vi i den tredje om fysisk og teoretisk kemi læser:

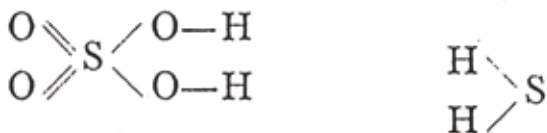
De vigtigste almindelige Teorier og fysisk-kemiske Love i det Omfang, som en dybere og sammenfattende Forstaaelse af de kemiske Processer, der omtales under Gennemgangen af de enkelte Stoffer, Kræver.

Da en ændret anordning så dagens lys i 1953, var der for kemi stort set ingen ændring i forhold til 1935-anordningen. Men som en nyskabelse kunne censor som bispørgsmål stille eksaminanden en lille praktisk opgave som f.eks. udfældning af et hydroxid, påvisning af en chloridion eller genkendelse af et præparat. Denne opgave behøvede ikke at have tilknytning til hovedspørgsmålet, men skulle tjene til at vise eksaminandens praktiske kendskab til stofferne. Selv var denne artikels forfatter til studentereksamen i kemi efter denne ordning og var glad for, at censor ikke medbragte et lille rejseapotek, da han ikke husker, at hans klasse var blevet forberedt på opgaver af denne type.

Da grengymnasiet startede i august 1963, skete der flere ting. Kemi blev nu også formelt et selvstændigt fag. For de elever, der gik på den matematisk-fysiske og på den naturfaglige gren⁵, var den almene kemi nu rykket op på en 1.-plads, mens den uorganiske og organiske kemi først blev nævnt senere. Om den almene kemi hed det, at der skulle læres:

*Atom, molekyler og ioner. Det periodiske system. Kemisk binding. Isomeri. Fortyndede opløsningers egenskaber. Reaktionskinetik og ligevægtslære. Syre-base-processer. Redoxprocesser*⁶ (Min fremhævelse).

Så fra nu af skulle der altså undervises i redoxprocesser. I min egen gymnasietid, som var sidste årgang efter 1953-ordningen, var redoxprocesserne altså ikke obligatorisk stof. Vi læste efter 4. udgave af Rancke Madsens lærebog, og jeg kan se af mine noter, at vi faktisk læste afsnittet om disse processer.



Stregformlerne for svovlsyre og svovlbrinte (hydrogensulfid) fra Kobberø's lærebog. Læseren opfordres til at beregne svovls iltningsstrin med Kobberø's metode i de to forbindelser.

Underviserne

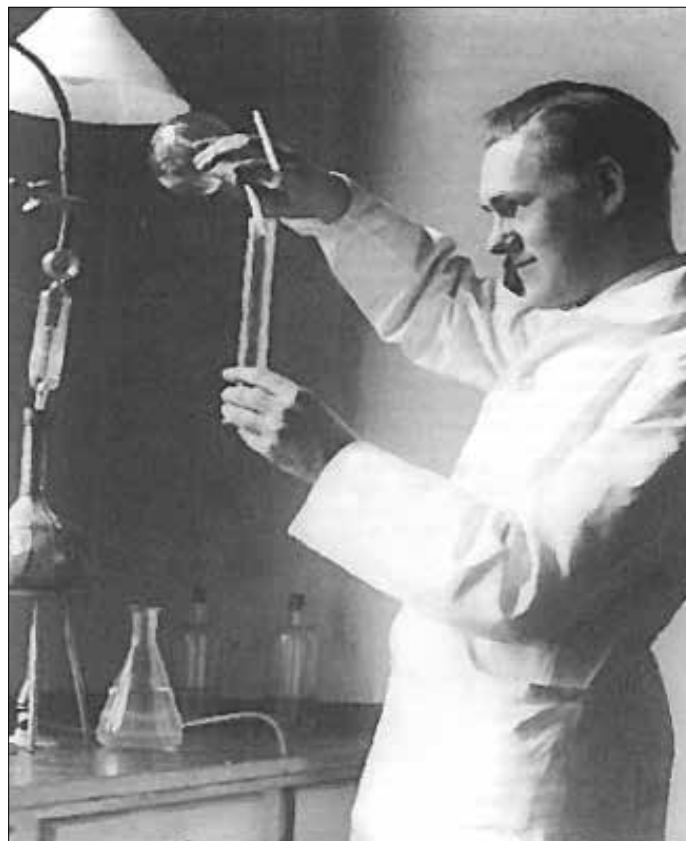
Fra 1883 kunne man tage skoleembedseksamen og blive cand. mag. med matematik eller fysik som hovedfag og kemi som bifag. Først i 1912 kunne man tage kemi sammen med fysik som hovedfag. Det var der kun to, der gjorde, og de blev begge ansat i gymnasieskolen. Først fra 1917 kunne kemi gøres til eneste hovedfag. Der var ikke mange, der tog denne eksamen. Faktisk var der flere år, hvor der ikke blev uddannet en kandidat. Og de fleste med skoleembedseksamen fik ikke ansættelse i gymnasieskolen, men på de højere læreanstalter⁷. Ville man på den tid være professionel kemiker, blev man normalt cand. polyt. (fabrikingeniør) eller mag.scient. (fra 1915).

Lærebøgerne og den pædagogiske diskussion

I 1942 udkom en lærebog af Kristen Kobberø (1900-92), og han er tilsyneladende den første, der nævner størrelsen *iltningsstrin*. Det skete i det lille afsnit *Iltning og Reduktion*⁸:

Ved Iltningstrinnet for et Atom i en Forbindelse forstaas Antallet af Bindinger, der i Forbindelsens Konstitutionsformel binder Atomet til Iltatomer (eller til andre elektronegative Atomer), -[minus] Antallet af Bindinger, der gaar til elektropositive Atomer.

F.eks. har Svovl Iltningstrinnet 6 i Svovlsyre og -2 i Svovlbrinte.



Anders Østergaard er her formentlig i gang med en Kjeldahl-analyse som studerende i kælderens på Polyteknisk Læreanstalts Kemiske Laboratorium A på Sølvtorvet i 1934. Østergaard sluttede sin akademiske karriere som rektor for Ballerup Gymnasium i årene 1961-81.

Men hvorfor kom dette ind i gymnasielærebøgerne i starten af 1940'erne?

På den tid udspandt der sig i Fysisk Tidsskrift en diskussion om gymnasiepensum i kemi. Anders Østergaard (1911-2006), som også var cand.mag. med kemi som hovedfag og på det tidspunkt underviste på Helsingør Gymnasium, interesserede sig for kemifagets didaktik og skrev i 1943 således:

*I Udlandets Lærebøger i Kemi har der i de senere Aar vist sig en mere og mere udtalt Tendens til at forskyde Lærestoffet i væsentlig Grad fra den rent naturhistoriske Beskrivelse af de enkelte Grundstoffer og deres Forbindelser til en mere almen Fremstilling af Kemien*¹³.

Østergaard udgav også en kemilærebog, som udkom i syv udgaver. I den første fra 1944 har han et afsnit om iltning og reduktion:

For at lette Behandlingen af disse (redox-)Processer indføres Begrebet Iltningstrin. En Iltning er en Opgang i Iltningstrin. En Reduktion er en Nedgang i Iltningstrin.



Personalet på DLH's kemiske institut fotograferet 29. februar 1980, som var sidste arbejdsdag for E. Rancke-Madsen. Han ses siddende som nr. to fra venstre. På fotografiet ses herudover en række personer, som har haft betydning for den gymnasiale kemiundervisning bl.a. som forfattere til lærebøger og temahæfter. Øverst fra højre Jørn Johs. Christiansen (senere lektor på Roskilde Katedralskole) og H.C. Helt¹⁸. Nr. fem fra venstre Gunnar Cederberg. Yderst til højre Leif Sønderberg Petersen (licentiatstuderende, senere informationschef på Risø). Siddende yderst til højre Peter Norrild (senere seminarierektor).

Læseren bemærker, at Kobberø som Johnson 62 år tidligere også skriver om bindinger.

To år senere udgav E. Rancke Madsen (1910-87) en lærebog, som i flere tiår skulle udkomme i mange udgaver⁹. Han var cand.mag. med kemi som hovedfag og dengang ansat på Danmarks tekniske Højskole¹⁰. I bogen gennemgår han afstem-

Østergaard var ikke så konsekvent som Rancke Madsen, men viste dog, hvordan iltningstrinnet kan anvendes til afstemning af reaktionskemaer og skrev, at opgang skulle være lig med nedgang¹⁴.

Og året efter skrev han imod den store vægt, der på den tid skulle lægges på stofkemien:

Stofkendskabet kan ikke være Undervisningens vigtigste Maal... Ingen kan dog kende Stofferne saa sikkert, at man kan undvære Etiketterne paa Flaskerne¹⁵.

Da jeg mange år senere interviewede Østergaard herom, kunne han om 1944-lærebogen fortælle:

Jeg mener, at der var en revolution i kemi på det tidspunkt. Princippet var at få så mange fænomener som muligt lagt ind under så få forudsætninger som muligt. Så lidt erindringsstof som muligt og så mange ræsonnementer som muligt¹⁶.

Afslutning

Der er for mig ingen tvivl om, at såvel Anders Østergaard som Rancke Madsen ikke blot, hvad redoxprocesser angår, men tillige med at give den almene kemi¹⁷ en mere fremtrædende plads i gymnasiepensum, var foregangsmænd for den gymnasiale kemiundervisning. Deres interesse for såvel kemiens didaktik som det faglige indhold har i høj grad været med til at give faget et løft, som først blev fastlagt ved gymnasireformen i starten af 1960'erne, og som gymnasiet kan nyde godt af i dag.

E-mail:

Børge Riis Larsen: b.riis.larsen@gmail.com

Fodnoter

1. Artiklen bygger på et foredrag afholdt ved Kemisk Forenings årsmøde på SDU i Odense den 9. juni 2016.
2. Yde, P.B. (1988).
3. Johnson, O.C. (1880) p. 51.
4. Kemi havde faktisk været fag fra 1871-82, men havde så været ude indtil 1907.
5. Der blev også oprettet en matematisk samfundsfaglig gren, men den startede først lidt senere, da man skulle uddanne personer til at undervise i samfundsfag.
6. Riis Larsen, B. (1998) afsn. 3-5.

7. Riis Larsen, B. (1988) har på s. 134f en fortegnelse over alle cand.mag.'er med kemi som hovedfag.
8. Kobberø, K. (1942) s. 128f.
9. Rancke Madsen, E. (1944). 14. udgave udkom således i 1979.
10. I 1959 blev han den første professor i kemi ved DLH; og selv om han i hele sin tilværelse havde sin hovedbeskæftigelse udenfor gymnasieskolen, havde han et solidt kendskab hertil. Han var således gennem mange år timelærer ved Lyngby Statsskole og censor i kemi (og fysik) bl.a. i gymnasieskolen.
11. Rancke Madsen, E. (1944) s. 41.
12. Rancke-Madsen, E. (1963), 7. udg. s. 47.
13. Østergaard, A. (1943) s.190.
14. Østergaard, A. (1944a) s. 89f.
15. Østergaard, A. (1944b) s. 86f.
16. Riis Larsen, B. og V. Skovgaard-Petersen (2000) s. 16 og (2001) s. 44.
17. I årene herefter udkom flere lærebøger i flere bind, af hvilke det første er helliget den almene eller fysiske kemi: Voigt (1968), Andersson og Leden (1972) og Mygind (1978).
18. H.C. Helt (1926-2005) var medstifter af Dansk Selskab for Historisk Kemi i 1989 og selskabets første kasserer.

Litteratur

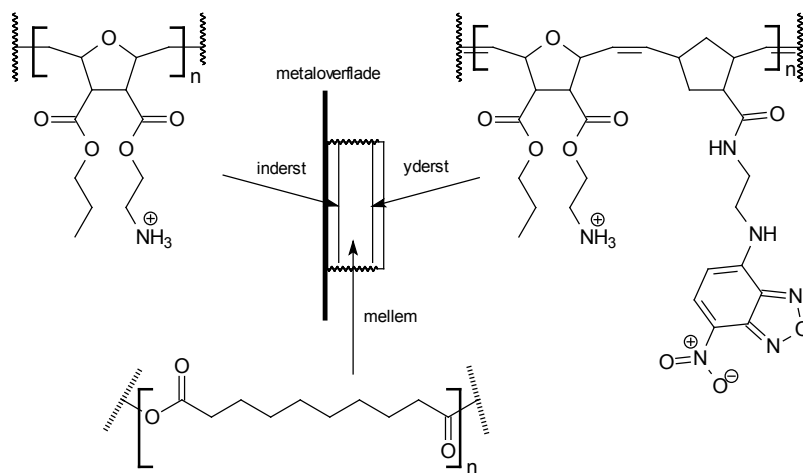
- Andersson, S. og I. Leden (1972): *Kemi I grundtræk 1*.
 Johnson, O.C. (1880): *Negative Bonds, and Rule for Balancing Equations*. I: The Chemical News, Vol. XLII No. 1079 30. July s. 51.
 Kobberø, K. (1942): *KEMI for Matem.-Naturvid. GYMNASIUM*.
 Mygind, H. (1978): *Almen kemi*.
 Rancke Madsen, E. (1944): *Lærebog i Kemi*.
 Rancke Madsen, E. (1960): *Lærebog i Kemi*. 4. udg.
 Rancke-Madsen, E. (1963): *Lærebog i kemi*. 7. udg.
 Riis Larsen, B. (1998): *Otte kapitler af kemiundervisningens historie. Træk af den gymnasiale kemiundervisnings historie gennem 400 år*.
 Riis Larsen, B. og V. Skovgaard-Petersen: *Tidligere rektor for Ballerup Gymnasium og redaktør af Gymnasieskolen Anders Østergaard i samtale med Børge Riis Larsen og Vagn Skovgaard-Petersen i februar 2000*. I: B. Riis Larsen og V. Skovgaard-Petersen (red.): *Uddannelseshistorie 2000* s. 9-23.
 Riis Larsen, B. og V. Skovgaard-Petersen (2001): *Interview med Anders Østergaard – et bidrag til belysning af kemiundervisningens historie*. I: Dansk Kemi nr. 6/7 juni/juli s. 42-44.
 Voigt, A. (1968): *Kemi I*.
 Yde, P.B. (1988): *Matematikken bag kemiske ligninger. Afhandling over licentiatstudium i afstemning af reaktionsskemaer*.
 Østergaard, A. (1943): *Syre og Base. (Et Bidrag til Kemiundervisningens Didaktik)*. I: Fysisk Tidsskrift s. 190-200.
 Østergaard, A. (1944a): *Kemi. En Lærebog for Gymnasiet*.
 Østergaard, A. (1944b): *Om Kemiundervisningen i I. G*: I Fysisk Tidsskrift s. 86-90.

Nyt om ...

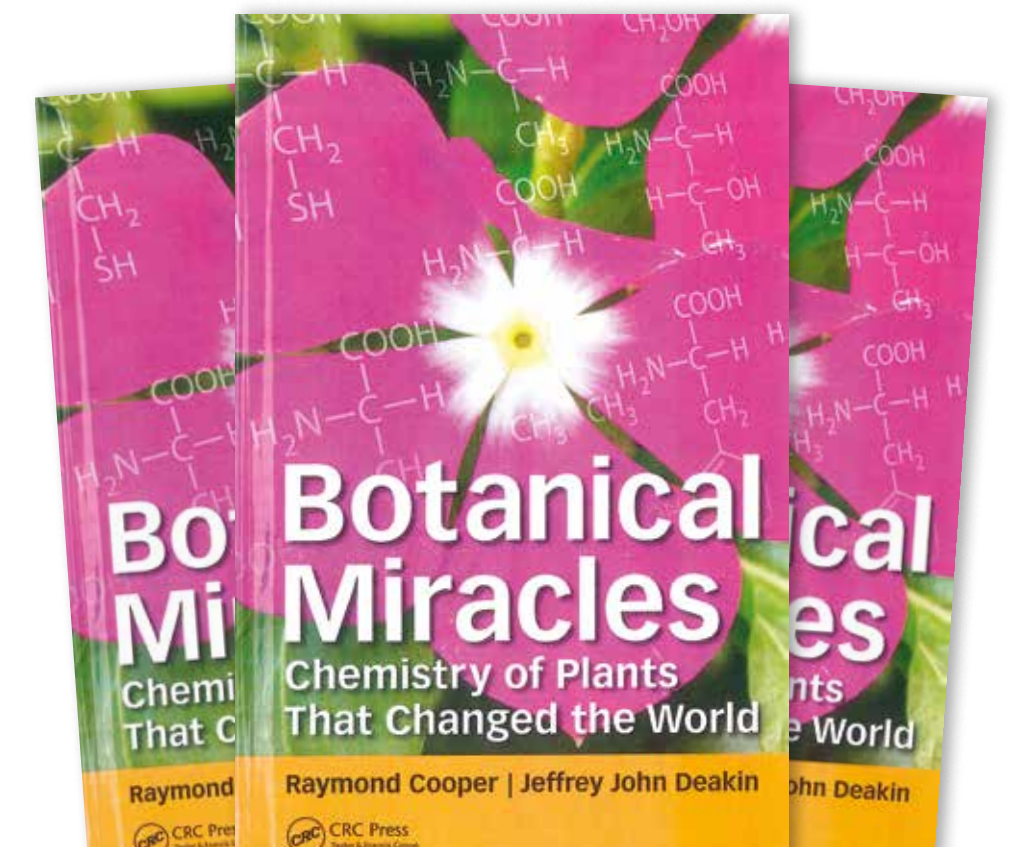
... Selvfornyende antimikrobiel overflade

Man har problemer med vækst på overflader i vand både på medicinske instrumenters overflader og på skibe. På medicinske overflader er dannelsen af biofilm en sygdomsrisiko og på skibe er bevoksning med alger og krebsdyr en udgiftøgende faktor, fordi det nedsætter farten. Man kan behandle overfladen, så den dræber det, der sætter sig; men efterhånden dannes der en biofilm af døde bakterier, alger og proteiner på overfladen. Man har nu med held forsøgt en ny strategi med en tredelt struktur, hvor den yderste, efterhånden som den nedbrydes, falder af, dernæst en nedbrydelig polymer og så inderst en ny polymer antimikrobiel overflade som vist.

Carl Th.



Toward Self-Regeneration Antimicrobial Polymer Surfaces, *ACS Macro Letters* 2015, 4 side 1337. DOI: 10.1021/acsmacrolett.5b00686.



Botanical Miracles

Chemistry of Plants That Changed the World

Raymond Cooper and John Deakin
CRC Press 2016
ISBN 9781498704281
271 sider, £90.55

Naturen er en fantastisk dygtig syntesekemiker, den er i stand til at syntetisere de mest komplicerede stoffer ofte i et ret godt udbytte. Man får et overbevisende billede af dette, når man sammenligner naturens formåen med de anstrengelser store syntesekemikere som Eschenmoser og Woodward havde med syntesen af bl.a. vitamin B₁₂, strychnin og quinin.

Naturens produkter er fundamentet for livet på jorden. Disse produkter stammer fra insekter, planter, mikroorganismer, pattedyr og fisk. 25% af vore lægemidler (når det gælder antibiotika og midler mod cancer nærmere 40%) har deres oprindelse i naturen. Naturen er dog også en uovertruffen giftblander. Nogle af de giftigste kendte stoffer produceres af planter som skarntyde, galnebær, bulmeurt, svampe som fluesvamp og af keglesnegle for ikke at nævne bakterietoxiner.

Botanical Miracles giver eksempler på naturen som syntetiker, den er inddelt i syv kapitler: Medical Marvels, Modern Marvels of Food and Ancient Grains, Beverages, Euphorics, Exotic Potions, Lotions and Oils og Colorful Chemistry: A Natural Palette of Plant Dyes and Pigments. Bogen indehol-

der et indledende kapitel, der kort introducerer læseren til den organiske kemi og til fundamentelle begreber heri som f.eks. funktionelle grupper samt moderne spektroskopiske metoder.

Den er forsynet med en række sort-hvide fotos spredt i teksten. De samme fotos i farver findes samlet i midten af bogen. Fordelen ved dette arrangement er ikke gennemskueligt for anmelderen. Det ville synes mere logisk at have anbragt farvebillederne i teksten i stedet for de sort-hvide fotos. Desværre er de anvendte farvefotos af ringe kvalitet.

Bogen, som er forsynet med formler, kan anvendes som en begynderbog i naturproduktkemi; men også som inspirationslæsning for undervisere i indledende organisk kemi. Den indeholder en mængde historisk materiale, der kan bruges til krydring af undervisningen. Hvert kapitel er i slutningen forsynet med en række spørgsmål, som kan besvares ved hjælp af teksten. Endvidere er der forslag til uddybende læsning, hvis man ønsker at vide mere, end det teksten giver.

Den er tilstrækkeligt let læselig til, at den kan læses med udbytte af interesserede læsere uden en direkte kemisk baggrund med interesse i naturproduktkemi; men her er en urimelig høj pris nok prohibitiv for, at sådanne interesserede læsere og studerende vil købe den.

Carl Th. Pedersen, Institut for fysik,
kemi og farmaci, SDU, Odense



Et køkkenkemisk perspektiv på køkkentechnikker

- Om disperse systemer i madlavningen.

Af Jens Folke

KA Jensen opdeler mulighederne for disperse systemer som følger:

Det er lidt trist at følge med i supermarkedernes evolution i udbuddet af dagligvarer, specielt discountbutikkerne med Netto og Fakta i spidsen. Grøntsagsafdelingen fyldes i stigende grad med et stort udbud af færdigretter, der blot skal i ovnen i 15 min. Der findes reolmeter af flasker med alverdens færdiglavede salatdressinger, sovs osv. Forskellige pulvere, der blot skal opløses i vand/mælk for at få den perfekte bearnaise, kartoffelmos eller pandekagedej. Farvede saltklodser eller saltholdige væskeblandinger, der skal gøre det ud for bouillon. Færdige krydderiblandinger, hvis væsentligste ingrediens også er salt eller sukker.

Vi er et land, der valgte stegt flæsk med persillesovs til nationalret, men hvor mange tilsyneladende er nødt til at købe persillesovsen som færdigret. Hvorfor var det ikke det hjemmelavede smørrebrød på det surdejsbagte rugbrød, eller flæskestegen med de sprøde svær og den hjemmelavede rødkål, der vandt?

Mit bud er, at der mangler simpel viden om basale køkkentechnikker blandt de unge, der voksede op i 70'erne og 80'erne. De lærte det ikke hjemmefra, og det ødelægger måltidet som et samlende familiefællesskab for livsglæde. Jeg kan ikke rette op på dette alene, men jeg skal forsøge at videregive et køkkenkemisk perspektiv på nogle grundlæggende køkkentechnikker, nærmere bestemt omkring *dispersioner* i madlavningen.

Hvad er en dispersion?

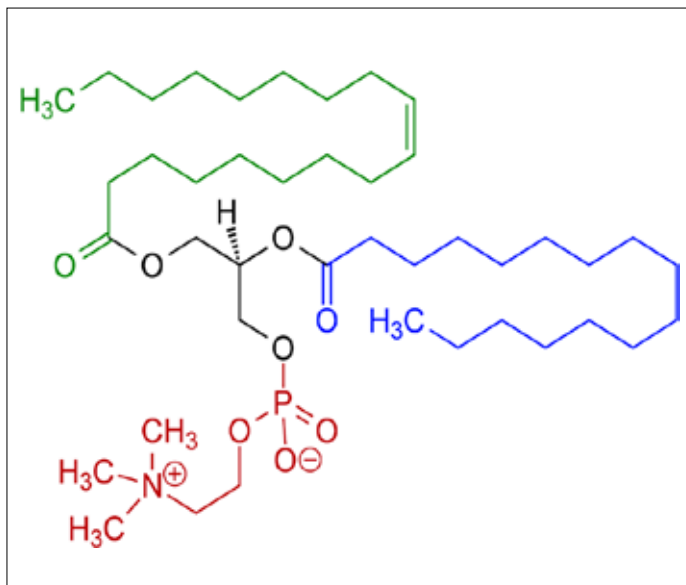
En kemisk dispersion er ifølge IUPAC en blanding bestående af mere end én fase, hvor mindst én af faserne forefindes finfordelt i en anden, enten som suspension, kolloid-blanding eller opløsning (min oversættelse, se [https://en.wikipedia.org/wiki/Dispersion_\(chemistry\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Dispersion_(chemistry))).

Dispers fase	Dispersionsmedium	Betegnelse	Eksempler
Fast	Fast	Fast suspension	Iscreme
Fast	Væske	Suspension	Salatdressing m. krydderier
Fast	Gas	Røg	Røgning i røgeovn
Væske	Fast	Fast emulsion	Smør
Væske	Væske	Emulsion	Mayonnaise
Væske	Gas	Tåge	Dampovn
Gas	Fast	Fast skum	Brød
Gas	Væske	Skum	Flødeskum

Der er i væske en glidende overgang fra homogene blandinger til kolloider (hvor partiklerne er mindre end ca. 0,5 μm og ikke kan ses i mikroskop) og til heterogene blandinger. Ægte opløsninger af makromolekyler falder til dels ind under de kolloide systemer, men igen er der forskel på, om noget går i opløsning - en sol - eller danner kolloide dispersioner, såkaldte geler. I en gel danner den disperse fase et sammenhængende netværk i dispersionsmediet.

Om noget er det ene eller andet beror til dels på nogle operationelle definitioner. Kolloide partikler kan f.eks. være indeholdt i en klar væske, mens suspensioner absorberer lyset og virker uklare. Sidstnævnte er ikke stabile, og suspensionen kan f.eks. sedimenteres ved ultracentrifugering. Kolloide opløsninger af makromolekyler har et måleligt osmotisk tryk, men ingen frysepunktsdepression, skriver KA Jensen. De er interessante for kogekunsten ved at have stor viskositet, f.eks. fibrillære proteinstoffer (gelatine lavet på grisehud) eller pektinstoffer (polysaccharider fra umodne frugter).

Geler og pastaer henregnes således til de faste kolloider. Geler, f.eks. frugtgele er elastiske (den faste fase er sammenhængende), mens pastaer, f.eks. andelevermousse er plastiske



Figur 1. Fra Wikipedia: Phosphatidylcholin, som er én type af phospholipid i lecithin. Cholin (rød) med phosphatgruppen; Glycerol (sort); Umættet fedtsyre (grøn); mættet fedtsyre (blå).

(de faste partikler kan glide forbi hinanden). Omdannelsen fra en sol til en gel kan være temperaturafhængig, f.eks. har gelatine, pektin og agar veldefinerede smeltepunkter. Men i andre tilfælde beror gel- og pasta-dannelsen på hydrogen-, ion- og evt. kovalente bindinger, og den er ofte pH-afhængig. Gelerne er ofte meget vandige (½% agar i vand er nok til at lave en gel), mens pastaerne ofte har en betydelig mængde faste partikler.

Dannelse af emulsioner

Ved opslæmning af én væske i en anden dannes en emulsion, f.eks. planteolie i vand, men den er ikke stabil og vil hurtigt separere i to faser igen. Vi skal anvende en emulgator for at gøre den stabil. Man kan have en opslæmning af oliedråber i vand stabiliseret af f.eks. lecithin fra æggeblommer (mayonnaise med 60-80% olie i vand) eller af vanddråber i olie (f.eks. sødmælk med >95% vand i fedt). Proteiner, glycogen, stivelse o.a. kulhydrater er ofte anvendte emulgatorer i køkkenet. En lang række E-numre, herunder alle E-numre fra E400-E495 kan anvendes som emulgatorer til forskellige formål. Emulgatorerne kan eksempelvis være fremstillet ud fra tang, cellulose og andre plantedelev, fra glycerol og fedtsyrer fra dyr eller planter, eller fra abiotiske produkter såsom phosphorsyre. Mange af de industrielle emulgatorer er tilladte - også i økologiske produkter.

I madlavningen er et produkt ofte tilvejebragt ved en kombination af disperse systemer. Jeg vil i dette og de følgende numre af Dansk Kemi komme med eksempler på anvendelsen af disperse systemer i køkkenet. Her først et par eksempler på stabile olie-i-vand emulsioner.

Vinaigrette

Vinaigrette er en uhyre anvendt olie-i-vand emulsion, som i sin oprindelige franske form består af en del vineddike til tre dele olivenolie. Hvis man pisker olien i eddiken, dannes først en olie-i-vand emulsion. Fortsætter man, inverterer blandingen til en vand-i-olie emulsion, som ikke er særlig stabil - den skiller let igen. For at stabilisere olie-i-vand emulsionen tilsættes derfor lidt dijonsennep og også gerne f.eks. hvidløg og skalotteløg eller andre plantedelev, hvis celleindhold og membraner kan knuses og dermed komme til at virke som emulgatorer. Vi taler altså om en kombination af en emulgering i en stabil suspension af findelte plantematerialer og krydderier (sennep).

Caesar salatdressing

Caesar salatdressing er et andet eksempel på en olie-i-vand emulsion, men denne er mere viskos og cremet end vinaigretten, fordi den indeholder æggeblomme som emulgator. En æggeblomme består i runde tal af knap 50% vand, 16% protein og 32% fedt, hvoraf 10% er lecithin - en fællesbetegnelse for en gruppe af phospholipider, der kan være opbygget på forskellig måde, ofte med neurotransmitteren cholin indbygget i strukturen, se Wikipedia-eksemplet i figur 1. Det er tydeligt fra formelen, at lecithin har en næsten tensid-agtig struktur, som kan binde vand og fedt sammen i en meget stabil struktur.

Her følger en opskrift, hvor jeg også anvender den størknede æggehvide i dressingen.

Mayonnaise

Den klassiske mayonnaise er en ren emulsion, hvor æggeblommens lecithin bruges som emulgator. Det er ret enkelt: Brug 1 æggeblomme pr. dl olie. Rør æggeblommen med 1 spsk. god eddike og ½ tsk. sennep, før olien dispergeres i blandingen. Smages til med salt, peber, krydderier og andre smagsgivere.

Vinaigrette

1 dl æbleeddike
3 dl olivenolie
1 tsk. dijonsennep
1 lille hakket skalotteløg
1 fed hvidløg
½ tsk. salt
Friskkværnet peber

Kom æbleeddike i en skål med salt, peber, sennep, løg og hvidløg. Brug en stavblender til at suspendere blandingen helt fint. Tilsæt derefter olien først langsomt, så i en tynd stråle. Dressingen er nu en stabil emulsion/suspension, som kan holde sig i køleskab i mindst en uge eller mere.

Caesar salatdressing

1 æg
3 dl olivenolie
½ dl hvidvinseddike
½ dl vand
1 fed hvidløg
3-4 ansjosfileter
½ dl revet parmesanost
2 spsk. Worcestershire-sauce
½ tsk. havsalt
Friskkværnet peber

Eddike, vand, hvidløg, ansjosfileter, parmesanost, salt, peber og Worcestershire-sauce blendes sammen til en suspension med en stavblender.

Kom 1,5 cm koldt vand i en kasserolle med ægget. Sæt varme på blusset og kog ægget i fem min., så hviden er stivnet, mens blommen er blød. Kom så den koagulerede æggehvide i suspensionen og blend endnu engang, før blommen også tilsættes. Herved bliver den proteinrige æggehvide også anvendt i dressingen.

Herefter laves en emulsion af suspensionen ved langsomt at tilsætte olien under piskning med stavblenderen. Dressingen er nu en stabil emulsion/suspension med større viskositet end vinaigretten, og kan ligeledes holde sig i køleskab i mindst en uge eller mere.

E-mail:
Jens Folke: jens.folke@lean6sigma.eu

Nyudviklet to-komponent mikrodispenser

Diatom præsenterer en nyudviklet to-komponent dispenser fra Preeflow by ViscoTec, der kan dosere mængder ned til 0,005 ml pr. skud. Dispenseren egner sig til prik- og perledosering af lav- og mediumviskose substrater inden for bl.a. medico og biokemi.

Med to-komponent materialer er det muligt at justere blandingsforholdet og således skabe forskellige karakteristika med blot ét to-komponent materiale, f.eks. klæbestoffer med forskellige styrker.

Eco-DUO330 er en to-komponent volumetrisk dispenser til mikrodosering, der kan dosere mængder ned til 0,005 ml pr. skud uafhængigt af temperatur, tid, tryk og viskositet.

Dispenseren er velegnet til applikationer, der kræver præcision, høj gentagelsesnøjagtighed og pålidelighed. Typiske applikationer er perledosering, forsegling, prikdosering, glob top og indstøbning.

Specifikationer

- Ren volumetrisk dosering - med "uendeligt stempel"-princip

- Meget bredt viskositetsområde - fra vandige til højviskose væsker
- Præcis volumenkontrol - uafhængig af tryk, temperatur og tid
- Min. doseringsmængde 0,005 ml
- Volumenflow: 0,1-6,6 ml/min.
- Max. doseringsnøjagtighed $\pm 1\%$
- Gentagelsesnøjagtighed $< 99\%$
- Doseringstryk: op til 40 bar
- Hurtig dosering - op til tre doseringer pr. sekund
- Pulseringsfri - skånsom produkthåndtering
- Trykstabil - selvforseglende forskydningssystem
- Tilbagesugningsfunktion forhindrer dryp
- Nem at integrere i automatiseringssystemer
- Rengøringsvenlig - kort og let tilgængelig væskebane.

Yderligere information:

Diatom A/S

Jim Vistisen

Tlf. 31 79 36 00

jv@diatom.dk



Måling af opløst ilt

Mettler Toledo Thornton præsenterer pureO3 Fast Response-sensor til måling af opløst ilt. Takket være en robust måleteknologi og avancerede funktioner giver sensoren præcise og pålidelige målinger med øget stabilitet. Sensoren benytter Intelligent Sensor Management (ISM, intelligent sensorstyring). Kombineret med M800-multiparametersenderen leverer den nye teknologi robust, pålidelig måling med øget stabilitet i applikationer med rent vand. PureO3-sensoren kombi-

ner avancerede designfunktioner med en robust måleteknologi, hvilket sikrer nøjagtige og pålidelige målinger ned til nul ppb.

ISM-teknologien gør brugen af ilt-sensoren nemmere, da den er klar til måling med det samme. Desuden forenkler Dynamic Lifetime Indicator (DLI, dynamisk livstidsindikator) og Adaptive Calibration Timer (ACT, adaptiv kalibreringstimer) planlægningen i forbindelse med vedligeholdelsen, hvilket reducerer nedetid.



Yderligere information:

Mettler Toledo

Michael Breer

Tlf. 43 27 08 00

michael.breer@mt.com

www.mt.com/pureO3

Nyheder fra Memmert GmbH

Memmert har nu opdateret og forbedret deres Atmocontrol software. Samtidig kan Memmert nu levere en ny type glasdør til deres varmeskabe og sterilisatorer med fire lag isoleret glas, som kan tåle temperaturer op til 300°C.

På virksomhedens CO₂-inkubatorer er

der nu mikroprocessorstyring, som sikrer effektiv be- og affugtning og med hurtig regulering ved åbning og lukning af dør. Inderglasdørene er opvarmede for at undgå kondensatdannelse.

Den indvendige glasdør kan fås todelt, således at temperaturtab minimeres.

Yderligere information:

Bräuner & Nybro

Tlf. 30 62 50 95

info@brauner-nybro.dk



Se forskellen

Print labels i sort og **rød** med den NYE QL-800-serie

Gør tingene mere synlige ved opmærkning med tydelige labels i sort og rød.*
Disse nye labelprintere er velegnede inden for de fleste brancher og kan fremstille
øjnefaldende skræddersyede labels med den nye sort/røde papirtape i endeløs bane.*

Uanset om du opmærker generelt på kontoret, fødevarer, fortrolige dokumenter eller
har brug for midlertidig indendørs skiltning, kan QL-800-serien gøre en stor forskel.

Vejl. priser fra kr. 899,- ex moms



GARANTI
3 Få 3 års garanti



TO-FARVET
PRINT*



TAPE I
ENDELØS BANE



UDSTANSEDE
LABELS



AUTOMATISK
KNIV



TRÅDLØST**
KABLET***



BLUETOOTH-
TILSLUTNING***



INTET PAPIRSTOP



PRINT UDEN
PC***



www.brother.dk

Leverandørregister

Analyse

F

Fermentering og cellekultur-udstyr



Svanholm.com
Nordisk Pharma
og Analyzer Center

Tlf. 70 26 58 11 - Fax 69 80 31 33
mail@svanholm.com
www.svanholm.com
Nordens største sensor og analyser
udvalg til lab, pilot og proces

FTIR-udstyr



Bruker Optics Scandinavia AB
Vallgatan 5
SE-17067 Solna
Tlf. +46 8 655 25 10 -
Fax +46 8 655 25 99
www.bruker.com

L

Laboratoriearmaturer

Broen LAB A/S
Drejervænget 2
5610 Assens
Tlf. 63 76 63 76
lab@broen-lab.com
www.broen-lab.com

M

Massespektrometre, proces



Svanholm.com
Nordisk Pharma
og Analyzer Center
Tlf. 70 26 58 11 - Fax 69 80 31 33
mail@svanholm.com
www.svanholm.com
Svanholm.com er distributør af
Thermo Scientific proces MS

Massespektrometre



Svanholm.com
Nordisk Pharma
og Analyzer Center
Tlf. 70 26 58 11 - Fax 69 80 31 33
mail@svanholm.com
www.svanholm.com
MS til fermenterings-offgas samt
styring af farmaceutisk vakuumbtørring

N

NIR-analyse/-udstyr



Bruker Optics Scandinavia AB
Vallgatan 5
SE-17067 Solna
Tlf. +46 8 655 25 10 -
Fax +46 8 655 25 99
www.bruker.com



Svanholm.com
Nordisk Pharma
og Analyzer Center
Tlf. 70 26 58 11 - Fax 69 80 31 33
mail@svanholm.com
www.svanholm.com
Online proces NIR til R&D og GMP
i pulvertørring og pulver-opblanding

O

Opvaskemaskiner



KEN HYGIENE SYSTEMS A/S
Bøgebjergvej 60, Brobyværk
5672 Broby
Tlf. 62 63 10 91
www.ken.dk

R

RAMAN-udstyr



Svanholm.com
Nordisk Pharma
og Analyzer Center
Tlf. 70 26 58 11 - Fax 69 80 31 33
mail@svanholm.com
www.svanholm.com
Håndholdte (ID) + transportable
Raman spektrometre med høj
nøjagtighed

Produktion

E

Etikettering

LSS Etikettering A/S
Normansvej 8
8920 Randers NV
Tlf. 70 20 25 00 - Fax 70 20 10 44
info@lss-dk.com
www.lss-dk.com

Service & miljø

P

Patenter



Chas. Hude A/S
H.C. Andersens Boulevard 33
1780 København V
Tlf. 33 19 34 00 - Fax 33 19 35 00
chashude@chashude.com
www.chashude.dk

Software

A

Arbejdspladsbrugs- anvisninger og etiketter



CHYMEIA ApS
Universitetsparken 2
4000 Roskilde
Tlf. 72 40 16 22
info@chymeia.dk
www.chymeia.dk
APB/SDS software med beregning af
CLP klassificeringer

Er dit firma ikke allerede med i dansk kemi's
leverandørregister, så vær med fra næste nummer!

Priser på optagelse:

Pr. produkt:	Kr. 240,-
Farvelogo:	Kr. 225,-
Ekstra linjer:	Kr. 61,-

Alle priser er pr. stk. pr. udgave ekskl. moms.

Vælg selv det eller de produkter, du ønsker at stå under.
Vi opretter gerne et nyt produkt, hvis ikke der er et egnet i forvejen.

Kontakt:

Heidi Thode, tlf. 43 24 26 62, direkte, e-mail: ht@techmedia.dk

Molekylspektroskopi - et stykke dansk kemihistorie

Hovedmøde i Kemisk Forening

Onsdag den 1. marts 2017 kl. 9:30 - ca. 16:30 (tilmeldingsfrist 15. februar)

**Bülowsvej 17, 1870 Frederiksberg C
Festauditoriet, Københavns Universitet (tidligere KVL)**

Arrangører: Dansk Selskab for Historisk Kemi & Dansk Forening for Molekylspektroskopi

Der indledes med kaffe/te m. morgenbrød og velkomster fra de to selskaber.

Derefter er der foreløbig planlagt følgende indlæg (rækkefølgen kan blive ændret):

Poul Erik Hansen: *Dansk Forening for Molekylspektroskopi og Molekylspektroskopisk Fond*

Kjeld Schaumburg: *Fra Bohr til Børge Bak*

Søren Hassing: *Resonans Raman Spektroskopi: Elektronisk eller vibrationsspektroskopi eller begge dele?*

Ole Faurskov Nielsen: *Ramanspektroskopi - et personligt tilbageblik*

Poul Erik Hansen og Flemming Møller Nicolaisen: *IR-spektroskopi*

Niels Wessel Larsen: *60 år med mikrobølgespektroskopi ved KIKU*

Erik W. Thulstrup og Jens Spanget-Larsen: *Spektroskopi med lineært polariseret lys*

Thomas Vosegaard: *Faststof-NMR i Danmark*

Der vil være frokost og kaffepauser undervejs, og der afsluttes med snacks og et glas vin.

Der er således rig lejlighed til samvær med kollegerne.

En mere nøjagtig dagsorden fremkommer naturligvis senere.

Deltagergebyr for symposiet: 50 kr.

Dagens foredrag vil blive udgivet i bogform i skriftserien fra Dansk Selskab for Historisk Kemi. Bogen vil omfatte yderligere et eller flere bidrag om molekylspektroskopiens udvikling i Danmark. Nærmere om erhvervelse af bogen på tilmeldingsformularen.

Tilmelding på den elektroniske formular på hjemmesiden for Dansk Selskab for Historisk Kemi (link fra Kemisk Forenings hjemmeside eller gå direkte til <http://www.historisk-kemi.dk>) senest 15. februar. Bemærk, at tilmeldingen ikke er endelig, før deltagergebyr, kr. 50, er indbetalt på registreringsnummer 1551, kontonummer 3536998, med angivelse af navn.

Spørgsmål om arrangementet kan rettes til sekretæren for DSHK, Ture Damhus, venligst på E-mail til *både* tda@novozymes.com og turedamhus@outlook.dk.

Afsender: TechMedia A/S, Naverland 35, DK-2600 Glostrup

Taking **MATERIAL CHARACTERIZATION** to a **NEW LEVEL** **TA Instruments**



Training courses, technology tours* and seminars in thermal, rheology and microcalorimetry:

- Sign up and increase your application knowledge.
- Balanced content between theory and practical hints.
- You are welcome to bring samples for analysis (pre or post) or any experimental data for consultation.

Be up-to-date with the latest news and join these fine seminars, annual meetings, technology tours* /user meetings:

1st – 2nd March	Basic Rheology Training Course (Theory & Practical)	CPH/Malmö
3rd – 6th April	AERC (Annual European Rheology Conference) co-organized with the 26th Nordic Rheology Conference	Copenhagen
19th April	Differential Scanning Calorimetry (DSC) Training Course (Theory & Application)	CPH/Malmö
20th April	Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC) Training Course; ½-Day (Theory and Application)	CPH/Malmö
20th April	Thermogravimetric Analysis (TGA) Training Course; ½-Day (Theory & Application)	CPH/Malmö
24th April	Microcalorimetry – TAM Air Training Course (Theory & Practical)	Sollentuna
25th April	Microcalorimetry – TAM III & IV Training Course (Theory & Practical)	Sollentuna
26th April	Microcalorimetry – Affinity ITC & NanoITC Training Course (Theory & Practical)	Sollentuna
27th April	Microcalorimetry – NanoDSC Training Course (Theory & Practical)	Sollentuna
18th May	Strategies for Better Thermal Data (TA Instruments Seminar – incl. interactive session)	Kolding
14th June	Dynamic Mechanical Analysis (DMA) Training Course (Theory & Application)	Sollentuna
15th June	Differential Scanning Calorimetry (DSC) Maintenance and Software Training Course	Stockholm
19th – 21st June	54th Nordic Polymer Days (NPD) Annual Meeting	KTH, Stockholm
2nd – 6th July	11th International Workshop on Silicon-Based Polymers (ISPO)	Snekkersten, DK
7th September	Strategies for Better Thermal Data (TA Instruments Seminar – incl. interactive session)	Luleå, Sweden
10th – 13th July	Rheology Technology Tour (visiting rheometer users)	Trondheim & Stockholm
11th September	Microcalorimetry – TAM Air Training Course (Theory & Practical)	Sollentuna
12th September	Microcalorimetry – TAM III & IV Training Course (Theory & Practical)	Sollentuna
13th September	Microcalorimetry – Affinity ITC & NanoITC Training Course (Theory & Practical)	Sollentuna
14th September	Microcalorimetry – NanoDSC Training Course (Theory & Practical)	Sollentuna
9th – 12th Oct.	Rheology Technology Tour (visiting rheometer users)	Gothenburg & Linköping
18th October	Differential Scanning Calorimetry (DSC) Training Course (Theory & Application)	Stockholm
19th October	Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC) Training Course; ½-Day (Theory & Application)	Stockholm
19th October	Thermogravimetric Analysis (TGA) Training Course; ½-Day (Theory & Application)	Stockholm
20th – 21st Oct.	Basic Rheology Training Course (Theory & Practical)	Helsinki/Espoo



*A number of additional Technology Tours within Thermal Analysis, Microcalorimetry and Rheology are not listed in this overview. The Technology Tours is where TA Application Specialists will visit selected users to discuss applications, technical matters, instruments and/or software. Please come back if you would like to hear more.