



KfK 4967
Dezember 1991

Verteilungsverhalten organischer Substanzen in Wasser/Siliconpolymer- Systemen

B. Zimmermann, J.Bürck, H.-J. Ache
Institut für Radiochemie
Projekt Schadstoffbeherrschung in der Umwelt

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie
Projekt Schadstoffbeherrschung in der Umwelt

KfK 4967

**Verteilungsverhalten organischer Substanzen in
Wasser/Siliconpolymer-Systemen**

B. Zimmermann, J. Bürck, H.-J. Ache

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Bei der kontinuierlichen Messung von organischen Schadstoffen in wäßrigen Lösungen (z. B. in Deponiesickerwässern) mit faseroptischen Evanescent Field Absorbance Meßsonden (EFAS) werden die Nachweisgrenzen u. a. durch den Anreicherungsgrad der jeweiligen Substanz im Siliconfasermantel bestimmt. Eine Untersuchung des Verteilungsverhaltens relevanter Schadstoffe, die sich im Gleichgewicht zwischen einer wäßrigen Phase und einer Polymerphase befinden, erlaubt gezielt Siliconpolymere mit verbesserten Anreicherungseigenschaften zu ermitteln. In der vorliegenden Arbeit wurden die Verteilungskoeffizienten $f_{p/w}$ von Chloroform, Trichlorethylen, Toluol, Chlorbenzol und 2-Propanol im System Wasser/Polymer für drei verschiedene Siliconpolymere bestimmt.

Hierzu wurden kommerziell erhältliche Siliconelastomere, welche sich in ihren organischen Seitengruppen unterscheiden ($[\text{RSiCH}_3\text{-O}]_n$ mit $\text{R} = \text{-CH}_3, \text{-C}_6\text{H}_5, \text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$), in geeignete Küvettensegmente präpariert. Mittels einer speziell entwickelten Küvettenhalterung wurden die Proben in einer Glasapparatur mit den wäßrigen Lösungen der organischen Substanzen in Kontakt gebracht. Die Anreicherung wurde NIR-spektroskopisch in-line verfolgt.

Zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten mußte sowohl die Konzentration in der wäßrigen Lösung als auch die im Polymeren ermittelt werden. Die Messung der Substanzkonzentrationen der wäßrigen Lösungen erfolgte UV-spektrometrisch. Der Gehalt im Polymeren wurde zum einen gravimetrisch und zum anderen auf NIR-spektroskopischen Weg über das Lambert-Beer'sche Gesetz bestimmt.

Die erhaltenen $f_{p/w}$ -Werte sind von den Wasserlöslichkeiten und dem Siedepunkt der untersuchten Substanzen abhängig und liegen zwischen 36 und 554. Aufgrund von Interferenzen durch Polymer-Absorptionsbanden unterscheiden sich die Werte, die mittels Wägung bestimmt wurden, z. T. in beträchtlichem Ausmaß von denen, die auf rein spektroskopischem Weg ermittelt werden konnten. Die spektroskopische Variante sollte daher nur zur qualitativen Abschätzung dieses Parameters eingesetzt werden. Beim Vergleich der $f_{p/w}$ -Werte der drei Silicone zeigte sich, daß das Silicon mit Phenylseitengruppen die Substanzen am besten aus ihren wäßrigen Lösungen anreichert, während das Elastomer mit Trifluorpropylseitengruppen die kleinsten Verteilungskoeffizienten aufweist.

Zur Abschätzung der $f_{p/w}$ -Werte weiterer organischer Substanzen wurden mit Hilfe der Multiplen Linearen Regression Gleichungen für die drei Silicone ermittelt, die eine Korrelation des Verteilungskoeffizienten mit der Wasserlöslichkeit und der Siedetemperatur unpolarer organischer Substanzen erlauben.

Distribution behaviour of organic substances in H₂O/silicone polymer systems

Abstract

Fiber optic evanescent field absorbance sensors (EFAS) can be used for a continuous monitoring of organic pollutants in aqueous solutions, e. g. in drainage waters of contaminated areas. The detection limits depend - among other things - on the degree of enrichment of the corresponding substance in the polysiloxane cladding of the probe. Investigations into the distribution behaviour of relevant pollutants in H₂O/polymer systems, allow to find out silicone polymers with improved enrichment factors.

The distribution coefficients $f_{P/W}$ of chloroform, trichloroethylene, toluene, chlorobenzene and 2-propanol in the system water/polymer have been determined for three silicon polymers with different organic side groups.

The commercially available siloxane polymers $[\text{RSiCH}_3\text{-O}]_n$ with $\text{R} = \text{-CH}_3, \text{-C}_6\text{H}_5, \text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$) have been cured in suitable quartz glass segments that had been cut off from an ordinary 5 mm cuvette.

The silicon samples were brought in contact with aqueous solutions of the substances in a glass receptacle by means of a cuvette holder specially constructed for this purpose. The enrichment was monitored in-line with a NIR spectrometer.

For calculating the distribution coefficients $f_{P/W}$ of the substances their concentration in the aqueous solution and in the polymer had to be known. The concentration of the substance in aqueous solution was determined by UV spectroscopy, while the amount in the polymer phase was measured gravimetrically on the one hand and by NIR spectroscopy based on Beer's Law on the other hand.

The received $f_{P/W}$ values ranging from 36 to 554 are dependent on the water solubility and the boiling temperature of the substance. Due to interferences from polymer absorption bands for some substances deviations occurred between the distribution coefficients obtained gravimetrically and by NIR spectroscopy. Hence the spectroscopic variant should only be used for semi-quantitative measurements.

A comparison of the $f_{P/W}$ values for the three silicones showed that the polymer with phenyl side-groups exhibits the highest enrichment factors for the substances while the silicon with the trifluoropropyl side-groups has the lowest $f_{P/W}$ values.

For the estimation of $f_{P/W}$ values for further relevant organic substances equations have been determined by means of multiple linear regression, that correlate the distribution coefficients for the corresponding silicone/water systems with the water solubility and the boiling temperature of the substances.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretischer Teil	5
2.1. NIR-Spektrometrie	5
2.1.1. Anwendungsmöglichkeiten der NIR-Spektroskopie	5
2.1.2. Instrumentation	6
2.2. Verteilungsphänomene	7
2.2.1. Nernst'scher Verteilungssatz	8
2.2.2. Zusammenhang zwischen dem Verteilungskoeffizienten $f_{P/W}$ und der Wasserlöslichkeit s	9
2.3. Siliconpolymere	10
2.3.1. Vernetzung	11
2.3.2. Struktur	13
3. Experimenteller Teil	15
3.1. Spektralphotometer	15
3.2. Küvettenhalterung	17
3.3. Versuchsaufbau zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten	18
3.4. Eigenschaften der verwendeten Silicone	19
3.5. Präparation der Meßküvetten und Herstellung der Siliconproben	20
3.5.1. Überführen der Silicone in die Küvetten	21
3.6. Verwendete Substanzen	22
3.7. Messung der wäßrigen Lösungen	23
3.8. Herstellung der Eichlösungen für die UV-Messung	23
3.9. Aufnahme des spektralen Rauschens	24
3.10. Präparation der IR-Proben	25

4. Ergebnisse und Auswertung	26
4.1. Voruntersuchungen	26
4.1.1. NIR-Spektren der reinen Silicone	26
4.1.2. IR-Spektren der reinen Silicone	29
4.1.3. Ermittlung der optimalen Probenschichtdicke	30
4.2. Messungen in wäßrigen Lösungen	32
4.2.1. Vergleich der NIR-Spektren von Reinsubstanzen mit den in den Siliconen erhaltenen Spektren	32
4.2.2. Zeitlicher Verlauf der Anreicherung der organischen Substanzen in den Siliconpolymeren	37
4.3. Bestimmung der molaren Extinktionskoeffizienten der organischen Substanzen in Wasser	41
4.4. Bestimmung der molaren Extinktionskoeffizienten der organischen Substanzen in Perchloroethylen	43
4.5. Bestimmung der Verteilungskoeffizienten $f_{P/W}$	45
4.5.1. Bestimmung der Verteilungskoeffizienten $f_{P/W}$ mittels Wägung und UV-Spektrometrie	45
4.5.2. Vergleich der mittels UV-Spektrometrie/Gravimetrie und der mittels UV-/NIR-Spektrometrie bestimmten $f_{P/W}$ -Werte	49
4.6. Bestimmung von $f_{P/W}$ bei verschiedenen Konzentrationen der wäßrigen Lösungen	51
4.7. Näherungsgleichungen zur Abschätzung von Verteilungskoeffizienten	52
5. Literaturverzeichnis	54

1. Einleitung

Die Belastung von Grundwasser durch Schadstoffemissionen aus Altablagerungen erfordert aufgrund des Gefährdungspotentials für die Bevölkerung eine chemisch-analytische Überwachung der dabei auftretenden organischen und anorganischen Schadstoffe. Die Identifizierung von umweltrelevanten Substanzen und die Erfassung ihrer räumlichen Verteilung in kontaminierten Gebieten erfolgt mittels aufwendigen und nachweisempfindlichen Analysemethoden (z. B. GC-MS oder AAS). Hierbei ist die Entnahme von Boden-, Bodenluft-, Sicker- oder Grundwasserproben notwendig, die dann nach anschließender Aufbereitung in einem analytischen Labor untersucht werden (off-line-Technik). Hingegen ist bei einer Langzeitüberwachung der Schadstoffemissionen aus Altlaststandorten eine kontinuierliche Vor-Ort-Analytik erforderlich bis eine Dekontaminationsmaßnahme eingeleitet werden kann. Aber auch vor allem im Rahmen von Sanierungsmaßnahmen, z. B. beim in-situ stripping von leichtflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen (LCKW's) [1] ist eine schnelle in-line Analytik notwendig um den Erfolg der Maßnahmen bewerten und dokumentieren zu können. Hierzu können faseroptische chemische Sensorsysteme, welche auf spektroskopischen Methoden beruhen, einen wertvollen Beitrag leisten. Die Übertragung des Anregungs- und Meßlichts zwischen dem Spektrometer und dem Sensorende erfolgt hierbei über Quarzglaslichtleiter von bis zu einigen hundert Metern Länge. Diese Systemkonfiguration ermöglicht eine zentrale Meßwerterfassung und -weiterverarbeitung durch ein Instrument, wobei durch die Verwendung von optischen Faserschaltern die Sensorenden an mehreren Stellen des zu überwachenden Systems, z. B. in Sanierungsbrunnen oder -anlagen installiert sein und nacheinander abgefragt werden können [2].

Eine Möglichkeit zum Aufbau eines solchen Sensors besteht darin, eine Glaskapillare am Ende einer Glasfaser anzubringen, die einen Farbstoff enthält, der mit der zu untersuchenden Substanz reagiert. Der dabei auftretende Farbumschlag kann photometrisch gemessen und zur Konzentrationsbestimmung herangezogen werden [3]. Die Glasfaser dient bei diesen Systemen lediglich zum Lichttransport zwischen Instrument und Faserende. Die Nachteile solcher Systeme, die auch Optroden genannt werden, liegen in ihrer mangelnden chemischen und mechanischen Stabilität, in den langen Ansprechzeiten und in den zumeist irreversiblen Farbreaktionen.

Eine seit kurzem angewandte Möglichkeit einen faseroptischen Sensor zu realisieren besteht darin, die Glasfaser selbst als "Meßsonde" zu benutzen. Bei dieser als sogenannte "Evanescent-Field"-Spektroskopie bezeichneten Methode wird die

Lichtabsorption von organischen Schadstoffen gemessen, die sich im hydrophoben Mantel von PCS-(plastic-clad-silica)Lichtleitern anreichern. Der Fasermantel dient hierbei nicht nur als "optisch dünneres" Material ($n_D = 1,436$), welches eine Totalreflexion im Lichtleiter ermöglicht, sondern hat überdies die Funktion einer extrahierenden Membran. Das Meßlicht dringt bei der Reflexion an der Grenzfläche Faserkern/-mantel (cladding) als sogenannte quergedämpfte Welle (evanescent field) etwas in den Fasermantel ein und kann auf diesem kurzen Weg teilweise von den angereicherten Schadstoffmolekülen geschwächt werden. Das über eine Lichtleiterlänge von einigen Metern viele Male reflektierte Licht enthält damit Informationen über das spektrale Absorptionsvermögen der angereicherten Stoffe und kann spektroskopisch analysiert werden.

Als cladding-Materialien werden häufig Polysiloxan-Elastomere $(R(CH_3)Si-O)_n$ eingesetzt, deren extrahierende Eigenschaften für unpolare organische Substanzen schon bei verschiedenen Sensorkonzepten zur Anwendung kamen.

Das Quellverhalten dieser Polymergruppe in Kontakt mit organischen Lösungsmitteldämpfen erlaubt z. B. die Verwendung von dünnen Filmen als Sensormedium für Kohlenwasserstoffe. Die dabei auftretenden Schichtdickenänderungen können durch Interferometrie gemessen werden. Diese Verfahrensvariante wurde u. a. für den Nachweis von Kohlenwasserstoffen in der Luft entwickelt [4].

Auch bei der in-line Überwachung von umweltrelevanten Stoffen in Abwässern bzw. Abgasen mittels IR-Spektroskopie sind Silicone als extrahierende Membrane verwendet worden. Dabei wurden ihre hydrophoben Eigenschaften ausgenutzt, um den störenden Einfluß von Wasser und Wasserdampf zu eliminieren. Als Meßmethode kam hier die ATR-Technik (attenuated total reflection) zur Anwendung, wobei die Siliconmembran z. B. auf ein geeignetes ZnSe-Reflexionselement aufgebracht war [5].

Die IR-Spektroskopie ist zwar in der Lage sehr viele qualitative und quantitative Informationen zu liefern, doch in Verbindung mit Lichtleitern ist ihre Verwendung mit sehr großen Nachteilen verbunden, die z. Zt. eine Anwendung für die oben erwähnten Zwecke verhindern. Die Transmissionsverluste der erhältlichen Fasern (z. B. Zirkonfluorid- oder Chalkogenid-Fasern) sind so groß, daß sie für die Überbrückung von Strecken über 10 m nicht geeignet sind. Zudem ist ihre chemische und mechanische Stabilität sehr gering.

Dagegen sind Quarzglasfaseroptiken für das Gebiet des Nahen Infrarot (NIR) technisch schon sehr weit fortgeschritten. Trotz starker Überlagerungen der einzelnen Absorptionsbanden eignet sich die NIR-Spektroskopie zur Bestimmung von Mehrkomponentengemischen durch die Anwendung neuerer chemometrischer

Auswertemethoden [6].

In diesem Zusammenhang wird am Institut für Radiochemie an der Entwicklung einer Evanescent Field Absorbance Meßsonde (EFAS) zur kontinuierlichen Bestimmung von organischen Schadstoffen in wäßrigen Lösungen (z. B. in Deponiesickerwässern) gearbeitet [7].

Die bisherigen Experimente unter Verwendung kommerziell erhältlicher Lichtleiter mit Siliconmantel zeigten, daß verschiedene unpolare organische Schadstoffe wie z.B. CHCl_3 mit einer EFAS-Meßsonde in wäßrigen Lösungen bestimmt werden können. Anhand der erhaltenen NIR-Absorptionsspektren konnte auch die prinzipielle Eignung der Methode für eine Mehrkomponentenanalyse gezeigt werden.

Die bei den bisher realisierten EFAS-Meßsonden erreichbaren Nachweisgrenzen liegen im ppm-Bereich (z.B. 18 mg/l für CHCl_3). Diese Nachweisgrenzen sind zwar für stark kontaminierte Sickerwässer ausreichend, will man jedoch schwächer belastete Wässer messen, um z.B. die Einhaltung von Grenzwerten zu verifizieren, ist eine Verbesserung bis in den sub-ppm-Bereich erforderlich.

Da kommerziell verfügbare PCS-Lichtleiter mit Siliconfasermantel nicht spezifisch auf eine Anwendung als EFAS-Meßsonde konzipiert sind (es wird meist Polydimethylsiloxan verwendet), lassen sich durch Optimierungen im Fasermantelaufbau Steigerungen der Empfindlichkeit und schnellere Ansprechzeiten erreichen.

Neben instrumentellen Verbesserungen (u.a. Ersatz des dispersiven Spektrometers durch ein FT-NIR oder Diodenarray-Gerät) bieten sich daher speziell im Bereich der Sensormeßsonde folgende Maßnahmen zur Steigerung der Nachweisempfindlichkeit an:

a) Verlängerung des aufgespulten Sensor-Lichtleiters (Erhöhung der Anzahl an Reflexionen und damit der Wechselwirkungen des Meßlichtes mit den angereicherten Spezies im Fasermantel).

b) Steigerung der Anreicherungs-faktoren im Fasermantel durch Modifizierung der organischen Seitengruppen der Polysiloxanmatrix.

Die unter Punkt b) genannte Möglichkeit zur Verbesserung der Nachweisgrenzen, ließe sich durch Verwendung von modifizierten Siliconen mit höheren Anreicherungs-faktoren für die entsprechenden organischen Substanzen realisieren.

Ziel dieser Arbeit war es Verteilungskoeffizienten von organischen Schadstoffen im System Wasser/Polymer für verschiedene kommerziell erhältliche Silicone, welche sich in ihren Seitengruppen unterscheiden, zu bestimmen.

Hierzu mußte eine geeignete Meßanordnung konzipiert und aufgebaut werden, die eine Bestimmung der Verteilungskoeffizienten $f_{p/w}$ erlaubte. Daneben sollte untersucht werden, mit welcher Genauigkeit sich dieser Parameter aus rein spektroskopischen Daten bestimmen läßt, z. B. durch die UV-spektrometrische Bestimmung des Schadstoffgehalts in der wäßrigen Phase und eine NIR-spektroskopische Gehaltsbestimmung im Polymeren.

Darüberhinaus sollte untersucht werden, ob aus den erhaltenen Verteilungskoeffizienten der gemessenen Substanzen das Verteilungsverhalten für weitere Schadstoffe, welche schwerer einer Messung zugänglich sind, abgeschätzt werden kann.

Anhand des in dieser Arbeit gefundenen Einflusses der organischen Seitengruppen der Silicone auf das Anreicherungsverhalten von Schadstoffen sollte aufgezeigt werden, welche Silicongruppe sich am besten als Fasermantel für neu zu entwickelnde, verbesserte EFAS-Meßsonden eignet.

2. Theoretischer Teil

2.1. NIR-Spektrometrie

2.1.1. Anwendungsmöglichkeiten der NIR-Spektroskopie

Im elektromagnetischen Spektrum erstreckt sich der Wellenlängenbereich des Nahen Infrarot (NIR) von 780 bis 3000 nm und liegt somit zwischen dem Sichtbaren und dem mittleren Infrarot-Bereich (MIR).

Der wesentliche Unterschied zwischen der MIR- und der NIR-Spektroskopie besteht darin, daß im IR-Gebiet Absorptionsbanden von Grundschwingungen vieler unterschiedlicher funktioneller Gruppen auftreten, während im NIR-Gebiet Oberton- und Kombinationsbanden von C-H-, N-H- oder O-H-Gruppen beobachtet werden [8,9]. Dies liegt darin begründet, daß einerseits die Obertöne von anderen Grundschwingungen wie z. B. der C-O-Streckschwingung im mittleren IR-Gebiet liegen, während andererseits die Intensitäten der Absorptionsbanden von höheren Obertönen zu schwach sind, um sie im NIR-Gebiet registrieren zu können. Die Intensität einer Absorptionsbande nimmt im allgemeinen beim Übergang von der Grund- zur ersten Oberschwingung um etwa Faktor 10-100 ab.

Aufgrund der erwähnten geringeren Intensitäten von Oberschwingungen ist es möglich, in der NIR-Spektroskopie mit weitaus größeren und damit leichter handhabbaren Schichtdicken von 1-10 mm (für Lösungen bis zu 10 cm) zu arbeiten. Ein weiterer Vorteil gegenüber dem mittleren IR-Gebiet ist die Verwendbarkeit von Quarzglas oder Saphir als Fenstermaterialien, die gegenüber Wasser, chemischer und mechanischer Beanspruchung weit unempfindlicher sind, als die im MIR-Bereich verwendeten Materialien wie KBr, NaCl oder ZnSe.

Neben den Obertonschwingungen können im NIR-Bereich auch Kombinationsbanden auftreten, so daß sich mitunter recht komplexe Spektren ergeben, die sich nur begrenzt zur qualitativen Strukturaufklärung von Substanzen eignen. Das Hauptanwendungsgebiet der NIR-Spektroskopie war deshalb seit Mitte der 60er-Jahre die quantitative Analyse und hier besonders die Untersuchung von landwirtschaftlichen Erzeugnissen [10].

In den 80er Jahren haben zwei Neuentwicklungen zu einer Renaissance der NIR-Spektrometrie geführt. Einerseits ermöglichen chemometrische Auswerteverfahren die

Mehrkomponentenanalyse von Flüssigkeiten und Feststoffen. Andererseits brachte der Einsatz von Lichtleitern mit geringen Transmissionsverlusten eine instrumentelle Erweiterung der konventionellen NIR-Spektroskopie. Dies erlaubt eine örtliche Trennung von Spektrometer und Probenmeßplatz bis zu mehreren hundert Metern. Hierdurch wurden neue Anwendungsbereiche erschlossen von denen nur einige aufgezählt werden sollen:

- Wasserbestimmung bzw. Feuchtemessungen in biologischem Material
- Analyse von Polymeren, Bestimmung physikalischer Parameter
- Analyse toxischer oder radioaktiver Substanzen
- Prozeß- und Reaktionskontrolle [11].

2.1.2. Instrumentation

Konventionelle NIR-Spektrometer setzen sich aus den Einzelementen Lichtquelle, Monochromator, Probenraum und Detektor zusammen.

Als Lichtquelle in der NIR-Spektroskopie wird meist eine Wolfram-Halogenlampe benutzt, die ein kontinuierliches Spektrum liefert.

Zur Dispersion des Lichts werden bei den einfacheren Geräten Interferenzfilter eingesetzt. Die heute üblichen aufwendigeren Spektrometer besitzen Gittermonochromatoren, wobei zwischen klassisch geritzten und holographisch erzeugten Gittern unterschieden wird. Die Qualität eines Gitters wird von der Anzahl der Linien pro mm und von der geometrischen Exaktheit der Furchen bestimmt. Ein holographisches Gitter wird erzeugt, indem zwei Laserstrahlen auf ein photoaktives Material gelenkt werden, wobei Interferenzbilder entstehen. Im "Entwicklungsbad" entstehen durch Photoätzung Furchen mit optisch hervorragender Qualität. Holographische Gitter besitzen im Gegensatz zu den klassisch geritzten keine optischen Fehler und sind streulichtarm [12]. Der Probenraum ist meist hinter dem Monochromator angeordnet, um die Probe einer möglichst geringen Strahlung auszusetzen. Während für Flüssigkeiten übliche Transmissionsküvetten aus Quarzglas eingesetzt werden, eignen sich für Festkörper Meßeinheiten für diffuse Reflexion [9].

Bei NIR-Spektrometern ist der Detektor meist eine Halbleiterphotodiode aus Bleisulfid. Die Wirkungsweise von Photodioden beruht auf dem inneren Photoeffekt. Dabei werden durch die auftreffenden Lichtquanten freie Ladungsträger erzeugt, die eine Erhöhung der Leitfähigkeit bewirken, welche proportional zur Bestrahlungsstärke ist.

2.2. Verteilungsphänomene

In dieser Arbeit wurde die Aufnahme von organischen Substanzen durch Siliconpolymere aus wäßriger Lösung untersucht. Für das Verteilungsverhalten einer Substanz ist entscheidend, ob das sich einstellende Verteilungsgleichgewicht auf Seiten der wäßrigen oder der Polymerphase liegt. Hierbei sind Wechselwirkungen der organischen Spezies sowohl mit den Wassermolekülen als auch mit dem Polymer zu berücksichtigen.

Betrachtet man den Aufbau des System auf molekularer Ebene, so treten zwei entgegengesetzt wirkende Effekte auf, die das Verteilungsgleichgewicht maßgebend beeinflussen:

a) Beim Lösen einer Substanz in Wasser ordnen sich die Lösungsmittelteilchen zu einer käfigartigen Struktur an, die das organische Molekül umschließt. Dabei muß eine Lochbildungsarbeit aufgebracht werden. Die Bildung dieses Lösungsmittelkäfigs ist zunächst mit einer Entropieabnahme verbunden, da sich die H_2O -Moleküle um die organische Substanz mit hoher geometrischer Ordnung anlagern. Bei Aufnahme des organischen Moleküls in das Polymer wird der Lösungsmittelkäfig zerstört, was wiederum zu einer Entropiezunahme führt [13]. Die Aufnahme in das Polymer wird hierdurch begünstigt, das Verteilungsgleichgewicht liegt mehr auf der Seite des Polymeren.

b) Besitzt das organische Molekül hingegen funktionelle Gruppen, die in der Lage sind mit den H_2O -Molekülen Wasserstoffbrücken zu bilden oder Dipol-Dipol-Wechselwirkungen einzugehen, so resultiert hieraus ein Enthalpiebeitrag, der die Wasserlöslichkeit erhöht und die Aufnahme durch das Polymer behindert. Das Verteilungsgleichgewicht verschiebt sich auf die Seite der wäßrigen Phase.

2.2.1. Nernst'scher Verteilungssatz

Die Verteilung eines Stoffes zwischen nicht miteinander mischbaren Phasen lässt sich thermodynamisch beschreiben. Stellt sich zwischen den beiden Phasen Wasser und Polymer ein Gleichgewicht ein, so sind die chemischen Potentiale, die die Energieinhalte eines Systems beschreiben, bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur gleich [14]:

$$\mu_W = \mu_P = \mu_W^0 + RT \cdot \ln a_W = \mu_P^0 + RT \cdot \ln a_P \quad (2.2.1.)$$

μ_W : chemisches Potential eines Stoffes in der wässrigen Phase

μ_W^0 : Standardpotential eines Stoffes in der wässrigen Phase

μ_P : chemisches Potential eines Stoffes in der Polymer-Phase

μ_P^0 : Standardpotential eines Stoffes in der Polymer-Phase

R: Gaskonstante

a_W : Aktivität eines Stoffes in der wässrigen Phase

a_P : Aktivität eines Stoffes in der Polymer-Phase

T: Temperatur

Durch Umformen erhält man:

$$a_P/a_W = \exp [\mu_W^0 - \mu_P^0/RT] = \text{const.} \quad (2.2.2.)$$

Bei verdünnten Lösungen können die Aktivitäten durch Konzentrationen ersetzt werden. Damit ergibt sich der Nernst'sche Verteilungssatz:

$$c_W/c_P = K \quad (2.2.3.)$$

Diese Konstante wird in den folgenden Abschnitten als Verteilungskoeffizient $f_{P/W}$ bezeichnet.

2.2.2. Zusammenhang zwischen dem Verteilungskoeffizienten $f_{P/W}$ und der Wasserlöslichkeit s

Ein Maß für die Anreicherung einer Substanz in einem Polymer aus einer wäßrigen Lösung bildet der Verteilungskoeffizient $f_{P/W}$:

$$f_{P/W} = c_P/c_W \quad (2.2.4.)$$

c_P : Konzentration der Substanz im Polymer

c_W : Konzentration der Substanz im Wasser

Der Verteilungskoeffizient $f_{P/W}$ einer organischen Substanz im System Wasser/Polymer und deren Wasserlöslichkeit s lassen sich korrelieren. Die Beziehung kann wie folgt abgeleitet werden:

Die Freie Enthalpie $\Delta G_{W/G}$ für den Übergang einer Substanz von der Gasphase in eine wäßrige Lösung ist gegeben durch [15]:

$$\Delta G_{W/G} = A \cdot \sigma - h \quad (2.2.5.)$$

A : molare Oberfläche der zu lösenden Substanz

σ : Oberflächenspannung des Wassers

h : Enthalpieterm

Für die Freie Lösungsenthalpie ΔG_P einer gasförmigen Substanz in einem Polymer gilt [5]:

$$\Delta G_P = -\Delta S_V \cdot T_b + \Delta H_V \quad (2.2.6.)$$

S_V : Verdampfungsentropie

T_b : Siedetemperatur

H_V : Verdampfungsenthalpie

ΔS_V und ΔH_V sind in guter Näherung unabhängig von der Temperatur.

Aus den Gleichungen 2.2.5. und 2.2.6. lässt sich die Freie Enthalpie für den Übergang Wasser/Polymer $\Delta G_{P/W}$ abschätzen [5]:

$$\begin{aligned}\Delta G_{P/W} &= \Delta G_P - \Delta G_{W/G} \\ &= -\Delta S_V \cdot T_b + \Delta H_V - A \cdot \sigma + h\end{aligned}\quad (2.2.7.)$$

$f_{P/W}$ ist eine Gleichgewichtskonstante, für die folgende Beziehung gilt:

$$\Delta G_{P/W} = -RT \cdot \ln f_{P/W} \quad (2.2.8.)$$

Für das Produkt $A \cdot \sigma$ lässt sich folgende Beziehung herleiten [15]:

$$A \cdot \sigma = -RT \cdot \ln s - \text{const} \quad (2.2.9.)$$

Nach Zusammenfassen aller Konstanten lässt sich aus den obigen Gleichungen eine Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten $f_{P/W}$ von der Wasserlöslichkeit unter Berücksichtigung des Siedepunktes angeben [5]:

$$\ln f_{P/W} = -\ln s + b \cdot T_b + c \quad (2.2.10.)$$

Die Auftragung von $\ln f_{P/W}$ als Funktion von $\ln s$ unter Berücksichtigung von T_b sollte eine Gerade ergeben.

2.3. Siliconpolymere

Um eine extrahierende Polymermembran mit optimalen Anreicherungseigenschaften für eine NIR-spektroskopische Messung zu erhalten, sollte diese folgende Kriterien erfüllen:

- a) hohes Lösungsvermögen für die anzureichernden organischen Substanzen
- b) mechanische Stabilität
- c) hohe chemische Resistenz gegenüber den zu extrahierenden Substanzen
- d) bandenarmes NIR-Spektrum.

Da speziell die Silicone sich besonders durch die drei erstgenannten Eigenschaften auszeichnen [16,17], fiel die Wahl auf diese Polymergruppe.

Siliconkautschuke werden nach ihrer Verarbeitungstemperatur in Heiß- (HTV=Hochtemperatur-vulkanisierend) und in Kaltkautschuke (RTV=Raumtemperatur-vulkanisierend) eingeteilt. Bei den HTV-Kautschuken erfolgt die Vernetzung bei Temperaturen über 100°C, während diese bei den RTV-Kautschuken schon bei Raumtemperatur abläuft [16]. In der vorliegenden Arbeit wurden RTV-Kautschuke verwendet, die sich wiederum in Einkomponenten-(RTV-1) und Zweikomponentensysteme (RTV-2) unterteilen lassen.

2.3.1. Vernetzung

RTV-1-Silicone:

Die Vernetzung von Siloxan-Oligomeren zu RTV-1-Elastomeren verläuft nach dem in Abb. 2.1. dargestellten Reaktionsschema.

Die endständigen OH-Gruppen des α,ω -Dihydroxypolydialkylsiloxans reagieren mit 2 Molekülen Vernetzer unter Abspaltung von Essigsäure zu einem tetrafunktionellen Zwischenprodukt. Im anschließenden Schritt reagieren die Si-X-Bindungen unter Knüpfung einer Si-O-Si-Bindung mit Wasser. Dabei wird wiederum Essigsäure abgespalten. Es erfolgt eine Kettenverlängerung und räumliche Vernetzung der vor der Vulkanisation noch fließfähigen Masse.

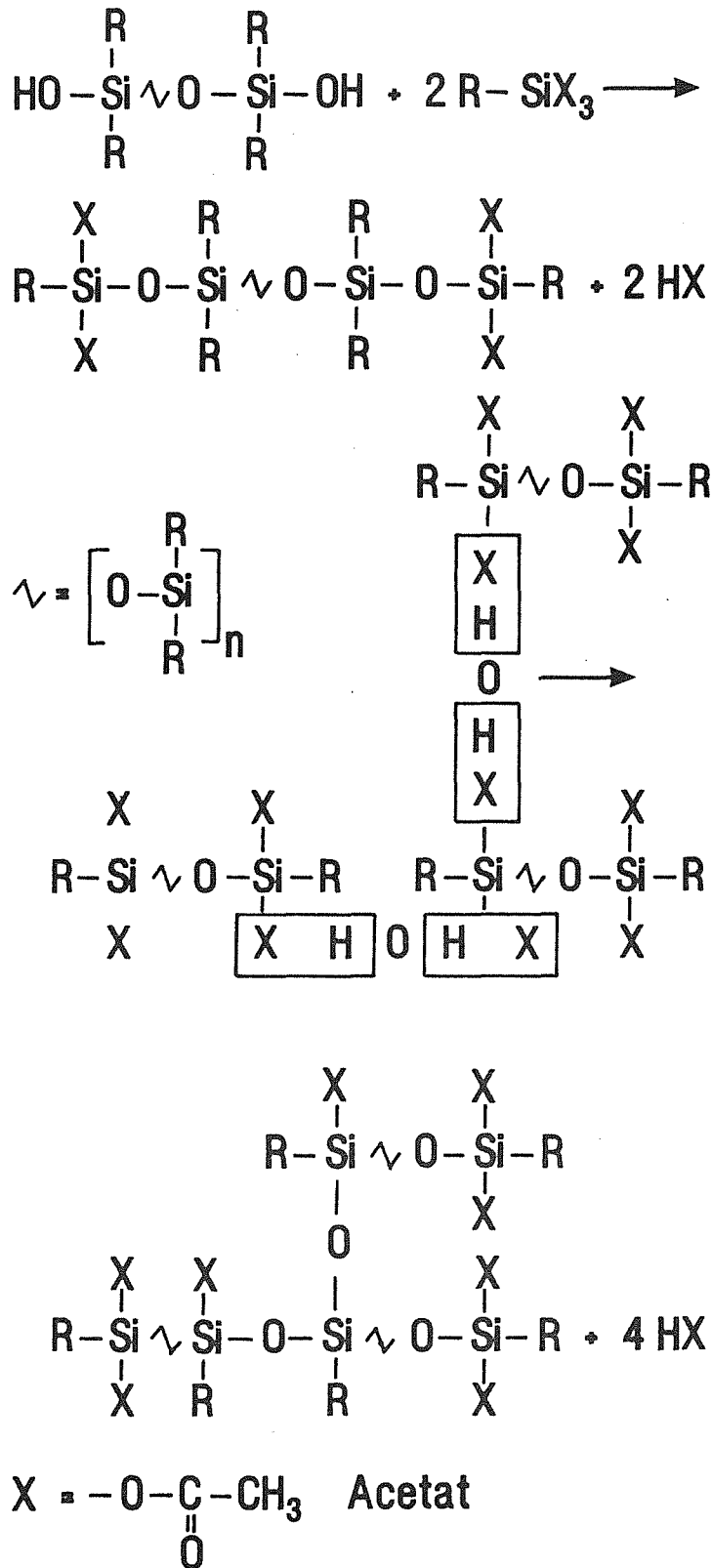


Abb. 2.1. : Vernetzungsmechanismus eines RTV-1-Siliconkautschuks (aus [18])

RTV-2-Silicone:

Bei der Vernetzung von RTV-2-Elastomeren werden zwei flüssige Ausgangskomponenten gemischt. Als Edukte werden vinylgruppenhaltige Polyorganosiloxane verwendet. Die seiten- oder endständigen Vinylgruppen reagieren mit dem Vernetzer, meist einem Polymethyl-H-Siloxan, zu verzweigten Polymeren. Als Katalysator ist einem der beiden Komponenten eine Platinverbindung (z. B. H_2PtCl_6) zugesetzt. Der Ablauf ist in Abb. 2.2. wiedergegeben:

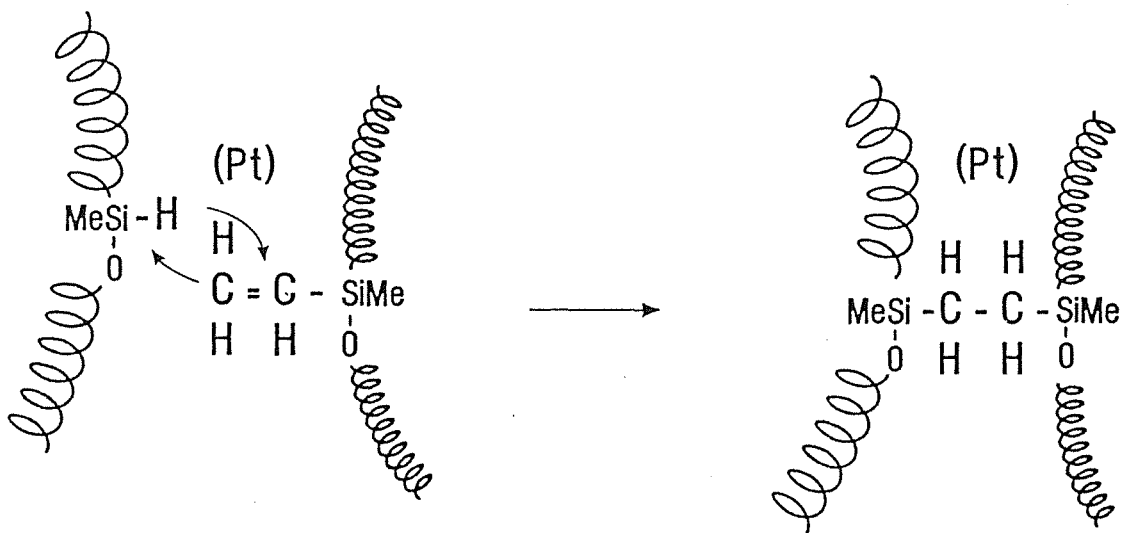


Abb. 2.2. : Vernetzungsreaktion für RTV-2-Kautschuk (aus [19])

RTV-2-Elastomere werden aufgrund des Reaktionsablaufs auch additionsvernetzende Systeme genannt.

2.3.2. Struktur

Der wichtigste Vertreter der Silicone ist das Polydimethylsiloxan (PDMS) auf dessen Struktur hier stellvertretend für weitere Silicone eingegangen wird.

PDMS weist die niedrigste Glasübergangstemperatur T_g ($\approx -120^\circ\text{C}$ [20]) unter den Polymeren auf. Als Glasübergangstemperatur wird die Temperatur bezeichnet bei der die Kettenmoleküle ihre Beweglichkeit verlieren und erstarren.

Die außergewöhnlich niedrige Glastemperatur von PDMS läßt darauf schließen, daß die Polyorganosiloxan-Ketten flexibler sind als andere Polymerketten. Dies läßt sich anhand ihrer Struktur verstehen, welche in Abb. 2.3. dargestellt ist.

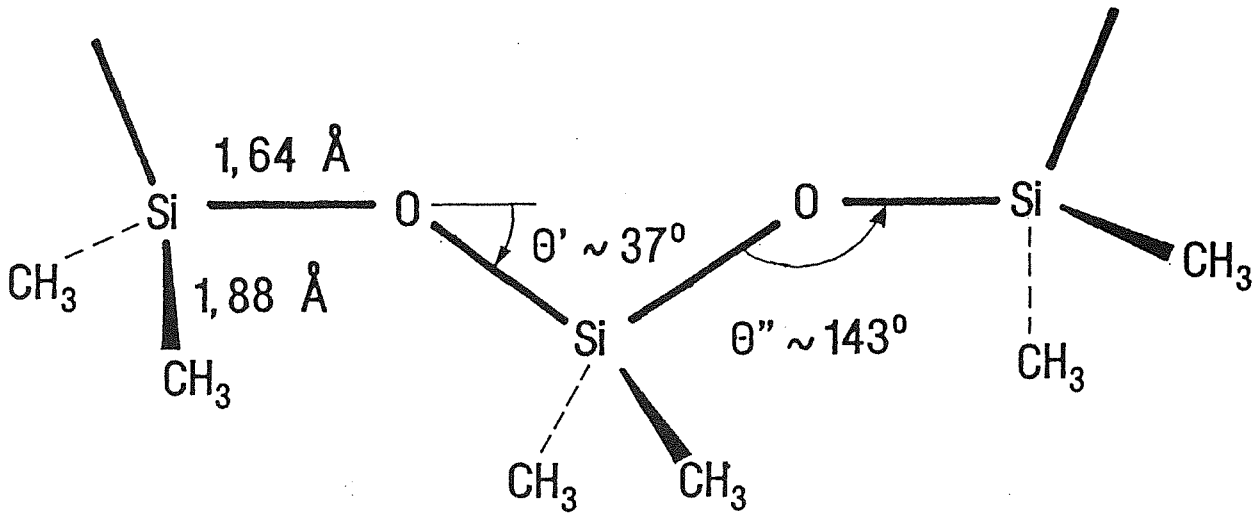


Abb. 2.3. : Struktur des PDMS (aus [19])

Mit $1,64 \text{ \AA}$ ist der Si-O-Bindungsabstand bei PDMS deutlich länger als der einer C-C-Einfachbindung ($1,53 \text{ \AA}$). Die sterische Wechselwirkung zwischen den Seitengruppen wird so erheblich vermindert. Der Si-O-Si-Bindungswinkel von 143° trägt ebenfalls zur Flexibilität der Kettenmoleküle bei [19].

Aus energetischen Gründen bildet das PDMS-Gerüst eine Helixstruktur aus. Dadurch kompensieren sich die Si-O-Dipole im Inneren der Helix am besten, während die Methylgruppen nach außen weisen [21].

3. Experimenteller Teil

3.1. Spektralphotometer

Sämtliche NIR-Spektren der vorliegenden Arbeit wurden mit einem Modell 260 Spektralphotometer der Firma GUIDED WAVE aufgenommen. Das Gerät arbeitet nach dem Einstrahlverfahren und ist speziell für Messungen mittels Lichtleitern konzipiert [22]. Hierdurch wird eine räumliche Trennung von Meßküvette und Spektrometer ermöglicht, die es erlaubt Spektren von Proben aufzunehmen, welche sich in weiter Entfernung (bis zu einigen hundert Metern) vom Gerät befinden.

Der zur Spektrenaufnahme zur Verfügung stehende Wellenlängenbereich reicht vom Ultraviolett (250-380)- über den Sichtbaren (380-780 nm)- bis hin zum Nahen Infrarot (780-3000 nm)-Bereich.

Der schematische Aufbau des Spektrometers ist in Abb. 3.1. dargestellt:

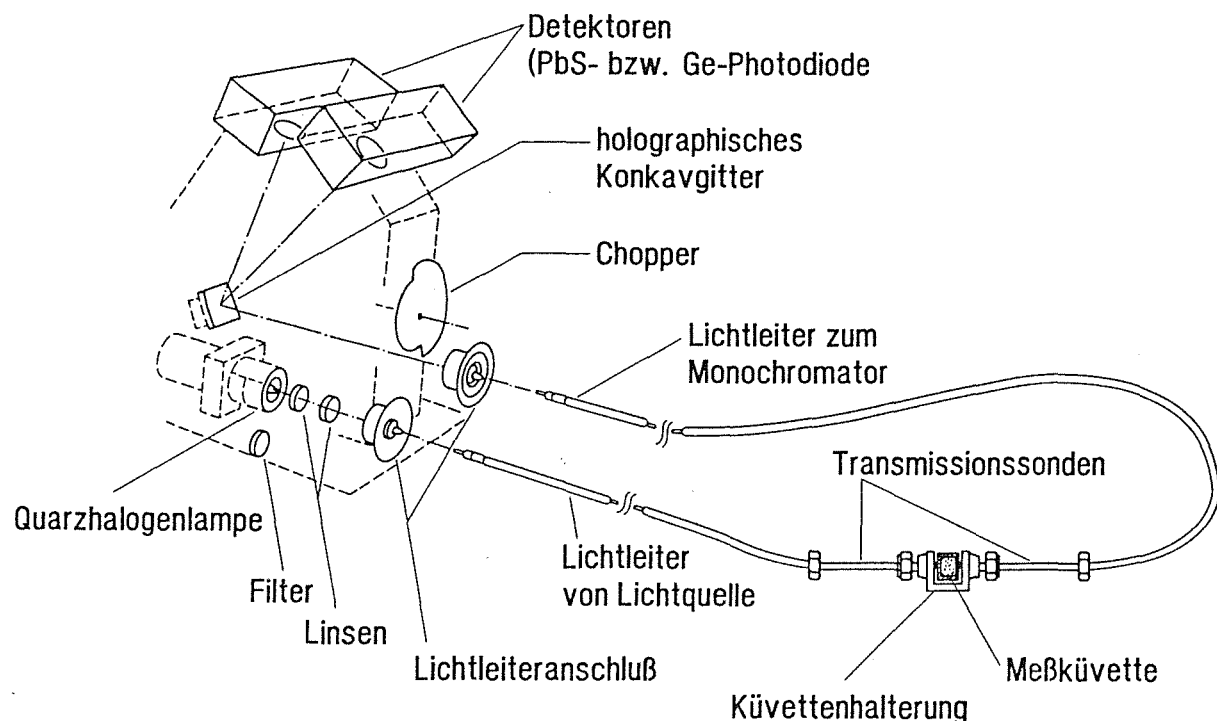


Abb. 3.1. : Schematischer Aufbau des Modell 260 Spektralphotometers

Als Lichtquelle dient eine 20 W Wolfram-Halogen-Lampe, welche bei 5,9 Volt Gleichspannung betrieben wird. Die Arbeitstemperatur beträgt 3000°K , das Maximum der Strahlungsdichte liegt bei 965 nm.

Zur Stabilisierung der Temperatur ist die Lampe von einem Aluminiumblock umgeben, der als Wärmesenke dient [23]. Die emittierte Strahlung der Lampe wird über zwei Quarzglaslinsen auf einen Quarzglaslichtleiter fokussiert, der in einem Lichtleiteranschluß gehalten ist.

Der Transport des Anregungs- und Meßlichtes zwischen Gerät und Probe erfolgt mit Hilfe von Quarzglaslichtleitern mit einem Innendurchmesser von $500\ \mu\text{m}$ (GUIDED WAVE).

Das durch die Probe geschwächte Meßlicht wird über einen zweiten Lichtwellenleiter zum Instrument zurückgeführt und über einen Anschluß in den Monochromator eingekoppelt.

Der Monochromator setzt sich aus mehreren Einzelementen zusammen. Bevor das Licht auf das Dispersionselement trifft, wird es durch einen Chopper gelenkt, der von einem Dreiphasen-Wechselstrommotor angetrieben wird. Die Frequenz dieser rotierenden Sektorscheibe beträgt 20 Hz. Damit werden Hell-Dunkel-Zyklen erzeugt, die es dem Detektormodul ermöglichen, einen Nullabgleich vorzunehmen und Drifterscheinungen zu kompensieren.

Beim Dispersionselement handelt es sich um ein selbstfokussierendes holographisch erzeugtes Gitter mit einer sphärisch konkaven Oberfläche. Das verwendete Gitter hat 300 Linien/mm mit einer linearen Dispersion von 16 nm/mm. Damit können Spektren im Bereich von 900 bis 3000 nm aufgenommen werden. Mit der verwendeten Spaltbreite von 0,5 mm am Monochromatorausgang ergibt sich eine spektrale Bandbreite von 8 nm.

Die Einstellung der Gittersposition erfolgt über einen computergesteuerten Schrittmotor.

Als Strahlungsempfänger standen eine Silicium-bzw. Germanium-Photodiode und ein Bleisulfid-Halbleiter-Detektor zur Verfügung. Im Gerät können zwei Detektoren gleichzeitig installiert werden, die durch die modulare Bauweise leicht ausgetauscht werden können. Benutzt wurde vorwiegend der Bleisulfid-Detektor, der sich für den Bereich von 1000 bis 3000 nm besonders gut eignet.

Sowohl die Aufnahme der Spektren als auch die Auswertung erfolgten über einen an das Spektrometer angeschlossenen PC (Compaq Deskpro 286).

3.2. Küvettenhalterung

Zur Aufnahme der Silicon-NIR-Spektren in einer Transmissionsgeometrie wurde eine spezielle Küvettenhalterung hergestellt. Sie ist in Abb. 3.2. dargestellt.

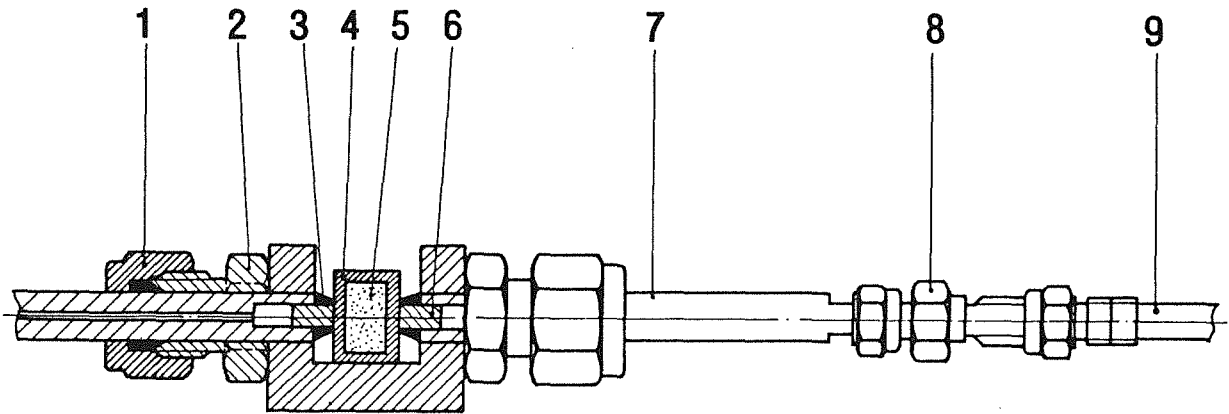


Abb. 3.2. : Küvettenhalterung für Siliconproben

1: Teflonschneidering, 2: Halter, 3: Teflondichtring, 4: Küvette, 5: Silicon, 6: Saphirlinse, 7: Transmissionssonde, 8: Adapterstück, 9: Lichtleiter

Über ein Adapterstück werden die Lichtleiter an Transmissionssonden (zylinderförmige Edelstahlrohre mit einem axial im Innern verlaufenden Lichtleiter) angeschlossen. Diese Transmissionssonden sind mittels einer Überwurfmutter am eigentlichen Küvettengehäuse angebracht. Dadurch ist es möglich die Sonden in axialer Richtung zu verschieben, so daß Küvetten mit verschiedenen optischen Schichtdicken in dieser Vorrichtung befestigt werden können. Das Meßlicht wird mit Hilfe zweier Saphirlinsen, die am Ende der Transmissionssonden eingelassen sind, auf die Meßküvette bzw. den rückführenden Lichtleiter fokussiert. Für die Abdichtung zwischen Transmissionssonde und Küvette sorgen zwei Teflondichtringe. Die gesamte Halterung ist aus Edelstahl gefertigt, was ihr Korrosionsbeständigkeit und mechanische Stabilität verleiht.

3.3. Versuchsaufbau zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten

Den schematischen Aufbau der Apparatur zur Messung des Verteilungskoeffizienten $f_{P/W}$ in wässrigen Lösungen zeigt Abb. 3.3..

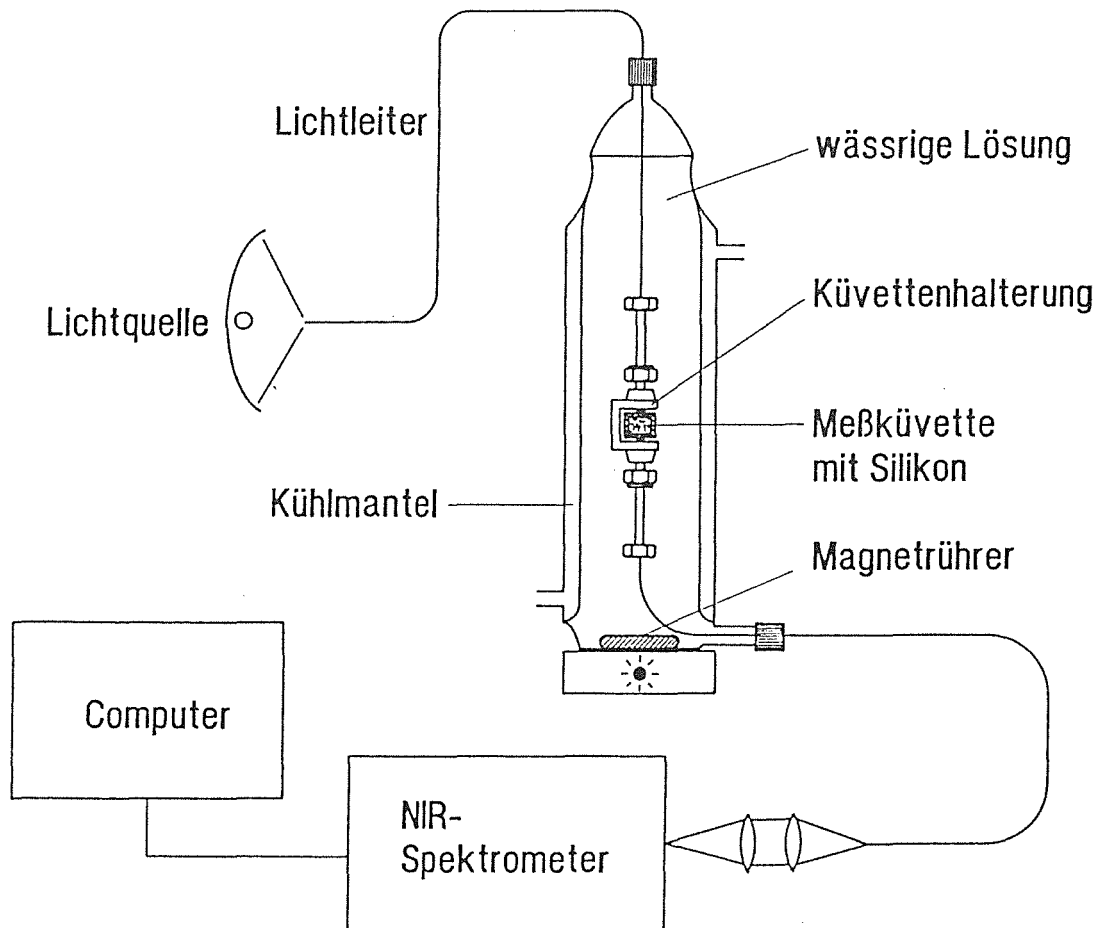


Abb. 3.3. : Aufbau der Apparatur zur Messung des Verteilungskoeffizienten $f_{P/W}$ in wässrigen Lösungen

Über Lichtwellenleiter wird das Meßlicht von der Lichtquelle zum Meßgefäß transportiert. Die Faseroptik wird über einen Quickfit-Schraubverschluß in das Meßgefäß eingeführt, welches die wässrige Lösung der organischen Substanz enthält. Die Durchführung

ist am Deckel des Gefäßes angebracht und durch einen Gummiring abgedichtet. Die Küvettenhalterung mit der Siliconprobe ist an dem von der Lichtquelle kommenden Lichtleiter angeschlossen. Ein zweiter Lichtleiter führt das durch die Probe geschwächte Licht über eine abgedichtete Durchführung am unteren Ende des Gefäßes zurück zum NIR-Spektrometer.

Das Glasgefäß ist temperierbar (doppelwandiger Aufbau, Temperatur 25°C) und hat eine Höhe von 35 cm bei einem Durchmesser von ca. 8,3 cm. Damit besitzt es ein Fassungsvermögen von ca. 1900 cm³.

Zur Voruntersuchung mit reinen organischen Substanzen wurde eine kleine Meßapparatur aus Glas angefertigt. Sie besteht aus zwei Teilen, die durch eine Klemme zusammengehalten werden. Zur Abdichtung ist an der Verbindung eine Teflonscheibe angebracht. Die Länge der Apparatur beträgt 23 cm bei einem Durchmesser von 5 cm, so daß sich ein Volumen von 452 cm³ ergibt. An der Seite sind zwei durch einen Gummiring abgedichtete Zuleitungen für Lichtleiter angebracht, oben befinden sich zwei Einfüllstutzen zum Füllen und Entleeren des Gefäßes.

Der Aufbau ist vergleichbar mit der größeren Apparatur in Abb. 3.3. .

3.4. Eigenschaften der verwendeten Silicone

Untersucht wurde das Anreicherungsverhalten von drei Siliconen mit verschiedenen Seitengruppen:

- Polydimethylsiloxan, Handelsname: E41;
- Polydimethyl-co-phenylmethylsiloxan, Handelsname: RTV-S-695;
- Polydimethyl-co-3,3,3-trifluorpropylmethylsiloxan, Handelsname: Semicosil 910.

Sämtliche Silicone wurden von der Firma Wacker-Chemie bezogen.

E41 ist ein RTV-1-Siliconkautschuk, der mit der Luftfeuchtigkeit unter Abgabe von Essigsäure aushärtet. Die Vulkanisation beginnt an der Oberfläche des Siliconkautschuks unter Bildung einer Haut und setzt sich allmählich ins Innere fort. Die Vulkanisation ist nach ca. 24 Stunden abgeschlossen.

Zur Erhöhung der mechanischen Stabilität ist dem Material eine geringe Menge Füllstoff (hochdisperse Kieselsäure) beigemischt, der eine leichte Trübung des Silicons verursacht.

Zudem enthält die unvulkanisierte Masse ca. 20 % Toluol als Lösungsmittel, wodurch nach dem Aushärten eine lineare Schrumpfung von ca. 10-25% eintritt [18].

RTV-S-695 und Semicosil sind additionsvernetzende RTV-2-Siliconkautschuke. Eine Komponente enthält die Ausgangssubstanz, die andere den Vernetzer mit dem Platinkatalysator. Sie sind lösemittelfrei und enthalten keine Füllstoffe, so daß ein glasklares Vulkanisat erhalten wird. Die Aushärtung kann durch Temperaturerhöhung wesentlich beschleunigt werden und erfolgt ohne sichtbare Schrumpfung.

Während E41 nur Methyleinheiten als organische Seitengruppen enthält, sind bei RTV-695 und Semicosil zusätzlich Phenyl- bzw. Trifluorpropyl-Reste an das aus Si-O- Einheiten bestehende Grundgerüst geknüpft. Die hierbei auftretenden $[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-O}]$ - bzw. $[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3)\text{-O}]$ -Gruppen sind statistisch zwischen den $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O}]$ -Einheiten verteilt.

Zur Konzentrationsermittlung der einzelnen Substanzen in den Polymeren wurden die Dichten der Silicone benötigt, die in Tabelle 3.1. aufgeführt sind.

Tabelle 3.1. : Dichte der verwendeten Silicone [18,24]

	E41	RTV-695	Semicosil
Dichte d [g/cm ³]	1,09	1,05	1,26

3.5. Präparation der Meßküvetten und Herstellung der Siliconproben

Um die Anreicherung der organischen Substanz in den verschiedenen Siliconpolymeren NIR-spektroskopisch in situ verfolgen zu können, mußten die Proben in geeignete Meßküvetten präpariert werden. Hierbei war eine möglichst große Grenzfläche zwischen dem Siliconelastomer und den wäßrigen Lösungen erforderlich, um die

Anreicherungszeiten bis zur Einstellung des Verteilungsgleichgewichts nicht zu groß werden zu lassen.

Ausgehend von kommerziell erhältlichen Quarzglasküvetten (HELLMA) mit definierten Schichtdicken von 1, 2, 5 und 10 mm wurden jeweils Segmente von 5 mm Länge mittels einer Diamantsäge (BUEHLER, ISOMET) zurechtgeschnitten. Das Siliconpolymer konnte anschließend in die erhaltenen quaderförmigen, nach zwei Seiten offenen Segmente eingefüllt werden, wobei die offene Unterseite der Küvettenstücke während des Füllvorgangs mit Polyethylenfolie abgedichtet wurde.

3.5.1. Überführen der Silicone in die Küvetten

E41:

Das Überführen der Silicone in die Küvettensegmente bereitete besonders beim E41 Probleme. Da es sich auch im nicht ausgehärteten Zustand um eine stark viskose Flüssigkeit handelt, wurde zunächst versucht durch Vermischen mit Ethylacetat eine niedrigere Viskosität einzustellen, um somit eine fließfähigere Masse zu erhalten, die sich leichter handhaben läßt. Dabei war die Schrumpfung nach dem Aushärten allerdings extrem groß (>50%), so daß das Silicon später doch direkt aus der Tube über eine Pipetenspitze in das Segment gepreßt wurde.

RTV-695:

Die Komponenten des RTV-695 wurden im Massenverhältnis 9:1 zusammengegeben und mit einem Glasstab zwei Minuten lang innig durchmischt. Dabei entstanden sehr viel Gasblasen, die durch Entgasen in einem Exsikkator unter Wasserstrahlvakuum entfernt wurden. Dieses Siloxan-Oligomere ließ sich trotz seiner hohen Viskosität noch gut pipettieren, so daß das Füllen der Küvetten keine besonderen Schwierigkeiten bereitete. Das Vulkanisieren bei Raumtemperatur dauerte mindestens 72 Stunden. Zur Beschleunigung des Aushärtungsvorgangs wurden die gefüllten Meßküvetten daher im Trockenschrank bei 100°C über einen Zeitraum von 90 Minuten temperiert. Die Aushärtung erfolgte hier ohne sichtbare Schrumpfung.

Semicosil:

Die Präparation dieser Meßproben erfolgte analog zu den RTV-695-Küvetten. Das Überführen des Silicons war hierbei noch einfacher als beim RTV-695, da Semicosil eine wesentlich geringere Viskosität aufweist als die beiden anderen Silicone, allerdings auch weit weniger hart wird. Die Ausgangskomponenten wurden im Massenverhältnis 1:1 gemischt.

3.6. Verwendete Substanzen

Die untersuchten Substanzen waren von p.a.-Qualität. Chloroform, Trichlorethylen, Toluol und 2-Propanol wurden von der Firma Merck, Chlorbenzol von der Firma Fluka bezogen. Die im Zusammenhang mit dieser Arbeit wichtigsten physikalisch-chemischen Eigenschaften sind in Tabelle 3.2. zusammengefaßt.

Tabelle 3.2.: Phys.-chem. Eigenschaften der verwendeten organischen Substanzen [25]

Substanz	M (g mol ⁻¹)	T _b (° C)	s (mg l ⁻¹) [26,27]	μ(D)
Chloroform	119,38	61,7	8000	1,01
Trichlorethylen	131,39	87	1200	0,8
Chlorbenzol	112,56	132	310	1,7
Toluol	92,15	110,6	470	0,36
2-Propanol	60,1	82,4	mischbar	1,3

μ(D): Dipolmoment in Debye

3.7. Messung der wäßrigen Lösungen

Ein Aliquot der zu untersuchenden organischen Substanz wurde in eine HPLC-Injektions-Spritze aufgezogen und die Menge durch Wägung bestimmt. Anschließend wurde die Substanz in das mit Wasser gefüllte Meßgefäß gegeben. Um eine vollständige Auflösung der organischen Verbindung in Wasser zu erreichen, mußte mindestens 12 Stunden lang gerührt werden (Magnetrührer). Vor dem Einbringen der Siliconprobe in die Lösung wurden zur Kontrolle des Gehalts an organischer Substanz in der wäßrigen Lösung drei Proben entnommen, die UV-spektrometrisch gemessen wurden.

Als Referenz für die NIR-Messung dienten die Spektren der jeweiligen ungesättigten Siloxane.

Die Wahl der Zeitintervalle zwischen der Aufnahme der NIR-Spektren erfolgte in Abhängigkeit von der Anreicherungsgeschwindigkeit. Sie lagen zwischen 10 Minuten und 2 Stunden.

Die Siliconprobe wurde solange in der Lösung belassen bis sich die Höhe des zur Auswertung herangezogenen Peaks nicht mehr änderte, und man so davon ausgehen konnte, daß sich das Verteilungsgleichgewicht im System Silicon/Wasser eingestellt hatte.

Anschließend wurden wiederum drei Proben für die UV-photometrische Bestimmung des Gehalts an organischer Substanz nach der Gleichgewichtseinstellung entnommen und die Siliconprobe noch im Meßgefäß aus der Küvettenhalterung genommen. Die Wägung der beladenen Siliconprobe erfolgte unmittelbar danach mit einer Präzisionswaage (METTLER AE 200).

Vor der Äquilibrierung in Wasser (24 Stunden) mußten die jeweiligen Proben bis zur Gewichtskonstanz entgast werden, wobei nie eine Gewichtszunahme festzustellen war.

3.8. Herstellung der Eichlösungen für die UV-Messung

Um den Verteilungskoeffizienten $f_{p/w}$ bestimmen zu können, muß neben der Konzentration der organischen Substanz im Polymeren, die mittels Wägung ermittelt wurde, auch die Konzentration im Wasser bekannt sein. Diese Bestimmung erfolgte UV-spektrometrisch. Die zugehörigen Eichfunktionen mußten zunächst durch Messung von wäßrigen Lösungen mit bekanntem Gehalt an organischer Substanz ermittelt werden. Die erhaltenen Eichgeraden dienten zur Ermittlung des jeweiligen Extinktionskoeffizienten. Die UV-Spektren wurden mit einem Cary 2400 der Firma Varian aufgenommen, das

nach dem Zweistrahilverfahren arbeitet.

Bei der Herstellung der CHCl_3 - und C_2HCl_3 -Lösungen traten zunächst Probleme auf. Aufgrund der hohen Flüchtigkeit von CHCl_3 bzw. C_2HCl_3 reicherten sich diese im freien Volumen des Meßkolbens an, so daß sich bei den verschiedenen langen Rührzeiten bis zur vollständigen Auflösung der jeweiligen Substanzmenge keine reproduzierbaren Meßergebnisse ergaben.

Daher wurde in folgender Weise vorgegangen: ein 1 l-Meßkolben wurde zu ca. 60 % mit Wasser gefüllt. Anschließend wurde die abgewogene Menge an CHCl_3 bzw. C_2HCl_3 dazugegeben und schließlich bis zum Glasstopfen vollständig mit Wasser aufgefüllt, so daß kein freies Volumen im Kolben mehr vorhanden war. Die Durchmischung der Stoffe erfolgte mit einem Magnetrührer (12 Stunden), ehe die Proben UV-spektrometrisch gemessen wurden.

Die Dichte von Toluol ist im Gegensatz zu CHCl_3 und C_2HCl_3 geringer als die von Wasser. Hierdurch sammelte sich der Aromat auf der Wasseroberfläche im engen Hals des Meßkolbens an, so daß beim Rühren keine ausreichende Durchmischung mit der wäßrigen Phase gegeben war. Daher wurden abgewogene Mengen der Substanz in 500 ml-Glasflaschen gegeben, mit Wasser aufgefüllt und anschließend ca. 3 Stunden lang mittels einer Rüttelmaschine durchmischt. In gleicher Weise wurden die Eichproben im Falle des Chlorbenzols hergestellt.

2-Propanol-Lösungen waren unproblematisch zu erhalten, da die Substanz mit Wasser unbegrenzt mischbar ist.

3.9. Aufnahme des spektralen Rauschens

Um festzustellen welche Probenschichtdicke sich am besten zur NIR-spektroskopischen Überwachung der Anreicherung organischer Substanzen im jeweiligen Silicon eignet, wurde das spektrale Rauschen im Bereich der C-H-Absorptionen für die verschiedenen Silicone ermittelt.

Hierzu wurden jeweils 20 Extinktions-Blindwert-Messungen bei 1692 nm (Extinktionsmaximum von Chloroform) durchgeführt. Das Zeitintervall zwischen den Einzelmessungen betrug 12 Sekunden. Die dabei erhaltenen Absorptionswerte dienten zur Berechnung der Standardabweichungen. Als spektrales Rauschen wurde das dreifache der Standardabweichung eingesetzt [28,29].

3.10. Präparation der IR-Proben

Zur qualitativen Charakterisierung der drei Siliconpolymere wurden IR- und Raman-spektren aufgenommen. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit der sogenannten ATR-Technik (attenuated total reflection bzw. abgeschwächte Totalreflexion).

Dabei wird die Totalreflexion eines Lichtstrahls ausgenutzt, der aus einem Medium mit hoher Brechzahl kommend auf eine Substanz mit niedrigerer Brechzahl trifft. Bei Überschreiten des Grenzwinkels der Totalreflexion wird der Lichtstrahl total in das optisch dichtere Medium zurückreflektiert. Ein Teil der elektromagnetischen Energie dringt aber dennoch ein wenig in die zu messende Substanz ein (ca. eine Lichtwellenlänge). Durch die Wechselwirkung dieser "evaneszierenden Welle" mit den Molekülen des Meßmediums erhält man ein dem Transmissionsspektrum der Substanz vergleichbares Spektrum [30]. Diese Technik erfordert eine bestimmte Probengeometrie.

Die Silicone wurden hierzu in eine rechteckige Teflonmaske gegossen, die sich auf einer Glasplatte oder im Falle des Semicosils auf einem Blatt Papier befand. Nach der Aushärtung wurden aus dieser Maske eine ca. 5,5 cm lange, 0,1 cm dicke und 1 cm breite Folie mit einem Skalpell herausgeschnitten. Diese Abmessungen entsprachen der Größe des eingesetzten ZnSe-Kristalles, so daß die Proben den ATR-Kristall während der Messung vollständig bedeckten.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem FT-IFS 66 der Firma BRUKER, welches mit einem Nd-YAG-Laser als Anregungslichtquelle und einem Ramanmodul ausgestattet ist, so daß auch Ramanspektren der Substanzen aufgenommen werden konnten.

4. Ergebnisse und Auswertung

Ziel dieser Arbeit war es die Anreicherungsfaktoren $f_{P/W}$ von verschiedenen organischen Substanzen in unterschiedlichen Siliconen zu ermitteln. Zunächst wurden die verwendeten Kautschuk-Materialien jedoch mittels NIR-, IR- und Ramanspektroskopie untersucht, um einerseits die Unterschiede in den organischen Seitengruppen der Silikone zu verifizieren und andererseits den Informationsgehalt der verwendeten spektroskopischen Methoden zu vergleichen.

4.1. Voruntersuchungen

4.1.1. NIR-Spektren der reinen Silicone

Die Abbildungen 4.1. bis 4.3. zeigen die NIR-Absorptionsspektren der drei ausgewählten Silicone.

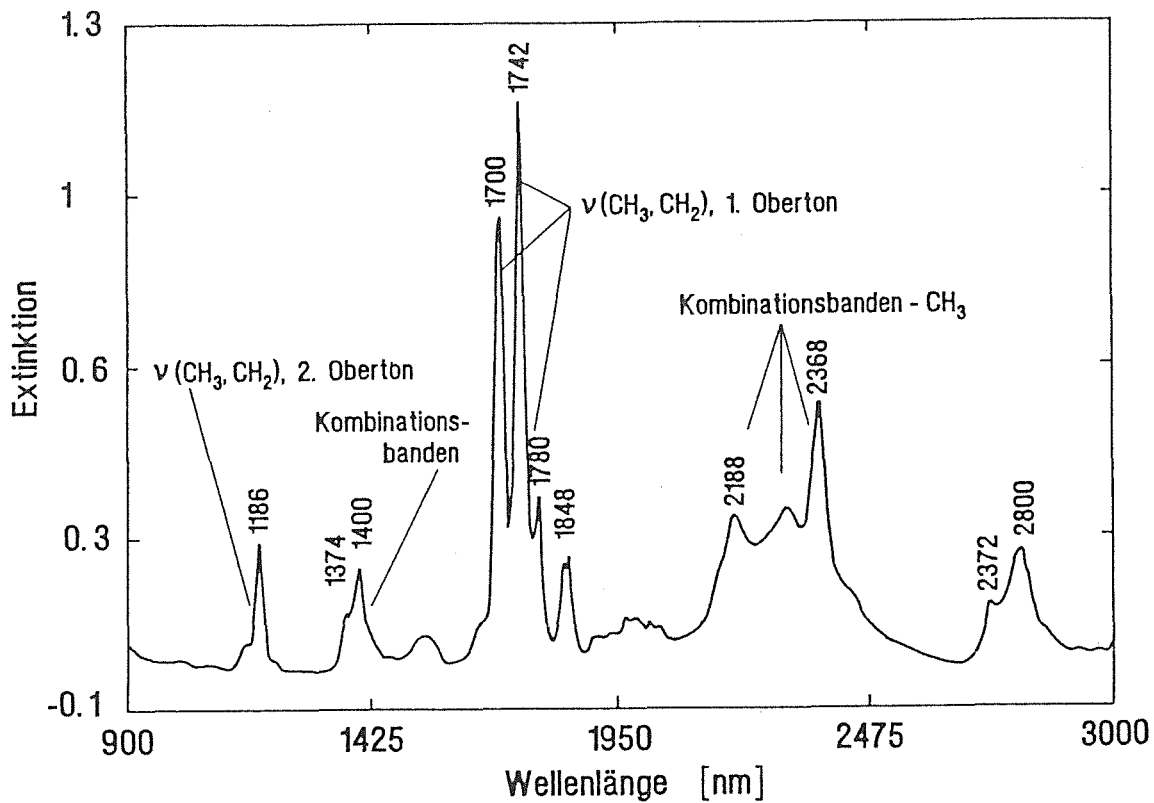


Abb. 4.1. : NIR-Spektrum von E41 (Polydimethylsiloxan), Schichtdicke: 5 mm

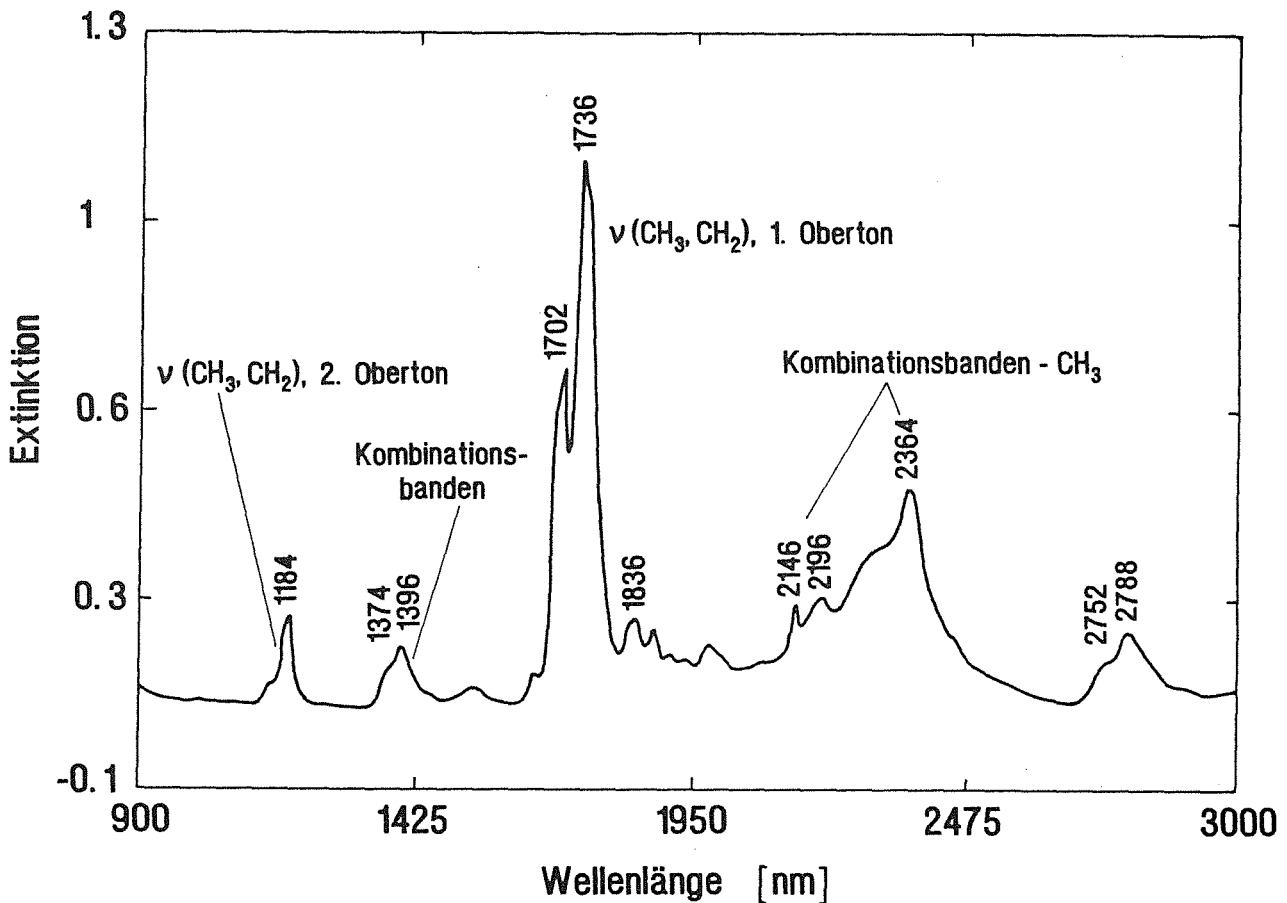


Abb. 4.2. : NIR-Spektrum von Semicosil (Polydimethyl-co-3,3,3-trifluorpropylmethylsiloxan), Schichtdicke 5 mm

Die Silicone unterscheiden sich zwar in ihren organischen Seitengruppen, doch in den gezeigten NIR-Spektren läßt sich diese Variation nicht eindeutig erkennen.

Hier zeigen sich die beschränkten Möglichkeiten einer qualitativen Charakterisierung von Proben mittels NIR-Spektroskopie. Da die Methode allein als "Sonde" für Oberton- bzw. Kombinationsschwingungen von wasserstoffhaltigen Molekülgruppen benutzt werden kann, und überdies starke Überlagerungen der Banden auftreten, lassen die erhaltenen Spektren nicht eindeutig auf die Gegenwart einer Methyl-, Trifluorpropyl- oder Phenylgruppe schließen.

Alle drei Spektren zeigen zwei intensive Absorptionsbanden im Wellenlängenbereich zwischen 1690 und 1742 nm, die sich dem 1. Oberton der ν -CH₂ bzw. ν -CH₃ Streckschwingung zuordnen lassen. Der mit schwächerer Intensität auftretende 2. Oberton ist in allen drei Spektren bei 1186 bzw. 1184 nm deutlich zu erkennen.

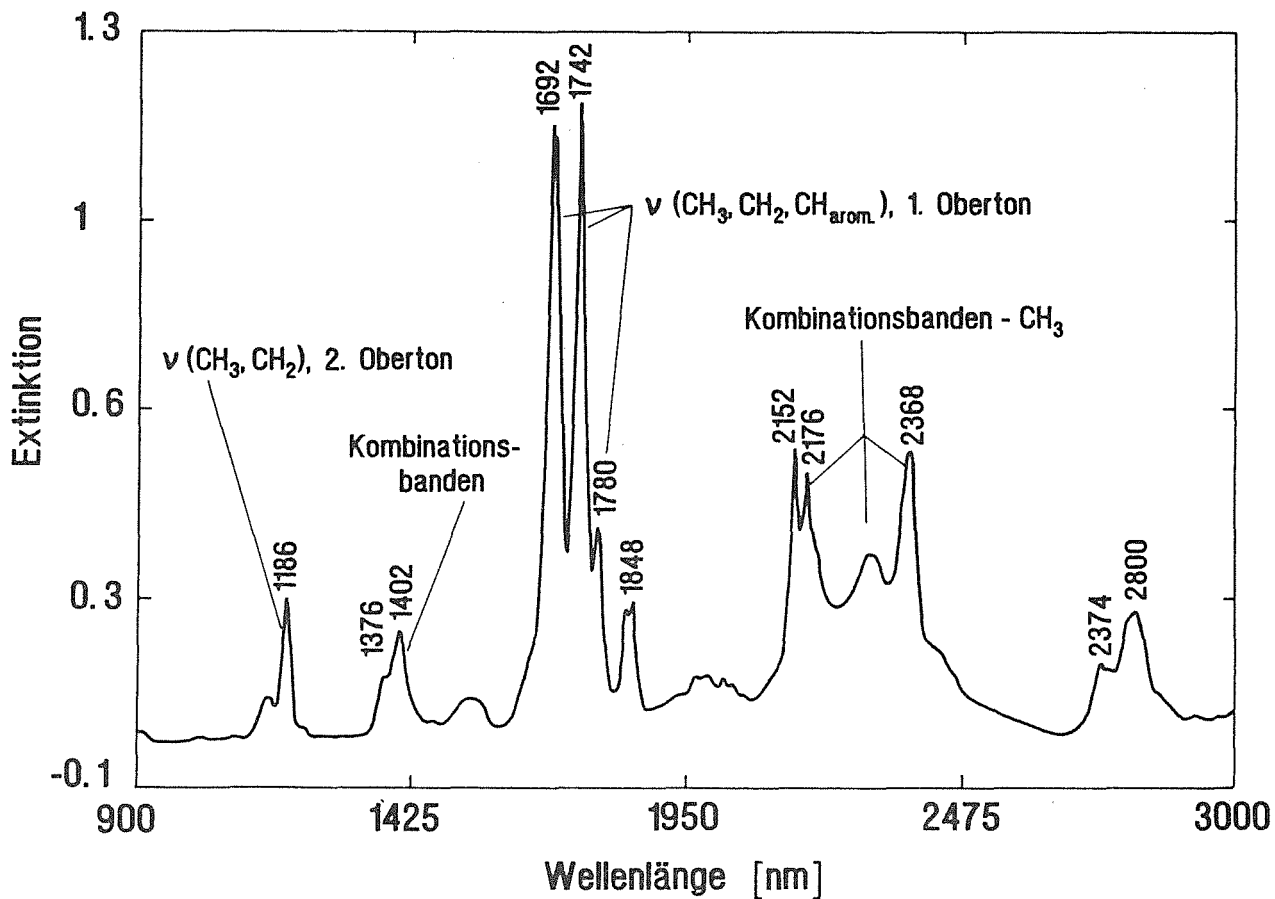


Abb. 4.3. : NIR-Spektrum von RTV-695, (Polydimethyl-co-phenylmethylsiloxan), Schichtdicke: 5 mm

Eine weitere Gemeinsamkeit sind die Kombinationsbanden im Bereich zwischen 1370 und 1400 nm sowie zwischen 2170 und 2370 nm [8,9].

Lediglich beim Spektrum des RTV-695 fallen zwei Unterschiede zu den Spektren der beiden anderen Silicone auf, die sich als Hinweise auf aromatische CH-Gruppen interpretieren lassen. Die Absorptionsbanden bei 1692 nm und 1742 nm haben fast die gleiche Intensität, während bei den anderen Spektren die Bande bei der kürzeren Wellenlänge eine deutlich geringere Extinktion aufweist als die bei der längeren Wellenlänge. Sie könnte durch Überlagerung des 1. Obertons der aromatischen und der aliphatischen C-H-Streckschwingung in ihrer Intensität verstärkt sein.

Auch die Bande bei 2152 nm, die sich auf eine Kombination einer aromatischen C-H-Schwingung mit einer Ringschwingung der Si-C₆H₅-Gruppe zurückführen läßt, tritt nur im Spektrum dieses Silicons auf [31].

Um eine exaktere qualitative Charakterisierung der Silicone zu erhalten, wurden neben den NIR- auch IR- und Ramanspektren aufgenommen.

4.1.2. IR-Spektren der reinen Silicone

Die IR-Spektroskopie ist eine der wichtigsten spektroskopischen Methoden zur Bestimmung der funktionellen Gruppen von Polymerverbindungen [32].

Das Infrarotspektrum von Semicosil ist, stellvertretend für die Spektren der anderen Silicone, in Abb. 4.4. dargestellt.

Das mittels ATR-Technik gemessene IR-Spektrum zeigt die für Polysiloxanverbindungen charakteristischen Banden und stimmt mit den in der Literatur [33,34] gefundenen Werten gut überein.

Die breite und intensive Absorptionsbande zwischen 1000 und 1100 cm^{-1} findet sich auch in den anderen Spektren wieder. Sie ist der asymmetrischen Streckschwingung der Si-O-Si-Bindung zuzuordnen, einer für Polysiloxane charakteristischen Bande.

Eine weitere für Siliconverbindungen typische Grundschiwingung ist die bei ca. 1260 cm^{-1} auftretende scharfe und intensive, symmetrische CH_3 -Deformationsschiwingung des SiCH_3 -Bausteins.

Die intensiven Banden im Bereich zwischen 700 und 900 cm^{-1} stammen entweder von der asymmetrischen SiC_2 -Streckschiwingung oder der CH_3 -Pendelschiwingung der $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe. Eine exakte Zuordnung ist in diesem Falle nicht möglich [33].

Die schwächeren Absorptionen, die unterhalb 700 cm^{-1} beobachtet werden, können als symmetrische Si-O-Si- und als symmetrische bzw. antisymmetrische SiC_3 -Streckschiwingungen gedeutet werden.

Daneben sind die von den organischen Alkylseitengruppen ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$) stammenden asymmetrischen und symmetrischen C-H-Grundschiwingungen bei 2962 bzw. 2964 cm^{-1} bei allen drei Polymeren vorhanden.

Alle bisher erwähnten Banden sind den drei Siliconen gemeinsam. Das Spektrum von Semicosil zeigt darüberhinaus noch weitere Banden, die sich auf die Anwesenheit von Trifluorpropylgruppen in diesem Silicon zurückführen lassen. Die drei Peaks bei 1369 , 1315 und 1207 cm^{-1} können den symmetrischen und asymmetrischen C-F-Streckschiwingungen der CF_3 -Gruppe zugeordnet werden [31].

Die schwachen Banden mit Rotationsfeinstruktur zwischen 1500 und 1900 cm^{-1} werden von Wasserdampfspuren im ATR-Probenraum verursacht.

Raman-spektroskopische Untersuchungen der drei Silicone liefern relativ bandenarme Spektren und können nur bedingt zu einer Strukturaufklärung beitragen.

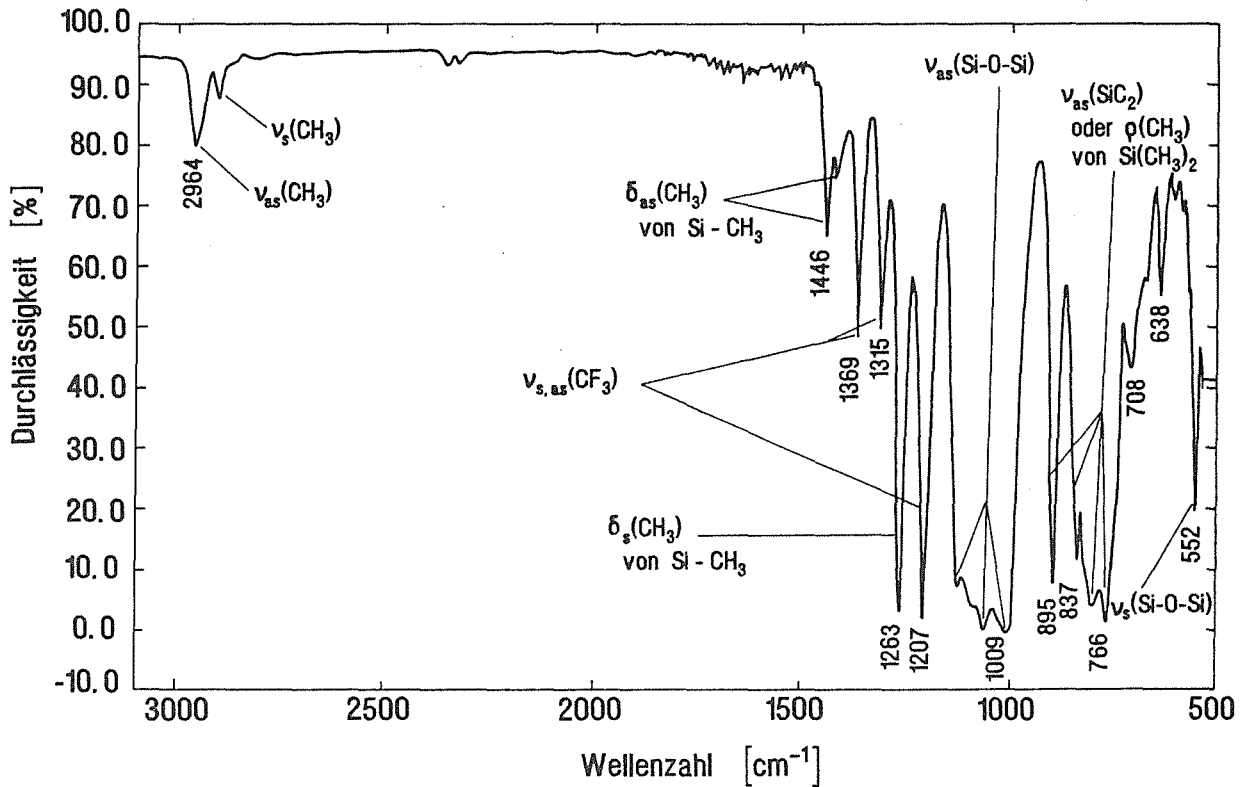


Abb. 4.4. : IR-Spektrum von Semicosil, gemessen in ATR-Technik

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß vor allem die IR-Spektroskopie, zu einem gewissen Grad auch die komplementäre Raman-Spektroskopie, wichtige Hinweise auf die im Siliconpolymer enthaltenen Bausteine geben können, wobei allerdings für eine vollständige qualitative Charakterisierung sicherlich noch eine weitere Methode wie z. B. die NMR-Spektroskopie hinzugezogen werden müßte.

4.1.3. Ermittlung der optimalen Probenschichtdicke

Um bei der NIR-spektroskopischen Messung der Siliconproben möglichst hohe Extinktionswerte der anzureichernden Substanzen zu erhalten, ist eine große Schichtdicke der Proben notwendig. Allerdings wird dadurch gleichzeitig die Transmission durch das Silicon vermindert, wodurch sich das spektrale Rauschen erhöht.

Um einen Kompromiß zwischen guter Transmission und geringem Untergrundrauschen

zu erhalten, wurde daher das Rauschen für die verschiedenen Siliconproben ermittelt. Die Abhängigkeit der Lichtdurchlässigkeit und des spektralen Rauschens von der Schichtdicke der RTV-695-Siliconprobe ist in Abb. 4.5. dargestellt. Die erhaltenen Meßwerte für die Transmission und das spektrale Rauschen wurden dabei auf den jeweils höchsten Wert normiert. Die optimale Schichtdicke konnte so graphisch aus dem Schnittpunkt der beiden Kurven ermittelt werden. Sie liegt für das gezeigte Beispiel bei etwa 4 mm. Die ermittelte optimale Schichtdicke für die anderen Silicone liegt etwa im gleichen Bereich. Da Küvetten mit dieser Schichtdicke nicht zur Verfügung standen, wurden jeweils die Proben mit 5 mm Schichtdicke der Küvettensegmente für die späteren Messungen verwendet.

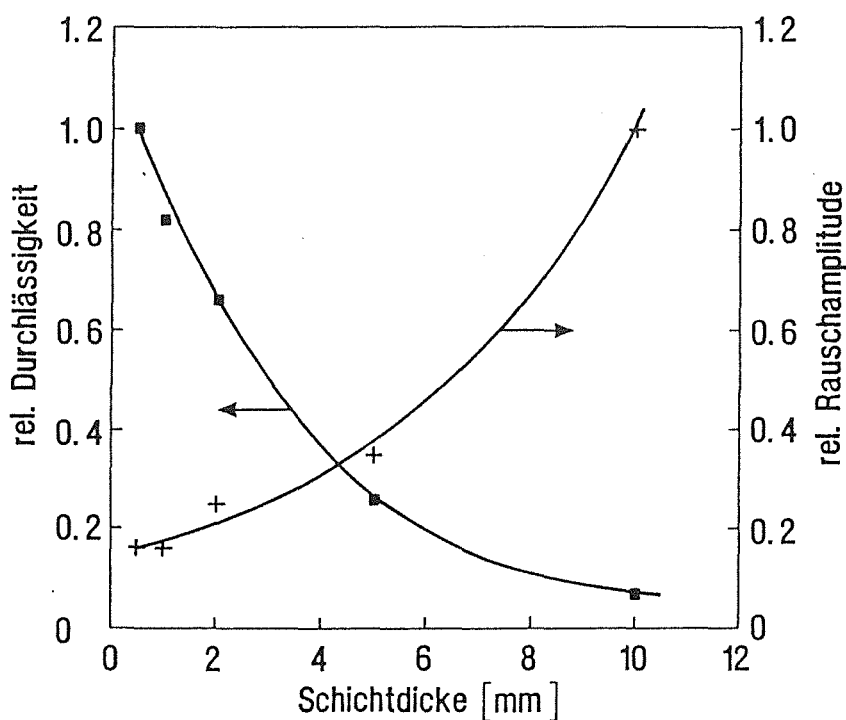


Abb. 4.5. : Transmission und spektrales Rauschen als Funktion der Schichtdicke, aufgenommen bei 1692 nm, RTV-695-Siliconkautschuk

Bei der Auswahl der optimalen Schichtdicke ist neben einem guten Signal/Rausch-Verhältnis noch ein weiterer Aspekt zu beachten, der die Anwendung möglichst großer Schichtdicken verhindert. Da die intensivsten Absorptionsbanden sowohl der Silicone als auch der organischen Substanzen von 1. Obertönen der C-H-Schwingung stammen, liegen sie im gleichen Wellenlängenbereich. Die Eigenabsorption der Silicone ist also gerade im Bereich der Absorptionsbanden von angereicherten Substanzen sehr stark.

Da die unbeladenen Silicone als Referenz für die Aufnahme der Spektren aus wäßrigen Lösungen dienten, wird die zur Verfügung stehende Lichtintensität im Bereich der Absorptionsbanden der angereicherten Verbindungen sehr stark vermindert, d. h. der dynamische Meßbereich wird kleiner, insbesondere bei hohen Schichtdicken, wo die Eigenabsorption der Silicone besonders stark ist.

4.2. Messungen in wäßrigen Lösungen

Die Bestimmung des Verteilungskoeffizienten $f_{p/w}$ von verschiedenen organischen Substanzen für das jeweilige H₂O/Siliconpolymer-System war das Hauptziel dieser Arbeit. Daneben sollte aber auch untersucht werden, ob es möglich ist hierbei allein spektroskopische Techniken (UV-Spektrometrie für die Konzentrationsbestimmung der organischen Substanzen in Wasser und NIR-Spektroskopie für die Konzentrationsermittlung im Siliconpolymer) zur Bestimmung dieses Parameters einzusetzen. Dies würde erlauben auf eine Wägung der Siliconprobe zu verzichten, welche aufgrund der kurzen Zeitspanne bis zum Einsetzen der Entgasung des Polymers sehr schnell durchgeführt werden muß.

Hierzu müßten aber folgende Kriterien erfüllt sein :

- a) Übereinstimmung von NIR-Peaklage und -höhe der Substanz in einem unpolaren Lösungsmittel und im Silicon
- b) die Spektren der im Polymer angereicherten Substanz sollten vom Quellverhalten des Polymers relativ unbeeinflusst sein
- c) es muß genügend Substanz im Polymeren angereichert werden, um die Nachweisgrenze einer NIR-spektrometrischen Bestimmung zu erreichen.

4.2.1 Vergleich der NIR-Spektren von Reinsubstanzen mit den in den Siliconen erhaltenen Spektren

Schon bei den Vorversuchen stellte sich heraus, daß sich die NIR-Spektren der Substanzen, die im Silicon aufgenommen wurden, in der Bandenlage (Wellenlängen) nicht von den Spektren der Reinsubstanzen unterscheiden.

Die Abb. 4.6 - 4.9. zeigen einen Vergleich der NIR-Spektren der reinen organischen Substanz und der im jeweiligen Silicon angereicherten Substanz. Die Schichtdicke bei der Aufnahme der Spektren der Reinsubstanz betrug 1 mm, bei den Substanz/Silicon-Spektren 5 mm. Die zum Vergleich herangezogenen Spektren wurden so ausgewählt, daß die Anreicherungszeiten für die jeweilige Verbindung immer gleich waren. Die Konzentrationen in den wäßrigen Lösungen waren allerdings unterschiedlich.

Es wird deutlich, daß sich die intensivsten Absorptionsbanden der organischen Substanzen auch in den "Siliconspektren" wiederfinden. Mit Hilfe der NIR-Spektrometrie läßt sich der Anreicherungsprozess also sehr gut verfolgen.

Im Vergleich zu den Spektren der Reinsubstanz sind die Basislinien der NIR-Spektren im Silicon zu höheren Extinktionswerten hin verschoben.

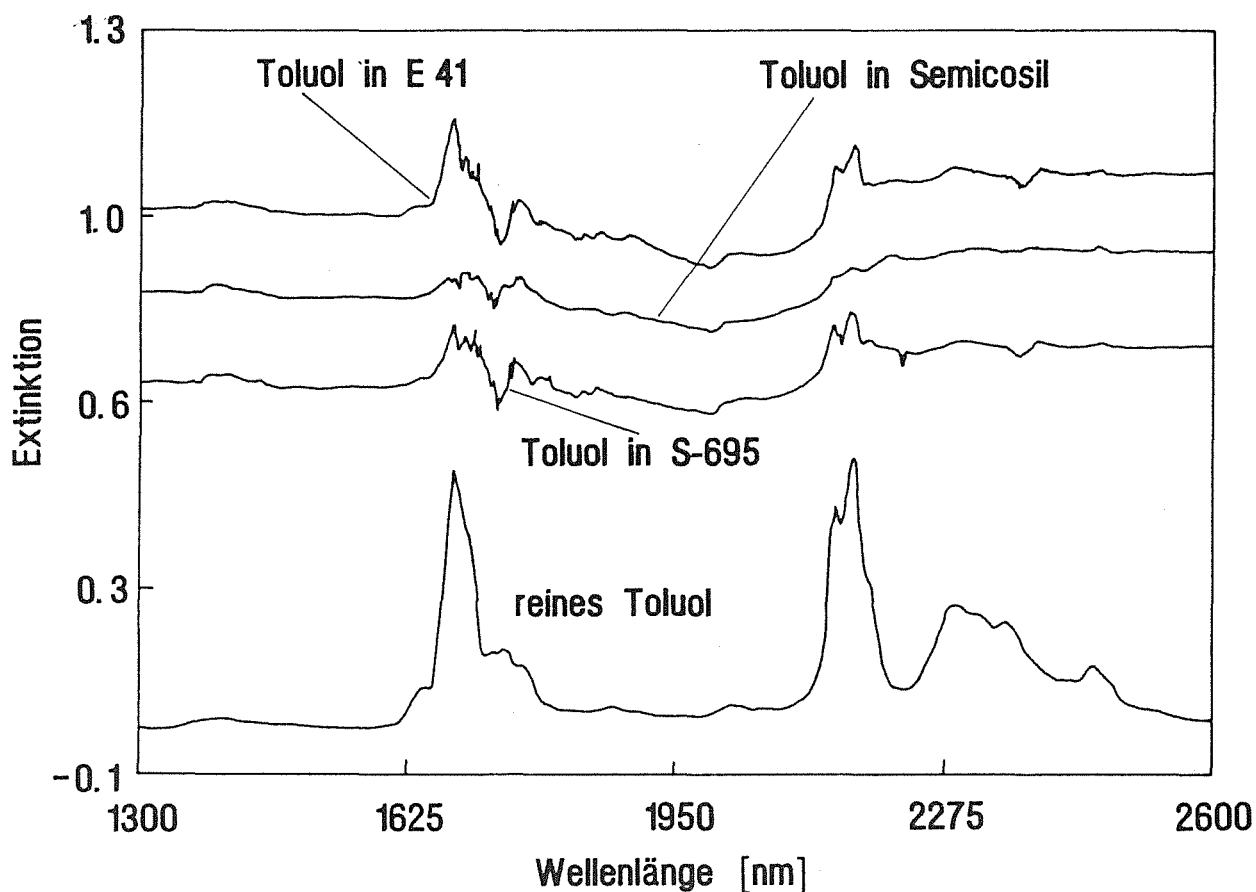


Abb. 4.6. : Vergleich der NIR-Spektren von reinem Toluol mit den Toluol-Spektren im jeweiligen Silicon

Eine eindeutige Erklärung für die stark ausgeprägten, positiven Basislinienverschiebungen kann zu diesem Zeitpunkt nicht gegeben werden. Sie könnten durch eine Erniedrigung des Brechungsindex' der Polymer-CKW-Mischphase aufgrund der gegenseitigen Verdünnung bewirkt werden. Die resultierende geringere optische Dichte des Mediums führt dann zu einer Aufweitung des Meßlichtkegels im Silicon und somit zu einer Intensitätsabnahme des vom rückführenden Lichtleiter aufgenommenen Meßlichtes. Durch die gegenüber der Referenzintensität des unbeladenen Silicons geringere Intensität ergibt sich eine Verschiebung der Extinktionsnulllinie hin zu positiven Werten. Ein weiterer Grund für die Baselineshifts könnte eine Erhöhung des diffus gestreuten Lichtstrahls aufgrund einer Strukturänderung im Polymer während des Quellungs Vorgangs sein.

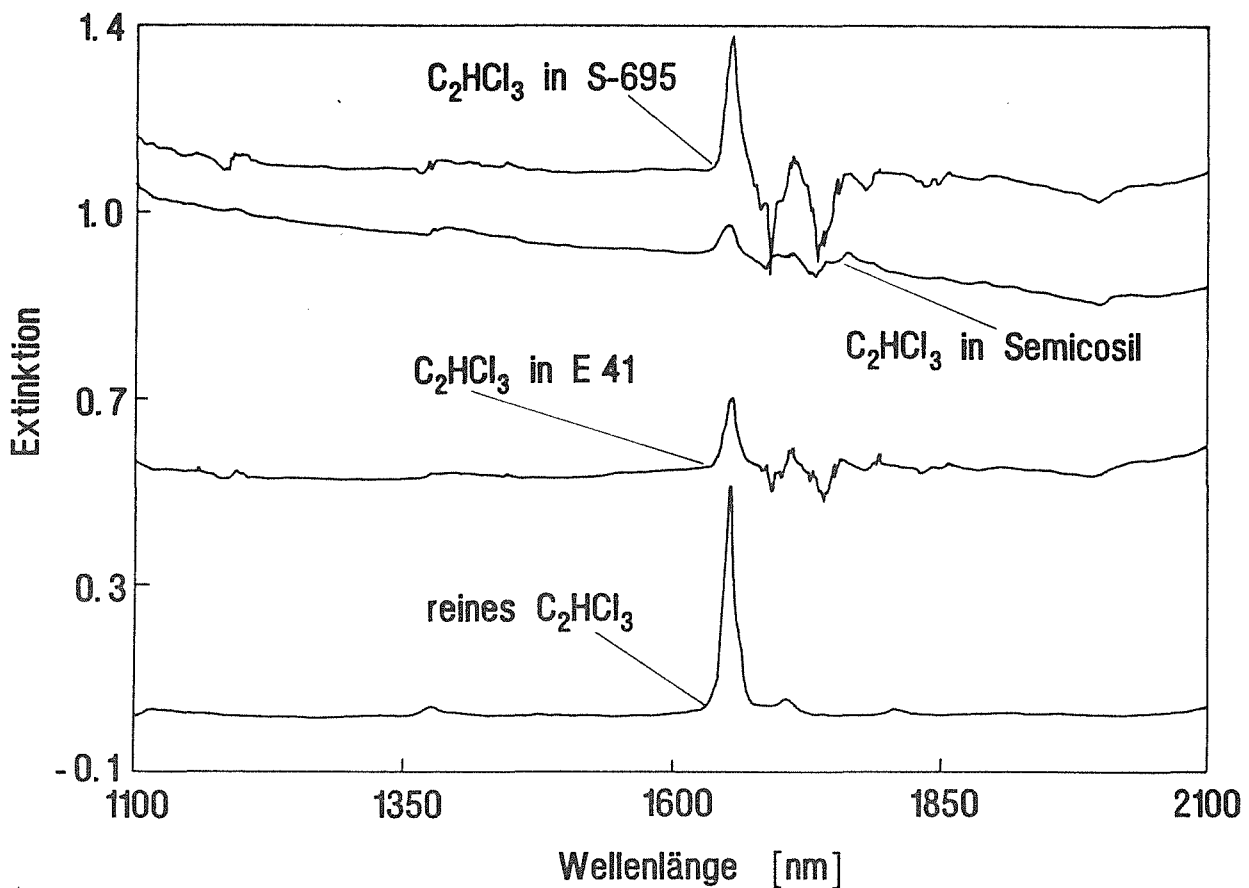


Abb. 4.7. : Vergleich der NIR-Spektren von reinem Trichlorethylen mit den Trichlorethylen-Spektren im jeweiligen Silicon

Ein störender Effekt, der bei allen im Silicon aufgenommenen Spektren auftritt, sind "negative" Peaks, d.h. Absorptionsbanden, die unterhalb der Basislinie liegen. Diese werden durch das Quellen der Silicone verursacht. Bei der Anreicherung der organischen Substanz im Polymer wird dieses verdünnt. Da als Referenz das unbeladene und somit unverdünnte Silicon verwendet wurde, wird bei den Wellenlängen der Silicon-C-H-Absorptionsbanden die Lichtintensität relativ zur unverdünnten Referenz verstärkt.

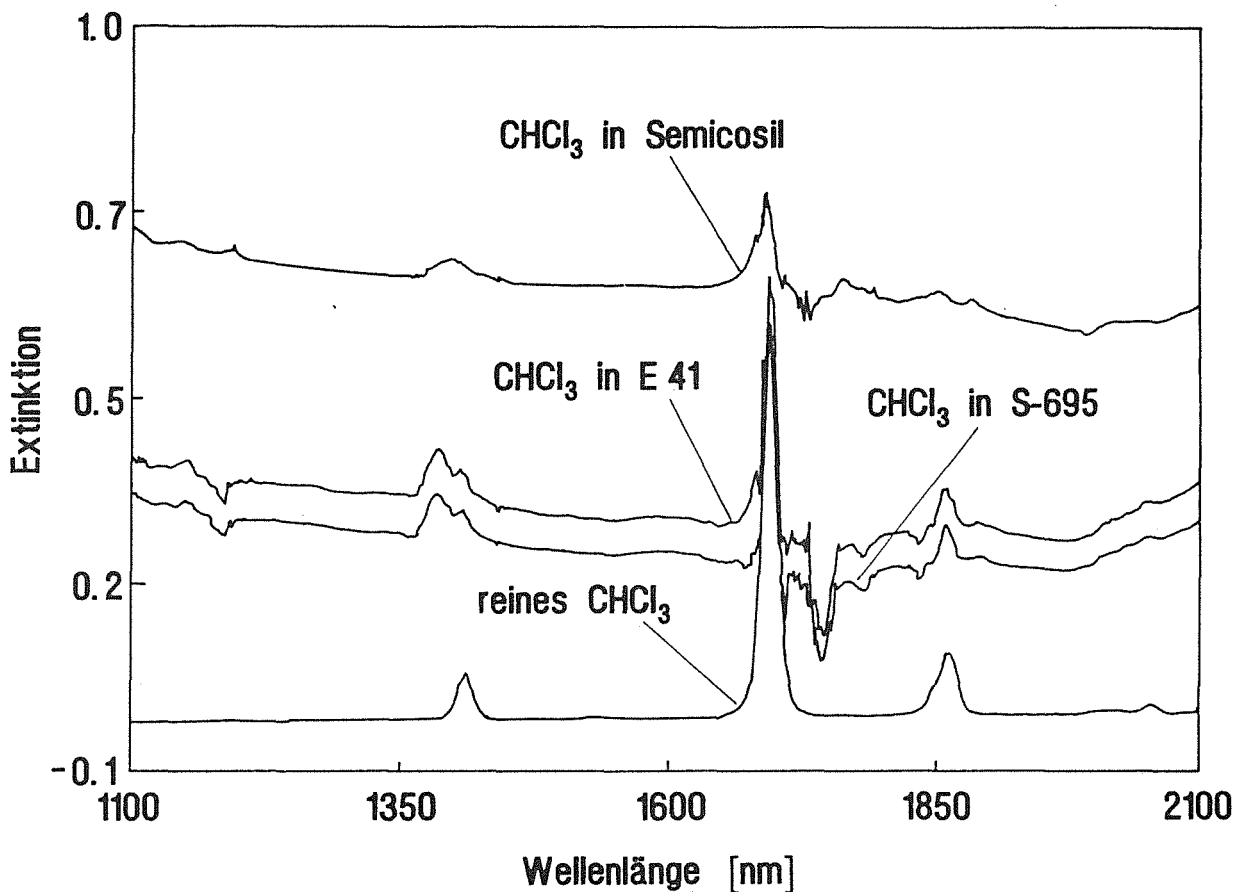


Abb. 4.8. : Vergleich der NIR-Spektren von reinem Chloroform mit den Chloroform-Spektren im jeweiligen Silicon

Dies äußert sich in negativen Absorptionen, d.h. die Transmission ist an dieser Stelle des Spektrums stärker als im unbeladenen Silicon. Um 1690 bzw. 1740 nm, also bei den Wellenlängen, wo die stärksten Absorptionsbanden der Polymere sind (vgl. Abb. 4.1. -

4.3.), treten daher negative Absorptionsbanden auf.

Bei den CHCl_3 /Silicon-Messungen ist bei 1384 nm ein Doppel-Peak zu beobachten, der im Spektrum der reinen Substanz fehlt. Die Ursache für diesen Artefakt ist die Verwendung von unterschiedlich langen Lichtleitern bei der Aufnahme des Referenz- bzw. Substanzspektrums. Durch Eigenabsorption der 2 x 10 m langen Glasfasern bei Aufnahme des Substanzspektrums gegenüber den 2 x 2 m Lichtleitern bei Aufnahme der Referenz erscheint ein Peak durch die OH-Bande des Quarzglases.

Bei allen übrigen Messungen wurden sowohl Referenz als auch Substanzspektren mit gleichlangen Lichtleitern aufgenommen, der Peak tritt hier daher nicht mehr auf.

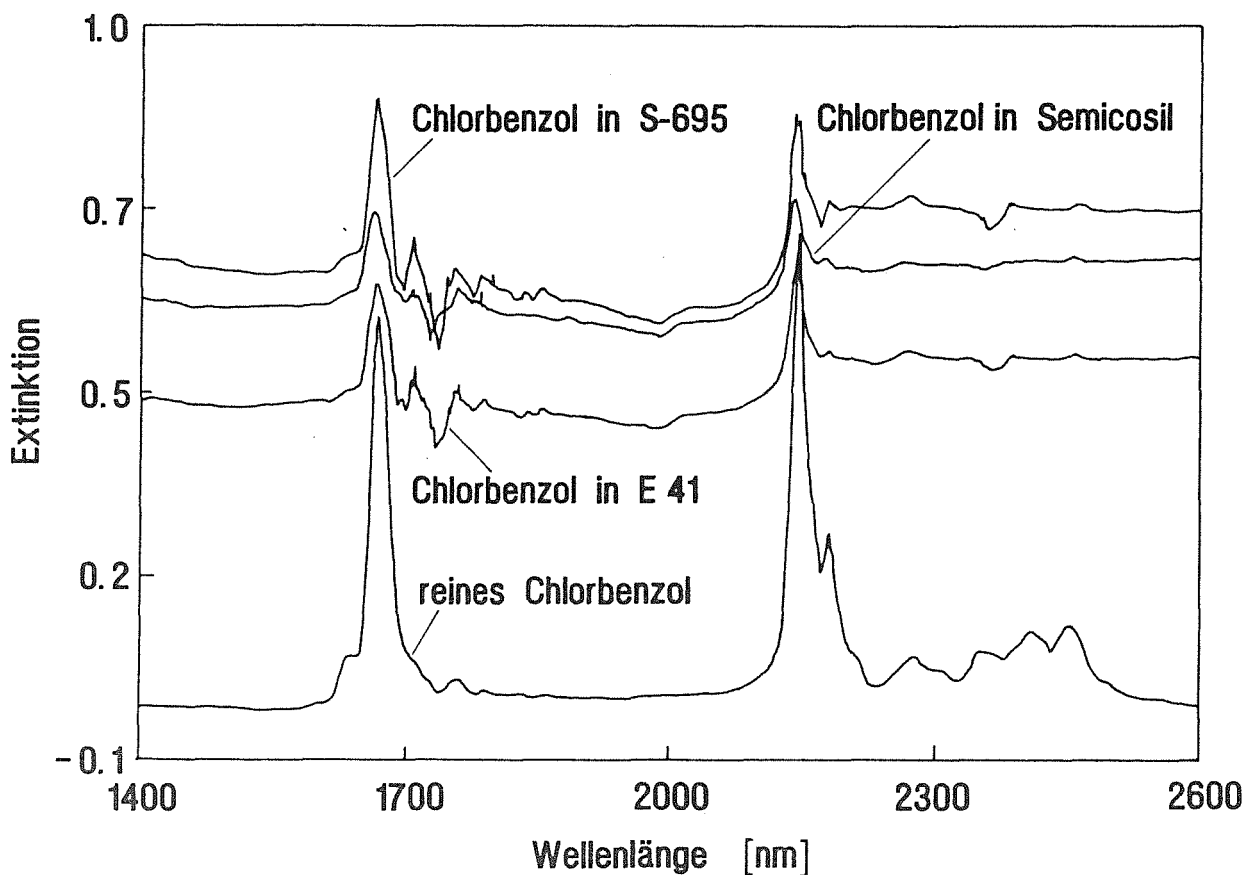


Abb. 4.9. : Vergleich der NIR-Spektren von reinem Chlorbenzol mit den Chlorbenzol-Spektren im jeweiligen Silicon

4.2.2. Zeitlicher Verlauf der Anreicherung der organischen Substanzen in den Siliconpolymeren

Der verwendete Meßaufbau war speziell zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten konzipiert. Daher mußten die Proben möglichst einfach und kompakt angeordnet sein, um sie nach der Anreicherung problemlos aus den wäßrigen Lösungen herausnehmen und auswiegen zu können. Darüberhinaus war eine Polymerschichtdicke von einigen Millimetern erforderlich, um eine ausreichende Meßempfindlichkeit für die NIR-Spektroskopie gewährleisten zu können. Dieser Aufbau ist jedoch nur bedingt für kinetische Messungen geeignet, wie die folgenden Diagramme aufzeigen.

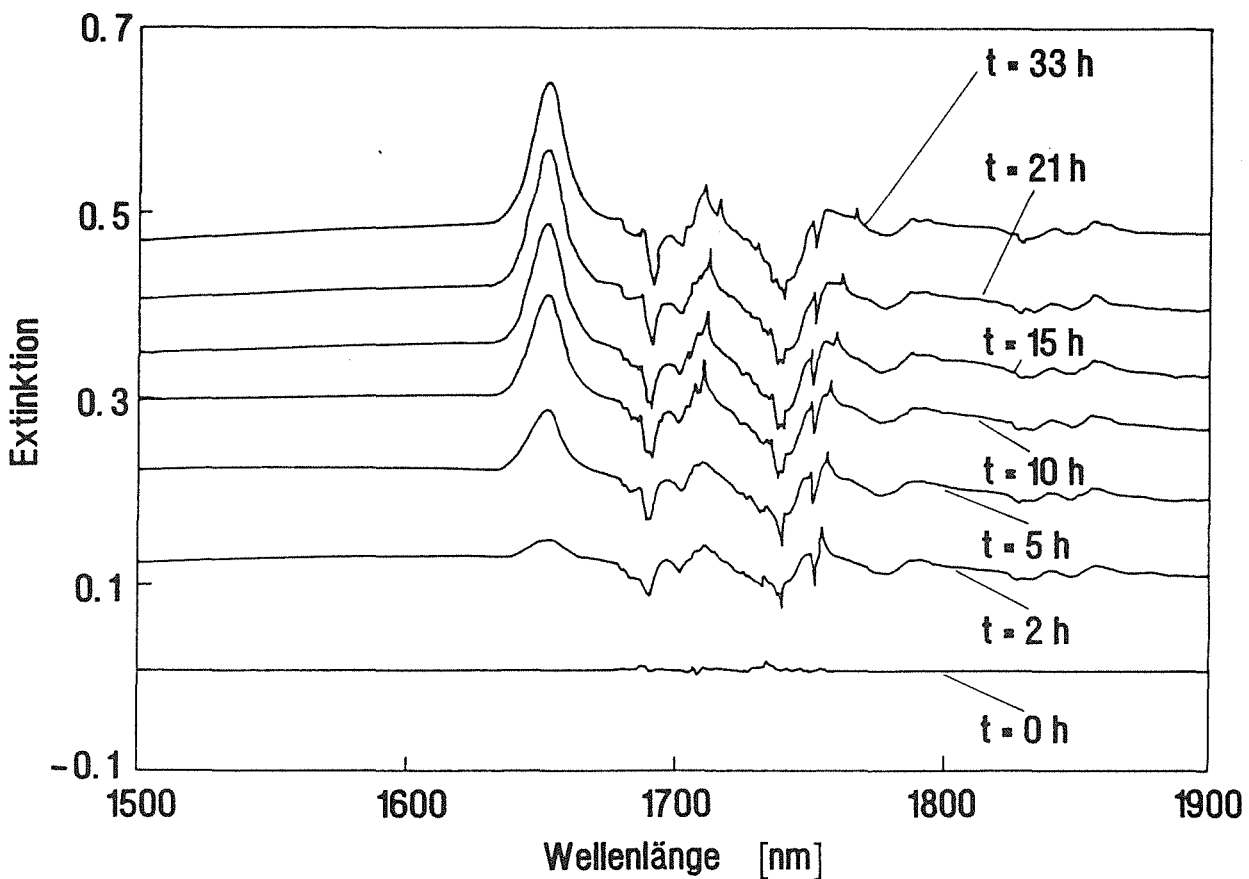


Abb. 4.10. : Zeitlicher Verlauf der Anreicherung von Trichlorethylen in E41, Schichtdicke 5 mm

Die Abb. 4.10 - 4.12. zeigen NIR-Spektren bei der Anreicherung von Trichlorethylen

aus einer wäßrigen Lösung als Funktion der Kontaktzeit. Die Abbildungen verdeutlichen, daß sich zwar der Anreicherungsprozess mittels NIR-Spektroskopie anhand der anwachsenden CH-Absorptionsbande bei 1651 nm problemlos verfolgen läßt. Auch das Erreichen des Gleichgewichtszustandes, erkennbar am konstanten Extinktionswert der zur Auswertung herangezogenen Bande, läßt sich mit der Meßanordnung gut erkennen.

Allerdings sind die Zeiten bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes relativ lange. Sie sind einerseits durch den geringen Konzentrationsgradienten an der Phasengrenze Polymer/wäßrige Lösung und das ungünstige Oberfläche/Volumen-Verhältnis der Siliconproben zu erklären. Andererseits müssen die Moleküle auch innerhalb der Polysiloxane eine Diffusionsstrecke von 2 mm bis zum Erreichen des Meßstrahls zurücklegen.

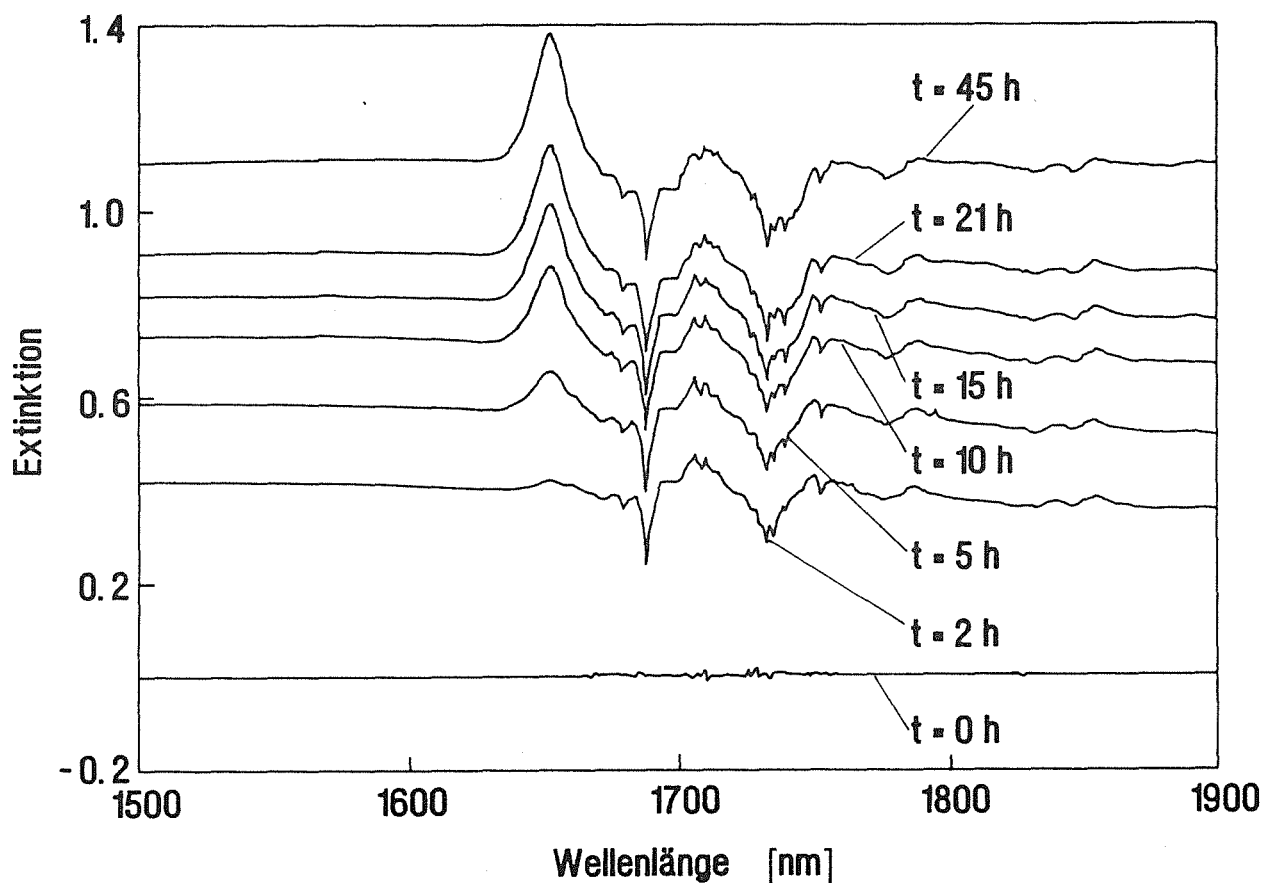


Abb .4.11. : Zeitlicher Verlauf der Anreicherung von Trichlorethylen in RTV-695, Schichtdicke 5 mm

Die Anreicherungszeiten hängen stark von der verwendeten Substanz und dem jeweiligen Silicon ab und betragen zwischen 20 und 50 Stunden. Quantitative Aussagen über die Anreicherungs kinetik können nicht gemacht werden, da zum einen die Konzentrationen der wäßrigen Lösungen zu unterschiedlich waren und zum anderen die Küvettenhalterung keine hinreichend genaue Positionierung der Probensegmente erlaubte.

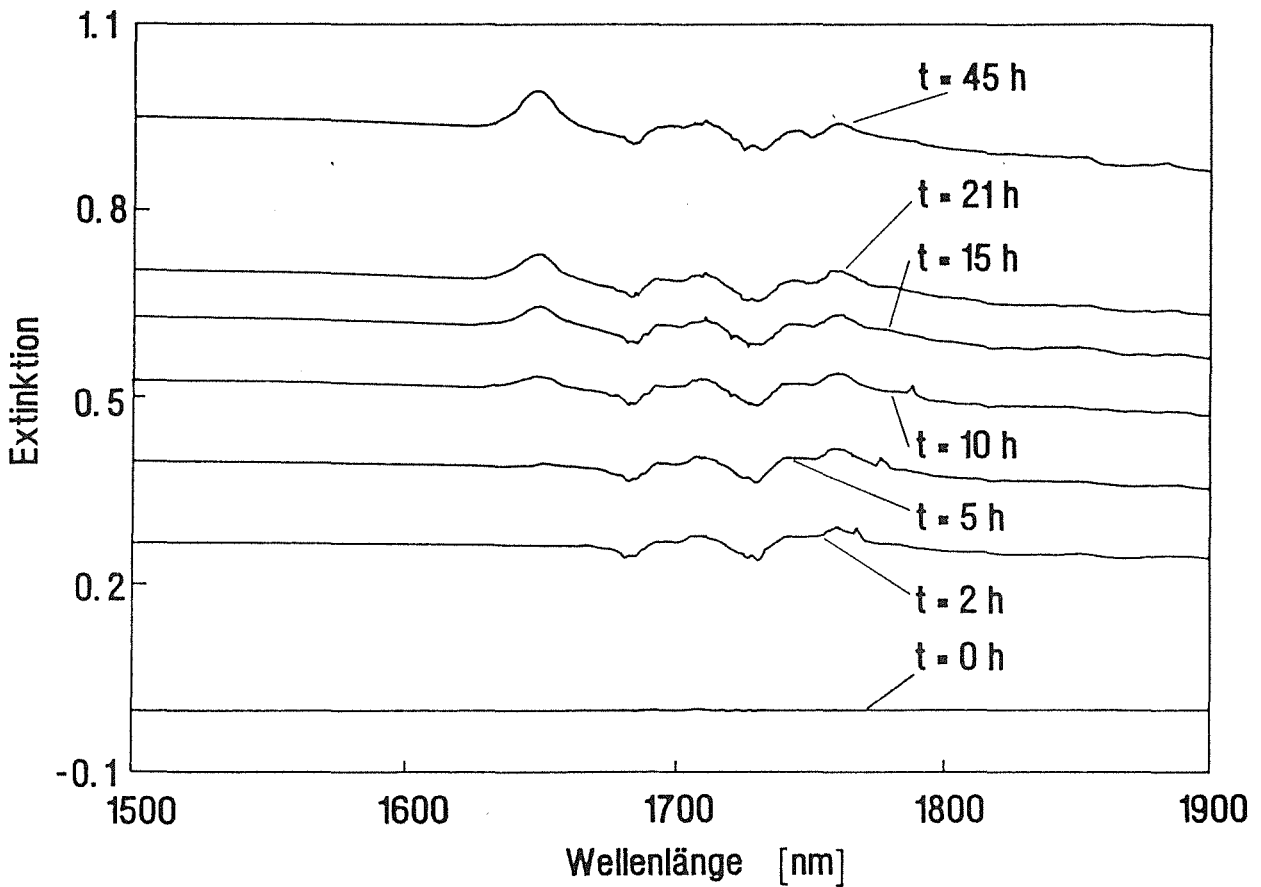


Abb. 4.12. : Zeitlicher Verlauf der Anreicherung von Trichlorethylen in Semicosil, Schichtdicke 5 mm

Der Meßstrahl konnte nur auf etwa ± 1 mm genau in der Mitte des Küvettensegmentes positioniert werden, so daß sich aufgrund der verschiedenen langen Diffusionsstrecken für die organischen Moleküle im Silicon keine exakten und reproduzierbaren Meßergebnisse erhalten ließen.

Trotz dieser beiden Einschränkungen ergab sich jedoch qualitativ, daß die Anreicherungsgeschwindigkeit in folgender Reihenfolge zunimmt: Semicosil < RTV-695 < E41. Die CH-Absorptionsbande des Trichlorethylens bei 1651 nm ist erst nach ca. 2 Stunden (beim Semicosil nach 10 Stunden) zu erkennen, während die negativen Peaks zwischen 1690 und 1740 nm durch den bei der Quellung auftretenden Verdünnungseffekt der Polymere schon früher zu erkennen sind. Sie zeigen die Aufnahme der organischen Substanz im Polymer bereits vor dem Auftreten des eigentlichen Substanzpeaks an.

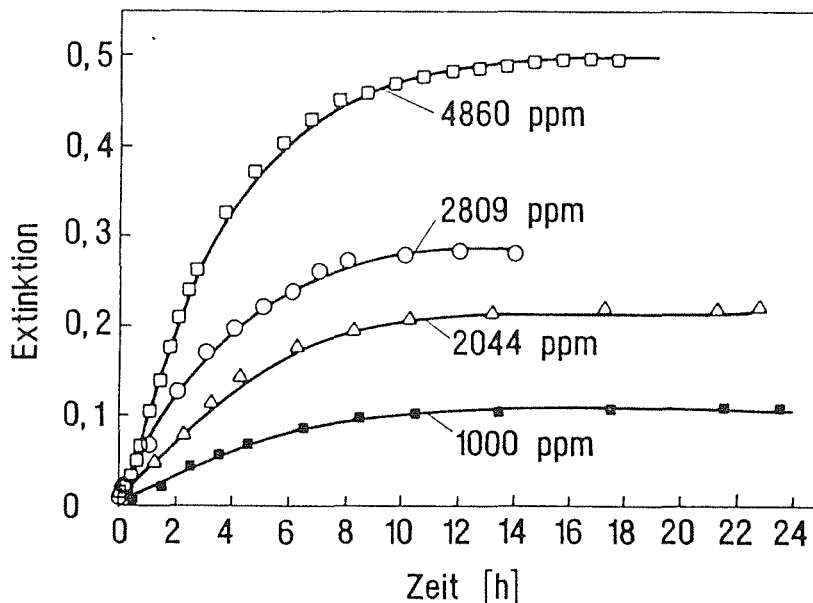


Abb. 4.13. : Zeitlicher Verlauf der Extinktion des Chloroforms bei 1692 nm bei verschiedenen Konzentrationen

Der Einfluß verschiedener CHCl_3 -Konzentrationen wäßriger Lösungen auf die Anreicherungszeit soll anhand von Abb. 4.13. erläutert werden. Sie zeigt den zeitlichen Verlauf der Differenzextinktion $E_{1692-1550}$ der Chloroformabsorptionsbande bei der Anreicherung in E41. Während die Sättigungsextinktion bei der 1000 ppm-Lösung erst nach ca. 23 Stunden erreicht wird, ist dies bei der 4860 ppm - Lösung schon nach ca. 16

Stunden der Fall. Die Anreicherungszeiten scheinen also mit zunehmenden Konzentrationen der wäßrigen Lösungen abzunehmen.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß für kinetische Untersuchungen ATR- bzw. Evanescent-Field-Meßtechniken vorzuziehen sind, da hier aufgrund der dünnen Membrandicken ($< 30 \mu\text{m}$) wesentlich kürzere Anreicherungszeiten und reproduzierbare Meßgeometrien erreicht werden.

4.3. Bestimmung der molaren Extinktionskoeffizienten der organischen Substanzen in Wasser

Zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten $f_{P/W}$ muß neben der Konzentration der organischen Substanz im Polymeren auch die in der wäßrigen Phase bekannt sein. Bei Lösungen, die nur eine organische Komponente enthalten, läßt sich der Gehalt relativ einfach UV-spektrometrisch bestimmen. Zunächst mußten daher Eichgeraden zur Ermittlung der jeweiligen Extinktionskoeffizienten in Wasser aufgestellt werden.

Im Gegensatz zu den Spektren im NIR-Bereich, wo relativ schmale Absorptionsbanden auftreten, sind diese im UV-Bereich relativ breit. Abb. 4.14 zeigt exemplarisch die UV-Spektren wäßriger Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen an Toluol im Wellenlängenbereich von 200 - 240 nm.

Als chromophore Gruppe enthält das Molekül ein aromatisches π -Elektronen-System. Die flachen Absorptionsmaxima bei 207 nm entsprechen einem symmetrieverbotenen $A_{1g} \rightarrow B_{1u}$ -Übergang [35]. Gegenüber den Absorptionsbanden des Benzols sind die Peaks des substituierten Aromaten wegen des bathochromen Effektes der CH_3 -Seitengruppen etwas zu längeren Wellenlängen hin verschoben [36].

Diese zur Auswertung herangezogenen Banden sind eigentlich Schultern eines intensiven Peaks bei 184 nm, der von einem erlaubten Übergang stammt. Aufgrund des hohen Meßaufwandes wurde aber nicht im Vakuum-UV gemessen, da hier der in kleinen Luftbläschen in den Lösungen enthaltene Sauerstoff absorbiert, und die Proben daher mit Stickstoff gespült hätten werden müssen. Darüberhinaus wären Verluste an gelöster organischer Substanz beim Spülen der Proben mit N_2 wegen deren hoher Flüchtigkeit kaum zu vermeiden gewesen.

Die UV-Absorptionsbanden der anderen untersuchten Substanzen liegen etwa im gleichen Wellenlängenbereich wie beim Toluol.

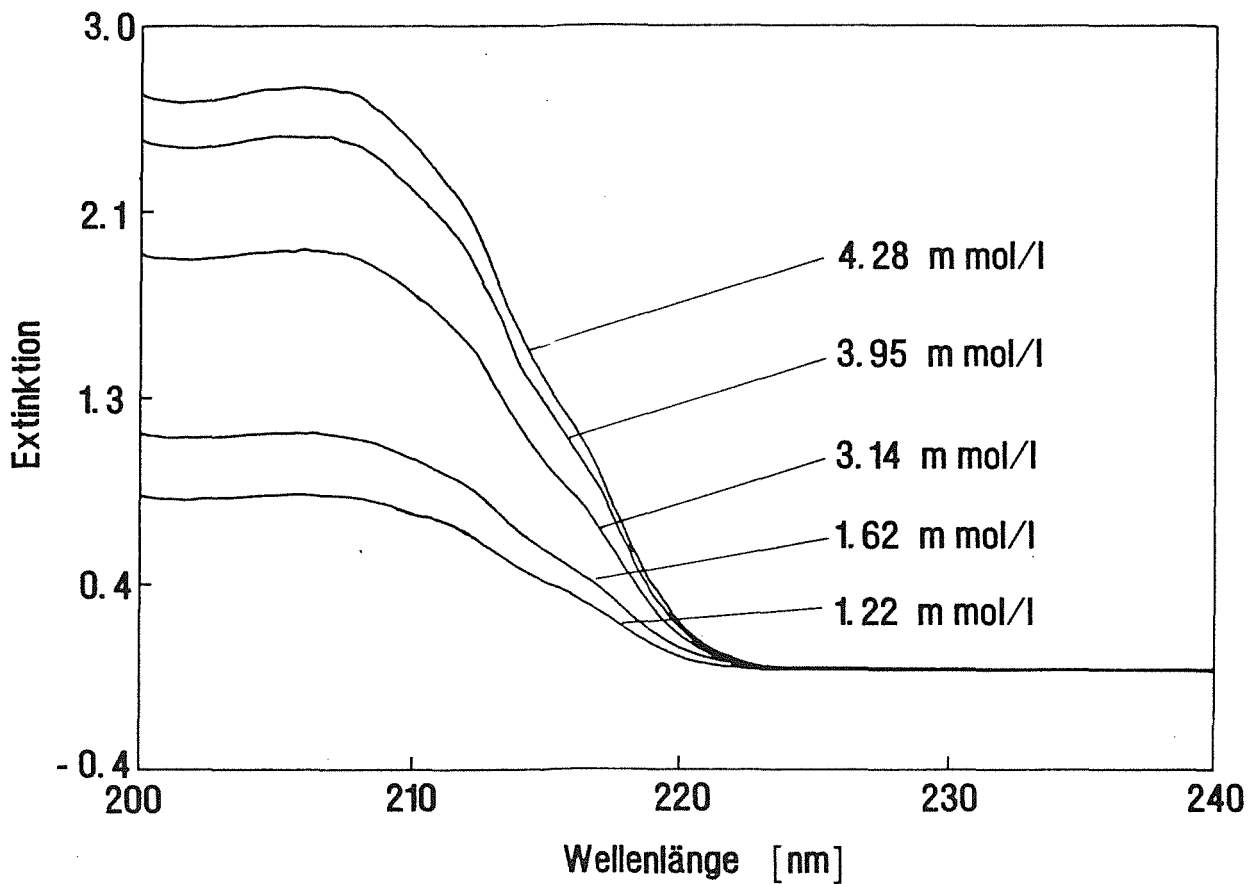


Abb. 4.14. : UV-Spektren von Toluol in Wasser bei verschiedenen Konzentrationen, Schichtdicke: 1 mm.

Die aus den Spektren der unterschiedlichen Eichlösungen erhaltenen Extinktionswerte wurden zur Aufstellung von Eichgeraden, welche in der Abb. 4.15 für Trichlorethylen und Chloroform zu sehen sind, herangezogen. Aus den mittels linearer Regression bestimmten Steigungen der jeweiligen Eichfunktionen konnten die molaren Extinktionskoeffizienten berechnet werden. Bei deutlichen Abweichungen vom Lambert-Beer'schen Gesetz (siehe Kurve von Trichlorethylen) bei höheren Extinktionswerten wurden nur die Extinktions/Konzentrations-Wertepaare des linearen

Teils für die Regression verwendet. Die hieraus bei geeigneten Wellenlängen ermittelten Extinktionskoeffizienten der Spezies in wäßriger Lösung sind im folgenden aufgelistet:

- Toluol: $\epsilon_{210-230} = 5620 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
- Chlorbenzol: $\epsilon_{215-230} = 6532 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
- Trichlorethylen: $\epsilon_{225-240} = 2000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
- Chloroform: $\epsilon_{200-230} = 160 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
- 2-Propanol: $\epsilon_{195-245} = 0,474 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

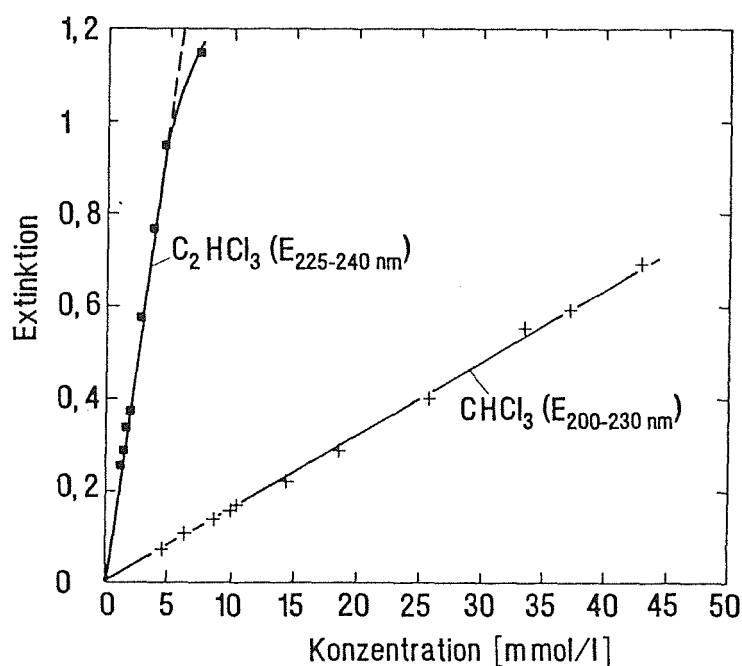


Abb. 4.15. : Eichgeraden für wäßrige Lösungen von Chloroform und Trichlorethylen, Regressionskoeffizienten $r(\text{CHCl}_3) = 0,9993$; $r(\text{C}_2\text{HCl}_3) = 0,9989$

4.4. Bestimmung der molaren Extinktionskoeffizienten der organischen Substanzen in Perchlorethylen

Zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten $f_{P/W}$ aus rein spektroskopischen Meßdaten wurde versucht, die Konzentration der organischen Substanzen im Silicon aus den Extinktionen ihrer intensivsten NIR-Absorptionsbanden über das Lambert-

Beer'sche Gesetz zu ermitteln. Hierzu muß allerdings der molare Extinktionskoeffizient ϵ dieser Stoffe in den verschiedenen Polymeren bekannt sein. Dieser ist jedoch experimentell schwer zugänglich, da zum Erstellen der Eichgeraden bekannte Mengen der jeweiligen organischen Substanz im Silicon "gelöst" werden müßten. Dies war beim gegebenen Versuchsaufbau nicht möglich. Daher wurde angenommen, daß der Extinktionskoeffizient der Substanz in erster Näherung unabhängig davon ist, ob die Spezies in Silicon oder in einem anderen unpolaren organischen Lösungsmittel gelöst ist [5]. Die Zulässigkeit dieser Näherung, sollte mit der gleichzeitig durchgeführten "direkten" Bestimmung von $f_{p/w}$ mittels Wägung überprüft werden.

Als unpolares Lösungsmittel wurde Perchlorethylen ausgewählt, da es im NIR keine Absorption aufweist. Zur Bestimmung von ϵ wurden Eichlösungen mit bekanntem Gehalt der entsprechenden Verbindung hergestellt und die Differenzextinktionen aus dem Wert am jeweiligen Maximum der intensivsten Banden und dem "Absorptionstal" bei 1550 nm in einer 5 mm-Transmissionsküvette gemessen.

Die daraus erhaltenen Eichfunktionen sind für Toluol und Chlorbenzol in Abb. 4.16. dargestellt.

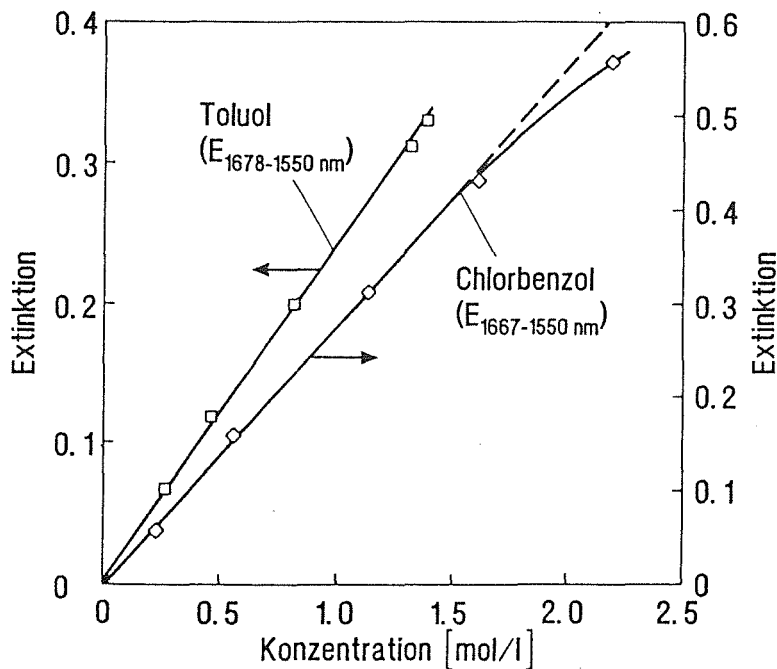


Abb. 4.16. : Eichgeraden für Perchlorethylenlösungen von Toluol und Chlorbenzol, $r(\text{Toluol}) = 0,9997$; $r(\text{Chlorbenzol}) = 0,9996$

Die aus den Eichkurven analog zu den UV-Daten ermittelten Extinktionskoeffizienten sind im folgenden zusammengestellt.

$$\begin{aligned}\text{Toluol: } \epsilon_{1678-1550} &= 0,471 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \\ \text{Chlorbenzol: } \epsilon_{1667-1550} &= 0,540 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \\ \text{Trichlorethylen: } \epsilon_{1651-1550} &= 0,426 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \\ \text{Chloroform: } \epsilon_{1692-1550} &= 0,644 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

Der Extinktionskoeffizient von 2-Propanol in Perchlorethylen wurde nicht bestimmt, da diese Substanz keine auswertbaren Peaks in den Silicon-NIR-Spektren zeigte. Die Aufnahme von 2-Propanol durch die Silicone war so gering, daß die Absorptionsbanden unterhalb der Nachweisgrenze der NIR-spektroskopischen Untersuchung blieben.

4.5. Bestimmung der Verteilungskoeffizienten $f_{P/W}$

4.5.1. Bestimmung der Verteilungskoeffizienten $f_{P/W}$ mittels Wägung und UV-Spektrometrie

In diesem Abschnitt wird die Ermittlung der $f_{P/W}$ -Werte durch Kombination einer UV-spektrometrischen Konzentrationsbestimmung in der wäßrigen Phase mit einer gravimetrischen Konzentrationsbestimmung im Polymer diskutiert.

Um grobe Fehler bei der Wägung zu vermeiden, mußte die mit der organischen Substanz beladene Siliconprobe sofort nach dem Herausnehmen aus der wäßrigen Lösung gewogen werden. Dies war nötig um ein Ausgasen der angereicherten Substanz aus der Probe zu vermeiden (besonders beim Chloroform mußte aufgrund der hohen Flüchtigkeit sehr schnell gearbeitet werden).

Da die Massen der Proben in den Küvettensegmenten bekannt waren, konnte über eine Differenzwägung die molare Konzentration der organischen Substanzen in den Siliconen relativ genau bestimmt werden. Das Volumen der Siliconproben wurde über ihre bekannte Dichte berechnet.

Die anhand der beschriebenen Methode erhaltenen Konzentrationswerte in den beiden Phasen und die hieraus berechneten Verteilungskoeffizienten sind in den Tabellen 4.1. - 4.5. zusammengefaßt, wobei die Verteilungskoeffizienten aus der Gravimetrie/UV-Spektroskopie-Messung in Spalte 6 der jeweiligen Tabellen aufgeführt sind.

Anreicherungsfaktoren $f_{P/W}$:

Tabelle 4.1.: Chloroform

Silicon	c_P (Wägung mol l^{-1})	c_W (UV-Spek. mol l^{-1})	$E_{1692-1550}$ (NIR-Ext.)	c_P (NIR-Spek. mol l^{-1})	$f_{P/W}$	$f_{P/W}$
E-41	1,692	0,041	0,490	1,522	41	37
RTV-695	1,848	0,036	0,493	1,531	51	43
Semicosil	0,833	0,034	0,234	0,727	25	21

Tabelle 4.2.: Trichlorethylen

Silicon	c_P (Wägung mol l^{-1})	c_W (UV-Spek. mmol l^{-1})	$E_{1651-1550}$ (NIR-Ext.)	c_P (NIR-Spek. mol l^{-1})	$f_{P/W}$	$f_{P/W}$
E-41	0,546	2,217	0,145	0,681	246	307
RTV-695	1,380	3,860	0,272	1,277	357	331
Semicosil	0,391	2,125	0,045	0,211	184	100

Beim Vergleich der Verteilungskoeffizienten für die verschiedenen Silicone zeigt sich, daß das RTV-695 die organischen Substanzen am besten aus den wäßrigen Lösungen anreichert. Die $f_{P/W}$ -Werte sind um den Faktor 1,2- bis 1,5 größer als beim E41 und um Faktor 2,0- bis 2,1 größer als beim Semicosil.

Tabelle 4.3.: Toluol

Silicon	c_p (Wägung mol l^{-1})	c_w (UV-Spek. mmol l^{-1})	$E_{1678-1550}$ (NIR-Ext.)	c_p (NIR-Spek. mol l^{-1})	$f_{p/w}$	$f_{p/w}$
E-41	0,788	2,662	0,239	1,015	296	381
RTV-695	0,593	1,754	0,135	0,573	338	327
Semicosil	0,210	1,232	0,050	0,212	170	172

Tabelle 4.4.: Chlorbenzol

Silicon	c_p (Wägung mol l^{-1})	c_w (UV-Spek. mmol l^{-1})	$E_{1667-1550}$ (NIR-Ext.)	c_p (NIR-Spek. mol l^{-1})	$f_{p/w}$	$f_{p/w}$
E-41	0,516	1,510	0,182	0,674	342	446
RTV-695	0,940	1,810	0,263	0,974	519	538
Semicosil	0,453	1,800	0,158	0,585	252	325

Ein wesentlicher Parameter für die Aufnahmefähigkeit von Siliconen für organische Substanzen scheint die Flexibilität der Polymerketten zu sein. Entscheidend hierfür ist unter anderem die Stärke der Si-O-Bindung in den [Si-O]-Ketten, welche das Grundgerüst der Polymere bilden. Sitzen an den Siliciumatomen stark elektronenziehende Gruppen z. B. $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ wie beim Semicosil, wird die Elektronendichte der freien Elektronenpaare durch den -I-Effekt dieser Seitengruppe delocalisiert und der Doppelbindungsanteil der Si-O-Bindung erhöht ($p_\pi - d_\pi$ -Wechselwirkung der besetzten p-Orbitale des Sauerstoffs mit unbesetzten d-Orbitalen des Siliciums).

Tabelle 4.5.: 2-Propanol

Silicon	c_p (Wägung mol l^{-1})	c_w (UV-Spek. mol l^{-1})	E (NIR-Ext.)	c_p (NIR-Spek. mol l^{-1})	$f_{p/w}$	$f_{p/w}$
E-41	0,054	1,510	-	-	0,036	-
RTV-695	0,070	1,420	-	-	0,049	-
Semicosil	0,015	1,480	-	-	0,010	-

Durch die hieraus resultierende verkürzte Bindungslänge und den partiellen Doppelbindungscharakter der Si-O-Bindung verlieren die Ketten einen Teil ihrer Flexibilität, und die Anreicherung der organischen Moleküle in den Hohlräumen der Polysiloxanhelix sowie zwischen den Ketten wird erschwert. Dies erklärt die relativ niedrigen Verteilungskoeffizienten des Semicosils.

Im Falle des RTV-695 liegt der Grund für die höheren $f_{p/w}$ -Werte gegenüber E41 in der größeren räumlichen Beanspruchung der Phenylseitengruppen. Durch sie werden die Hohlräume zwischen den Polymerketten und zwischen den Wendeln der Polymerhelix im Vergleich zum E41, welches nur CH_3 -Seitengruppen besitzt, vergrößert. Hierdurch wird die Aufnahme von organischen Substanzen begünstigt. Dieser Effekt wäre sicherlich noch wesentlich stärker bemerkbar bei höheren Phenylierungsgraden des Siliconpolymers (RTV-695 hat nur ca. 10 % Phenylgruppenanteil, vgl. Kap. 4.1.2.).

Vergleicht man die $f_{p/w}$ -Werte der einzelnen Substanzen im jeweiligen Silicon, so sind deutliche Unterschiede festzustellen. Der Verteilungskoeffizient des Chloroforms ist etwa um den Faktor 10 geringer als der von Chlorbenzol, welches unter den verwendeten Substanzen die höchsten $f_{p/w}$ -Werte aufweist. Wie aus Tabelle 3.2. hervorgeht ist Chloroform (neben dem vollständig mit Wasser mischbaren 2-Propanol) unter den verwendeten Verbindungen am besten in Wasser löslich, während Chlorbenzol die geringste Wasserlöslichkeit aufzuweisen hat. Eine wichtige Einflußgröße für die Höhe des Verteilungskoeffizienten einer Substanz im System Silicon/Wasser ist also sicherlich ihre Wasserlöslichkeit, welche in gewissem Grad die Polarität einer Verbindung widerspiegelt. Die Verteilungskoeffizienten des 2-Propanols

sind kleiner als eins. Durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken der Hydroxylgruppe mit Wassermolekülen ist der verwendete Alkohol vollständig mit Wasser mischbar und wird in den unpolaren Siliconen nicht angereichert.

Neben der Wasserlöslichkeit beeinflusst auch der Siedepunkt der jeweiligen Verbindung ihren Verteilungskoeffizienten. Dies wird bei einem Vergleich der $f_{p/w}$ -Werte von Toluol und Trichlorethylen deutlich. Obwohl Trichlorethylen die größere Wasserlöslichkeit besitzt und man daher einen kleineren Verteilungskoeffizienten im Vergleich zum Toluol erwarten würde, sind die $f_{p/w}$ -Werte für beide Verbindungen nahezu gleich groß. Nach der in Kapitel 2.2.2. abgeleiteten Gleichung 2.2.10. (der Koeffizient b besitzt ein negatives Vorzeichen, vgl. Kapitel 4.7.) ist der Verteilungskoeffizient einer Substanz umso kleiner, je höher ihr Siedepunkt ist. Die geringere Wasserlöslichkeit von Toluol im Vergleich zu Trichlorethylen wird durch seinen höheren Siedepunkt kompensiert, so daß die Verteilungskoeffizienten $f_{p/w}$ beider Substanzen in den verschiedenen Siliconen relativ ähnliche Werte besitzen.

4.5.2. Vergleich der mittels UV-Spektrometrie/Gravimetrie und der mittels UV-/NIR-Spektrometrie bestimmten $f_{p/w}$ -Werte

Um die Möglichkeiten und die Genauigkeit einer Ermittlung der Verteilungskoeffizienten über rein spektrometrische Daten abzuschätzen, wurde dieser Parameter auch anhand der nach der Gleichgewichtseinstellung erhaltenen NIR-Extinktionsdaten im Siliconpolymer berechnet (vgl. auch Kap. 4.4.).

Die ausgewerteten Absorptionsbanden der NIR-Spektren von Chloroform und Toluol lagen bei 1692 bzw. 1678 nm und damit im Flankenbereich der CH-Absorptionsbanden der Silicone. Wie schon mehrfach erwähnt bewirkt die Quellung der Polymere eine negative Absorption im Bereich der Siliconpeaks. Daher werden auch die Extinktionswerte der verwendeten Chloroform bzw. Toluol-Banden durch diese störenden negativen Absorptionen vermindert, so daß die beobachteten Extinktionswerte entsprechend korrigiert werden mußten. Zur Kompensation dieser Differenz wurde folgendes Verfahren angewandt: zunächst wurde die Differenz aus den Extinktionswerten der negativen längerwelligen CH-Absorptionsbande bei 1740 nm und der Basislinienextinktion bei 1550 nm gebildet, um Drifts der Basislinie zu kompensieren. Dieser Wert wurde mit dem bekannten Verhältnis der beiden Absorptionswerte bei 1692 (bzw. 1678) und 1740 nm der unbeladenen Silicone multipliziert. Das Ergebnis wurde zum gemessenen Differenzextinktionswert ($E_{1692-1550}$ bzw. $E_{1678-1550}$) der zur Auswertung herangezogenen Wellenlänge der jeweiligen Substanz hinzuaddiert.

Die ausgewerteten Absorptionsbanden von Trichlorethylen (1651 nm) und Chlorbenzol (1667 nm) werden durch das Quellen der Silicone nicht beeinflusst, so daß hier keine Korrekturen durchgeführt werden mußten.

Aus den ermittelten molaren Extinktionskoeffizienten der Substanzen in einem unpolaren Lösungsmittel (Perchlorethylen) wurden so die Konzentrationswerte der einzelnen Substanzen in den Siliconen über das Lambert-Beer'sche Gesetz ermittelt.

Aus dem Vergleich der Spalten 6 und 7 der Tabellen wird ersichtlich, daß die beiden angewandten Methoden zur Bestimmung von $f_{p/w}$ teilweise stark voneinander abweichende Ergebnisse liefern. Die Abweichungen betragen zwischen 2 und 45 %. Die Annahme, daß der Extinktionskoeffizient in einem Silicon mit dem in einem unpolaren Lösungsmittel erhaltenen Wert gleichzusetzen ist, gilt für die untersuchten Systeme nur bedingt. Obwohl in einzelnen Fällen sehr gute Übereinstimmung der beiden Werte auftreten (vgl. die $f_{p/w}$ -Werte aller Substanzen in RTV-695), kann eine generelle Eignung der rein spektroskopischen Meßvariante zur quantitativen Bestimmung des Verteilungskoeffizienten nicht empfohlen werden. Die Störeinflüsse durch die negativen CH-Siliconbanden und die Meßunsicherheit in der Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten im Silicon lassen eine exakte Bestimmung von $f_{p/w}$ allein über spektroskopische Methoden nur in günstigen Fällen zu. Zur Abschätzung von $f_{p/w}$ kann man die Methode allerdings sehr wohl benutzen, da die Werte zumindest in der Größenordnung mit den durch Gravimetrie/UV-Spektrometrie erhaltenen Daten übereinstimmen.

4.6. Bestimmung von Verteilungskoeffizienten bei verschiedenen Konzentrationen der wäßrigen Lösungen

Nach dem Nernst'schen Verteilungssatz sollte der Verteilungskoeffizient unabhängig von der Konzentration der Substanz in den verschiedenen Phasen sein. Dieses Gesetz gilt allerdings nur für verdünnte Lösungen.

Um den Einfluß der Konzentration auf die Bestimmung des Verteilungskoeffizienten abschätzen zu können, wurden die Verteilungskoeffizienten für ein System (Chloroform/E41) in Abhängigkeit von der CHCl_3 -Konzentration in der wäßrigen Phase bestimmt.

Die Verteilungskoeffizienten aus UV-Spektrometrie/Gravimetrie-Messungen sind für die verschiedenen Konzentrationen in Tabelle 4.6. aufgelistet.

c [mol/l]	$f_{P/W}$
0,008	34
0,017	39
0,024	38
0,041	41

Tabelle 4.6. : Verteilungskoeffizienten für das System Chloroform/E41 bei verschiedenen Konzentrationen

Lediglich der Wert der 0,008 molaren Lösung (1000 ppm), also der kleinsten Konzentration, weicht etwas nach unten ab. Dies zeigt aber, daß das Verhältnis der Konzentration der organischen Substanz in der wäßrigen Phase zur Polymermenge im Küvettensegment bei der Bestimmung des Verteilungskoeffizienten nicht unbedingt konstant gehalten werden muß, um verschiedene Proben miteinander zu vergleichen (siehe Variationsbereich der organischen Substanzkonzentrationen in der wäßrigen Phase in Spalte 2 der Tabellen 4.1 - 4.5.). Der Verteilungskoeffizient ist zumindest im kleinen Variationsbereich der angesetzten Konzentrationen in der wäßrigen Phase als konstant anzusehen.

4.7. Näherungsgleichungen zur Abschätzung von Verteilungskoeffizienten

Um die Verteilungskoeffizienten von organischen Substanzen mit extrem niedriger Wasserlöslichkeit z. B. von aliphatischen Kohlenwasserstoffen bestimmen zu können, war das Volumen der Meßapparatur (ca. 2 l) zu klein. Dadurch hätte nur eine verschwindend geringe Menge der Substanz aufgelöst werden können und die absolute Menge, die sich im Silicon angereichert hätte, wäre zu klein gewesen um exakte Wägungen durchführen zu können.

Zur Abschätzung von $f_{P/W}$ -Werten solcher Substanzen kann Gleichung 2.2.10., welche in Abschnitt 2.2.2. abgeleitet wurde, benutzt werden. Sie enthält als Variablen die Parameter Wasserlöslichkeit s und die Siedetemperatur T_b der jeweiligen Verbindung. Die aus den Experimenten erhaltenen $f_{P/W}$ -Daten und die bekannten Werte für die anderen Parameter s und T_b (s. Tabelle 3.2.) der untersuchten Substanzen wurden mittels Multipler Linearer Regression analysiert [37]. Hierdurch konnten die unbekannt Konstanten b und c der Gleichung 2.2.10. bestimmt werden. Die Näherungsfunktionen für die einzelnen Silicone sind im folgenden aufgeführt.

$$\text{E41} : \log f_{P/W} = -1,23 \cdot \log s - 0,011 \cdot T_b + 0,85$$

$$\text{S-695} : \log f_{P/W} = -1,27 \cdot \log s - 0,011 \cdot T_b + 0,90$$

$$\text{Semicosil} : \log f_{P/W} = -1,33 \cdot \log s - 0,012 \cdot T_b + 0,61$$

Die grafische Darstellung dieser Gleichungen ergibt eine Ebene im dreidimensionalen Raum. Zur Veranschaulichung der $f_{P/W}$ -Abhängigkeit wurden die beiden Variablen s und T_b zusammengefaßt, wobei sich Geraden ergeben, die in Abb. 4.17. für die verschiedenen Silicone wiedergegeben sind.

Um genauere Vorhersagen des Verteilungskoeffizienten für eine Substanz mit geringer Löslichkeit treffen zu können, wären mehr Datenpunkte erforderlich. Zudem sollte die Konstante a theoretisch den Wert -1 besitzen. Die angegebenen Gleichungen können daher nur zu einer ungefähren Abschätzung des Verteilungskoeffizienten relevanter Substanzen herangezogen werden, falls deren Wasserlöslichkeit und Siedepunkt bekannt ist.

Die Lage der für das jeweilige Silicon geltenden Gerade illustriert nochmals, daß die Verteilungskoeffizienten für die verschiedenen Substanzen in der Reihenfolge RTV-695 > E41 > Semicosil abnehmen.

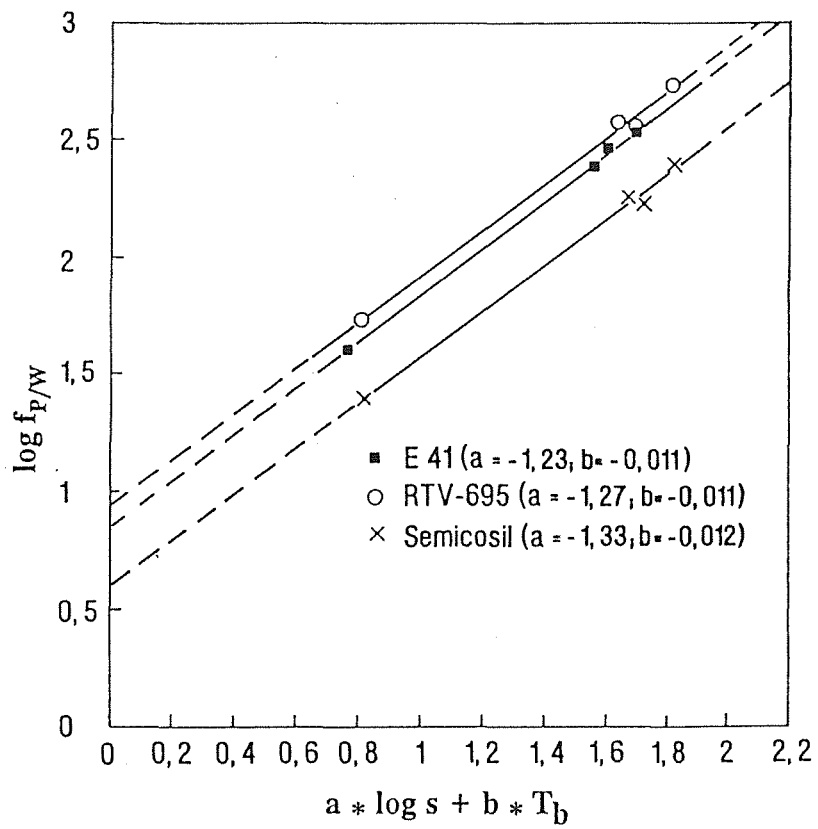


Abb. 4.17. : Auftrag von $\log f_{P/W}$ gegen $\log s$ unter Berücksichtigung von T_b für die drei Silicone

5. Literaturverzeichnis

- [1] W. Bürmann, Proc. Third Int. KfK/TNO Conf. on Contaminated Soil, Karlsruhe, 10.-14. Dezember 1990, Kluwer, Dordrecht, (1990), 1283-1286.
- [2] J. Bürck, W. Faubel, E. Gantner, U. Hoepfener-Kramar, H.J. Ache, Proc. Third Int. KfK/TNO Conf. on Contaminated Soil, Karlsruhe, 10.-14. Dezember 1990, Kluwer, Dordrecht, (1990), 775-782.
- [3] F.P. Milanovich, D.G. Garvis, S.M. Angel, S. Klainer, L. Eccles, Anal. Instrumentation 15, (1986), 137.
- [4] W. Nahm, G. Gauglitz, GIT Fachz. Lab. 7, (1990), 889.
- [5] R. Wyzgol, "Zur Optimierung der Bestimmung organischer Stoffe in Luft und Wasser mit Hilfe der Infrarotanalyse extrahierender Membranen", Dissertation, GHS Essen, 1989.
- [6] H. Martens, T. Naes, "Multivariate Calibration", John Wiley, New York, 1989.
- [7] J. Bürck, J.P. Conzen, H.J. Ache, zur Veröffentlichung angenommen bei Fresenius' J. Anal. Chem., (1991).
- [8] O.W. Wheeler, Chem. Reviews 59, (1959), 629.
- [9] L.G. Weyer, Applied Spectroscopy Reviews 21, (1985), 1-43.
- [10] D.E. Honigs, Anal. Instrumentation 14, (1985), 1-62.
- [11] H.W. Siesler, C. Paul, Nachr. Chem. Tech. Lab. 37, (1989), Sonderheft, 172-174.
- [12] G. Gauglitz, "Praktische Spektroskopie", Attempto Verlag, Tübingen, 1983.
- [13] P.W. Atkins, "Physikalische Chemie", VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1987.

- [14] G. Wedler, "Lehrbuch der Physikalischen Chemie", Verlag Chemie, Weinheim, 1985.
- [15] R. B. Herman, J. Phys. Chem. 75, (1972), 2754-2759.
- [16] M. Wick, G. Kreis, F.-H. Kreuzer, "Silicone" in : Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 21, S. 511, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1980.
- [17] H.G. Elias, "Große Moleküle", Springer Verlag, Berlin, 1985.
- [18] Wacker-Chemie, München, "Wacker Elastosil", Firmenbroschüre, München, 1989.
- [19] James E. Mark, "Silicon-Containing Polymers" in: Silicon-Based Polymer Science, Hrsgb.: J.M. Zeigler, F.W.G. Fearon, Advances in Chemistry Series 224, American Chemical Society, Washington D.C., 1990.
- [20] B. Vollmert, "Grundriß der Makromolekularen Chemie", E. Vollmert Verlag, Karlsruhe, 1979.
- [21] W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone", 2. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1968.
- [22] P. Fitch, A.G.Gargus, Int. Laboratory (Sep. 1986), 100-110.
- [23] GUIDED WAVE, El Dorado Hills, Kalifornien, USA, User's Manual, Model 260 Spectrophotometer.
- [24] Wacker-Chemie, München, "Siliconkautschuk RTV-S-695" und "Semicosil 910 F", Firmenbroschüren, München, 1990.
- [25] R.C. Weast (Hrsgb.), "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, 58th Edition, 1977/78.
- [26] A.L. Horvath, "Halogenated Hydrocarbons. Solubility-Miscibility with Water", Marcel Dekker, New York, 1982.

- [27] A.S. Kertes, "Solubility Data Series", Band 20, Pergamon Press, Oxford, 1985.
- [28] H. Kaiser, Anal. Chem. 42 (2), (1970), 24A und Anal. Chem. 42 (4), (1970), 26A.
- [29] International Union for Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Pure and Appl. Chem. 45, (1976), 101-103.
- [30] H. Günzler, H. Bock, "IR-Spektroskopie", 2. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- [31] G. Socrates, "Infrared Characteristic Group Frequencies", Wiley, New York, 1980.
- [32] H. W. Siesler, K. Holland-Moritz, "Infrared and Raman-Spectroscopy of Polymers", Marcel Dekker, New York, 1980.
- [33] H. Kriegsmann, Z. f. Elektrochem. 64, (1960), 541-545.
- [34] J.T. Vandenberg, "An Infrared Spectroscopy-Atlas for the Coatings Industry", Federation of Societies for Coatings Technology, Philadelphia, Pennsylvania, 1980.
- [35] M.Hesse, H.Maier, B.Zeeh, "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", Thieme Verlag, Stuttgart, 1979.
- [36] H.H. Jaffé, M. Orchin, "Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy", Wiley, New York, 1962.
- [37] N. Draper, H. Smith, "Applied Regression Analysis", 2. Edition, Wiley, New York, 1981.