

Automation in und mit der Analytischen Chemie

VI. Systemorientierte und informationstheoretisch gerechte Definition der Analytischen Chemie*

Hanns Malissa

Institut für Analytische Chemie und Mikrochemie der Technischen Hochschule Wien

Eingegangen am 18. Januar 1974

Automation in and with Analytical Chemistry. VI. Definition of Analytical Chemistry in accordance with Systems and Information Theories. In order to make precise the position of Analytical Chemistry (AC) relevant abstract and concrete definitions and pertaining interpretations are given. In abstract sense AC is "the system consisting of at least 3 elements, connected by relations with the environment and with each other, intended for producing information". In concrete sense AC is "the synoptic micro- and/or macrological consideration and informational processing of the material-related and reagent-dependent signals from the (chemical, physical or biochemical) reactions between sample and reagent, leading to the elucidation of a substance".

Zusammenfassung. Um mitzuhelfen, die Stellung der AC näher zu präzisieren, werden relevante abstrakte und konkrete Definitionen und die dazugehörenden Interpretationen gebracht. Demnach ist im abstrakten Sinne die AC: „Das aus mindestens 3 Elementen bestehende, durch Relationen mit der Umwelt und miteinander verbundene, der Informationsgewinnung dienende System.“ Im konkreten Sinne: „AC ist die synoptische mikro- und/oder makrologische Betrachtung und informationelle Aufarbeitung der materialbezogenen und reagensabhängigen Signale aus den (chemischen, physikalischen oder biochemischen) Reaktionen zwischen Probe und Reagens, die zur Substanzaufklärung führt.“

Analytische Chemie; Automation, Begriffsdefinition.

1. Einleitung

Spätestens bei der Sitzung der Working Party on Analytical Chemistry der FECS in Paris (26. 10. 1973) ist es klargeworden, daß eine Definition und Interpretation der Analytischen Chemie unumgänglich geworden ist. Dies aus 2 Gründen:

1. Aus grundsätzlichen Erwägungen heraus, um die wissenschaftliche Eigenständigkeit der Analytischen Chemie in Forschung und Lehre auch objektiv vertreten zu können, und
2. aus legislativen Gründen.

Der zweite Grund mag fürs erste überraschend sein, hat aber tiefe menschliche Hintergründe, da bereits vereinzelt Gesetzgeber und öffentliche Körperschaften (z. B. Umweltschutzministerien, Gewerkschaften) ein brennendes Interesse an klaren Definitionen der Analytischen Chemie und des Analytikers haben. Aber auch die Lehre und die Kooperation mit anderen Disziplinen ist erschwert, wenn keine Klarheit herrscht, und schließlich ist der Aufbau und das

Verständnis von echten Automaten praktisch unmöglich, wenn die dazugehörenden system- und informations-theoretischen Grundlagen fehlen. Es genügt z. B. nicht, nur für den Begriff „Automat“ eine klare Definition zu haben [1], nicht aber für „Analytische Chemie“.

Aus diesen Gründen wird nachstehend folgender, zweigliedriger Vorschlag gebracht und zur Diskussion gestellt.

(In der Folge wird für „Analytische Chemie“ die Abkürzung „AC“ gebraucht.)

2. Definitionen und Interpretationen der AC

Da besonders die AC wegen ihrer interdisziplinären Zusammenhänge sowohl in Praxis als auch Theorie ein sehr komplexes und kompliziertes System ist, muß zur Auffindung einer Definition nach system-theoretischen Gesichtspunkten vorgegangen werden. Dies verlangt aber auch eine abstrakte Betrachtung der AC, um sie aus ihrem „black-box-Dasein“ herauszuführen.

* Teil V: diese Z. 258, 363 (1972).

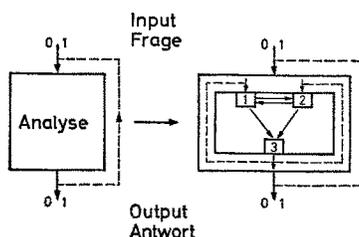
2.1. Abstrakte Definition und Interpretation der AC

2.1.1. *Definition.* „Die AC ist das aus mindestens 3 Elementen (Probe, Reagens und Signal) bestehende, mit der Umwelt und miteinander durch Relationen verbundene, der Informationsgewinnung dienende System.“

2.1.2. *Interpretation.* System, Elemente und Relationen sind hier im Sinne der Systemtheorie zu verstehen. Die Verbundenheit mit der Umwelt und daher das Aufscheinen der Elemente als Randelemente des Systems ist wesentlich, da anders das „Frage-Antwortspiel“ der AC nicht funktioniert. Die Elemente, definitionsgemäß [2] „... vorgegebene oder gewählte kleinste relevante Komponenten eines Systems...“, können selbstverständlich in eine Reihe von, den konkreten Verhältnissen angepaßten, Subelementen (z.B. Oxydationszustand des Reagenses oder in die Elektronen der Probe) zerfallen, ändern aber die abstrakte Elementdefinition nicht. Je nach Fragestellung müssen die Probe-„Elemente“ bzw. Reagens-„Elemente“ aufgefunden und betrachtet werden, denn sie sind es, die die in der „Probe“ enthaltenen Informations-„Elemente“ durch die als „Reaktion“ bezeichnete Relation in Freiheit setzen. Die Information gibt sich vorerst als Signal zu erkennen, welches, um uns nützlich sein zu können, über ein Detektorsystem empfangen und nicht nur mit der Umwelt verbunden, sondern auch syntaktisch-pragmatisch richtig und wandelbar sein muß.

Die Analyse kann auch niemals eine vollständige „white-box“ von vornherein sein, auch dann nicht, wenn wir eine ausgearbeitete Analysenvorschrift noch so genau beachten, denn die Probe selbst, als „unbekanntes“ Systemelement und daher „black“, macht das Gesamtsystem zur „gray-box“. Zu deren Lösung dient in einfachen Fällen die I/O-Analyse, meist aber müssen wir sogar die Trial-Error-Methode heranziehen. Im (verallgemeinerten) einfachsten Fall haben wir im System AC zwei Eingänge (Probe und Reagens) mit vier möglichen Zuständen und einen Ausgang mit zwei möglichen Zuständen (richtige oder falsche Information).

Hierbei handelt es sich selbstverständlich nicht darum, ob die Probe an sich in dem System vorhanden ist oder nicht, sondern darum, ob *in* der Probe das gefragte Probeelement (z.B. Kupferanwendend oder nicht) beinhaltet ist. Ebenso muß das Reagens systemtheoretisch richtig betrachtet werden, d.h. bezogen auf die möglichen Eingangszustände ist das Reagens nicht nur vorhanden, sondern den chemischen und/oder physikalischen Gesetzen entsprechend (noch) geeignet. Schema 1 zeigt die Zusammenhänge schematisch.



Schema 1

Betrachtet man die AC als black-box mit nur einem Eingang (Frage) und einem Ausgang (Antwort), so erhalten wir zwei mögliche Zustände und vier mögliche Funktionen (Schema 1, links). Bei zwei Eingängen (Schema 1, rechts), das ist der verallgemeinerte Fall, haben wir $2^2 = 4$ mögliche Eingangszustände und $2^4 = 16$ mögliche funktionelle Verknüpfungen.

Aussagelogik (Verknüpfungsmatrix)

mögliche Zustände 0/1	mögliche Funktionen															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
E ₁ =Probe	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0
E ₂ =Reagens	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1
E ₃ =Signal	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1
R=Relation	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1
Logik	+	-	-	-	+	-	-	-	-	+	-	+	+	-	-	-

Die mit Aussagelogik bezeichnete Tabelle zeigt, daß es bei richtiger Reagensauswahl von 16 möglichen Funktionen (Verknüpfungen) nur 4 logisch richtige gibt und daß nur eine einzige (Nr.12) zum systemgerechten Analysensignal führt. Einige Bemerkungen zu dieser Tabelle sollen zur weiteren Erklärung der I/O-Analyse dienen:

Funktionelle Bemerkung

Verknüpfung

1	logisch und richtig, keine Probe, kein Reagens, kein Signal
2	logisch falsch, evtl. Detektorrauschen
3	unlogisch, aber nicht gefährlich
4	unerklärbar, kein Detektorrauschen, gefährlich
5	logisch und richtig
6	unlogisch und falsch
7	Probe ist evtl. instabil, gibt kein Signal
8	wie 7, ist aber gefährlich
9	unlogisch, falsches Reagens
10	unlogisch, wie 9, evtl. prüfen, ob Signal mit 2 identisch ist
11	unlogisch, evtl. falscher Detektor
12	vollkommen logisch und richtig
13	logisch, nur es fehlt die Probe
14	evtl. Blindwert des Reagenses
15	evtl. Reagenszerfall, gibt aber kein Signal
16	vollkommen ungeeignetes Reagens

Wenn nun die Darstellung des Systems der „AC“ noch weiter in kleinere, dem Proben- und Reagensaufbau entsprechendere Subsysteme unterteilt wird (was durchaus möglich ist), so erhöht sich z.B. bei 3 Eingängen die Zahl der funktionellen Verknüpfungen bereits auf 256, bei 4 auf 65 536, usw. Dann können wir aber auch nicht mehr mit der einfachen I/O-Betrachtung die Lösung finden, sondern nur mehr mit der Trial-and-Error-Methode. Ein Problem, mit dem sich jeder Analytiker früher oder später zu befassen hat.

Die Probe an sich enthält alle sie betreffenden Informationen, wir können die gewünschte (oder notwendige) nur durch richtige Reagensauswahl über die Freisetzung der relevanten Signale, deren Empfang und Verarbeitung erhalten. Wir werden uns daran gewöhnen müssen — eben im Hinblick auf die Automation — daß das Signal zunächst der Informationsträger mit allen aus der Informationstheorie kommenden Konsequenzen (z.B. Shannon-Formel, Redundanz, usw.) ist.

2.2. Konkrete Definition und Interpretation

2.2.1. Definition. „Analytische Chemie“ ist die Wissenschaft der synoptischen mikro- und/oder makrologischen Betrachtung und informationellen Aufarbeitung der materialbezogenen und reagensabhängigen Signale aus den chemischen, physikalischen oder biochemischen Reaktionen zwischen Probe und Reagens, die zur Substanzaufklärung führt.

2.2.2. Interpretation. Kann man die chemischen Technologien und Verfahrenstechniken als das *synergistische* Zusammenfließen von Chemie mit anderen Disziplinen zum Zwecke der Produktion (Synthese) verstehen, so muß in der AC erst recht die *synoptische* Betrachtung *aller* zur Aufklärung der Substanzen führenden Verfahren und Erscheinungen im Vordergrund stehen. Dies auch dann, wenn der „synoptische Schritt“ erst als letzter im Verlaufe einer Analyse getan wird. Synoptisch ist hier in seiner wörtlichen Bedeutung zu verstehen und umschreibt die gemeinsame Betrachtung aller während des Analysen- und Auswerteverfahrens erarbeiteten Ergebnisse, die sich *widerspruchsfrei* zuordnen lassen müssen.

Die Aufnahme und Unterscheidung *makro- und mikrologischer* Betrachtungen ist für die AC von ausschlaggebender Bedeutung, denn sie erlauben erst das auf Makro- oder Mikrozustände der Substanz beruhende Analysensignal und dessen Aussagewert zu verstehen und zu verwerten. Es sei hier nur auf die AAS oder ESA hingewiesen. Bei jeder Analyse

haben wir es mit Vorgängen in Teilchensystemen zu tun mit allen ihren Wahrscheinlichkeiten und Verteilungsfunktionen. Gestattet die Makrologie noch eine gemeinsame Betrachtung von Inter- und Intrabeziehungen, so verlangt die Mikrologie die getrennte Betrachtung, und wir kommen mitunter nicht nur zu weniger gesicherten, sondern auch zu schwerer durchschaubaren Aussagen. Die Indeterminiertheit und schwerere Überschaubarkeit von Einzelresultaten in Relation zur Probe haben z. B. bei der RFA und bei der ESA zu falschen Aussagen geführt, nur weil man die Einflüsse der Valenzbänder nicht erkannt und gewürdigt hat [3].

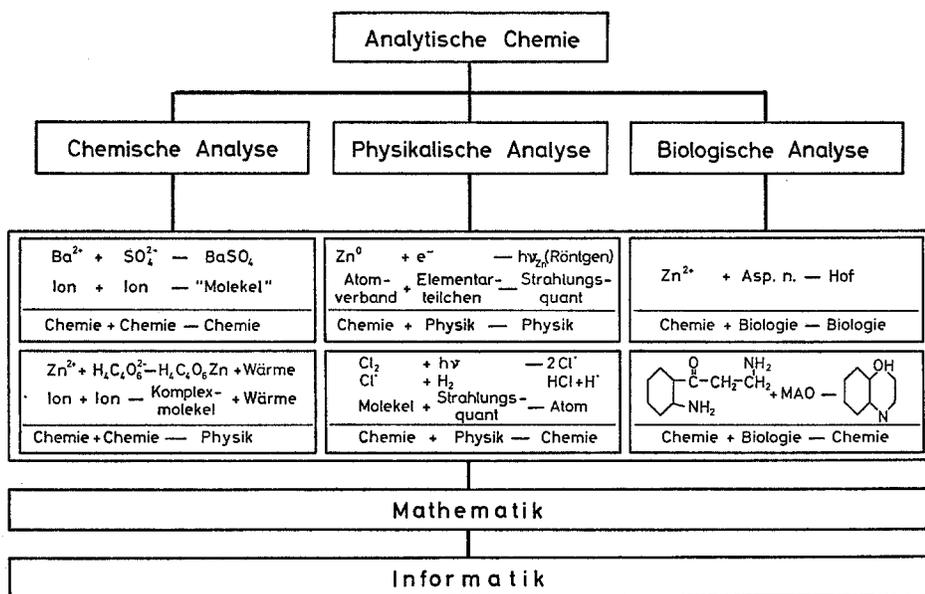
Die *Materialbezogenheit* ist ebenfalls von Bedeutung, denn nur sie gibt dem Ausdruck „Analysis“ im Zusammenhang mit Naturwissenschaft den echten Rückhalt. Allerdings ist mit Analysis = Auflösung nicht immer die Umwandlung z. B. des festen in den flüssigen Aggregatzustand gemeint, sondern Auflösung im Sinne der Auflösung eines Rätsels, eben der black-box.

Mit der Materialbezogenheit ist aber eine weit *wichtigere Abgrenzung* erreicht, nämlich, daß damit ausgedrückt wird, daß *die Probe immer vorgegeben* ist und nur die Wahl des Reagenses freisteht. Diese Freiheit läßt aber gleich die in der Praxis vorherrschenden Arbeitsrichtungen, nämlich die methoden(reagens)-bezogenen (Spektralanalyse, IR-Spektroskopie, ESA usw.) und die materialbezogenen (Wasser-, Metall-, Lebensmittelanalysen usw.) auch in einer allgemein gehaltenen Definition implizite aufscheinen.

Die *Reagensabhängigkeit* bringt deutlich zum Ausdruck, daß das Wissen (und somit Forschung und Lehre) von chemischen, physikalischen und biochemischen Reaktionsmechanismen und den dazugehörigen Geräten (Apparate, Instrumente, Automaten) und Materialien von größter Bedeutung ist. Immer aber gilt der Grundsatz

Probe + Reagens → analytisches Signal.

Was aber nun die Wahl des Reagenses betrifft, so müssen wir vor allem wissen, daß wir dieses aus der Gruppe „Chemie“, „Physik“ oder „Biologie“ entnehmen können. Bisher wurde AC vorwiegend mit Hilfe von chemischen Reagentien betrieben (und vor allen Dingen gelehrt), jetzt haben wir aber schon eine große Reihe von physikalischen Elementarteilchen als Reagentien zur Verfügung, so daß wir berechtigt sind, auch von einer physikalischen Analyse nicht nur dann zu sprechen, wenn physikalische Konstanten (Fp usw.) bestimmt werden. Bei der biologischen



Schema 2

Analyse handelt es sich sinngemäß um die Anwendung von biologischem Material (Enzyme, Hormone usw.) als Reagens, und nicht um den (ebenfalls möglichen) Reversvorgang, um die Analyse von Biomaterialien. Hierzu können ja wiederum sowohl chemische, als auch physikalische Reagentien und Methoden angewendet werden. Typische Beispiele für die biologische Analyse sind die Anwendung von D-Galaktosedehydrogenase zur Bestimmung von D-Galaktose, oder die Co-Enzym A-Bestimmung mit Phosphor-transacetylase, oder die praktisch so wichtige BSB-Bestimmung und vieler anderer, in der Lebensmittel- und Pharmazeutikauntersuchung bereits in Verwendung stehender Reaktionen. Aber auch zum Spurennachweis von Metallionen können Mikroorganismen erfolgreich herangezogen werden.

Signal ist hier im Sinne der Informationstheorie zu verstehen, muß aber analytisch verwertbar sein. Hier liegt auch praktisch die Analysendurchführung mit ihren wissenschaftlichen Grundlagen. Damit kommen wir zur *Betrachtung und Aufarbeitung* der Signale, d.h. zur mathematischen und informationellen Verarbeitung. Diese umschließt — nach den wichtigen Schritten des Signalempfanges und der Signalwandlung — von einfachsten Rechenvorgängen

angefangen, über Statistik, Wahrscheinlichkeitstheorie, Dualmathematik, Monte-Carlo-Rechnung, Fouriertransformation, weite Gebiete der Mathematik.

Das noch relativ junge Gebiet der Informatik hat sich erstaunlich schnell und — z.B. in der Automation — erfolgreich der Probleme der AC hinsichtlich Aussagekraft und -sicherheit, Kommunikation, Systemerstellung, Semeiotik usw. angenommen. Sie ist nicht nur in der reinen AC, sondern auch in der angewandten, z.B. in der Kybernetik und im Umweltschutz, nicht mehr wegzudenken.

Schema 2 zeigt zusammenfassend die Hauptdisziplinen der AC, worin auch beispielsweise angeführt ist, daß das analytische Signal nicht zur gleichen Gruppe wie das Reagens gehören muß.

Literatur

1. Fritsche W., u. Mitarb.: diese Z. **237**, 81 (1968)
2. Gottschalk, G., u. Mitarb.: diese Z. **256**, 257 (1971)
3. Grasserbauer, M.: Mikrochim. Acta (im Druck)

Prof. Dr. H. Malissa
 Institut für analytische Chemie und Mikrochemie
 der Technischen Hochschule
 A-1060 Wien, Getreidemarkt 9
 Österreich