

W. BROKOFF: Arch. Eisenhüttenw. **30**, 545 (1959); vgl. diese Z. **175**, 145 (1960). — [29] MATHIEN, H., M. LACOMBLE u. L. CHARLET: Arch. Eisenhüttenw. **30**, 493 (1959); vgl. diese Z. **174**, 214 (1960). — [30] NICKEL, H., J. ROTTMANN, H.-J. STÖCKER, A. KÖSTER-PFLUGMACHER u. M. G. FROHBERG: Arch. Eisenhüttenw. **35**, 637 (1964); vgl. diese Z. **211**, 234 (1965). — [31] PACK, A., u. B. ZISCHKA: Arch. Eisenhüttenw. **30**, 407 (1959); vgl. diese Z. **173**, 321 (1960). — [32] ROMAND, J., and R. BERNERON: Circ. Inform. Techn. **20**, 743 (1963). — [33] SCHENCK, H.: Stahl Eisen **64**, 399 (1944). — [34] SMITH, F., and K. P. PIPPON: Brit. I. R. E. (symposium paper) 1962. — [35] SPEITH, K. G., H. VOM ENDE, F. BARDENHEUER u. G. MAHN: Stahl Eisen **79**, 926 (1959). — [36] THANHEISER, G., u. E. BRANUS: Arch. Eisenhüttenw. **9**, 435 (1935/36). — [37] THANHEISER, G., u. J. HEYES: Mitt. K.-W.-Inst. Eisenforsch. **21**, 327 (1939). — [38] WILLMER, TH., u. W. LIEDTKE: Arch. Eisenhüttenw. **30**, 713 (1959); vgl. diese Z. **176**, 60 (1960). — [39] WOLLWEBER, G., u. R. FEHLE: Arch. Eisenhüttenw. **30**, 655 (1959); vgl. diese Z. **176**, 59 (1960).

Dr. P. DICKENS

Mannesmann A.G., Hüttenwerk Huckingen
41 Duisburg-Huckingen, Albertus Magnus-Str. 66

Automation in der analytischen Chemie und mit der analytischen Chemie

HANNS MALISSA

Institut für analytische Chemie und Mikrochemie der Technischen Hochschule Wien

Eingegangen am 11. Juli 1966

Summary. Automation in analytical chemistry requires consideration of two important factors: 1. pure organization, and 2. automatic courses of analyses. The different kinds of automation may be arranged in the following way: 1. open-loop systems; 2. closed-loop systems; 3. self-adaptive systems; 4. computer systems. With regard to economy automation is especially important on order to get analytically obtainable data. Examples are presented.

Das Denken in Größenordnungen von 10^{+10} bis 10^{-10} cm wurde uns einerseits durch die Erfolge der Raumfahrt und andererseits durch Kernreaktionen wesentlich erleichtert; auch die Vorstellung von Substanzmengen von etwa 10^{-18} g — also von Attogrammen — stößt dank der enormen Entwicklung der Mikrochemie auf keine wesentlichen Schwierigkeiten — lediglich die Handhabung solch geringer Mengen ist noch etwas unbequem und noch nicht ganz üblich. Inwieweit bei derartig geringen Substanzmengen die Reaktionsstatistik noch für das Gebiet des sicheren Reaktionsbildes erfüllt ist, hängt unter anderem vom Molekulargewicht der Substanz ab. Sicher ist auf alle Fälle, daß unser Wissen ohne die Daten, die vorwiegend die analytische Chemie liefert, sehr lückenhaft wäre und daß auch in naher Zukunft die Erforschung der Planeten nur mit Hilfe der analytischen Chemie möglich sein wird. Genau so sicher ist aber auch, daß in absehbarer Zeit die Automation noch stärker in unser Alltagsleben eingreifen wird als bisher, und daß die menschliche Arbeitskraft und Arbeitszeit wesentlich umorientiert werden wird. Es ist kein Zufall, daß der

deutsche Ingenieurtag 1966 in Berlin sich hauptsächlich mit der Automation befassen wird, und daß dabei viele heute noch nicht zum Allgemeingut gehörige Fakten besprochen werden.

Schon das Motto — „Automatisierung — Aufgabe des Ingenieurs“ — wird Tausende von Spezialisten auf das gemeinsame Gegenwarts- und Zukunftsproblem hinweisen, und es kann daher nicht verwunderlich sein, daß auch die Analytiker — Chemiker und Physiker — sich zu Wort melden, da eine ungeheuer große Anzahl von zur Kybernetik geeigneten Signalen aus der Chemie und Physik stammen und viele wieder dorthin einmünden. In diesem Zusammenhang darf nicht unerwähnt bleiben, daß sich die deutsche Arbeitsgemeinschaft für Kybernetik sehr stark mit der Brückenbildung zwischen künstlichen und natürlichen Systemen beschäftigt, und es wäre nur wünschenswert, wenn die analytische Chemie in dieser Arbeitsgemeinschaft wie auch an den diesbezüglichen Arbeiten im Verein deutscher Ingenieure wesentlichen Anteil hätte. Es ist auch im Augenblick unerheblich, warum „automatisiert“ wird, es dreht sich in der Praxis um eine ingenieurwissenschaftliche Arbeit, da mit den vorhandenen vom Chemiker und Physiker gelieferten Grundlagen, Maschinen und Instrumenten vom Konstruktions- und Fertigungsingenieur gemeinsam entsprechende Automaten geschaffen werden müssen. Die dazu notwendigen Grundlagen und Sicherheiten liefert in vielen Fällen die analytische Chemie. Eine Tatsache, die bisher noch nicht allgemein anerkannt ist.

Aber nicht nur das Zusammenarbeiten zwischen Konstruktions- und Fertigungsingenieuren, sowie die genaue Kenntnis der chemischen Vorgänge und physikalischen Meßprinzipien sind, wenn man echte Automation im Sinne hat, wichtig, sondern auch das Erlernen neuer Sprachen, wie z. B. die Fortransprache = Formula transmission, und neuer Rechenmethoden nach dem Analog- und Dualprinzip, sind unerlässlich. Die Umwandlung von dekadischen Zahlen in analoge physikalische Meßgrößen und umgekehrt tritt aber bereits in vielen Fällen gegenüber der Umwandlung in Dualzahlen in den Hintergrund, weil letztere viel universeller anwendbar und rascher im Auflösen sind. Wir müssen uns daran gewöhnen, daß z. B. die Zahl 5 im Dualsystem eben durch die Ziffernfolge 101 dargestellt wird. WIENER sagt zu dem von ihm in die Kybernetik eingeführten Dualsystem, daß es sich dabei im Prinzip um eine ungeheuer große, außerordentlich dumme, aber sehr fleißige Klasse handelt, deren Schüler nur „Ja oder Nein“ bzw. „1 oder 0“ sagen können, aber dies mit enormer Geschwindigkeit. Allerdings darf nicht verkannt werden, daß das Zeitintervall zwischen zwei Impulsen bei den von Neuronen mit Synapsen gesteuerten natürlichen Systemen (Gehirn) etwa 10^{-2} sec beträgt, während die Reaktionszeiten bei von Transistoren gesteuerten Systemen bei etwa 10^{-7} sec liegen, aber die Anzahl der Schaltelemente je Volumseinheit und der Schaltmöglichkeiten sind im menschlichen Gehirn noch immer viel größer als bei einem Computer. Hinsichtlich der Reaktionszeiten ist aber das künstliche System dem natürlichen überlegen.

Wenn wir Analytiker aber mehr Einfluß und mehr Beachtung auf dem Gebiete der Automation haben wollen, müssen wir eine den modernen Gegebenheiten Rechnung tragende Renaissance der analytischen Chemie fördern. Was ich darunter verstehe, habe ich an anderer Stelle schon angeführt, und es würde uns hier zu weit vom Thema wegführen [6].

Über die Bedeutung der Worte „Automation“ und „Automatisierung“ herrscht im deutschen Sprachraum noch keine Einheitlichkeit, und es soll diese Frage auch hier nicht gelöst werden.

Auch die wahrlich interessante soziologische Seite der Automation soll hier nicht behandelt werden. Wiewohl hin und wieder von Arbeitslosigkeit durch Automation die Rede ist, so sprechen die Tatsachen eine ganz andere Sprache und wir müssen

nicht nach den USA schauen, wo in der Zeit des ersten Automation-booms von 1947—1964 die Anzahl der Beschäftigten von etwa 58 Millionen auf 71 Millionen gestiegen ist.

Der *Begriff Automation* wird zur Zeit sehr allgemein verwendet und oft so verstanden, daß man damit den teilweisen oder vollständigen Ersatz von manuellen Vorgängen oder einer Folge von Vorgängen während der Dauer einer Analyse bis zu deren Auswertung meint. Dieser weitläufige Gebrauch des Begriffes beraubt ihn jeglichen präzisen Ausdruckes und macht ihn in vielen Fällen zu einem Synonym von Mechanisation und Instrumentation.

Damit eine Unterscheidung dieser drei Begriffe möglich ist, soll versucht werden, diese hier zu charakterisieren, wobei allen dreien gemeinsam ist, daß sie im wesentlichen die Abnahme von menschlichen Handgriffen bzw. Tätigkeiten bei analytischen Vorgängen einschließen.

1. Die *Mechanisation* bezieht sich auf die Erzeugung und Übertragung von Bewegungen (Vorschub des Brenners, Füllung von Büretten, Auslösen von Relais usw.

2. Die *Instrumentation* bezieht sich auf die Erzeugung und Übertragung von Informationen, d. h. also die Erzeugung und Verwertung von Meßdaten.

3. Die *Automation* hingegen bezieht sich auf den Gebrauch von Systemen, in denen zumindest ein Teil der menschlichen Entscheidungskraft entzogen ist, also auf die Kombination von Mechanisation und Instrumentation. Das heißt, hier fließen Erzeugung und Übertragung von Bewegung und Information zusammen.

4. Dieser Gedankengang läßt sich sinngemäß weiterverfolgen und wir kommen, wenn Meß- bzw. Analysendaten ausgewertet und *rück- oder vorgemeldet* werden, zur Steuerung eines analytischen Prozesses oder zur *Automatisierung* eines Analysenverfahrens. Handelt es sich um die Einspeisung der ausgewerteten Meßdaten in einem chemischen Prozeß, so haben wir damit das Gebiet der *Kybernetik* betreten. Es kann eine *Rationalisierung* in jeder der genannten Stufen einsetzen, um einen bisherigen Zustand bei der Analysendurchführung oder bei der Organisation eines analytischen Laboratoriums sinnvoller und ökonomischer als bisher zu gestalten.

Folgendes Schema möge das oben dargelegte deutlich machen:

Wirtschaft ist interessiert an	Prozeß der herangezogen werden kann	Wissenschaft greift ein
	<i>Mechanisation</i>	1. <i>Physik</i> (Mechanik)
	↓	
<i>Rationalisierung</i>	<i>Instrumentation</i>	1. + 2. Chemie + Physik (<i>Elektrizitätslehre</i>)
	↓	
	<i>Automation</i>	1. + 2. + 3. <i>Informationsth.</i>
	↓	
	<i>Automatisation</i>	1. + 2. + 3. <i>Kybernetik</i>

Um das bisher gesagte nun besser auf das Gebiet der analytischen Chemie übertragen zu können, wird in Abb. 1 schematisch das Wesentliche dargestellt. Eine Analyse setzt sich letztlich aus folgenden Teilschritten zusammen:

$$\text{Analyse} = \text{Probenahme} + \text{Probenvorbereitung} + \text{Messung} + \text{Meßauswertung} = \text{Resultat}$$

In die vereinfachte Sprache der Automation übertragen heißt dies, daß Probenahme und Probenvorbereitung als *Eingabe* (Input), eventuell unter Verwendung von Maschinen, in das System genommen werden, die chemische Reaktion als Grundlage der Messung dient, die eigentliche Messung (Information) durch Instrumente durchgeführt wird, die gleich

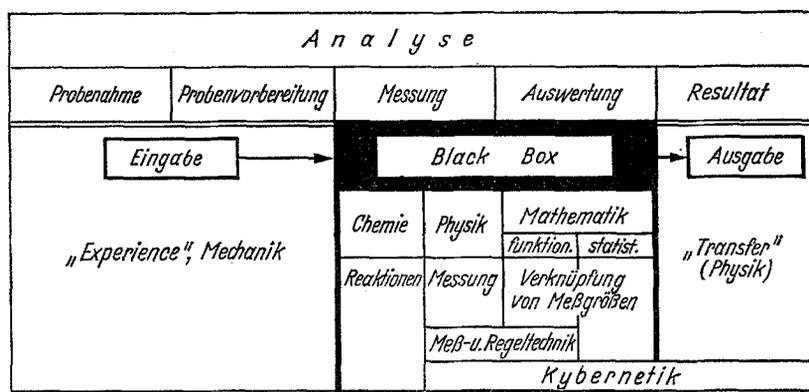


Abb. 1. Automatische Analyse

oder mit Hilfe einer zweiten Maschine oder eines weiteren Instrumentes eine Auswertung der Messung durchführen, wobei all dies zusammen mit dem vereinfachten Begriff „Black Box“ bezeichnet wird, worin selbstverständlich eine Reihe von Einzelinstrumenten beinhaltet sein kann und schließlich führt diese ganze Instrumentation und Mechanisation zur *Ausgabe* (Output) des Analysenergebnisses. Daß in diesen Vorgängen eine Reihe von Erfahrungen, Mechanik, Chemie, Physik und Mathematik beinhaltet sind, ist klar.

Die *Chemie* spielt vorwiegend in der Auswahl der zur Anwendung gelangenden *Reaktionsmechanismen* sowohl für die Probenvorbereitung als auch für die Meßvorbereitung eine große Rolle.

Die *Physik* spielt bei der eigentlichen Messung die maßgebliche Rolle, da wir es immer mit *Signalen* verschiedener Herkunft zu tun haben. Die funktionelle und statistische *Mathematik* wirkt sich bei der *Verknüpfung* der Meßgrößen aus und führt über die Anwendung der Physik und über die Meß- und Regeltechnik zur Kybernetik, die als letztes Glied noch den

Transfer, meist auch die als *Rückkoppelung* bezeichnete Einspeisung, des vorausgegebenen Analysenergebnisses beinhaltet.

Es erscheint mir zweckmäßig, hier auf Ausführungen, die ZETTLER von der Norddeutschen Affinerie im Jahre 1965 in Clausthal-Zellerfeld gemacht hat, zurückzugreifen, da sie einen wesentlichen Beitrag zum Gesamtproblem Automation in der analytischen Chemie darstellen. Danach können wir die Probenahme, die Meßvorbereitung- und -durchführung und die Auswertung ihrer Ergebnisse als Glieder einer Kette auffassen. Diese Kette verknüpft das Material, welches uns zur Ausführung irgendeiner Arbeit gegeben ist, mit dem jeweils möglichen Maximum an Informationen über die Eigenschaften dieses Materials und seine Bearbeitungsverfahren.

Wenn aber heute über Automation gesprochen wird, werden meist die Grundlagen, d. h. Art und Zustand des in Frage stehenden Materials entweder stillschweigend vorausgesetzt, oder noch häufiger und der Einfachheit halber gar nicht erst beachtet. Es ist dann natürlich leichter, die Gedankengänge der Automation zu entwickeln, wenn die Informationen, welche zur Steuerung der Arbeitsprozesse erforderlich sind, als möglichst eindeutig von vornherein unterstellt werden. Leider sind diese Informationen durchaus nicht immer so überzeugend klar.

Es zeigt sich nämlich, daß es zwecklos ist, die Automation nur eines dieser Glieder zu behandeln oder anzustreben. Wir hören neuerdings immer häufiger von sogenannten automatisierten Probenahme-Vorrichtungen oder Labor-Arbeitsplätzen. Ganz abgesehen davon, daß es sich dabei zumeist nur um eine Mechanisierung gewisser Tätigkeiten handelt, erfüllen diese Vorrichtungen solange nicht den eigentlichen Zweck einer Automation, als sie ausschließlich auf Probenahme oder auf Analyse begrenzt sind.

Wir wollen kurz darauf eingehen. Sowohl die Probenahme als auch die eigentliche Analyse sind jeweils mit unvermeidlichen Unsicherheiten behaftet.

In der Praxis zeigt es sich nicht selten, daß die Unsicherheiten der immer weiter verfeinerten Analysenmethoden merklich kleiner sind als die der Probenahme. Das heißt aber, daß wir entweder für die Analyse zu viel oder für die Probenahme zu wenig Mühe aufwenden.

Auch von Seiten der Analysenergebnisse her sollten ähnliche Überlegungen stärker als bisher gelten. Wenn für die Beurteilung eines Materials oder die Steuerung eines Produktionsprozesses Analysenergebnisse mit einer Genauigkeit von 0,1 % ausreichen, dann sollten dafür nicht Analysemethoden angewendet werden, deren Ergebnisse auf 0,001 % genau sein können. Hier schleicht sich allerdings leicht die Versuchung ein, ruhig die genauere Methode anzuwenden, bei der man sich dann eben etwas Schlamperei erlauben kann. Es ist jedoch zumeist zweckmäßiger und analytisch sinnvoller, die gestellte Aufgabe mit Hilfe einer in der

Regel einfacheren Analysenmethode zu lösen, welche von vornherein nur die Genauigkeit der Ergebnisse zuläßt, die im Einklang mit den gestellten Forderungen steht.

Danach ist es sinnlos, die Analysen genauer als die Probenahme auszuführen und es ist ebenso sinnlos, die Analysen für z. B. laufende Produktionsprozesse genauer auszuführen, als sie von dorthier benötigt werden. Wir brauchen also nicht nur Analysenmethoden höchster Präzision, sondern auch solche, die schnell und einfach Ergebnisse geringerer Genauigkeit zu liefern vermögen, wenn wir die geschilderten Zusammenhänge rationell und im Hinblick auf die Automation beurteilen wollen. Bevor zur Besprechung von einigen Beispielen, die das Allgemeine zum Problem Automation in der analytischen Chemie beleuchten sollen, übergegangen wird, noch ein weiterer Gesichtspunkt:

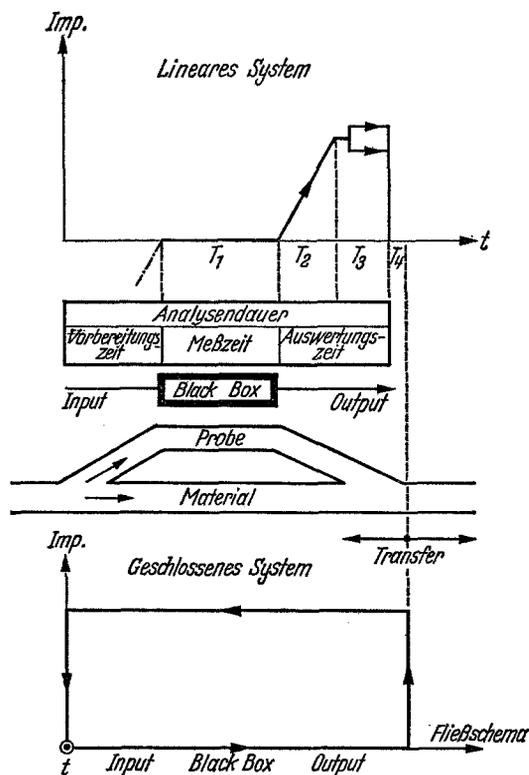


Abb.2. Zeit-Signal-Weg-Schema des Analysenvorgangs

Wenn wir rein schematisch den gesamten Analysenvorgang in ein Zeit-Signal-Weg-Schema einbauen wollen, so kommen wir zu der in Abb.2 gezeigten Darstellung. Aus dem Materialstrom wird durch einen By-pass

die zur Analyse vorgesehene Probenmenge entnommen und die Analyse setzt auch zu diesem Zeitpunkt (der Probenahme) ein, denn, wie oben erwähnt, spielt gerade die Probenahme bei automatisierten Analysemethoden eine große Rolle und muß ebenso wie die Auswertung, die ja zum Resultat führen soll, in das Zeitschema eingeplant werden. Die Analysendauer umschließt daher den ganzen Zeitraum von der Probenahme bis zum Vorliegen des Analysenresultates. Beim Eintritt der Probe in die „Black-Box“ setzt auch der zur Ausbildung der Meßgrößen führende chemische Reaktionsmechanismus ein und am Ende der Reaktion ist auch erst die vollständige Ausbildung der Meßgrößen gegeben, obwohl deren Ausbildung bereits bei Reaktionsbeginn einsetzt. Diese Tatsache festzuhalten, ist für die Betrachtung der Zeitfrage wichtig, da ja die Anzeige schon vor sich gehen kann und (oft auch geht), bevor die Reaktion noch abgeschlossen ist. Am Ende der Reaktion haben wir dann das Brutto-Meßsignal, in dem noch keine Korrekturfaktoren, wohl aber die Apparate- und sonstigen Systemkonstanten (Blindwerte) beinhaltet sind. Für den Reaktionsablauf haben wir also die (wahrscheinlich längste) Zeit T_1 benötigt; zur Registrierung des Bruttomeßsignals brauchen wir je nach Methode verschieden lange Zeit (bei gravimetrischen Auswertungen mitunter länger als T_1), die mit T_2 bezeichnet werden soll. Das Bruttomeßsignal kommt nun in einen Meßwertwandler (Rechenmaschine, Computer) und kann dort — wenn z.B. über eine automatische Waage die Menge eingespeist oder über eine photometrische Anlage gleich in das Nettomeßsignal, welches sogar bereits den Analysenwert darstellen kann — umgewandelt werden, und mit dem Ausdrucken kann die Analyse in der Zeit T_3 beendet sein. Dies wäre dann der typische Fall eines „open loop“ oder *linearen automatischen Verfahrens* in der analytischen Chemie. Allerdings kann hier auch ein selbstgleichendes System beinhaltet sein, wenn genügend Parameter bereits in die Rechanlage eingespeist sind. Wenn nun dieses Signal aber über eine Transferschaltung in der wahrscheinlich enorm kurzen Zeit T_4 vor- oder rückgemeldet wird, dann ist dieses Verfahren die Automation mit Hilfe der analytischen Chemie. Allerdings kann diese Meldung nie vor Abschluß der Ausbildung der Meßgröße erfolgen. Sicherlich werden T_3 und T_4 sehr klein sein, wie dies ja auch aus dem Schema ersichtlich ist. Wenn wir dies vereinfacht darstellen wollen, so kommen wir zu einem mehr oder weniger verzerrten Rechteck, zu einem „Automationsparallelogramm“.

Wir haben bereits das Wort „open-loop“-System gebraucht, und es ist daher notwendig, zu versuchen, die einzelnen Hauptgruppen automatischer Systeme zu umreißen. Die hier gemachten Ausführungen machen aber nicht den Anspruch auf Richtigkeit oder Vollständigkeit, dazu wird es noch manch klärender Diskussion bedürfen.

Ein sehr schönes diesbezügliches *Beispiel* verdanken wir in jüngster Zeit BEYERMANN [2], der eine programmgesteuerte *Kreatininbestimmungsmethode* entwickelt hat, die kurz folgende Grundzüge aufweist:

Abb. 3 zeigt den Programmsteuerteil, der aus einfachen Bestandteilen zusammengesetzt und daher prinzipiell bei leichter Abwandlung für viele analytische Methoden anwendbar ist.

Der Programmsteuerteil besteht aus zehn Photodioden *P*, die mit einem gegenseitigen Abstand von 5 mm in einem Kunststoffstab *S* versenkt befestigt sind. Dicht über den Stab und die darin befindlichen Dioden wird ein Film *F* (unbelichteter, ausfixierter Agfa-Isopanfilm von 70 mm Breite oder gleichbreite, farblose Polyäthylenfolie von etwa 0,2 mm Stärke) mit konstanter Geschwindigkeit gezogen. Der Antrieb des Films erfolgt durch Gummirollen *A*, die sich auf einer gemeinsamen

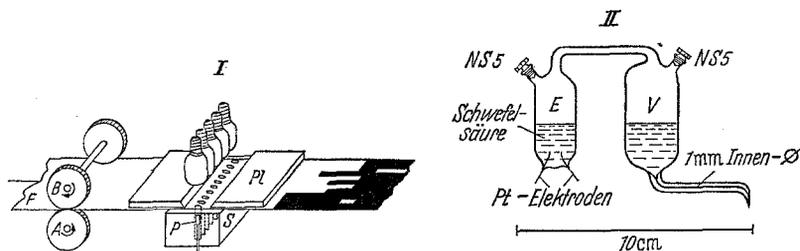


Abb. 3. Prinzipschema der Programmierungseinheit (I) und Ausdrückgefäße (II) nach BEYERMANN [2]. Zu I: *F* Film (unbelichtet); *A*, *B* Gummiwalzenpaar; *P* Photodioden; *S* Kunststoffstab; *Pl* Aluminiumplatten. Zu II: *E* Elektrolysegefäß; *V* Vorratsgefäß

Achse befinden, welche von einem Motor gedreht wird. Durch ein zweites Gummirollenpaar *B* wird der Film fest gegen die Antriebsrolle gedrückt. Er wird mit zwei Aluminiumplatten *Pl* über den Kunststoffstab geführt. Die Dioden werden von 5 Lämpchen (6 V, 3 W) beleuchtet. Der Abstand der Glühwendel einer Birne zu den dazugehörigen Dioden beträgt etwa 20 mm.

Durch Belichtung wird der Widerstand der Dioden verringert. Deswegen kann im Kollektorkreis des Transistors ein erhöhter Strom fließen, der ausreicht, um ein Relais zu betätigen. Dieses schaltet dann einen zugehörigen „Arbeitsstromkreis“ ein. Er wird wieder unterbrochen, wenn die Belichtung der Dioden unterbrochen wird. Dazu wird die entsprechende Stelle des Filmes, die durch Aufkleben von schwarzer Tesafilmfolie oder durch Bemalen mit schwarzem Lack lichtundurchlässig gemacht ist (siehe auch den rechten Teil des Films in Abb. 3), über den auszu-schaltenden Photowiderstand gezogen. Mit den zehn Photodioden können so über zehn Relais zehn Arbeitsfunktionen gesteuert werden. Anfang und Ende der Steuerfolie werden zusammengeklebt oder verschweißt, und ergeben ein endloses Band, welches das aufgegebene Programm immer wiederholt. Durch Wahl der Länge der Steuerfolie und der Antriebsgeschwindigkeit lassen sich Programme beliebiger Dauer herstellen. Bei der hier besonders untersuchten Kreatininbestimmung betrug die Länge des Bandes z. B. 110 cm.

Es wurde mit einer Geschwindigkeit von 1,4 mm/sec bewegt, so daß die Gesamtdauer eines Umlaufs 13 min währte. Die Umlaufdauer ist auf 0,2% konstant. Das kürzeste Intervall zwischen zwei Befehlen, die von einer Bahn erhalten werden können, ist durch die räumlichen Dimensionen der Photodiode (hier 2 mm Durchmesser) und durch die Bandgeschwindigkeit bedingt. Man kann bei der obigen Programmdauer

noch zwei Vorgänge nacheinander auslösen, deren Abstand 0,05% des Gesamtumlaufs beträgt. Die bei mikrochemischen Untersuchungen häufig benötigte dichtere Pulsfolge wird damit von den photoelektrischen Steuergeräten eher gewährleistet als von handelsüblichen nockenwellen- oder lochbahngesteuerten Programmgeräten, deren kürzeste Impulsdifferenz mindestens 0,5% der gesamten Programmdauer beträgt. Entsprechend ist auch die kleinstmögliche Dauer des Einzelimpulses bei der photoelektrischen Steuerung geringer als bei den elektro-mechanischen Hilfsmitteln.

Ein bestehendes Programm kann sehr einfach durch Aufkleben oder Abziehen undurchsichtiger Folie geändert werden. Um ein endgültig eingefahrenes Band zu „konservieren“, wird es mit durchsichtiger, dünner Klebefolie überklebt. Ein aufgelegtes Programm kann innerhalb von wenigen Sekunden durch ein anderes ersetzt werden, wodurch eine Verwendung des Steuergerätes für eine Vielzahl von Zwecken möglich wird.

So wie nach dieser Methode ist eine große Anzahl von sogenannten „Automaten“ in der analytischen Chemie gesteuert und wir haben es, zumindest vorläufig noch, in der überwiegenden Zahl mit programm-gesteuerten, optimalen Verfahren zu tun.

Wenn nun ein Analysenvorgang automatisiert werden soll, so ist nach den bisherigen Gesichtspunkten also zuerst eine Inventur der vorhandenen zum gewünschten Analysenziel führenden Methoden notwendig. Aus dieser Inventur ist dann eine Auswahl von automationsgerechten Verfahren auszuwählen, d.h. von Verfahren, die sich mit dem vorhandenen Instrumentarium durch geeignete Zusammenfassung koppeln lassen. Prinzipiell läßt sich fast jedes Verfahren automatisch gestalten. Es ist aber unter anderen auch eine Geschmacksfrage, wo die Lächerlichkeit beginnt. Es wäre relativ schwer verständlich, eine Siliciumbestimmung in Erzen nach dem Abrauchverfahren gravimetrisch durchführen zu wollen, obwohl es bereits automatische Waagen gibt. Hier wird wohl ein anderes Verfahren als automationsgerecht herangezogen werden müssen. Um dies etwas näher zu beleuchten, sei eines der jüngsten Beispiele der Automationsbestrebungen in der analytischen Chemie, die sogenannte *CH-Analyse* herangezogen.

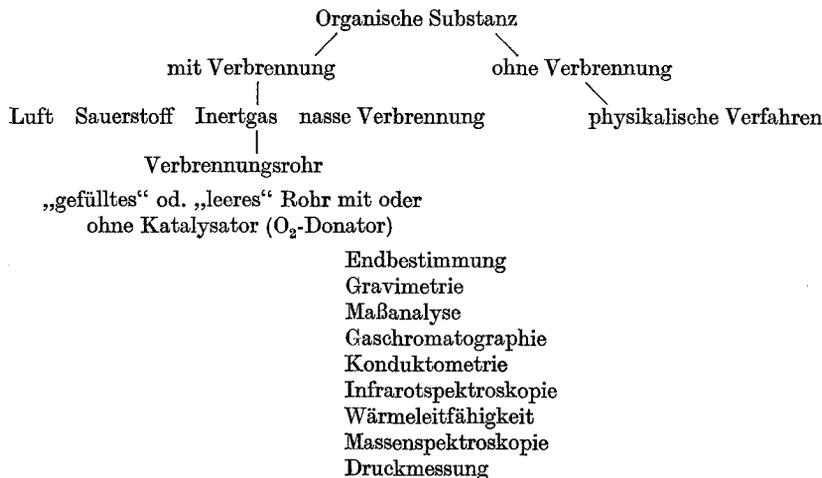
Seit PREGLS Zeiten sind eine Unzahl neuer chemischer und physikalischer Meßmöglichkeiten ausgearbeitet worden, die sich alle in der einen oder anderen Form in die Mikroelementaranalyse einbauen lassen. Es ist aber wirklich verwunderlich, welch enorme „Lebenskraft“ die Standard-Pregl-Methoden aufweisen und dies ist der beste Beweis, daß der Nobelpreisträger PREGL ausgezeichnete Verfahren ausgearbeitet hat, die fast ein halbes Jahrhundert ohne wesentliche Änderung allen Teilen der Wissenschaft fruchtbringend dienen. Wenn auch viele der modifizierten Methoden die Vorsilbe „auto“ bekommen haben, so war es meist nur der Verbrennungsschritt, der mechanisiert und nicht automatisiert wurde.

Die bis jetzt fast allen Standardmethoden eigenen fünf Hauptschritte nämlich:

1. Einwaage, 2. Verbrennung, 3. Absorption, 4. Angleichung (Konditionierung), 5. Auswaage, stehen hinsichtlich des Zeitbedarfes durchschnittlich in einem Verhältnis von etwa 1:5:2:10:2.

Es herrscht auch eine außerordentliche Diskrepanz zwischen dem Gewicht der Absorptionsröhrchen und dem Gewicht der absorbierten Gaskomponenten; ein Faktor, der in der heutigen Zeit, wo man bei immer kleiner werdenden Substanzmengen (also immer größere Empfindlichkeiten erfordernden Methoden) größere Analysensicherheit verlangt, nicht übersehen werden darf, wenn man einen Fortschritt erreichen will.

Wenn wir also die Elementaranalyse organischer Verbindungen automatisieren wollen, wird es zweckmäßig sein, Überlegungen nach folgendem Schema aufzustellen:



Schon dieses Schema zeigt die Vielzahl der Möglichkeiten. Eine Feststellung sei gleich hier gemacht:

Die Schwierigkeiten, die den Verbrennungsmethoden in der Mikroelementaranalyse noch anhaften, werden bei der verbrennungslosen Methode in Zukunft durch den sogenannten Matrixeffekt sicherlich abgelöst werden. Es wird daher, da das Studium des Matrixeffektes noch am Anfang steht, wesentlich leichter sein, automatische Analysemethoden bei der Mikroelementaranalyse auf der Erfassung kleiner Mengen Spaltprodukte (H₂O, CO₂, SO₂ usw.) aufzubauen.

Die Tabelle zeigt nun eine Zusammenfassung der heute üblichen Verbrennungsverfahren, unterteilt nach Methoden, die im sogenannten „gefüllten“ und im „leeren Röhr“ durchgeführt werden. Aus dieser Tabelle ist leicht ersichtlich, daß die Methoden, die die Gravimetrie zur Endbestimmung haben, wahrscheinlich nicht zur Automation geeignet sind, wiewohl auch dazu z.B. von tschechischer Seite bereits ein Vorschlag vorliegt, wobei die Absorptionsröhrchen sich ständig auf einer Waage befinden und die Gewichtszunahme durch CO₂- und Wasserabsorption registriert wird. Es gilt also als unmittelbares Ziel, die Eliminierung des Konditionierungs- und Auswaageschrittes und die Beschleunigung des Verbrennungsvorganges zu erreichen. Wenn gut definierte und leicht erfaßbare Verbrennungsprodukte entstehen, ist es auch möglich, an die vollständige Automation zu denken und unter Umständen auch die Einwaage in das Automaten-system einzubauen. Sehr gut geeignet werden selbstverständlich jene Methoden sein, die eine elektrische Endpunktsanzeige haben. Dazu gibt es bereits viele Vorschläge, die hier auszuführen zu weit führen würde. Als nächster Schritt wäre nun der Verbrennungsvorgang als solcher zu studieren und derart festzulegen, daß dabei die zum Signal führende

Tabelle. *Verbrennungsmethoden*

Nr.	Methode	Verbr.-temp. °C	Gasstrom ml/min	Endbestimmung	Zeitbedarf min
<i>Gefülltes Rohr</i>					
1	„Standard“	680—850	5—20	Gravimetrie	30
2	Schnellverbr.	850—900	30—40	Gravimetrie	7—10
3	VEČEŘA (Co ₃ O ₄)	650—700	12	Gravimetrie	12—30
4	KÖRBL (AgMnO ₄)	550—850	15	Gravimetrie	23
5	MONAR	800	10—15	Gravimetrie	11
6	LINDNER	600—800	20—25	Maßanalyse	30—40
7	JOHANSSON	900	10	Maßanalyse	20—30
8	UNTERZAUCHER	500—800	?	Maßanalyse	?
9	STUCK	900	230	elektr. Leitf. (nur C)	10
10	GREENFIELD	700—800	5	elektr. Leitf.	15—20
11	VEČEŘA	650—700	?	therm. Leitf.	?
12	F & M	700—1000	80—100	Gaschromat. + therm. Leitf.	10
13	DUSWALT, BRANDT SUNDBERG, MAREŠH	750	15—25	Gaschromat. + therm. Leitf.	20—40
14	WALISCH, WEITKAMPF KORTE	900	30	therm. Leitf.	12
15	PREZIOSO SIMON u. a.	900	konst. Vol.	therm. Leitf.	93
16	WINEFORDNER u. a.	1000	40	therm. Leitf.	2
17	KUCK u. a.	800—850	300	C-Infrarot H-therm. Leitf.	15—30
18	SOMMER u. a.	800	100	therm. Leitf.	7
19	SCHÖNIGER	900—1000	Vakuum	Manometr.	30
20	PFAB-MERZ	750—950	10—12	Manometr.	60
21	FRAZER	750	?	Manometr.	?
22	IHN u. a.	900	10	Manometr.	20
23	VON LUIVEN u. GOUVERNEUR	850	konst. Vol.	Manometr.	?
24	HABER u. a.	950	10—15	Coulometr.	15—30
25	OELSON u. a.	800—900	50	Coulometr.	?
<i>Leeres Rohr</i>					
26	BELCHER u. a.	800—900	50	Grav. Maßanal.	20—35
27	GELMAN, KORŠUN	850—950	35—50	Gravimetrie	?
28	INGRAM	750	35	Gravimetrie	15
29	MALISSA	1200	230	elektr. Leitf.	10
30	SALZER	900	39	C-elektr. Leitf. H-coulometr.	10
31	KAINZ	800—900	50—55	Gravimetrie	?
32	FRANCIS u. MINNIK	900	100	Gravimetrie	6
33	MALISSA	1200	230	HF-Titration	11

chemische Reaktion durch den Verbrennungsvorgang nicht nur nicht gestört wird, sondern, wenn möglich, noch beschleunigt wird, d. h. im Falle der CH-Analyse das Studium der thermodynamischen Gleichgewichte von Kohlendioxid und Wasser. Die theoretischen Untersuchungen von SCHWARZ-BERGMAMPF [11], wonach die thermische Dissoziation von $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ auch bei Temperaturen von 1400°C nicht einsetzt, haben bei Verbrennung im leeren und nur einseitig verschlossenen Rohr ihre Gültigkeit bewiesen, wie auch an Hand von zahlreichen eigenen Untersuchungen [7] bis zur Temperatur von 1400°C festgestellt werden konnte. Ein wesentliches Hindernis zur vollen Automation ist noch die Bestimmung der Einwaage, und es muß als nächster Schritt untersucht werden, welche Möglichkeiten zur Ausschaltung dieses Engpasses bereits vorhanden sind oder geschaffen werden könnten. Alle diesbezüglichen Verfahren, die noch einen 2. Schritt zur Erlangung des fertigen Analysenergebnisses verlangen, gehören also in die Gruppe der „open loop“-Systeme. Dazu sei noch vermerkt, daß es im Wesen der Auswertung der Mikroelementaranalyse liegt, daß der Auftraggeber die Prozentanteile von Kohlenstoff, Wasserstoff usw. verlangt, daß er aber aus diesen Angaben die Bruttoformel der untersuchten Substanz errechnet. Nun zeigt die Bruttoformel nichts anderes, als das Verhältnis der Elemente zueinander. Wenn es also gelingt, einerseits die Geisteshaltung der Auftraggeber zu ändern und andererseits solche Endprodukte zu schaffen, deren element-spezifische Signale zueinander in einem bestimmten Verhältnis stehen, so kommt man dieser Aufgabe schon einen Schritt näher. Die andere Möglichkeit, das Analysenergebnis direkt in Prozentangaben zu erhalten, wäre die, daß das von der Waage angezeigte Gewicht eventuell über ein Potentiometer in die Endpunktanzeige eingespeist wird. Auch dieser Weg ist praktisch gangbar und wir besitzen bereits derartige Waagen, die eine automatische Überführung des Gewichtes gestatten. Zurückkommend auf die vorher genannte Forderung ist bekannt, daß bereits vor einigen Jahren UNTERZAUCHER [12] zur Mikroelementaranalyse den Vorschlag gemacht hat, das CO_2 nach Reduktion zu Kohlenmonoxid über Jodpentoxid wieder zu oxydieren und nach dem Prinzip der Mikrosauerstoffbestimmung maßanalytisch zu erfassen. Das vorerst an Bariumchlorid festgehaltene Wasser wird anschließend nach dem Grundsatz der Wassergasreaktion in CO und anschließend in CO_2 überführt und ebenfalls maßanalytisch erfaßt. Hier bekommen wir also für verschiedene Endprodukte der Verbrennung gleiche Endprodukte für die Endpunktbestimmung, nämlich CO_2 , und somit auch die Möglichkeit der Bildung der Verhältnisse. Eine andere Möglichkeit wurde von HABER u. GARDINER [3] aufgezeigt, wobei das Wasser direkt in einer Feuchtigkeitsmeßzelle nach KEIDEL gemessen wird, während CO_2 ungehindert passieren kann, um in einem zweiten Reaktionsgefäß mit Lithiumhydroxid zu Lithiumcarbonat und Wasser umgesetzt zu werden, wobei daher als Signal für den Kohlenstoff der organischen Substanz ebenfalls die Elektrolysenzeit des Wassers in der Keidel-Zelle herangezogen wird. Auch hier haben wir wiederum gleiche Endbestimmungskomponenten, die zur Verhältnisbildung herangezogen werden können. Eine weitere Möglichkeit ist z. B. die Überführung des Wassers in Acetylen und die Verbrennung des Acetylens zu Kohlendioxid, und hier erhält man sowohl für den Kohlenstoff als auch für den Wasserstoff als Endprodukt Kohlendioxid, das wiederum der Verhältnisbildung zugänglich ist.

Diese Beispiele mögen zeigen, wie und in welcher Richtung in Zukunft die Überlegung zu gehen hat, wenn eine Automatisierung der Mikro-CH-Bestimmung über die Verbrennung ins Auge gefaßt wird. Bei rein physikalischen Methoden ist die Verhältnisbildung noch leichter und bei geeigneter Eineichung der Apparatur kann sogar auf die Aufzeichnung der Einwaage verzichtet werden.

Es ist prinzipiell leicht, den Einwaage- und somit den Resultatschritt mit einzubeziehen durch Anwendung einer elektrischen, mikrochemischen Waage, da die dem Gewicht analoge Spannung leicht auf ein Schreiberpotentiometer, das die Skala immer auf 1 bzw. 100 einstellt, übertragen werden kann. Dann haben wir ein „closed loop“-System für die *Automation in der analytischen Chemie*, wobei das Resultat als „feedback“ oder „feedforward“ zur *Automation mit der analytischen Chemie*, also zur Automatisierung verwendet werden kann.

Ein geschlossenes, automatisches, analytisches „closed loop“-System liegt also dann vor, wenn aus dem Meßergebnis das Analysenresultat ohne weiteres menschliches Zutun ablesbar bzw. verwertbar ist; im einfachsten Fall z. B. die pH-Messung mit Durchflußzellen oder die kontinuierliche Schwefelbstimmung in Erdölen mit weichen Röntgenstrahlen im By-pass einer Destillierkolonne. Selbstverständlich kann ein derartiges System als Teilsystem zur Automatisierung mit der analytischen Chemie dienen. Dann muß das Meßergebnis entsprechend eingespeist werden, damit die notwendigen Steuervorgänge möglich sind.

Es wäre natürlich wesentlich leichter zu automatisieren, wenn das zu untersuchende Material nur in einem Aggregatzustand vorkommen würde. Besondere Schwierigkeiten sind immer bei festem Material zu erwarten, da hier neben der Probenahme, die ja auch die Frage der Probenhomogenität beinhaltet, noch die Volumens- bzw. Gewichtsbestimmung in den meisten Fällen hinzukommt. Es werden also immer mehr diese Methoden bei festen Stoffen zu Anwendung kommen, die entweder nach Eineichung über Reaktivmessungen die analytischen Daten liefern, wie z. B. die emissions- und röntgenfluoreszenzspektralanalytischen Methoden oder aber, wo — ohne Waage — die Stoffumwandlung und Mengenbestimmung Hand in Hand gehen.

BARABAS u. LEA [1] verwenden in jüngster Zeit die Technik der *anodischen Auflösung von Metallen zur automatischen Bestimmung von Phosphor in Kupfer* und bedienen sich dabei des bisher in der Automation noch viel zu wenig benutzten *Faradayschen Gesetzes*.

Dieses bietet die Möglichkeit, ohne Benutzung einer Waage festes, metallisches Probegut in Lösung überzuführen und damit günstige Voraussetzungen für Maßanalyse und Photometrie zu schaffen. Die anodische Auflösung, begleitet von kathodischer Abscheidung, ist eine alte und bewährte Methode in der analytischen Praxis. Die Neuheit an der hier zu beschreibenden Methode besteht darin, daß durch Verwendung von kleinen, spektralreinen Graphitelektroden an der inerten Kathode an Stelle einer Metallabscheidung eine Wasserstoffentwicklung auftritt. Jedoch für Zwecke einer breiteren Anwendung der anodischen Auflösungstechnik in der automatischen Analyse von Elementen in Metallen ist die Verhinderung der kathodischen Abscheidung der Hauptkomponente (des Matrixelementes) keine unabdingbare Vorbedingung, denn solange das zu bestimmende Element sich nicht an der Kathode abscheidet, kann als solche auch ein Stück Probematerial genommen werden.

Auf Grund der Faradayschen Gesetze kann die anodisch in Lösung gehende Menge wie folgt berechnet werden:

$$\text{Menge} = \frac{I \cdot t \cdot A_e}{F},$$

wobei I Stromstärke in Ampere

t Zeit in Sekunden

F Faraday = 96500 Coulomb und

A_e Gramm-Äquivalent ist.

Um z. B. 1 g Kupfer bei einer Stromstärke von 4 A aufzulösen, werden nach dem vorherigen Ansatz rund 120 Std notwendig sein, d. h. schon allein aus Zeitgründen waren solche Verfahren früher uninteressant mit Ausnahme von speziellen Aufgaben wie z. B. die elektrochemische Isolierungstechnik in der Eisen- und Stahlforschung nach KOCH [4]. Da wir aber heute bereits über genügend sichere Methoden verfügen, die mit 0,01–0,001 g eine einwandfreie Analysendurchführung gestatten, wird bei dem gleichen Material und bei gleicher Stromstärke der Zeitbedarf auf 75 bzw. 7,5 sec herabgesetzt und wir haben dabei 2 Vorgänge erledigt: 1. die Einwaage und 2. das Lösen.

Dies ist auch die Grundlage der photometrischen P-Bestimmungsmethode in Kupfer und Kupfer-Legierungen nach BARABAS u. LEA. Die Anordnung dazu ist in Abb. 4 schematisch wiedergegeben. Bei einer Gesamtanalysenzeit von 3 min ist z. B. bei Phosphorgehalten von 0,036% die Varianz nicht größer als 3,1% gegenüber der mehr Zeit beanspruchenden ASTM-Methode mit einer Varianz von etwa 5%. So gesehen ist dies ein echter Fortschritt.

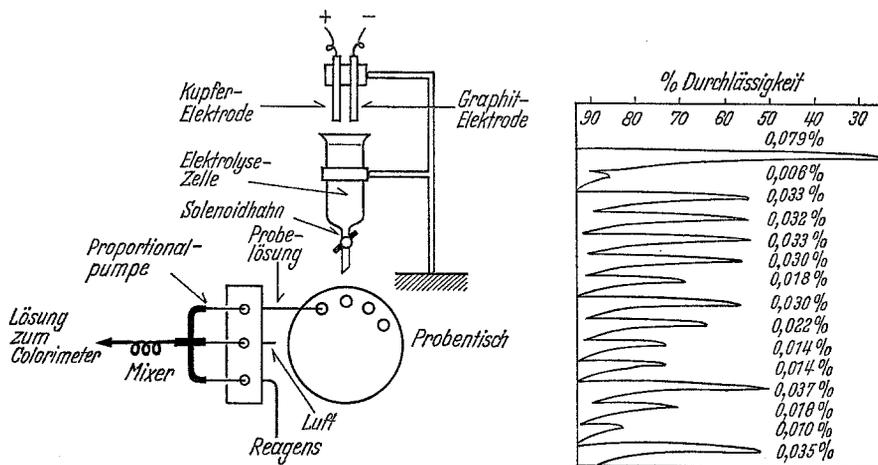


Abb. 4. Prinzipschema und typisches Schreiberdiagramm der automatischen Phosphoranalyse in Kupfer (nach BARABAS u. LEA [1])

Ebenfalls auf Faradays Gesetz beruhen die immer stärker auftretenden, automatischen, coulometrischen Titrationen bei kontrolliertem, konstantem Potential. Sie werden sich immer mehr durchsetzen, da sie bei größerer Genauigkeit und einfacherer Anordnung praktisch überall dort angewendet werden können, wo auch die Polarographie erfolgreich eingesetzt ist.

Bei den *elektrochemischen Methoden* macht sich die Entwicklung ionenspezifischer Glas- und Membranelektroden nach RECHNITZ [10] und PUNGOR [9] immer segensreicher bemerkbar, und auch hier wird wegen der Spezifität der neuen Elektroden der Automation ein großer Dienst erwiesen.

Es liegt nun im Wesen eines selbstanpassenden Systems, daß es sich den Analysenbedingungen anpaßt, also natürlichen Systemen schon nahe kommt. Dies geschieht auf Grund vorausgegangener Erfahrungen, die in das „Gedächtnis“ des Instrumentes eingespeist worden sind. Wir kennen heute schon Geräte, die in der Lage sind, z.B. je nach Temperatur bei der konduktometrischen Analyse die Eichkurve immer wieder zu linearisieren. Besonders wichtig und zukunftssträchtig sind diese Bestrebungen bei der *Röntgenfluoreszenzanalyse*. Die Röntgenfluoreszenz ist eine Analyse-methode, die sich aus allseits bekannten Gründen zunehmender Beliebtheit erfreut und sie soll hier als Beispiel eines selbstanpassenden, automatischen Systems erwähnt werden. Bekanntlich liegt ein erschwerender Umstand bei der Verwendung dieser Methode in der Änderung der Fluoreszenz-Emission, die durch Zwischen- oder Matrixelemente hervorgerufen wird. Dabei kann die Intensität der Strahlung entweder durch Absorption vermindert oder durch Sekundärreaktionen erhöht werden. Diese Vorgänge spielen auch in der Elektronenstrahl-Mikroanalyse eine große Rolle und spiegeln sich in den einzelnen Korrekturformeln wieder.

Stellen wir uns eine binäre Legierung aus den Elementen *A* und *B* vor. Die Fluoreszenzstrahlung von *A* möge *B* nicht anregen und schließlich mögen die Absorptionskoeffizienten der beiden Elemente für alle Wellenlängen sehr ähnlich sein. Unter diesen Umständen, in der Praxis gar nicht so selten, wird die Eichkurve für *A* eine

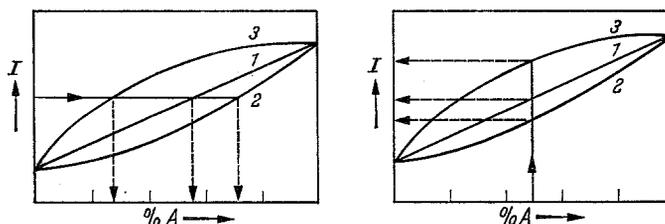


Abb. 5. RFA-Korrektur nach LUCAS-TOOTH u. PRICE [5]. 1 Eichung für Leg. *AB*; *B* keine Absorption von *A*; 2 Eichung für Leg. *AC*; *C* absorbiert *A*; 3 Eichung für Leg. *AD*, *D* wird durch *A* angeregt.

$$A_{nm} = \frac{P_{nm}^{\text{Chem}} - P_{nm}^{\text{Form}}}{I_{nm}} \quad P_{nm}^{\text{Form}} = c_n + I_{nm} \left(\alpha_0 + \sum_x \alpha_{nm} I_{xm} \dots \right)$$

Gerade. Siehe Abb. 5 (Erweiterung der Arbeit von LUCAS-TOOTH u. PRICE [5]), wo die Intensität der Strahlung des Elementes *A* gegen die Prozente des Elementes *A* aufgetragen ist.

Wenn das Element *C*, für den Fall der binären Legierung *AC*, die Fluoreszenzstrahlung von *A* stark absorbiert, erhält man die Eichkurve *B*. Die Intensitäten für 0 und 100% *A* sind in beiden Legierungen gleich groß.

In Kurve 2 sieht man, daß im Fall der ternären Legierung ABC , die z.B. 60% A enthält, die Intensität der A -Strahlung zwischen I_1 und I_2 schwankt, abhängig von der relativen Konzentration von B und C in den verbleibenden 40%.

Nun werden folgende grundlegende Annahmen getroffen, die praktischen Ergebnisse werden ihre Notwendigkeit aufzeigen:

1. Abgesehen von den Absorptionseffekten, kann gegenseitige Anregung eintreten. Diese wird als negative Absorption betrachtet werden und es wird angenommen, daß sie den gleichen Gesetzen gehorcht.

2. Die Absorption des Elementes A durch einen Prozentgehalt von C (z.B. P_C %) ist direkt proportional dem Prozentgehalt P_C . Folglich ist die tatsächliche Abweichung von der reinen Eichkurve für das System AB , ausgedrückt in Intensitäten, proportional dem Produkt P_C und I_A .

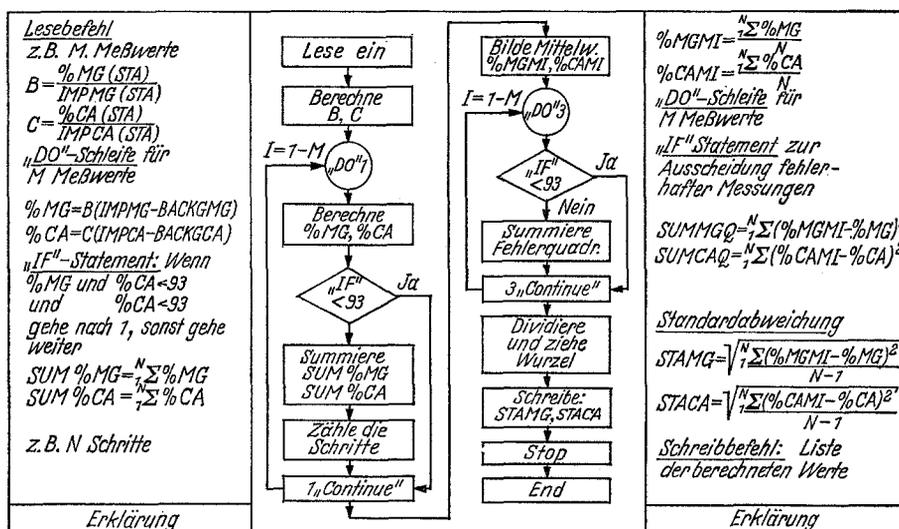


Abb. 6. Blockschema eines Programms (Fortran) zur Bestimmung der Löslichkeit von MgO in CaO

Die 1. Annahme ist nicht unbegründet: in kleinen Bereichen könnte erwartet werden, daß zweimal so viel C einen zweimal so großen Einfluß auf die A -Strahlung hat. Es ist also der Teil der A -Strahlung, der von einer gegebenen Menge C absorbiert wird, annähernd konstant und abhängig von der Höhe der A -Strahlung. Folglich ist für verschiedene I_A die Absorption proportional dem I_A bei gegebenen P_C .

Alle derartigen Werte werden nun eingespeist, und wenn man auf entsprechender Linie des n -ten Elementes der m -ten Probe (des m -ten Programmes) gemessen wird, adaptiert sich dieser Wert auf den „wahren“ Wert. Ein wesentliches Glied in dieser Richtung ist nun der Einsatz eines elektronischen Computers zur Ermittlung von analytischen Daten. In Abb. 6 ist das Blockdiagramm zur Bestimmung der Löslichkeit von *Magnesiumoxid in den Calciumoxidkörnern eines Dolomits* [8] dargestellt. Dazu ist es notwendig, daß man sich der Computer-Sprache bedient und die Einzelschritte in programmierbare Einheiten übersetzt. Das Blockdiagramm sagt nun folgendes:

Nach dem Lesebefehl, der das Einlesen der mit den einzelnen Programmschritten gelochten Karten veranlaßt, werden die festen Konstanten B und C berechnet, die aus den Standardproben erhalten werden können. Der nächste Schritt, die jeweilige Berechnung der Prozentgehalte von Calcium und Magnesium aller Meßpunkte, wird mit Hilfe einer sogenannten „DO“ Schleife bewältigt. Eine solche beginnt mit dem Befehl „DO“ und endet bei dem Befehl „Continue“. Es werden die zwischen diesen beiden „Statements“ liegenden Fortran-Befehle der Anzahl der Meßwerte entsprechend oft durchlaufen. Sind diese Durchläufe beendet, so wird das Programm linear weitergeführt. Nach dem „DO“ werden die Prozentgehalte von Magnesium und Calcium am jeweiligen Meßpunkt berechnet, wonach ein sogenanntes „IF“-Statement eingebaut ist. Dieses bewirkt, daß alle Prozentgehalte, die unter einem bestimmten Wert, in unserem Fall unter 93% liegen, nicht an der Mittelwertbildung teilnehmen. Beim „IF“ teilt sich also das Programm. Ist der Wert kleiner als 93, werden alle weiteren Operationen übersprungen und die „DO“-Schleife neuerlich durchlaufen, ist der Wert größer als 93, so wird die Summe der Prozentgehalte gebildet und die 93 übersteigenden Werte gezählt. Nun kann aus der Summe und der neu bestimmten Anzahl von brauchbaren Meßwerten der Mittelwert des Prozentgehaltes gebildet werden. Für die Berechnung der Standardabweichung ist wieder eine Summenbildung notwendig, die eine „DO“-Schleife bewerkstelligt; danach folgt wieder das „IF“-Statement: „kleiner als 93“?, um bei der nachfolgenden Summierung der Fehlerquadrate nur die vorher bei der Mittelwertbildung berücksichtigten Werte zu verwenden. Ist nach M -maligem Durchlaufen der „DO“-Schleife diese Summierung beendet, so wird mit Hilfe eines in der Maschine vorgeschichteten Quadratwurzelprogramms die Standardabweichung berechnet und durch den Schreibbefehl alle gewünschten Konstanten und berechneten Werte am Schnelldrucker ausgedruckt. Nach der Programm-„Stop“-Karte wird das Programm vom Computer auf syntaktische Fehler geprüft, stellt es sich als fehlerlos heraus, so werden die Datenkarten mit den Impulsraten eingelesen und für jeden Wert das Programm abgewickelt. Mit diesem Vorgang (Abb.6) konnten wir unter Zuhilfenahme unseres Rechenzentrums, das über eine große IBM 7040 Anlage verfügt, aus den mit einem Elektronenstrahl-Mikroanalysator gefundenen Calcium- und Magnesiumimpulsen die Ermittlung der Löslichkeit sowie der dazugehörigen Standardabweichungen durchführen.

In Abb.7 ist das Blockdiagramm für einen *vollständig programmgesteuerten Elektronenstrahl-Mikroanalysator* (ESMA) dargestellt, der sowohl die Justierung selbständig durchführt, als auch die Auswahl der zu analysierenden Einzelpunkte vornimmt und auch nach den vorher genannten Prinzipien aufgezeigten Methoden die Umwandlung der Meßwerte durchführt.

Ein derartiges System ist bereits zu etwa 85% verwirklicht und auch der Rest dürfte innerhalb relativ kurzer Zeit verwirklicht werden. Je nach Programm wird hierbei die Beschleunigungsspannung für die emittierten Elektronen geregelt, anschließend die Bündelung automatisch vorgenommen; weiterhin kann sowohl die Drehrichtung als auch die Drehgeschwindigkeit der Kristalle und der Detektoren dem Programm entsprechend gesteuert werden. Hintergrundmessung und Bruttoimpulsmessung sowie die sich daraus ableitenden Verhältnisse können nach dem vorher am Dolomitbeispiel gezeigten Prinzip gesteuert werden.

Da es bereits möglich ist, den Elektronenstrahl auch außerhalb eines Vakuumsystems als analytisches Reagens zu verwenden, erscheint es ohne weiteres möglich, wenn entsprechende Monitor-Einrichtungen eingebaut sind, auch große Werkstücke zerstörungsfrei zu analysieren.

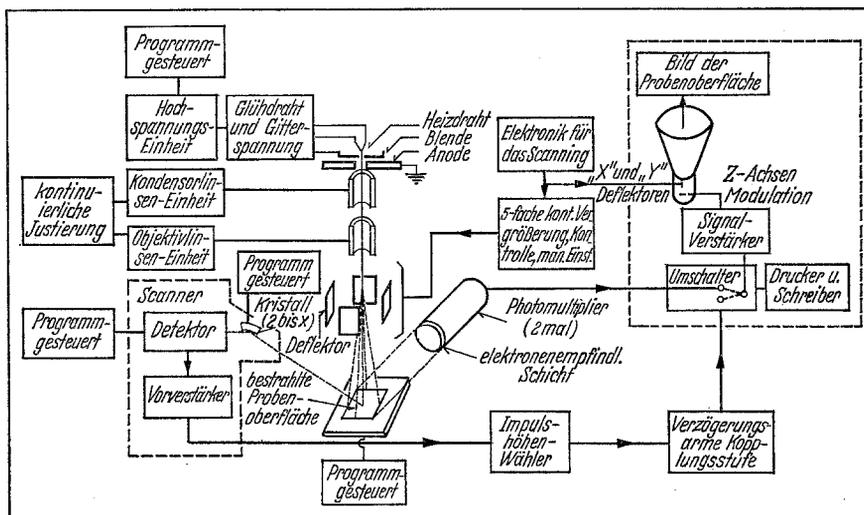


Abb. 7. Blockdiagramm für einen programmgesteuerten ESMA

Damit wäre ein Übergang zu einem älteren *Beispiel der Automation* mit Hilfe der analytischen Chemie gefunden: Im Jahre 1955 haben WEVER, KOCH u. Mitarb. [13] ein System zur *Überwachung und Steuerung des Thomas-Verfahrens* durch Auswertung der Temperaturstrahlung des Bades und des Spektrums der Konverterflamme entwickelt.

Das System beruht darauf, daß sich das Spektrum der Konverterflamme in den verschiedenen Reaktionsabschnitten des Thomas-Verfahrens ändert. Diese Änderungen hängen mit den metallurgischen Vorgängen im Konverter ursächlich zusammen. Beim Übergang verschwindet eine kontinuierliche Strahlung im Bereich von 4100 bis 4170 Å, die vom Kohlenmonoxid herrührt. Während der Entphosphorung tritt eine andere kontinuierliche Strahlung im Gebiet 7025–7325 Å auf, die von Festteilchen und Rauch herrührt. Beim Übergang und gegen Ende des Blasens verschiebt sich das Verhältnis der Rot- zur Violettrahlung besonders deutlich. Die Verschiebung am Blaseende beruht vornehmlich auf einer Streuung des violetten Anteiles durch feinste Rauchteilchen, die in diesem Zeitpunkt verstärkt aus dem Konverter aufsteigen.

Der Konverterrauch entsteht an der sehr heißen Berührungsstelle des Bades mit dem Wind und ist nach chemischer Zusammensetzung, Teilchenform und Kristallstruktur ein Produkt der an dieser Stelle ablaufenden Primärreaktionen. Die Zusammenhänge zwischen der Spektrometrierkurve und den Vorgängen im Konverter lassen sich von dieser Vorstellung aus einfach deuten. Das Intensitätsverhältnis zweier ausgesuchter Bereiche im Spektrum der Konverterflamme kann mit selbst-

ständig aufzeichnenden Spektralapparaten während des Blasevorganges verfolgt werden. Man erhält also eine kennzeichnende Spektrometerkurve, die die Änderungen in den verschiedenen Abschnitten des Verfahrens aufzeigt.

Die Änderung der Spektrometerkurve am Ende des Blasevorganges ist u. a. abhängig vom Mangan- und Phosphorgehalt und von der Temperatur der Schmelze.

Die Temperaturstrahlung des Bades im Konverter kommt der schwarzen Strahlung sehr nahe. Die Temperatur des Bades kann daher mit guter Genauigkeit photometrisch bestimmt werden. Dazu wird ein Gesamtstrahlungsempfänger verwendet, der in einem wassergekühlten Rohr durch die Mündung in das Innere des Converters eingeführt wird. Die Badtemperatur wird von einem Schreibgerät, das unmittelbar in Grad Celsius geeicht ist, aufgeschrieben.

Die gleichzeitig aufgenommenen Spektrometer- und Temperaturkurven ermöglichen bei gemeinsamer Auswertung eine weitgehende Überwachung des metallurgischen Ablaufs der Reaktionen im Thomas-Konverter, den Phosphorgehalt der Schmelze zu verfolgen und den günstigsten Zeitpunkt zur Beendigung des Blasens zu ermitteln.

Mit diesem abschließenden Beispiel sollte gezeigt werden, wie sehr die analytische Chemie bereits zur Automation und zur Steuerung technischer Vorgänge herangezogen wird.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß der Versuch unternommen wurde, aufzuzeigen, wie komplex die Vorgänge zur Automation in und mit der analytischen Chemie sind, welche Möglichkeiten sich ergeben, daß die Probenahme nicht vernachlässigt werden darf und in das Gesamtgebiet der Automation einbezogen werden muß, und daß hier noch viel Arbeit zu leisten ist.

Zusammenfassung

Bei der Automation in der analytischen Chemie sind zwei wichtige Faktoren zu beachten: 1. rein organisatorische und 2. automatische Analysenabläufe. Die verschiedenen Arten der Automation können nach folgenden Gesichtspunkten geordnet werden: 1. offene Systeme; 2. geschlossene Systeme; 3. selbstanpassende Systeme; 4. Computersysteme. Wirtschaftlich besonders wichtig ist die Automation zur Erreichung analytisch erfaßbarer Daten. Beispiele werden angeführt.

Literatur

- [1] BARABAS, S., and G. S. LEA: *Anal. Chem.* **37**, 1132 (1965). — [2] BEYERMANN, K.: *diese Z.* **210**, 1 (1965). — [3] HABER, H. S., A. BUDE, P. BUCK, and K. W. GARDNER: *Anal. Chem.* **37**, 116 (1965); vgl. *diese Z.* **215**, 197 (1966). — [4] KOCH, W.: *Metallkundliche Analyse*. Verlag Chemie 1965. — [5] LUCAS-TOOTH, H. J., and B. J. PRICE: *Metallurgia* **54**, 149 (1961); vgl. *diese Z.* **189**, 188 (1962). — [6] MALISSA, H.: *Chemiker-Ztg.* **86**, 743 (1962). — [7] MALISSA, H.: *Mikrochim. Acta* **1960**, 127; vgl. *diese Z.* **178**, 53 (1960). — [8] MALISSA, H., K. H. OBST, G. JELLINEK u. CH. H. HORN: *Steine Erden* (demnächst). — [9] PUNGOR, E., u. E. HOLLÓS-ROKOSINYI: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **27**, 63 (1961); vgl. *diese Z.* **189**, 212 (1962). — [10] RECHNITZ, G. A.: *Anal. Chem.* **37**, 29A (1965). — [11] SCHWARZ-

BERGKAMPF, E.: Brennstoff- u. Wärmewirtsch. **15**, 43 (1953). — [12] UNTERZAUCHER, J.: Chem.-Ing.-Techn., **22**, 39 (1950); vgl. diese Z. **132**, 291 (1951). — [13] WEVER, F., W. KOCH, H. HÖFERMANN, B. A. STEINKOFF, H. KNÜPPEL, K. E. MAYER u. G. WIETHOFF: Stahl Eisen **75**, 549 (1955).

Prof. Dr. H. MALISSA

Institut f. analyt. Chemie und Mikrochemie der Techn. Hochschule
A 1060 Wien, Getreidemarkt 9 (Österreich)

Automation und Analytik in der chemischen Industrie

H. KIENITZ und R. KAISER

Ammoniaklaboratorium der Badischen Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen/Rhein

Eingegangen am 27. Mai 1966

Summary. Automation in chemical industry necessitates automation of analytical chemistry, i.e. self-control, self-adjustment, self-correction of the analytical instruments.

Problems relating to automation in analytical chemistry are discussed in detail, as an example process gas-chromatography is considered.

Chemische Prozesse werden verbreitet auf Grund physikalischer Zustandsgrößen (wie Temperatur, Druck) oder summarischer Stoffgrößen (wie pH, Strahlungs-Absorption bei einer Wellenlänge, Dampfdruck usw.) gesteuert bzw. geregelt, weniger nach spezifisch stofflichen Größen wie der Konzentration von charakteristischen, die Qualität des Produkts entscheidenden Schlüsselkomponenten.

Mit der zunehmenden Kompliziertheit chemischer Prozesse und den steigenden Anforderungen bezüglich Wirtschaftlichkeit, sowie Toleranzgrenzen von Fremdstoffen in einem gewünschten Endprodukt steigen die Anforderungen an die Prozeßführung.

Mehr und mehr müssen deswegen die Methoden der analytischen Chemie zur Prozeßregelung herangezogen werden und je näher man dem Zustand der Teil- oder Vollautomation kommen will, um so schärfer werden die Bedingungen an Zuverlässigkeit und Richtigkeit der analytischen Informationen, welche Basis der Automation in der chemischen Industrie sind.

Mit den zu fordernden Eigenschaften der Analysenautomaten und der Begründung dieser Eigenschaften befaßt sich der vorliegende Bericht.

Die chemische Industrie kennt 3 Stufen der Prozeßführung: die Steuerung, die Regelung und die Automation. Während eine komplexe Regelung schon in einem gewissen Grade die Optimierung eines Prozesses erlaubt, kann mit Hilfe der Automation wahlweise auf maximale Aus-