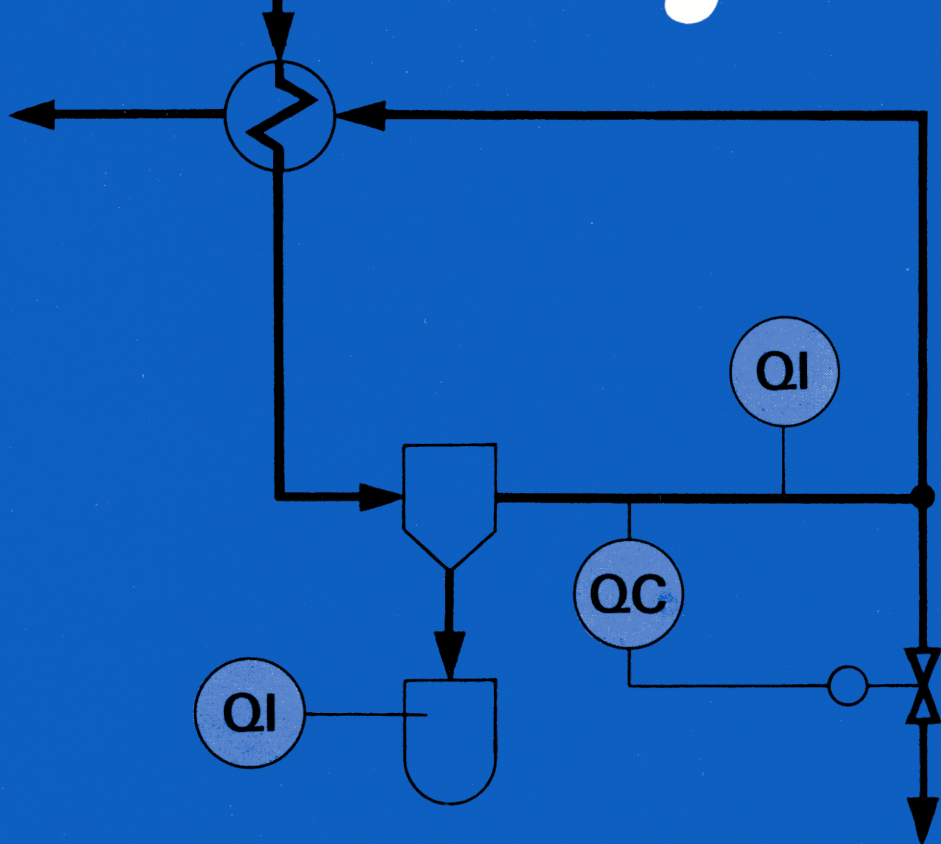


Doerffel
Müller
Uhlmann

Prozeß- analytik



Prof. Dr. sc. nat. KLAUS DOERFFEL
Prof. Dr. sc. nat. HELMUT MÜLLER
Prof. Dr. rer. nat. habil. MANFRED UHLMANN

Prozeßanalytik

Mit 102 Bildern und 49 Tabellen



VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie
Leipzig

Doerffel, Klaus:

Prozeßanalytik / von Klaus Doerffel; Helmut Müller;
Manfred Uhlmann. — 1. Aufl. — Leipzig: Dt. Verl.
für Grundstoffind., 1986. — 196 S.: 102 Bild., 49
Tab.

NE: 2. Verf.; 3. Verf.:



ISBN 3-342-00065-1

1. Auflage

© VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1986

VLN 152-915/40/86

Printed in the German Democratic Republic

Gesamtherstellung: VEB Druckerei „Thomas Müntzer“, 5820 Bad Langensalza

Lektor: Marion Hörhold

Redaktionsschluß: 30. 6. 1985

LSV 1234

Bestell-Nr.: 541 915 5

02400

Vorwort

Die Forderung nach hohen Produktionsmengen und die Produktion neuartiger Stoffe haben die Analytik vor qualitativ neue Aufgaben gestellt. Der Analysenwert dient nicht mehr allein der Qualitätssicherung, sondern darüber hinaus der Prozeßführung mit allen ihren Konsequenzen. Mit dieser Aufgabe ist das analytische Laboratorium in die unmittelbare Nähe der Produktionsanlage gerückt, und es sind für die Analytik neue technische Lösungen entstanden. Über sein Fachgebiet hinaus hat der Analytiker hohe technische Verantwortung zu tragen. So ist aus dieser Veränderung der Produktionsweise ein Gebiet entstanden, in dem Erkenntnisse der Analytik, der Verfahrenscheme und Verfahrenstechnik, der Ökonomie und der Datenverarbeitung zusammenfließen. Dieses interdisziplinäre Gebiet, die Prozeßanalytik, haben wir versucht darzustellen. Anregungen dazu gaben uns vielfältige Kontakte mit unseren räumlich eng benachbarten Kombinat sowie Diskussionen mit Fachkollegen. Im vorliegenden Buch ist das so gewonnene Bild über die noch stark in Entwicklung befindliche Prozeßanalytik dargestellt. Wir hoffen, daß es den Studenten im Fachstudium bei der Aneignung des erforderlichen Spezialwissens unterstützt und gleichzeitig vom Analytiker in der Praxis mit Gewinn genutzt werden kann.

Bei der Erarbeitung des Manuskriptes erhielten wir viele wertvolle Anregungen und Hinweise. Danken möchten wir besonders unserem Kollegen Prof. Dr. G. ZIMMERMANN, Leipzig, daß er uns ermutigt hat, dieses Buch zu schreiben, und uns bei konzeptionellen Arbeiten beraten hat. Unser Dank gilt ferner Fachkollegen aus der Industrie für Unterstützung in vielerlei Form. Insbesondere danken wir Herrn Dipl.-Chem. ADEBERG, Kombinat VEB Chemische Werke Buna, Herrn Dipl.-Chem. ALTER und Herrn Dr. WEGWART, VEB Leuna-Werke »Walter Ulbricht«. Auch unsere Mitarbeiter und Studenten haben Anteil an der Entstehung dieses Buches.

Dem VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie gilt unser Dank für bereitwilliges Eingehen auf unsere Wünsche und Vorstellungen.

Hinweise auf Verbesserungsmöglichkeiten nehmen wir gern entgegen.

K. DOERFFEL
H. MÜLLER
M. UHLMANN

Inhaltsverzeichnis

1. Aufgabenstellung der Prozeßanalytik	10
2. Analytische Messungen	14
2.1. Zufallsfehler bei analytischen Messungen	14
2.2. Messungen und Meßeinrichtung	18
2.3. Selektivität und Spezifität	30
2.4. Experimentelle Eichung	32
2.5. Analysenzeit und Analysenkosten	34
3. Kontinuierliche Analysenverfahren	36
3.1. Selektive und spezifische Analysenverfahren	36
3.1.1. Absorptionsmessung von IR-Strahlung	37
3.1.1.1. Das IR-Spektrum	37
3.1.1.2. Nicht-dispersive IR-Photometer	38
3.1.2. Absorptionsmessungen im UV-VIS-Bereich	40
3.1.2.1. Das UV-Spektrum	40
3.1.2.2. UV-Filterphotometer	41
3.1.3. Potentiometrie	43
3.1.3.1. Elektroden	43
3.1.3.2. Prozeßanalytische Anwendungen	48
3.1.4. Amperometrie	50
3.1.4.1. Strom-Spannungs-Charakteristik einer galvanischen Zelle	50
3.1.4.2. Prozeßanalytische Anwendungen	52
3.1.5. Magnetische Messungen	52
3.1.5.1. Paramagnetismus	52
3.1.5.2. Paramagnetische Sauerstoffbestimmung	53
3.2. Unselektive Analysenverfahren	55
3.2.1. Leitfähigkeitsmessungen	56
3.2.1.1. Grundlagen der Ionenwanderung	56
3.2.1.2. Prozeßanalytische Anwendungen	58
3.2.2. Refraktometrie	61
3.2.2.1. Das Brechungsgesetz	61
3.2.2.2. Prozeßanalytische Anwendungen	61
3.2.3. Messung der Wärmeleitfähigkeit	63
3.2.3.1. Wärmeleitfähigkeit von Gasen	63
3.2.3.2. Prozeßanalytische Anwendungen	63
3.2.4. Messung der Gasdichte	64
3.2.4.1. Die Dichte als Meßgröße	64
3.2.4.2. Prozeßanalytische Anwendungen	65

3.3.	Stoffgrößenbestimmung	65
3.3.1.	Flammpunkt	65
3.3.2.	Viskosität	66
3.3.3.	Siedeendpunkt	68
3.3.4.	Kristallisationsbeginn	68
4.	Diskontinuierliche Analysenverfahren	70
4.1.	Maßanalyse	70
4.2.	Röntgenfluoreszenz	72
4.3.	Atomabsorption	76
4.4.	IR-Spektroskopie	79
4.5.	Gaschromatographie	83
5.	Verfahren zur Bestimmung von Prozeßmeßgrößen	88
5.1.	Temperaturmeßverfahren	88
5.1.1.	Temperaturskala und Einheiten	89
5.1.2.	Berührungsthermometrie	89
5.1.2.1.	Mechanische Berührungsthermometer	91
5.1.2.2.	Elektrische Berührungsthermometer	92
5.1.3.	Strahlungs-pyrometer	98
5.2.	Verfahren zur Druck- und Differenzdruckmessung	101
5.2.1.	Einheiten	101
5.2.2.	Federmanometer	102
5.2.2.1.	Rohrfedermanometer	102
5.2.2.2.	Plattenfedermanometer	103
5.2.2.3.	Kapselfedermanometer	103
5.2.2.4.	Wellrohr- oder Balgfedermanometer	104
5.2.2.5.	Druckmeßumformer	104
5.2.2.6.	Ringwaage	104
5.2.3.	Elektrische Manometer	105
5.3.	Mengen- und Druckflußmeßverfahren	106
5.3.1.	Mengenmessung fester Stoffe	107
5.3.2.	Volumenzähleinrichtungen	108
5.3.2.1.	Trommelflüssigkeitszähler	109
5.3.2.2.	Trommelgaszähler (nasse Gaszähler)	109
5.3.2.3.	Wälzkolben- oder Ovalradzähler	110
5.3.2.4.	Ringkolbenzähler	110
5.3.2.5.	Turbinenzähler	111
5.3.3.	Volumenstrommeßeinrichtungen	113
5.3.3.1.	Wirkdruckmeßverfahren	113
5.3.3.2.	Schwebekörperdurchflußmesser	115
5.3.3.3.	Induktive Durchflußmesser (IDM)	115
5.3.3.4.	Wirbelfrequenzdurchflußmesser	116
6.	Probenahme	118
6.1.	Probenrepräsentanz	118
6.2.	Der Probenahmefehler	119
6.3.	Probenfrequenz	121

7. Informationsverarbeitung	125
7.1. Informationsverarbeitungssysteme	125
7.2. Kontrolle prozeßanalytischer Ergebnisse	129
7.2.1. Reproduzierbarkeitskontrolle	129
7.2.2. Richtigkeitskontrolle	130
7.2.3. Innere Kontrolle	132
7.3. Verwertung prozeßanalytischer Daten	133
7.3.1. Einhaltung von Grenzwerten	133
7.3.2. Erkennung von Drifterscheinungen	135
7.4. Voraussage von Prozeßverläufen	137
8. Automatisierung naßchemischer Analysenverfahren	140
8.1. Grundlagen und Anliegen	140
8.2. Diskontinuierliches Analysenprinzip	143
8.2.1. Konzept	143
8.2.2. Reagensdosierer (Dispensor) und Proben-Reagens-Dosierer (Diluter)	144
8.3. Kontinuierliches Analysenprinzip	145
8.3.1. Konzept	145
8.3.2. Theorie und Anwendung von Durchflußanalysatoren	146
8.3.3. Theorie und Anwendung von Fließinjektionsanalysatoren (FIA)	150
8.3.3.1. Prinzip der flow-injection-Technik	151
8.3.3.2. Moduln eines FIA-Systems	155
8.3.3.3. Anwendungen der FIA-Technik	159
9. Problemstellungen	162
9.1. Darstellung von Meß- und Automatisierungseinrichtungen in technologischen Schemata	162
9.2. Kontinuierliche Gasanalyse	164
9.3. Beispiele und Anwendung von Leitfähigkeitsmessungen	169
9.4. Prozeßanalytik von Schüttgütern der Kaliindustrie	171
9.5. Kombination von Stoff- und Prozeßgrößen	174
9.6. Erdölprimärdestillation	179
9.6.1. Technologie	179
9.6.2. Prozeßanalytik	180
10. Umweltschutz und Umweltanalytik	182
10.1. Bedeutung und Notwendigkeit des Umweltschutzes	182
10.2. Aufgaben und Ziele der Umweltanalytik	182
10.3. Sicherheit und chemische Produkte	184
10.4. Gesetzliche Grundlagen, Definitionen und Grenzwerte	185

10.5.	Analytische Methoden zur Überwachung von Grenzwerten	188
10.5.1.	Gasprüfröhrchen-Meßmethode	188
10.5.2.	Methoden zur Analyse von Luftschadstoffen	191
10.5.2.1.	Probenahme und Probenvorbereitung	191
10.5.2.2.	Analysenmethoden	191

Sachwörterverzeichnis	193
--	-----

1. Aufgabenstellung der Prozeßanalytik

Die Produktionsweise der stoffwandelnden Industrie hat ihre Wesenszüge in den vergangenen 70 Jahren teilweise grundlegend verändert. Das gilt für die Produktpalette, für die Produktionsmengen wie auch für die Arbeitsweise gleichermaßen. Bei den bis dahin üblichen meist kleintonnagigen Produkten herrscht die diskontinuierliche Arbeitsweise vor. Eine evtl. Erhöhung der Produktionsmenge wird durch Parallelschaltung mehrerer kleiner Anlagen erreicht. Die begrenzten Produktionsmengen erlauben die Lagerung der gefertigten Zwischen- oder Endprodukte in Silos, Tanks oder Gasspeichern. Die Analyse erfolgt anhand des gespeicherten Produktes, es wird erst verkauft oder weiter verarbeitet, wenn die erforderlichen Qualitätsparameter sichergestellt sind. Der Analysenwert wirkt nicht oder nur mit großer Totzeit auf den Prozeß zurück. Deshalb wird der Verlauf des technologischen Prozesses weitgehend durch Prozeßgrößen (Temperatur, Druck, Menge) verfolgt. Bei der Herstellung kleintonnagiger und nicht sehr komplizierter Produkte ist dieses Kontrollregime gerechtfertigt und ausreichend. Für moderne verfahrenstechnische Anlagen sind die kontinuierliche Fahrweise, der große Durchsatz (bis zu einigen 1000 Tonnen je Tag) sowie oft extreme Temperatur- und Druckbedingungen charakteristisch. Eine Erhöhung der Produktionskapazität gelingt zunächst durch Parallelschaltung gleichartiger Einzelanlagen. In solchen Mehrstranganlagen arbeiten gleichartige Ausrüstungen (Reaktoren, Wärmeaustauscher, Förderapparate ...) kleiner Kapazität unabhängig nebeneinander. Diese redundante Anordnung sichert eine hohe Betriebssicherheit. Eine hohe Produktionskapazität läßt sich aber auch erreichen durch eine einzige, stark vergrößerte Anlage. In dieser Einstranganlage sind alle wesentlichen Ausrüstungen so groß dimensioniert, daß sie nur ein einziges Mal benötigt werden. Die Betriebssicherheit einer solchen ohne alle Redundanz arbeitenden Anlage fordert einen hohen Grad der technischen Zuverlässigkeit für alle einzelnen Ausrüstungen. Trotzdem werden für die Produktion von Massenprodukten solche Einstranganlagen bevorzugt, weil sich die spezifischen Investitionskosten mit steigender Anlagengröße verändern nach

$$\frac{I_2}{I_1} = \left(\frac{K_2}{K_1} \right)^n \quad (1.1)$$

I Investitionskosten

K Produktionskapazität

n Degressionskoeffizient ($n < 1$)

Bei einer solchen Produktionsweise ist eine Zwischenlagerung nicht mehr möglich. Das die Anlage verlassende Endprodukt geht als Eingangsprodukt unmittelbar in die nachfolgende Verfahrensstufe ein. Veränderungen und Schwankungen der Rohstoffqualität, der Umweltbedingungen (jahreszeitliche Schwankungen), des Absatzes und auch Verände-

rungen an der Anlage selbst führen dazu, daß die einmal als günstig erkannten und eingestellten Betriebsbedingungen mit der Zeit nicht mehr dem ursprünglichen Anlagenzustand und damit der Forderung nach höchster Effektivität entsprechen. Abweichungen von der Qualitätsnorm können aber bei der Weiterverarbeitung zu schweren Betriebsstörungen führen. Deshalb ist bei einer kontinuierlichen Einstrangproduktion auch eine kontinuierliche oder quasikontinuierliche Analytik erforderlich. Der erhaltene Analysenwert charakterisiert gleichzeitig das Endprodukt der einen und das Eingangsprodukt der nachfolgenden Stufe. Er wird zur unmittelbaren Prozeßführung benötigt, um rechtzeitig optimale Steuereingriffe (d. h. möglichst im Echtzeitbetrieb) vornehmen zu können und sich so den optimalen Prozeßbedingungen möglichst weit zu nähern. Dabei muß die Anzahl der Probenahmen pro Zeiteinheit der Prozeßdynamik angepaßt sein und die durch die Analysenzeit bedingte Laufzeit (Totzeit) muß so gering gehalten werden, daß ein technisch sinnvoller Steuerungseingriff noch realisierbar ist. In den meisten Fällen liegen Vielkomponentengemische vor, oft mit sehr komplizierten Gehaltsrelationen bis hinein in den Spurenbereich. Ihre Beschreibung ist nicht mehr aus der Messung von Prozeßgrößen möglich, sondern zur Ermittlung dieser Stoffgrößen sind Analyseverfahren hoher Leistungsfähigkeit einzusetzen. Sie müssen die einzelnen Komponenten mit einer solchen Präzision zu bestimmen gestatten, daß zeitliche Gehaltsschwankungen klar erkannt und geforderte Qualitätsgrenzen eingehalten werden können. Damit kann das Gebiet der Prozeßanalytik wie folgt beschrieben werden:

Die Prozeßanalytik dient der Gewinnung von Meßwertinformationen über stoffspezifische Größen von Eingangs-, Zwischen- und Endprodukten stoffwandelnder Prozesse. Dabei kann die Analyse mit prozeßgekoppelten Meßeinrichtungen oder auch prozeßfern im Laboratorium erfolgen. Die erhaltenen Informationen werden zur Steuerung, zur Überwachung und Sicherung, zur Bilanzierung oder zur Optimierung des Prozesses genutzt.

Im Hinblick auf die automatische Prozeßsteuerung ist die Prozeßkopplung für die Analysengeräte anzustreben. Dadurch wird gleichzeitig auch den wachsenden Anforderungen an die Wirtschaftlichkeit von Produktionsprozessen, an die Qualität der Produkte und an einen rationellen Energieeinsatz Rechnung getragen. Aus diesen Gründen ist — international gesehen — die Tendenz erkennbar, eine prozeßgekoppelte Analysentechnik einzusetzen. Daneben gibt es jedoch einen umfangreichen Meßwertbedarf, für dessen Bereitstellung entweder noch keine Geräte zur unmittelbar prozeßgekoppelten Analytik verfügbar sind oder — im Hinblick auf hohe Anschaffungs- und Wartungskosten — die prozeßferne Analytik im Laboratorium günstiger ist. Eine solche »Laboranalytik« zur Prozeßführung muß auf eine schnelle Gewinnung von Analysenwerten orientiert sein. Dies kann durch Auswahl zeitgünstiger Analyseverfahren erreicht werden wie auch durch eine automatisierte Analysentechnik oder durch geeignete arbeitsorganisatorische Maßnahmen. Unter Berücksichtigung von Kosten, Geräteverfügbarkeit und Art der vorgesehenen Meßwertnutzung müssen Analytiker, Verfahrens- und Automatisierungsingenieure verantwortungsbewußt gemeinsam prüfen, ob die jeweilige Problematik durch eine prozeßgekoppelte oder durch eine prozeßferne Analytik günstiger zu lösen ist. Dem Vorzug einer vergleichsweise hohen Präzision und Zuverlässigkeit der Laboranalytik steht die durch Probenahme, Probentransport und Probenvorbereitung bedingte Zeitverzögerung als Nachteil gegenüber.

Aus der Kenntnis des Prozesses und der Stoffeigenschaften des Produktes muß der Analytiker weiterhin Vorschläge für eine repräsentative Beprobung ausarbeiten können. Das gilt sowohl für die prozeßferne wie auch für die prozeßgekoppelte Analytik. In vielen

Fällen muß er — gemeinsam mit dem Ingenieur — die für den Prozeß adäquate ingenieurtechnische Lösung entwickeln. Darüber hinaus muß der Analytiker für die diskontinuierliche Prozeßanalytik Angaben zur Probenfrequenz erbringen können. Dies ist notwendig, um dem Techniker Meßwerte in genügender Dichte zur Verfügung zu stellen, aber gleichzeitig einen unnötig hohen analytischen Aufwand zu vermeiden.

Aus der Kenntnis des Prozesses und der Produkteigenschaften muß der Analytiker für die Prozeßanalytik solche Verfahren auswählen, deren Zeitbedarf, Selektivität und Präzision dem vorliegenden Problem angepaßt sind. Bei diesen Entscheidungen spielen ökonomische Fragen (personeller Aufwand, Automatisierungsaufwand, Gerätevarianten) oft eine wichtige Rolle. Alle diese Größen objektivierbar und dem Nichtanalytiker verständlich zu beschreiben gehört zu den wichtigen Aufgaben des Prozeßanalytikers.

Für die Prozeßüberwachung spielt — wegen ihrer Einfachheit — die Prozeßmeßtechnik eine dominierende Rolle. Aus der Messung von Prozeßgrößen wie Temperatur, Druck oder Menge sind Informationen zum Zustand der Anlage und daraus zum Produkt ableitbar. Aus der Kenntnis des Prozesses muß der Analytiker Vorstellungen entwickeln können, an welcher Stelle eine solche Meßtechnik zweckmäßig einzusetzen ist (und an welchen Stellen sie nicht eingesetzt werden darf!) und wie sie mit prozeßanalytischen Verfahren zu kombinieren ist.

Die vom Analytiker gelieferten Ergebnisse sind für den Techniker die Grundlage der Prozeßführung. Aufgabe des Analytikers ist es deshalb, dem Techniker nach bestem Wissen sichere Werte zu liefern. Das bedeutet, daß er unter den Bedingungen der Prozeßanalytik Systeme zur stabilen inneren Kontrolle aufbauen muß und daß diese Kontrolle ständig zu führen ist. Der Analytiker trägt weiterhin dafür die Verpflichtung, seinem Partner — meist einem Nichtanalytiker — die Tragfähigkeit seiner Analysenwerte in verallgemeinerungsfähiger Form anzugeben. Nur bei einer solchen dem eigenen Resultat gegenüber kritischen Haltung des Analytikers wird der Techniker seinen Auftrag — z. B. einer vorgegebenen Qualitätsgarantie — zuverlässig erfüllen können.

Nicht zuletzt gehört es zu den Aufgaben des Verfahrensingenieurs, bei seiner Prozeßführung den Forderungen des Umweltschutzes zu entsprechen. Diese Forderungen führen sehr oft zu komplexen analytischen Problemen mit extremen Gehaltsrelationen. Hier ist es wiederum Aufgabe des Analytikers, geeignete Analysenverfahren und passende Probenahmetechnologien zu erarbeiten und die gewonnenen Resultate fachgerecht auch aus der Kenntnis gesetzlicher Vorschriften zu interpretieren.

Aus allen diesen — sicherlich nicht vollständig aufgeführten — Problembeispielen zeigt sich die für den Analytiker qualitativ neuartige Stellung in der Prozeßanalytik. Er ist Partner des Ingenieurs bei der Führung eines Prozesses und bei der Konzeption von Anlagen. Zur Lösung dieser Aufgaben benötigt er ein solides Wissen um das Methodenarsenal des Analytikers und die Leistungsfähigkeit dieser Methoden, aber auch ein solides technisches Wissen und zusätzliche Stoffkenntnisse. Der Analytiker muß in der Lage sein, im Kollektiv mitzuarbeiten, dort seine spezifischen Kenntnisse einzubringen und den Dialog mit Fachkollegen anderer Disziplinen zu führen.

Nur in der Breite eines solchen Wissens — gepaart mit der Bereitschaft zur Kooperation — wird der Analytiker seiner Aufgabe gerecht, als »Prozeßanalytiker« hohe Verantwortung in der chemischen Produktion zu übernehmen und erfolgreich teilzuhaben bei der Lösung technologischer Aufgabenstellungen mit hoher gesellschaftlicher Relevanz.

Literatur

- [1.1] DOERFFEL, K.; ZIMMERMANN, G.: Prozeßanalytik — technologische Erfordernisse und analytische Möglichkeiten. Wiss. Z. Techn. Hochschule Leuna-Merseburg **26** (1984) 10—12
- [1.2] HAUTHAL, H. G.: Was erwartet der Technologe vom Analytiker? Wiss. Z. Techn. Hochschule Leuna-Merseburg **22** (1980) 300—310
- [1.3] METZNER, K.: Neue Aspekte der Prozeßanalytik. Wiss. Z. Techn. Hochschule Leuna-Merseburg **26** (1984) 18—22
- [1.4] MAHRWALD, R.: Zur Ökonomie der analytischen Charakterisierung chemischer Prozesse. Wiss. Z. Techn. Hochschule Leuna-Merseburg **26** (1984) 4—9
- [1.5] AK: Lehrbuch der technischen Chemie. 4. Auflage. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1984

2. Analytische Messungen

Messungen der verschiedensten Art bilden die Grundlage jeder prozeßanalytischen Aussage. Der Aufbau und das Verhalten von Meßeinrichtungen können durch einfache Gesetzmäßigkeiten beschrieben werden wie auch die Umformung des Meßwertes in den gesuchten Gehaltswert. Ebenfalls kann die Leistungsfähigkeit von Analysenverfahren (Präzision, Selektivität/Spezifität, Zeitbedarf, Kosten) in verallgemeinerungsfähiger Form beschrieben werden. Eine solche objektivierbare Beschreibung prozeßanalytischer Verfahren ist notwendig zur Charakterisierung ihrer Leistungsfähigkeit. Eine solche Charakterisierung bildet aber gleichzeitig die Grundlage für einen Dialog zwischen dem Analytiker und seinen Fachkollegen der Chemie und Verfahrenstechnik.

2.1. Zufallsfehler bei analytischen Messungen

Mittelwert und Standardabweichung. Bei sehr häufiger Wiederholung einer Analyse streuen die n Werte im Bereich $x_{\min} \dots x_{\max}$ mit der größten Häufigkeit etwa in der Bereichsmitte. Man kann den Bereich in k Klassen der Breite d einteilen. Dann fallen in jeder Klasse n_i Werte, und man erhält als relative Häufigkeit $k_{\text{rel}} = n_i/n$. Die Darstellung der relativen Häufigkeit als Funktion der Klassennummer ($1 \dots k$) führt bei sehr kleiner Klassenbreite ($d \rightarrow 0$) und genügend großer Meßwertanzahl ($n \rightarrow \infty$) in vielen Fällen zur GAUSS-Verteilung (Bild 2.1.1). Das Kurvenmaximum an der Stelle $x = \mu$ ergibt sich aus dem arithmetischen Mittel aller Meßwerte:

$$\mu = \sum_{i=1}^n x_i/n \quad (2.1.1)$$

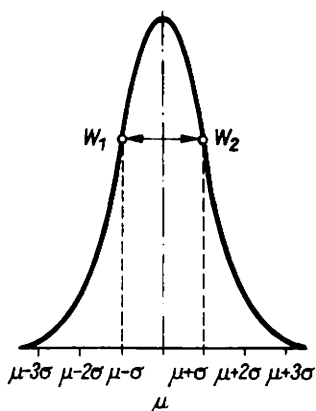


Bild 2.1.1. Geometrische Bedeutung von Mittelwert und Standardabweichung bei der GAUSS-Funktion

Bei Abwesenheit systematischer Fehler ist μ dem wahren Gehalt der Probe μ_0 gleich. Die Breite der GAUSS-Kurve kann durch den Abstand der beiden Wendepunkte $W_1 W_2$ beschrieben werden. Die Größe

$$\frac{1}{2} W_1 W_2 = \sigma_x = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \mu)^2}{n - 1}} \quad (2.1.2)$$

bezeichnet man als die Standardabweichung. Sie ist ein Maß für die Größe des Zufallsfehlers einer Analysenmethode. Häufig benutzt man auch den Variationskoeffizienten

$$V_x = \sigma_x / \mu \approx \sigma_x / \bar{x} \quad (2.1.3)$$

als eine relative Fehlerangabe.

Liegt ein Ensemble von Mittelwerten $\bar{x}_i$ aus jeweils n_A Parallelbestimmungen vor, so gilt

$$\begin{aligned} \mu_M &= \mu \\ \sigma_M &= \sigma / \sqrt{n_A} \end{aligned} \quad (2.1.4)$$

Der Mittelwert bleibt unverändert, die Standardabweichung vermindert sich um den Faktor $1/\sqrt{n_A}$.

Bei der funktionsmäßigen Verknüpfung zweier (oder mehrerer) Meßwerte pflanzen sich ihre Fehler fort. Besteht zwischen n voneinander unabhängige Variablen ein Zusammenhang der Form

$$y = f(x_1; x_2; x_3 \dots x_n) \quad (2.1.5)$$

so läßt sich der zugehörige Gesamtfehler σ_y angeben durch

$$\sigma_y^2 = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right)^2 \sigma_{x_1}^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \right)^2 \sigma_{x_2}^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n} \right)^2 \sigma_{x_n}^2 \quad (2.1.6)$$

Sind die Meßgrößen durch die vier Grundrechnungsarten miteinander verknüpft, so erhält man für die Fehlerfortpflanzung folgende einfache Beziehungen:

Funktion	Fehlerfortpflanzung
----------	---------------------

$z = x + y$	$\sigma_z^2 = \sigma_x^2 + \sigma_y^2$
$z = x - y$	

$z = x \cdot y$	$\left(\frac{\sigma_z}{z} \right)^2 = \left(\frac{\sigma_x}{x} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_y}{y} \right)^2$
$z = x : y$	

(2.1.7)

Die Teilfehler addieren sich also stets quadratisch. Bei Summen und Differenzen sind die Quadrate der Absolutfehler, bei Produkten oder Quotienten die Quadrate der Relativfehler zu addieren.

Eine Sonderstellung nehmen Analysenverfahren ein, bei denen man den gesuchten Gehalt durch Auszählen charakteristischer, diskreter Ereignisse findet (z. B. Radiometrie, Röntgenspektrometrie).

Die aus Zählvorgängen abgeleiteten Ergebnisse folgen meist einer POISSON-Verteilung.

Bei ihr besteht zwischen Mittelwert μ mehrerer gezählter Ereignisse x und Standardabweichung σ die Beziehung

$$\sigma = \sqrt{\mu} \quad (2.1.8)$$

Für große Werte von x ($x > 100$) läßt sich die POISSON-Verteilung gut durch eine GAUSS-Verteilung annähern.

Aus der üblicherweise vorliegenden begrenzten Anzahl von Meßwerten erhält man statt der Parameter μ und σ deren Schätzwerte

$$\bar{x} = \sum_1^n x_i/n \quad s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2.1.9)$$

Die bei der Berechnung von s auftretende Größe $n-1$ entspricht der Zahl der Kontrollmessungen, man bezeichnet sie als die Anzahl der Freiheitsgrade (FG) f . Für $f > 20$ kann in guter Näherung $s \approx \sigma$ gesetzt werden.

Bei analytischen Messungen fallen meist Doppelbestimmungen x'_i und x''_i an m verschiedene Proben an. Die Standardabweichung ergibt sich dann nach

$$s = \sqrt{\frac{\sum_1^m (x'_i - x''_i)^2}{2m}} \quad (2.1.10)$$

$f = m$ FG

Vertrauensintervall. Integration der GAUSS-Funktion liefert das GAUSSsche Fehlerintegral. Die sich bei Integration in den Grenzen $-\infty < x < +\infty$ ergebende Fläche wird gleich Eins gesetzt (Bild 2.1.2). Den Bruchteil P dieser Fläche erhält man, wenn man nur im Bereich $-u\sigma_x$ bis $+u\sigma_x$ integriert. Innerhalb dieser Grenzen liegen dann $100 P \%$ der unendlich vielen Werte.

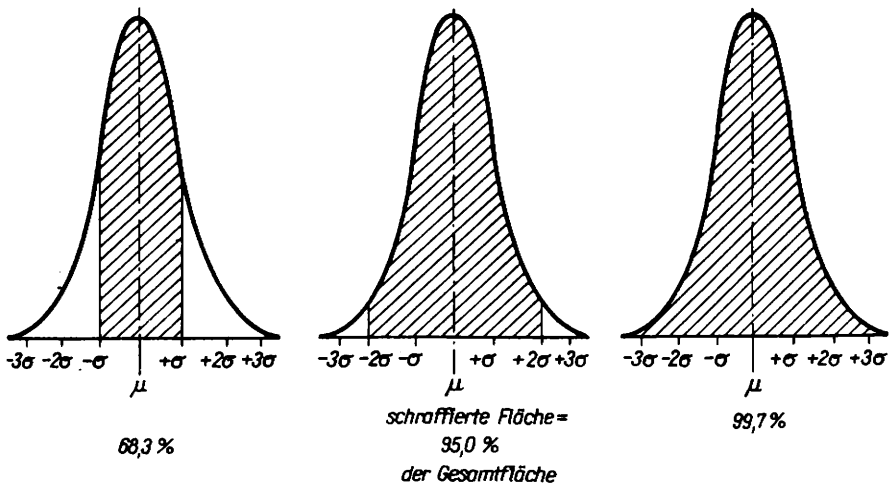


Bild 2.1.2. Integration der GAUSS-Funktion im Bereich $\mu \pm u(P) \sigma$

Für den einzelnen Wert stellt P gleichzeitig die Wahrscheinlichkeit dafür dar, innerhalb welcher Grenzen er infolge des Zufallsfehlers vom wahren Wert μ_0 abweicht. Für einen Mittelwert $\bar{x}$ aus n_A Parallelbestimmungen gilt

$$\mu - \frac{u(P) \sigma_x}{\sqrt{n_A}} < \bar{x} < \mu + \frac{u(P) \sigma_x}{\sqrt{n_A}} \quad (2.1.11)$$

Der gefundene Analysenwert weicht mit der Wahrscheinlichkeit P um weniger als $\pm u(P) \sigma_x / \sqrt{n_A}$ vom wahren Gehalt der Probe ab. Die Größe $u(P) \sigma_x / \sqrt{n_A}$ wird als Vertrauensintervall bezeichnet. Man kann es als den mit der Wahrscheinlichkeit P gültigen, zum Mittelwert $\bar{x}$ gehörigen Fehler ansehen. Die Wahrscheinlichkeit P , daß diese Fehlerangabe zutrifft, kann erhöht werden, indem man die Integrationsgrenzen $\pm u(P) \sigma_x$ weiter spannt (Tab. 2.1.1). Im Bereich $\pm 3\sigma_x$ erfaßt man mit $P = 0,997$ »fast alle« Werte. Ergebnisse, die außerhalb dieses Bereiches liegen, sieht man – z. B. als Folge eines systematischen Fehlers – meist als nicht mehr zum Ensemble mit μ und σ gehörig an.

Tabelle 2.1.1. Werte für P , $\bar{P}$ und $u(P)$					
P	$\bar{P}$	$u(P)$	P	$\bar{P}$	$u(P)$
0,683	0,842	1,00	0,98	0,99	2,33
0,90	0,95	1,64	0,99	0,995	2,58
0,95	0,975	1,96	0,997	0,9985	3,00

Die Standardabweichung einer Differenz $d = x'_i - x''_i$ ist nach Gleichung (2.1.7) gegeben nach $\sigma_d \approx \sigma_x \sqrt{2}$. Daraus folgt das Vertrauensintervall für d zu

$$\Delta d = u(P) \sigma_d = u(P) \sigma_x \sqrt{2} \quad (2.1.12)$$

Das Vertrauensintervall Δd für $P = 0,95$ sieht man üblicherweise als noch zulässige Differenz zwischen den beiden Werten einer Doppelbestimmung an und erhält

$$x' - x'' \leq 2\sigma_x \sqrt{2} = w \quad (2.1.13)$$

Die Größe w wird oft als die Wiederholbarkeit bezeichnet.

Integriert man die GAUSS-Funktion im Bereich $\mu - \frac{u\sigma_x}{\sqrt{n_A}} < \bar{x} < +\infty$, so erhält man

den Flächenanteil $\bar{P}$. Der Einzelwert $\bar{x}$ wird mit Wahrscheinlichkeit $\bar{P}$ oberhalb der Schranke $\mu - \frac{u\sigma_x}{\sqrt{n_A}}$ liegen, wobei er beliebig hohe Werte annehmen kann. Das Ver-

trauensintervall ist hier also einseitig begrenzt. Derart einseitig (nach oben oder nach unten) begrenzte Vertrauensintervalle spielen bei allen Qualitätsforderungen eine wichtige Rolle. Zwischen den Sicherheiten für die ein- und zweiseitigen $\bar{P}$ bzw. P gilt die Beziehung

$$\bar{P} = 0,5 + P/2$$

Eine Zusammenstellung häufig benutzter Werte von P bzw. $\bar{P}$ mit den zugehörigen Integrationsgrenzen u gibt Tabelle 2.1.1. Die Wahl von P (bzw. $\bar{P}$) ist zunächst eine Angelegenheit gegenseitiger Übereinkunft, üblich ist $P = 0,95$ ($\bar{P} = 0,95$) oder auch bei höheren Ansprüchen $P = 0,99$ ($\bar{P} = 0,99$).

Bei Benutzen des Schätzwertes s der Standardabweichung erhält man das Vertrauensintervall nach

$$\Delta \bar{x} = \pm \frac{t(P, f) \cdot s}{\sqrt{n_A}} \quad (\text{zweiseitige Begrenzung}) \quad (2.1.14)$$

$$\Delta \bar{x} = + \frac{t(P, f) \cdot s}{\sqrt{n_A}} \quad (\text{einseitige Begrenzung im Falle der Wertkomponente})$$

Die Zahl der Freiheitsgrade entspricht stets der zur Standardabweichung s gehörigen Anzahl; n_A ist die zum speziellen Mittelwert gehörige Zahl von Parallelbestimmungen. Werte für $t(P, f)$ gibt Tabelle 2.1.2.

f $t(P, f)$ für			f $t(P, f)$ für		
	$P = 0,95$	$P = 0,99$		$P = 0,95$	$P = 0,99$
1	12,71	63,66	11	2,20	3,11
2	4,30	9,92	12	2,18	3,06
3	3,18	5,84	13	2,16	3,01
4	2,78	4,60	14	2,14	2,98
5	2,57	4,03	15	2,13	2,95
6	2,45	3,71	16	2,12	2,92
7	2,36	3,50	17	2,11	2,90
8	2,31	3,36	18	2,10	2,88
9	2,26	3,25	19	2,09	2,86
10	2,23	3,17	20	2,09	2,85

Tabelle 2.1.2
Integralgrenzen der t -Verteilung für $P = 0,95$ und $P = 0,99$

2.2. Messungen und Meßeinrichtung

Meßsignale. Ziel einer jeden Analyse ist es, Informationen über den vorgegebenen Stoff zu gewinnen. Diese Informationen können die quantitative oder die qualitative Stoffzusammensetzung beinhalten. Bei einer solchen Analyse können die verschiedenartigsten chemischen oder physikalischen Vorgänge ausgenutzt werden. Bei aller Vielfalt der Analysenverfahren sind in jedem Falle die von ihnen gelieferten Signale der Träger dieser Informationen. Signale sind zeitlich veränderliche (meist elektrische) Größen, ihre Parameter widerspiegeln die stofflich interessierenden Eigenschaften.

Unter definierten stofflichen Bedingungen z ($z = \text{const.}$) steht die Amplitude y des Signals im direkten Zusammenhang mit der Menge des analysierten Stoffes (die Signalamplitude wird in der Analytik oft als die Intensität bezeichnet). Die Umformung der Signalintensität y in den Gehalt x ist leicht möglich über eine experimentell zu bestimmende Eichfunktion. Eine zeitabhängige zweidimensionale Verfolgung der quantitativen Zusammensetzung $x(t)$ stellt das vorrangige Anliegen der Prozeßanalytik dar. Die dabei auftretenden Signale können analog oder diskret sein. Diese Zuordnung gibt gleichzeitig Auskunft über den Wertevorrat des Informationsparameters Intensität y bzw. Gehalt x . Bei einem analogen Signal kann der Informationsparameter y innerhalb vorgegebener Grenzen jeden beliebigen Wert annehmen. Der Wertevorrat ist damit (theoretisch) unendlich groß. Bei einem digitalen Signal dagegen ist der Informationsparameter y gequantelt, er kann daher nur bestimmte Werte annehmen, der Wertevorrat ist endlich.

Unabhängig von dieser Zuordnung kann ein Signal entweder kontinuierlich oder diskontinuierlich sein. Diese Einteilung gibt Auskunft über die zeitliche Verfügbarkeit des Informationsparameters. Bei einem kontinuierlichen Signal liegt der Informationsparameter zu jedem Zeitpunkt vor, während bei einem diskontinuierlichen Signal der Informationsparameter nur in bestimmten, oftmals gleichen Zeitabständen verfügbar ist. Beispiele für verschiedenartige aufgezeichnete Signale $y(t)$ gibt Bild 2.2.1.

Digitale Signale sind diskrete Signale, bei denen die diskreten Werte des Informationsparameters nach einer vereinbarten Zuordnung (Kode) mit einem Zahlwort belegt werden. Die Einzelwerte sind ganzzahlige Vielfache einer Einheit. Digitale Signale müssen — von primären Zählvorgängen (z. B. kernphysikalische Meßtechnik) abgesehen — aus Analogsignalen erzeugt werden (Analog-Digital-Umsetzung, ADU). Da dieser Wandlungsvorgang eine bestimmte Zeit benötigt, sind Digitalsignale in der Regel diskontinuierlich. Beim »Ablesen« einer Analogwertanzeige (Zeigerstellung) vollzieht der Beobachter unbewußt eine Digitalisierung. Er quantisiert die Anzeige und ordnet dieser Qualität durch Verwendung des üblichen Dezimalsystems (Kodierung) einen Zahlwert zu.

Bei manchen Verfahren wird die Intensität y in Abhängigkeit einer Stoffeigenschaft z registriert. Als solche typische Stoffeigenschaften werden z. B. die Retentionszeit in der

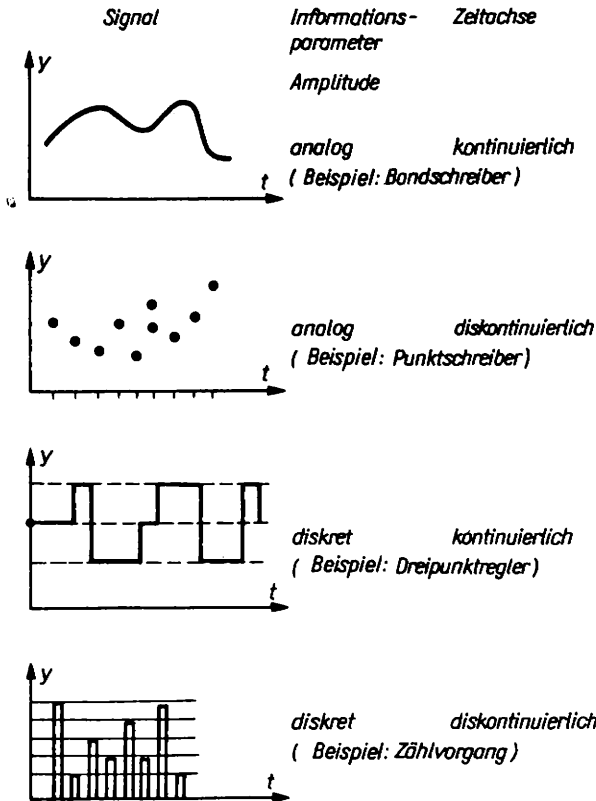


Bild 2.2.1. Signalformen

Gaschromatographie oder die Frequenzskala in der Spektroskopie oder das Elektrodenpotential in der Polarographie benutzt. Bei dieser zweidimensionalen Darstellung erhält man Signale mit der Form von Verteilungsfunktionen (GAUSS- oder LORENTZ-Funktion) bzw. der zugehörigen Integralkurve. Die Lage des Signalmaximums $z_{\max}$ auf der z-Skala ist ein Maß für die Eigenschaft des betreffenden Stoffes. Die Intensität eines solchen Signals y ist durch die von der GAUSS- bzw. LORENTZ-Funktion umschlossene Fläche gegeben. (Aus Einfachheitsgründen wird oft nur die Signalthöhe im Maximum ausgewertet, dabei setzt man Konstanz der Signalform – insbesondere der Signalthalbwertsbreite – voraus.) Die bei der zweidimensionalen Darstellung $y(z)$ gewonnenen Intensitäten müssen ebenfalls durch experimentelle Eichung (Abschn. 2.4.) in die Gehaltswerte umgeformt werden.

Meßbereich und Meßfehler. Am Ausgang eines Analysengerätes oder eines Meßinstrumentes erhält man eine analoge Größe y , sie steht mit dem gesuchten Gehalt oder dem gesuchten Meßwert in unmittelbarem Zusammenhang. Die prinzipiellen Grenzen des Bereiches $y_{\min} < y < y_{\max}$ sind durch den Zufallsfehler bei der Messung von y bedingt. Es soll angenommen werden, daß im Bereich $y_{\min} \dots y_{\max}$ die Absolutstandardabweichung konstant bleibt, d. h. $\sigma_y = \text{const.}$ Mit dem durch die Meßeinrichtung vorgegebenen $y_{\max}$ erhält man dann die Relativstandardabweichung zu $V_y = \sigma_y / y_{\max}$. Die untere Grenze $y_{\min}$ ist bedingt durch die Forderung, daß y mit $\bar{P} = 0,998$ signifikant nachgewiesen werden soll. Das ist erfüllt, falls

$$y = y_{\min} = 3\sigma_y \quad (2.2.1)$$

Für diesen Wert erhält man als Relativstandardabweichung

$$\frac{\sigma_y}{y_{\min}} = \frac{\sigma_y}{3\sigma_y} = 0,33 \quad (\cong 33\%) \quad (2.2.2)$$

Damit sind obere und untere Grenzen festgelegt. Bei dem vorausgesetzten $\sigma_y = \text{const.}$ gilt

$$\frac{\sigma_y}{y_{\max}} : \frac{\sigma_y}{y_{\min}} = \frac{y_{\min}}{y_{\max}} = \frac{V_y}{0,33} = 3V_y \quad (2.2.3)$$

Daraus folgt

$$y_{\min} = 3y_{\max} \cdot V_y \quad (2.2.4)$$

und

$$y_{\max} - y_{\min} = y_{\max}(1 - 3V_y) \quad (2.2.5)$$

Die Spanne des Meßbereiches wird bestimmt durch V_y . Verringerung von V_y bedeutet neben einem zuverlässigeren Wert y gleichzeitig einem weiter gespannten Meßbereich.

Bei dem vorausgesetzten $\sigma_y = \text{const.}$ wird die Relativstandardabweichung umgekehrt proportional zu y . Diese Erhöhung von σ_y/y macht sich besonders deutlich bei kleinen Werten von y . Deshalb sollen nach Möglichkeit Messungen im Bereich $y > (0,33 \dots 0,20) y_{\max}$ erfolgen. Anderenfalls muß man mit einem extrem hohen Relativfehler rechnen.

Nach Gleichung (2.1.13) sind zwei Meßwerte y_i und y_k dann mit $P = 0,95$ unterschieden, falls

$$|y_i - y_k| > 2\sigma_y \sqrt{2} \quad (2.2.6)$$

Damit kann man die Anzahl der im Bereich $y_{\min} \dots y_{\max}$ unterscheidbaren Meßwerte angeben. Der Ausdruck

$$\frac{y_{\max} - y_{\min}}{2\sigma_y \sqrt{2}} = A_M \quad (2.2.7)$$

stellt das für die Intensitätsmessung erreichbare relative Auflösungsvermögen dar. Der Zufallsfehler der Messung begrenzt somit den theoretisch unendlich großen Wertevorrat des analogen Signals auf eine endliche Anzahl. Der Wertevorrat wird um so weniger eingeschränkt, je präziser das Analysenverfahren arbeitet.

Fehlerklasse von Meßinstrumenten. Zur exakten Kennzeichnung der Fehler einer Meßeinrichtung müßten zu jedem Wert von y die zugehörige Standardabweichung sowie der zugehörige systematische Fehler angegeben werden. Um derartige umfangreiche Fehlerangaben zu vermeiden, legt man den Betrag des größten Gesamtfehlers Δy im Bereich $y_{\min} \dots y_{\max}$ zugrunde. Man bildet

$$\delta^* = \frac{\Delta y}{y_{\max} - y_{\min}} \cdot 100 \quad (2.2.8)$$

Diese Größe — in bestimmte Wertestufen eingeteilt — bezeichnet man als Fehlerklasse. Fehlerklassen für Geräte der Betriebsmeß-, Steuerungs- und Regelungstechnik sind

0,01	0,025	0,1	0,25	0,4
0,6	1	1,6	2,5	4

sowie 6 und 10 speziell für Geräte zur Bestimmung von Stoffeigenschaften und Stoffzusammensetzungen.

Für elektrisch anzeigende Meßgeräte gelten die Fehlerklassen

0,1	0,2	0,5	1	1,5	2,5
-----	-----	-----	---	-----	-----

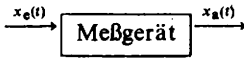
Beispiel: Ein Meßgerät besitzt einen Meßbereich von $y_{\max} = 250$ Skt und $y_{\min} = 50$ Skt. Die vom Hersteller angegebene Fehlerklasse sei 1,5. An jeder Stelle des Meßbereiches muß nach Gleichung (2.2.8) mit einem Absolutfehler von

$$\Delta y = \frac{(200 - 50) \cdot 1,5}{100} = \pm 2,25 \text{ Skt}$$

gerechnet werden. Der zugehörige prozentuale Fehler beim Meßwert $y_{\max} = 200$ Skt beträgt 1,125%, bei $y_{\min} = 50$ Skt, dagegen $\pm 4,5\%$.

Dynamisches Verhalten. Meßgeräte besitzen stets eine nicht vernachlässigbare Trägheit. Der Änderung des zu messenden Wertes («Eingangsgröße» $x_e(t)$) folgt die Anzeige («Ausgangsgröße» $x_a(t)$) nur zögernd. Erst dann wird der neue Wert richtig angezeigt, wenn er genügend lange unverändert blieb. Das dynamische Verhalten von Meßgeräten ist häufig beschreibbar als »Proportionalverhalten mit Verzögerung 1. Ordnung«

(»PT₁-Verhalten«). Sind $x_e(t)$ und $x_a(t)$ die Eingangs- und Ausgangsgrößen des Meßgerätes



so gilt für ein solches Übertragungsverhalten

$$T_1 \frac{dx_a(t)}{dt} + x_a(t) = x_e(t) K \quad (2.2.9)$$

Die interessierende Ausgangsfunktion $x_a(t)$ ist dabei als Wirkung des Systems (Meßgerät) auf die Ursache $x_e(t)$ aufzufassen. Zum Zwecke des Vergleiches und zur experimentellen Ermittlung der zunächst noch unbekannten Konstanten T_1 (Zeitkonstante) und K benutzt man häufig den in der Regel leicht realisierbaren Zeitverlauf einer Sprungfunktion als Eingangsfunktion:

$$x_e = x_{es} = \begin{cases} 0 & \text{für } t \leq 0 \\ x_{e0} & \text{für } t > 0 \end{cases}$$

wobei x_{e0} als Sprunghöhe bezeichnet wird.

Die Reaktion des Systems (Wirkung) auf eine solche Funktion (Testfunktion) nennt man Sprungantwort. Die Sprungantwort bei einem durch Gleichung (2.2.9) beschriebenen Übertragungsverhalten lautet:

$$x_{as} = Kx_{e0}(1 - e^{-t/T_1}) \quad (2.2.10)$$

Der Verlauf dieser Funktion im Falle des positiven Sprunges $0 \rightarrow 1$ ist im Bild 2.2.2 dargestellt.

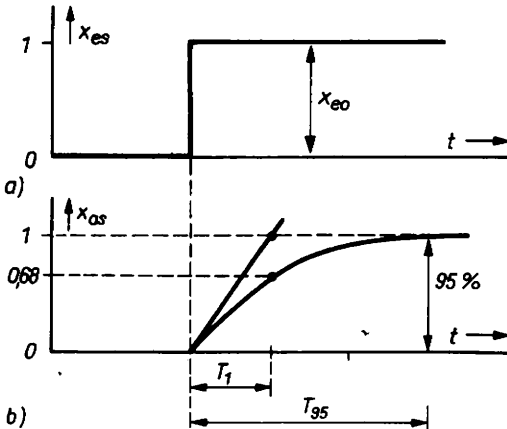


Bild 2.2.2. a) Sprungfunktion
b) Sprungantwort
 x_e Sprunghöhe in der Eingangsfunktion
 x_{as} Sprunghöhe in der Antwortfunktion

Aus Gleichung (2.2.10) folgt:

- Für $t \rightarrow \infty$ wird der Ausgangswert Kx_{e0} erreicht, d. h., die Ausgangsgröße x_a ist der Eingangsgröße $x_e = x_{e0}$ schließlich proportional (Proportionalverhalten). Die Systemkonstante K ist bestimmbar, indem der stationäre Endwert durch die bekannte Sprunghöhe geteilt wird.

- Die Gleichung der Tangente für $t = 0$ lautet nach Gleichung (2.2.11)

$$y = \left(\frac{dx_{as}(t)}{dt} \right)_{t=0} \cdot t = \frac{Kx_{e0}}{T_1} \cdot t \quad (2.2.11)$$

Diese Funktion erreicht mit $t = T_1$ den Wert $Kx_{e0} = 100\%$. Daraus ergibt sich eine einfache graphische Bestimmung der Zeitkonstante T_1 aus der experimentell ermittelten Sprungantwort, indem man die Nullpunkt tangente der Sprungantwort zeichnet. Ihr Schnittpunkt mit dem 100% -Wert liefert $t = T_1$.

- Der Verlauf der Sprungantwort beim Proportionalverhalten mit einer Verzögerung 1. Ordnung ist durch die Werte der Tabelle 2.2.1 zu charakterisieren.

Der Wert $x_{as} = 50\%$ wird zum Zeitpunkt $T_{50} = -\ln 0,5 T_1 = 0,69 \cdot T_1$ erreicht (Halbwertszeit).

Aus den Zahlen wird deutlich, daß nach Ablauf von 4 bis 5 Zeitkonstanten der Übergangsvorgang praktisch abgeschlossen ist.

Zeit t	x_{as}	
	$0 \rightarrow 1$	$1 \rightarrow 0$
0	0,0	100,0
T_1	63,2	36,8
$2 T_1$	86,5	13,5
$3 T_1$	95,0	5,0
$4 T_1$	98,2	1,8
$5 T_1$	99,3	0,7

Tabelle 2.2.1.

Werte der Sprungantwort x_{as} für Positiv- ($0 \rightarrow 1$) und Negativsprung ($1 \rightarrow 0$)

- Zur Kennzeichnung des dynamischen Verhaltens von Meßeinrichtungen gibt der Gerätehersteller meist die T_{95} -Zeit an.

Die T_{95} -Zeit ist diejenige Zeit, die von der Aufgabe einer positiven Sprungfunktion an vergeht, bis das Gerät am Ausgang bleibend in einen Toleranzbereich von $100\% \pm 5\%$ eintritt. (Entsprechendes gilt für den Fall der negativen Sprungfunktion.)

Diese Definition berücksichtigt die Möglichkeit, daß das Gerät auf eine eingangsseitige

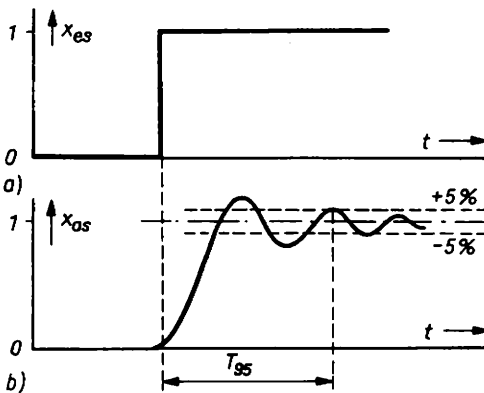


Bild 2.2.3. a) Sprungfunktion
b) Sprungantwort
bei überschwingendem Signalverlauf

Sprungfunktion kein Proportionalverhalten 1. Ordnung — wie bisher vorausgesetzt — zeigt, sondern eine Sprungantwort etwa entsprechend Bild 2.2.3 aufweist. Unser Betrachtungsfall ist in dieser Definition enthalten, wobei erkennbar ist (s. Tab. 2.2.1), daß beim PT_1 -Verhalten mit hinreichender Näherung

$$T_{95} = 3T_1 \quad (2.2.12)$$

gilt.

Diese Aussage ist zu präzisieren. Durch Transportvorgänge im Gerät bedingt, kann das Übertragungsverhalten durch eine zusätzliche Laufzeit T_L (früher Totzeit) beeinflusst werden, so daß die Sprungantwort (PT_1 -Verhalten mit Laufzeit) den Verlauf von Bild 2.2.4 zeigt. In einem solchen Falle ist zu beachten, daß die reale T_{95} -Zeit die Summe aus Laufzeit T_L und der »reinen« T_{95} -Zeit darstellt.

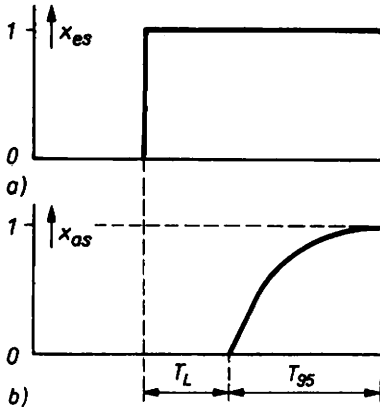


Bild 2.2.4. a) Sprungfunktion
b) Sprungverlauf
bei Auftreten einer Laufzeit T_L

Von praktischem Interesse ist die Frage nach der resultierenden T_{95} -Zeit bei Hintereinanderschalten (Reihenschaltung) von mehreren Elementen oder Geräten mit den Zeitkonstanten T_{1i} . Für zwei in Serie geschaltete Elemente mit den Zeitkonstanten $T_{11} = T_{12}$ gilt

$$\frac{T_{12}}{T_{11}} = C = \frac{T_{95}(2)}{T_{95}(1)} \quad (2.2.13)$$

und

$$\begin{aligned} T_{95}(\text{ges}) &= k_1 \cdot T_{11} \\ T_{95}(\text{ges}) &= k_2 T_{95}(1) \end{aligned} \quad (2.2.14)$$

Zahlenwerte für k_1 und k_2 sind in Tabelle 2.2.2 aufgeführt. (Die bei Reihenschaltungen resultierende gesamte Laufzeit ergibt sich einfach als Summe der einzelnen Laufzeiten.)

Beispiel:

a) Ein Gerät besitzt eine T_{95} -Zeit von 12 s, das andere eine T_{95} -Zeit von 6 s.

$$\frac{(T_{95})_2}{(T_{95})_1} = 0,5 = C$$

Resultierende T_{95} -Zeit: $1,230 \cdot 12 \text{ s} = 14,8 \text{ s}$

b) $(T_{95})_1 = 12 \text{ s} = (T_{95})_2 = 12 \text{ s}$

Resultierende T_{95} -Zeit: $1,583 \cdot 12 = 19 \text{ s}$

C	k_1	k_2
0	2,996	1,000
0,1	3,101	1,035
0,2	3,219	1,074
0,3	3,352	1,119
0,4	3,350	1,170
0,5	3,676	1,230
0,6	3,865	1,290
0,7	4,069	1,358
0,8	4,284	1,430
0,9	4,510	1,506
1	4,742	1,583

Tabelle 2.2.2.

Zahlenwerte zum Abschätzen von $(T_{95})_{\text{ges}}$ und $T_{1(\text{ges})}$

Die Meßeinrichtung als System. Unabhängig von der jeweiligen speziellen meßtechnischen Funktion kann man jede Meßeinrichtung im Sinne der Kybernetik als System einer Signalübertragung auffassen. Für den Fall einer quantitativen Analyse zeigt dies Bild 2.2.5.

Die Folge Eingangssignal – Meßsystem – Ausgangssignal repräsentiert dabei ein kausales Wirkungsschema, in dem das Meßsystem die zusammengefaßte Gesamtwirkung eines Übertragungsgliedes übernimmt. Eingangssignale sind zu bestimmende Meßgrößen wie Temperatur, Druck, pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit usw. In der Mehrzahl sind diese Eingangsgrößen analoge Signale. Diskrete Eingangssignale treten bei Zählgrößen auf (Stückzahlen, Impulse). Die Eingangssignale sind die Ursache in der Kausalfolge, die vom Meßsystem auf Grund seiner inneren Struktur und Funktion in die Ausgangssignale als kausale Wirkung transformiert werden. Ausgangssignale können sein: Auslenkung eines Zeigers, Registrierausschlag, digitale Zifferndarstellung, codiertes Binärwort, Ziffernausdruck, analoger Spannungswert . . .

Die Transformation der Meßgröße in ein geeignetes Ausgangssignal bezeichnet man als Wandlung. In den meisten Fällen bedarf dieser Wandlungsprozeß einer von außen zugeführten elektrischen oder pneumatischen Hilfsenergie. In modernen Meßeinrichtungen wird meist elektrische Hilfsenergie verwendet. Die damit verbundene Abbildung (Wandlung) der Meßgröße x_M in ein elektrisches Ausgangssignal y bietet gegenüber anderen Hilfsenergiearten erhebliche Vorteile bei der häufig erforderlichen Signalübertragung vom Meßort zur räumlich entfernten Meßwerte oder zum Prozeßrechner. Außerdem ist eine moderne diskrete Meßwertverarbeitung bei digitaler Meßwertausgabe praktisch nur mit elektrischen Mitteln durchzuführen. Der Prozeß der Signalwandlung vollzieht sich in einer Meßeinrichtung im allgemeinen stufenweise in einer Meßkette, die eine Folge von Funktionselementen darstellt, die als Wandler bezeichnet werden. Zu einem jeden Wandler gehören ein Eingangs- und Ausgangssignal. Sind beide Signale

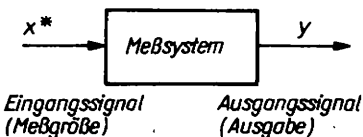


Bild 2.2.5. Die Meßeinrichtung als System

analog, nennt man den Wandler Umformer; der Wandler trägt die Bezeichnung Umsetzer, wenn wenigstens eines der beiden Signale diskret ist.

Bild 2.2.6 zeigt als Meßkette die allgemeine innere Struktur des Meßsystems von Bild 2.2.5.

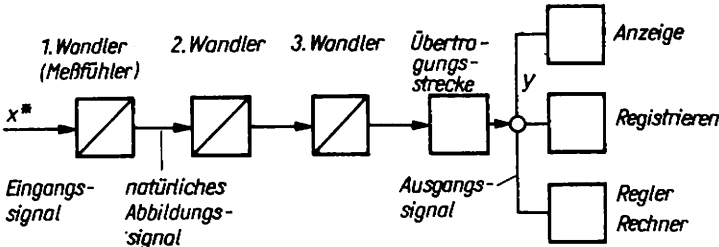


Bild 2.2.6. Signalflußschema in einer Meßkette bei analoger Informationsgewinnung

Hierbei wird das Beispiel einer analogen Informationsgewinnung betrachtet. Als Eingangssignal der Meßkette beeinflußt die Meßgröße den für die Funktionserfüllung der Struktur wesentlichen 1. Wandler, der als Meßfühler, Geber oder Sensor bezeichnet wird. Der Meßfühler repräsentiert das für das jeweilige Meßverfahren charakteristische physikalische Wirkungsprinzip. Sein Ausgangssignal ist das natürliche Abbildungssignal, das durch die nachfolgenden Wandlerstufen bis zur Abbildung auf das vorgesehene Ausgangssignal weiterverarbeitet wird (z. B. Verstärker).

Das allgemeine Signalflußschema im Bild 2.2.6 wird durch eine Meßeinrichtung realisiert, bei der die Gewinnung des Ausgangssignales als unmittelbare Messung nach dem Ausschlagverfahren erfolgt. Dieses Prinzip liegt jedem einfachen Meßgerät zugrunde. Es ist dadurch charakterisiert, daß auf das Meßsystem MS einwirkende äußere Störeinflüsse x_z (Bild 2.2.7) voll in das Ausgangssignal eingehen.

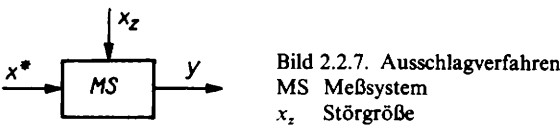


Bild 2.2.7. Ausschlagverfahren
MS Meßsystem
 x_z Störgröße

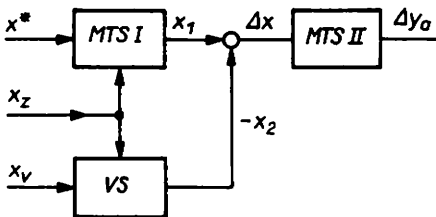


Bild 2.2.8. Vergleichsverfahren
 x Meßgröße
 x_v Vergleichsgröße
 x_z Störgröße
MTS Meßteilsystem
VS Vergleichssystem

Bild 2.2.8 zeigt die Meßsystemstruktur für das Vergleichs- oder Differenzverfahren. Hierbei wird in der Meßeinrichtung die Differenz zwischen der eigentlichen Meßgröße x^* und einer bekannten Vergleichsgröße x_v gebildet und als Ausgangsgröße Δy_a abgebildet. Die Funktion der Vergleichsgröße übernimmt entweder eine gleichartige, konstante

Meßgröße x_d , die vom Vergleichssystem VS erfaßt und über x_2 zur Differenzbildung genutzt wird, oder die durch eine Hilfseinrichtung erzeugte konstante Größe x_2 . Der Vorteil dieses Verfahrens besteht in einer durch die erfolgende Nullpunktunterdrückung erzielbaren höheren Meßempfindlichkeit sowie in einer automatischen Kompensation von Störungen, die mit gleicher Wirkung die Teilsysteme MTS I und VS beeinflussen.

Hinsichtlich der erzielbaren Präzision anspruchsvolle Meßverfahren arbeiten nach dem Kompensationsprinzip (Bild 2.2.9). Bei diesem Verfahren erzeugt ein internes Kompensationssystem KS eine Vergleichsgröße x_2 , die zurückgekoppelt zur Differenzbildung mit x_1 genutzt wird. Ein Nullindikator MTS II steuert mit seinem Ausgangssignal das Kompensationssystem an, bis $\Delta x = 0$, d. h. $x_1 = x_2$, erreicht ist. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht vor allem in der Unterdrückung von Nichtlinearitäten im Systemteil II infolge seiner Ansteuerung in der Nähe des Nullpunktes. Außerdem werden die durch äußere Einflüsse $z_i; z_j$ erzeugten Verstärkungsschwankungen im Systemteil II durch die bestehende Regelkreiswirkung stark verringert.

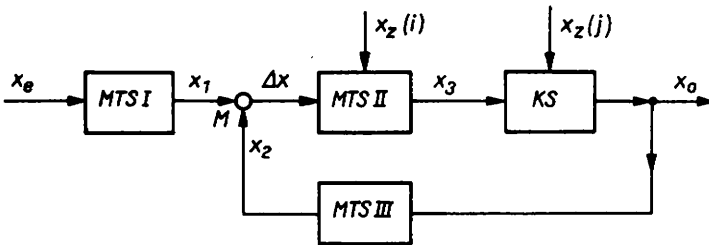


Bild 2.2.9. Kompensationsverfahren
KS Kompensationssystem

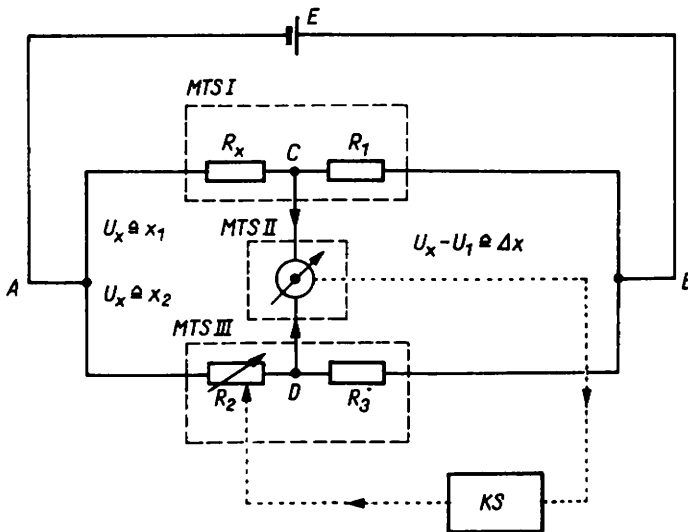


Bild 2.2.10. Meßbrücke nach WHEATSTONE als Beispiel eines Kompensationsverfahrens

Beispiel für ein Meßverfahren nach der Kompensationsmethode: Messung eines elektrischen Widerstandes mittels Brückenkompensation.

Die Bestimmung einiger Meßgrößen erfolgte mittels Widerstandsmeßfühlers. Der Widerstand (natürliches Abbildungssignal) ist hierbei ein Maß für die interessierende Meßgröße (z. B. Temperaturmessung nach dem Widerstandsprinzip). Anspruchsvollere Widerstandsmessungen werden mit einer WHEATSTONESchen Brückenschaltung mit Brückenkompensation durchgeführt. Bild 2.2.10 zeigt die Meßanordnung. R_x ist der unbekannte Widerstand, der sich unter Einfluß der Meßgröße zeitlich ändert. R_1 und R_3 sind bekannte Festwiderstände. R_2 ist ein veränderbarer Widerstand, mit dem die Funktion des Kompensators ausgeübt wird. An den Punkten A und B liegt die Gleichspannungsquelle mit der konstanten Spannung E . Im Diagonalzweig CD der Brücke befindet sich ein empfindlicher Strommesser G , der als Nullindikator anzeigt, ob Stromfluß I vorhanden ist. Die Ursache eines Diagonalstromes ist die Diagonalspannung U_{CD} zwischen C und D, die nach der Spannungsleiterregel den Wert

$$U_{CD} = \left\{ \frac{R_x}{R_x + R_1} - \frac{R_2}{R_2 + R_3} \right\} E \quad (2.2.15)$$

$$= U_x - U_z$$

annimmt. Zeigt der Nullindikator einen Brückenstrom an, wird zum Zweck der Kompensation der variable Widerstand R_2 so verändert, daß die Diagonalspannung U_{CD} und damit der Diagonalstrom Null werden. Wurde dieser Zustand mit $R_2 = R_{2k}$ erreicht, so folgt aus Gleichung (2.2.15)

$$\frac{R_x}{R_x + R_1} = \frac{R_{2k}}{R_{2k} + R_3} \quad (2.2.16)$$

$$\frac{R_x}{R_{2k}} = \frac{R_1}{R_3}$$

$$R_x = R_{2k} \left(\frac{R_1}{R_3} \right) = R_{2k} \cdot C$$

$$C = \frac{R_1}{R_3}$$

bzw. mit $R_1 = R_3$

$$R_x = R_{2k}$$

Gemäß dem Prinzip der Kompensationsmessung entsprechen die Brückenzweige $R_x - R_1$ dem Teilsystem MTS I bzw. $R_2 - R_3$ dem Teilsystem MTS III. Die Differenz der Spannungen $U_x = x_1$ und $U_z = x_2$ äußert sich als Diagonalstrom I , der am Nullinstrument G angezeigt und als Signal x_3 dem Kompensationssystem KS (Mensch bzw. Kompensator) zugeführt wird. Das Kompensationssystem regelt R_2 in MTS III solange nach, bis in MTS II der Strom I bzw. bis $(U_x - U_z)$ Null geworden ist.

Zuverlässigkeit analytischer Systeme. Prozeßanalytische Gerätesysteme müssen einen hohen Grad an Betriebssicherheit besitzen, d. h., sie müssen ihre Funktion über eine bestimmte — möglichst lange — Zeitdauer erfüllen. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Voraussetzungen für den Betrieb (z. B. Versorgungsspannung) jederzeit gegeben sind.

Als »Zuverlässigkeit« wird deshalb die Eigenschaft einer Betrachtungseinheit definiert [2.3 bis 2.5], vorgegebene Funktionen unter Einhaltung bestimmter Betriebskenngrößen in vorgegebenen Grenzen über eine bestimmte Zeitdauer zu erfüllen, die vorgegebenen Betriebsarten und den Bedingungen der Nutzung entsprechen. Die Zuverlässigkeit eines Systems wird durch eine Summe von stochastischen Prozessen (Abnutzung, Alterung) bedingt, die Zuverlässigkeit besitzt damit den Charakter einer Wahrscheinlichkeit. Wird die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines Ausfalls innerhalb eines vorgegebenen Zeitintervalls mit p bezeichnet, so gilt für die Zuverlässigkeit

$$z = 1 - p \quad (2.2.17)$$

Zuverlässigkeit und Ausfallwahrscheinlichkeit sind komplementäre Begriffe (üblicherweise ist die Ausfallwahrscheinlichkeit experimentell aus einer genügend großen Stückzahl zu ermitteln).

Prozeßanalytische Meßeinrichtungen sind üblicherweise durch Zusammenschalten mehrerer (oder vieler) Elemente erstellt. Sind — in Form einer Kette — n einzelne Elemente hintereinander geschaltet, dann multiplizieren sich ihre Zuverlässigkeiten zu einer Gesamtzuverlässigkeit des Systems

$$z_{\text{ges}} = \prod_1^n z_i \quad (2.2.18)$$

Aus einer vorgegebenen Gesamtzuverlässigkeit folgt aus Gleichung (2.2.18) für jedes einzelne Bauelement (gleiche Ausfallwahrscheinlichkeit für alle einzelnen Elemente vorausgesetzt):

$$z = \sqrt[n]{z_{\text{ges}}} \quad (2.2.19)$$

Selbst für nicht allzugroße Werte von z_{ges} (z. B. $z_{\text{ges}} = 0,999$) müssen dann für z sehr hohe Werte gefordert werden. Wenn man n Elemente parallel schaltet, dann multiplizieren sich ihre Ausfallraten zu einer Gesamtausfallrate des Systems, d. h.:

$$p_{\text{ges}} = \prod_1^n p_i \quad (2.2.20)$$

$$z_{\text{ges}} = 1 - p_{\text{ges}}$$

Da im allgemeinen $p \ll 1$ ist, vermindert sich durch Parallelschaltung zweier Elemente das Ausfallrisiko beträchtlich, und entsprechend erhöht sich durch eine solche redundante Anordnung die Zuverlässigkeit. (Man unterscheidet bei der Parallelschaltung zwischen der »warmen Redundanz«, bei der sämtliche Parallelzweige betrieben werden, und der »kalten Redundanz«, bei der die Parallelzweige unbenutzt für den Schadensfall bereitstehen.) Redundanz ist in vielen (nicht allen!) Fällen sehr kostspielig. Die erreichte Steigerung der Zuverlässigkeit der Anlage und der erreichte ökonomische Nutzen durch Sicherung der Produktion müssen für jeden einzelnen Fall abgewogen werden. Grundsätzlich geht jedes Parallelsystem ohne vorbeugende Instandhaltung infolge Ausfalls des redundanten Elements in ein Seriensystem über, deshalb ist die vorbeugende Instandhaltung ökonomisch notwendig, ihr Aufwand ist bei der Bilanzierung des gesamten redundanten Systems zu berücksichtigen.

2.3. Selektivität und Spezifität

Selektive Verfahren. In einem Material sind die Komponenten A, B, C enthalten und zu bestimmen. Die zugehörigen Signale $y(z)$ im Bereich $z_{\min} \dots z_{\max}$ haben ihre Maxima bei z_A , z_B bzw. z_C . Die einzelnen Signale überlagern sich teilweise (Bild 2.3.1). Theoretisch setzen sich die bei z_A , z_B und z_C gemessenen Intensitäten y_i aus den Anteilen der drei Komponenten zusammen, so daß gilt:

$$y(z_A) = y_A(z_A) + y_B(z_A) + y_C(z_A)$$

$$y(z_B) = y_A(z_B) + y_B(z_B) + y_C(z_B) \quad (2.3.1)$$

$$y(z_C) = y_A(z_C) + y_B(z_C) + y_C(z_C)$$

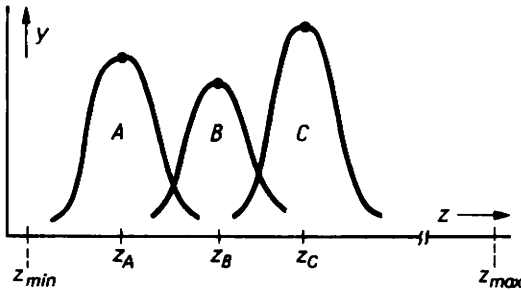


Bild 2.3.1. Signalkomplex

Man nimmt einen proportionalen Zusammenhang zwischen der gemessenen Intensität und der Konzentration x an. Der Proportionalitätsfaktor b wird (in Analogie zur Meßtechnik) als die Empfindlichkeit bezeichnet. Dann geht Gleichung (2.3.1) über in

$$y(z_A) = b_A(z_A) x_A + b_B(z_A) x_B + b_C(z_A) x_C$$

$$y(z_B) = b_A(z_B) x_A + b_B(z_B) x_B + b_C(z_B) x_C \quad (2.3.2)$$

$$y(z_C) = b_A(z_C) x_A + b_B(z_C) x_B + b_C(z_C) x_C$$

$b_i(z_i)$ partielle Empfindlichkeiten

In der Matrixschreibweise erhält man

$$[(b_i x_i)] = \begin{pmatrix} b_A(z_A) x_A & b_B(z_A) x_B & b_C(z_A) x_C \\ b_A(z_B) x_A & b_B(z_B) x_B & b_C(z_B) x_C \\ b_A(z_C) x_A & b_B(z_C) x_B & b_C(z_C) x_C \end{pmatrix} \quad (2.3.3)$$

Es ist anzustreben, daß jede der drei Komponenten ohne Störung durch die anderen zu bestimmen ist. Dann bezeichnet man das Analysenverfahren als selektiv. Das ist der Fall, wenn sich in der Matrix die Hauptdiagonalelemente signifikant von den anderen unterscheiden, d. h., die anderen Elemente liegen im Bereich des Zufallsfehlers. Man erhält dann z. B. für die erste Zeile im Falle fehlerloser partieller Empfindlichkeiten

$$b_A(z_A) x_A \gg b_B(z_A) x_B + b_C(z_A) x_C \leq 2V_y y_A \quad (2.3.4)$$

und

$$y(z_A) = y_A$$

V_y Relativstandardabweichung

Analoges gilt für die übrigen Zeilen. Entsprechend Gleichung (2.3.4) ist die Selektivität eines Analysenverfahrens bedingt durch die partiellen Empfindlichkeiten bei der betreffenden Meßstelle $b_i(z_i)$ und die Gehaltsrelationen x_i der einzelnen Komponenten. Selektivitätsangaben gelten also nur

- bei bekannten Stoffeigenschaften des Systems ($\rightarrow$ partielle Empfindlichkeiten),
- bei bekannten Gehaltsrelationen der Komponenten (x_i),
- bei bekannten Zufallsfehlern (V_y bzw. σ_y).

Als Maßzahl für die Selektivität kann man den Selektivitätskoeffizienten S bilden, es ist

$$S = \frac{y_A}{\sum_i y(z_A)} = \frac{b_A(z_A) x_A}{\sum_i b_i(z_A) x_i} \quad (2.3.5)$$

Dieser Ausdruck wird auf Signifikanz geprüft gegenüber dem Erwartungswert $\hat{S} = 1,000$ nach

$$t_S = \frac{|1 - S|}{V_y} \leftrightarrow t(P, f) \quad (2.3.6)$$

Genügende Selektivität darf angenommen werden, solange $t_S < t(P, f)$ bleibt.

Spezifische Verfahren. Wenn im Meßbereich $z_{\min} \dots z_{\max}$ nur eine Komponente ein vom Zufallsfehler signifikant unterscheidbares Signal liefert (z. B. die Komponente A), dann liegen außer dem Matrixelement $b_A(z_A) x_A$ [Gl. (2.3.3)] alle anderen im Bereich des Zufallsfehlers, und es gilt

$$\begin{aligned} b_A(z_A) x_A &\gg b_B(z_A) x_B + b_C(z_A) x_C \\ \sum b_i(z_B) x_i &< 2V_y y_A \\ \sum b_i(z_C) x_i &< 2V_y y_A \end{aligned} \quad (2.3.7)$$

Verfahren, bei denen im Meßbereich nur ein Signal auftritt, bezeichnet man als spezifisch. Wie die Selektivität, kann auch die Spezifität nur für ein durch Stoffeigenschaften, Gehaltsrelationen und Zufallsfehler vollständig beschriebenes System angegeben werden.

Ungenügend selektive Verfahren. Wenn sich im Meßbereich $z_{\min} \dots z_{\max}$ die Signale $y(z)$ überlagern, dann wird die Bestimmung jeder einzelnen Komponente durch die anwesenden Partner beeinflusst, das Analysenverfahren zeigt Querempfindlichkeit, und man bezeichnet es als ungenügend selektiv. In der Matrix [Gl. (2.3.3)] sind dann außer den Elementen der Hauptdiagonalen noch weitere Matrixelemente zu berücksichtigen. Dadurch erhält man den gesuchten Gehalt x_i nicht mehr direkt aus jeder einzelnen Matrixzeile, sondern man muß das gesamte Gleichungssystem nach den einzelnen Gehalten x_i auflösen (»indirekte Analyse«). Für den allereinfachsten Fall eines Zweikomponentensystems mit

$$\begin{aligned} x_A + x_B &= (\cong 100\%) \text{ gilt} \\ \bar{y} &= b_A x_A + b_B x_B \\ &= b_A x_A + b_B (1 - x_A) \end{aligned} \quad (2.3.8)$$

Als Analysenfunktion für x_A erhält man

$$x_A = \frac{\bar{y}_A}{\Delta b} - \frac{b_B}{\Delta b} \quad (\Delta b = b_A - b_B) \quad (2.3.9)$$

mit der Standardabweichung

$$\sigma_{x_A} = \frac{\sigma_y}{\Delta b} \quad (2.3.10)$$

Gegenüber der direkten Bestimmung durch ein spezifisches oder selektives Verfahren ($x_A = y/b$; $\sigma_x \approx \sigma_y/b$) ist der Zufallsfehler prinzipiell größer. Außerdem pflanzen sich systematische Fehler bei der Messung einer Größe auf alle anderen fort. Deshalb sind derartige indirekte Analysen als — freilich manchmal unumgänglicher — Notbehelf anzusehen. Um den Gehaltsfehler zu minimieren, müssen

- die partiellen Empfindlichkeiten an jeder Meßstelle möglichst unterschiedlich sein ($b_A(z_A) - b_B(z_A) \rightarrow \text{Max.}$),
- die Gehalte x_A und x_B möglichst ähnlich sein,
- die Anzahl der Komponenten möglichst gering sein,
- die Meßwerte y_i mit der höchstmöglichen Präzision gemessen werden ($V_y \rightarrow \text{Min.}$).

Auch hier muß zur Planung des Analysenverfahrens das System hinsichtlich Stoffeigenschaften (partielle Empfindlichkeiten, Zahl der Komponenten), der Gehaltsrelationen und des Zufallsfehlers vollständig beschrieben sein.

2.4. Experimentelle Eichung

Jedes Analysenverfahren und jedes Meßverfahren liefert primär einen Meßwert y (z. B. Zeigerausschlag). Dieser muß in die gewünschte Stoff- oder Prozeßgröße umgeformt werden. Dazu ist es notwendig, den funktionellen Zusammenhang $y = f(x)$ durch die experimentelle Eichung zu ermitteln. (Es wird in letzter Zeit vorgeschlagen, den Begriff der »Kalibrierung« zu verwenden. Dadurch soll eine Verwechslung mit den durch Gesetz geregelten Eichvorschriften vermieden werden. Dieser Begriff ist jedoch bisher noch nicht in den Sprachgebrauch des Analytikers eingegangen.)

Für diese experimentelle Eichung vermißt man im Bereich $y_{\min} \dots y_{\max}$ eine Reihe von Proben, bei denen die Größe x auf anderweitigem, unabhängigem Wege präzise bestimmt wurde. Die m Wertepaare (x_E ; y_E) gleicht man rechnerisch (oder graphisch) aus und erhält damit die Eichfunktion $y = f(x)$ mit der Empfindlichkeit des Verfahrens $y' = dy/dx$. Bei der nachfolgenden Analyse benutzt man die Umkehrfunktion $x = g(y)$ (Analysenfunktion), um aus dem Meßwert y_A die gesuchte Größe x_A zu ermitteln. Meist wird y_A mehrfach gemessen, und man erhält aus n_A Parallelbestimmungen einen Mittelwert $\bar{y}_A = \Sigma y_A/n_A$ und daraus folgend $\bar{x}_A = g(\bar{y}_A)$. Man bezeichnet die Eichfunktion auch als die statische Kennlinie eines Systems, sie gilt nur bei der Messung dynamischer Vorgänge nur im eingeschwungenen Zustand, d. h., das Analysensystem muß sich entsprechend seiner Trägheit auf den vorliegenden Zustand eingestellt haben (Tab. 2.2.1).

Eichfunktion $y = bx$. Zur rechnerischen Bestimmung der Eichfunktion dient die Regressionsrechnung. Bei ihr wird vorausgesetzt, daß die Werte x_E nahezu fehlerfrei sind ($\sigma_x/x \ll \sigma_y/y$) und daß im Meßbereich die Absolutstandardabweichung der y -Werte

konstant bleibt ($\sigma_y = \text{const.}$). Für den einfachsten Fall der Proportionalität zwischen Meßwert und Gehalt

$$y = bx \quad (2.4.1)$$

findet man den Proportionalitätsfaktor b (Empfindlichkeit) nach

$$b = \frac{\sum x_E y_E}{\sum x_E^2} \quad (2.4.2)$$

Bei der rechnerischen Ausgleichung erhält man weiterhin die Reststreuung s_y^2 (mit $f = m_E - 1$ Freiheitsgraden). Die Streuung für den aus der Analysenfunktion $\bar{x}_A = \frac{\bar{y}_A}{b}$ erhaltenen Analysenwert ergibt sich nach den Regeln der Fehlerfortpflanzung zu

$$s_{\bar{x}_A}^2 = \left(\frac{s_y}{b}\right)^2 \left[\frac{1}{n_A} + \frac{\bar{x}_A^2}{\sum x_E^2} \right] \quad (2.4.3)$$

$$f = m - 1 \text{ FG}$$

Minimale Streuung $s_{\bar{x}_A}^2$ erhält man primär bei geringem Meßfehler s_y und bei hoher Empfindlichkeit b . Trotz des vorausgesetzten $s_y = \text{const.}$ wird $s_{\bar{x}_A}$ gehaltsabhängig derart, daß $s_{\bar{x}_A}$ mit steigendem Gehalt wächst. Die Standardabweichung wird weiterhin verringert durch eine größere Zahl von Parallelbestimmungen bei der Analyse n_A . Damit das Glied $\bar{x}_A^2 / \sum x_E^2$ klein wird, muß eine genügend große Zahl von Eichmessungen vorgesehen werden ($m_E \approx 10$).

Andere Eichfunktionen. Die direkte Proportionalität zwischen Meßwert y und Gehalt x stellt den günstigsten (und einfachsten) Fall einer Eichfunktion dar. Alle anderen Eichfunktionen ($y = a + bx$; $y = a + bx + cx^2 \dots$) besitzen eine weniger günstige Fehlerfortpflanzung. Die Zahl der Freiheitsgrade für die Reststreuung s_y wird bestimmt aus $m_E - k$ (k Zahl der Konstanten), damit wird für höhere Grade eines Eichpolynoms eine größere Zahl von Eichmessungen erforderlich. Jedoch besitzen nichtlineare Eichfunktionen im Bereich niedriger Gehalte oft eine besonders hohe Empfindlichkeit, deshalb können sie bei der Bestimmung niedriger Gehalte zum höheren Nachweisvermögen führen.

Die vielfach empfohlene Linearisierung nichtlinearer Eichfunktionen liefert bequem handhabbare Eichunterlagen. Insbesondere kann die Eichfunktion durch ganz wenige Messungen (evtl. nur eine einzige!) leicht nachjustiert werden. Jedoch ziehen die Linearisierungsprozeduren meist sehr ungünstige Fehlerfortpflanzungen nach sich. Außerdem gehen die für die fehlertheoretische Behandlung vorausgesetzte GAUSS-Verteilung der y -Werte sowie die Bedingung $\sigma_y = \text{const.}$ verloren. Die Annäherung nichtlinearer Eichfunktionen durch einen Polygonzug fordert für jeden der Teilbereiche eine hohe Probenzahl ($m_E = 10$). Außerdem treten teilweise hohe systematische Fehler auf. Deshalb ist diese Variante nur als Notbehelf anzusehen. Die üblicherweise benutzten Regressionsmodelle setzen $\sigma_{x_i/x} \ll \sigma_{y_i/y}$ voraus, d. h., es sind Eichproben vorhanden, deren Gehalt mit hoher Präzision bestimmt wurde. Dies ist nicht in allen Fällen gegeben. Zur Behandlung von Eichfunktionen für den Fall $\sigma_{x_i/x} \approx \sigma_{y_i/y}$ sind der Korrelationsrechnung entnommene Modelle beschrieben worden [2.6]. Neben einer Angabe der Konstanten der Eichfunktion erlauben diese Modelle auch die Berechnung des Zufallsfehlers und die Schätzung von Vertrauensintervallen.

Konstanz der Eichung. Die Empfindlichkeit b der Eichfunktion kann zeitlichen Schwankungen unterworfen sein. Deshalb muß die Eichfunktion in regelmäßigen Abständen überprüft werden. Hat man an einer Einstellprobe die Empfindlichkeit $b' \neq b$ gefunden, so bildet man

$$t = \frac{|b' - b|}{s_b} \leftrightarrow t(P = 0,95; f = m - 1) \quad (2.4.4)$$

s_b Standardabweichung von b

Solange $t < t(P = 0,95; f = m - 1)$, darf die Eichfunktion als gültig angesehen werden. Bei Überschreiten dieser Grenze soll eine erneute Eichung mit m_E Eichmessungen erfolgen. Die oft übliche Korrektur der Eichfunktion anhand einer einzigen Einstellprobe (»Tagesfaktor«) führt zu

$$s_x^2 = \left(\frac{s_y}{b}\right)^2 \left[1 + \frac{1}{n_A} + \frac{x_A^2}{\sum x_E^2}\right] \quad (2.4.5)$$

Wegen

$$1 \gg \frac{1}{n_A} + \frac{x_A^2}{\sum x_E^2} \quad (2.4.6)$$

erhöht sich der Zufallsfehler sehr stark. Deshalb ist das Justieren der Eichfunktion anhand einer einzigen Einstellprobe als unvorteilhafte Variante anzusehen.

2.5. Analysenzeit und Analysenkosten

Jedes vollständige Analysenverfahren setzt sich aus einer Reihe aufeinanderfolgender Schritte zusammen (z. B. Probenvorbereitung—Messung—Auswertung). Jeder dieser Schritte trägt zur gesamten Analysenzeit bei. Deshalb sollen zur Prozeßanalytik mit der Forderung $t_A \rightarrow \text{Min.}$ nur solche Verfahren ausgewählt werden, bei denen nur wenige Einzelschritte benötigt werden (Idealfall: Probenahme $\rightarrow$ Messung). Die Serieneignung eines Analysenverfahrens muß weiterhin nach dem Zeitverhalten der einzelnen Schritte beurteilt werden. Es gibt Operationen, deren Zeitbedarf t_m proportional ist zur Zahl der untersuchten Proben m (z. B. Einwaage, Titrieren . . .). Bei anderen Operationen bleibt der Zeitbedarf t_f unabhängig von der Zahl der Analysenproben (z. B. experimentelle Eichung). Mit den Zeitanteilen Σt_f und Σt_m im Ablauf des Analysenganges erhält man als Zeitbedarf t für eine Analysenserie aus m Proben

$$t = \Sigma t_f + m \Sigma t_m \quad (2.5.1)$$

Die effektive, auf eine Probe bezogene Analysenzeit t_A^{eff} ergibt sich dann nach

$$t_A^{\text{eff}} = \frac{t}{m} = \frac{\Sigma t_f + m \Sigma t_m}{m} = \frac{\Sigma t_f}{m} + \Sigma t_m \quad (2.5.2)$$

Bei kleinem Anteil Σt_m sinkt die effektive Analysenzeit t_A^{eff} (oft sehr stark) mit steigender Probenzahl. Für Analysenserien sind solche Verfahren geeignet, bei denen — neben

einem kurzen Verarbeitungsgang — die probenzahlabhängigen Zeitanteile t_m nach Anzahl und Zeitaufwand klein zu halten sind.

Im unmittelbaren Zusammenhang mit der Analysenzeit stehen die Analysenkosten. Sie spielen für die Auswahl von Verfahren für den Serienbetrieb eine wichtige und oftmals entscheidende Rolle.

Vorrangig sind bei den Analysenkosten zu berücksichtigen:

- die Personalkosten K_p ,
- die Gerätekosten K_G ,
- die Kosten für Verbrauchsmaterial K_v .

Die Personalkosten beziehen sich auf die gesamte Bearbeitungszeit einer Analyse, für den Serienbetrieb ist dabei die effektive Analysenzeit t_A^{eff} [Gl. (2.5.2)] zugrunde zu legen. K_p entspricht dem Stundensatz des Bearbeiters, unter Umständen sind betriebliche Zuschläge zu berücksichtigen.

Die Gerätekosten erhält man unter Berücksichtigung von Anschaffungspreis P und jährlichem Abschreibungssatz a und der jährlichen Betriebsstundendauer t_j (2000 Std./Jahr bei einschichtigem, 6000 Std./Jahr bei durchgehendem dreischichtigem Betrieb). Es gilt dann

$$K_G = \frac{P \cdot a}{t_j} \quad (\text{in M/Std.}) \quad (2.5.3)$$

Den jährlichen Abschreibungssatz berechnet man aus der normativen Nutzungsdauer des Gerätes. Bei der Berechnung der Analysenkosten bezieht sich der gerätebedingte Anteil nur auf jene Zeit t_p , in der das Gerät für eine Analyse benutzt wurde.

Bei den Kosten für Verbrauchsmaterial K_v sind die benötigten Chemikalien zu berücksichtigen wie auch andere Hilfsstoffe (z. B. Spektralkohle), die für eine Analyse benötigt werden. Ebenso muß hier der Energieverbrauch der Analysengeräte je Analyse eingehen, sofern er nicht bereits in den Gerätekosten enthalten ist.

Insgesamt erhält man dann die Kosten einer Analyse K_A bei einer Serie von m Proben zu

$$K_A = K_p t_A^{\text{eff}} + K_G t_G + K_v \quad (2.5.4)$$

Diese Größe repräsentiert die reinen Selbstkosten. Betriebliche Aufschläge irgendwelcher Art (z. B. Gemeinkosten) müssen noch gesondert berücksichtigt werden.

Literatur

- [2.1] DOERFFEL, K.: Statistik in der analytischen Chemie. 3. Auflage. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1984
- [2.2] DOERFFEL, K.; ECKSCHLAGER, K.: Optimale Strategien in der Analytik. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1981
- [2.3] TGL 26 096/01; Ausg. 1.78: Zuverlässigkeit in der Technik
- [2.4] TGL 26 096/05; Ausg. 8.76: Zuverlässigkeit in der Technik; Statistische Methoden für Zuverlässigkeitsprüfungen
- [2.5] HUMMITZSCH, P.: Zuverlässigkeit von Systemen. Berlin: VEB Verlag Technik 1965
- [2.6] IRVIN, A.; QUICKENDEN, H. I.: Linear leastsquare treatment when there errors in both x and y . J. chem. Educat. **60** (1983) 711–712

3. Kontinuierliche Analysenverfahren

Kontinuierliche Analysenverfahren müssen eingesetzt werden bei der Überwachung insbesondere von schnell fluktuierenden Prozessen. Dabei muß die Ansprechzeit des Gerätes genügend klein sein, damit alle Schwankungen des Prozeßsignals vollgültig beschrieben werden. Kontinuierliche Analysenverfahren arbeiten überwiegend prozeßnah im on-line-Betrieb, d. h., das Analysengerät steht im ständigen Kontakt mit dem strömenden Gut. Es werden vorwiegend flüssige oder gasförmige Proben untersucht. Kontinuierliche Analysenverfahren erlauben die selektive oder auch unselektive Bestimmung von Haupt- und Nebenbestandteilen. Die Bestimmung von Spuren gelingt durch Vorschalten von geeigneten chemischen Reaktionen vor den eigentlichen Meßvorgang. Die zur kontinuierlichen Analyse eingesetzten Geräte sind spezialisiert auf eine bestimmte Stoffgruppe, unter Umständen sogar nur für einen einzigen Stoff. Von den Analysengeräten werden eine (oft extreme) hohe Zuverlässigkeit, hohe Robustheit und hohe Langzeitkonstanz gefordert.

Einige typische, in der Prozeßanalytik angewandte kontinuierliche Verfahren werden im folgenden dargestellt.

3.1. Selektive und spezifische Analysenverfahren

Bei diesem Analysenverfahren erfolgt die Bestimmung des Analyten A ohne Störung durch die Begleitkomponenten B, C, D . . . Das tritt insbesondere dann auf, wenn sich die im System befindlichen Komponenten hinsichtlich der ausgewerteten Stoffeigenschaft qualitativ unterscheiden. Die ausgewertete Intensität des Meßsignals wird beschrieben durch

$$y = y_A = b_A x_A \quad (3.1.1)$$

$$\sum_B^N y_i \leq 3\sigma_y$$

Für den aus der Analysenfunktion

$$x_A = \frac{y_A}{b} \quad (3.1.2)$$

ermittelten Gehaltswert liefert die Fehlerfortpflanzung

$$\sigma_x = \frac{\sigma_y}{b} \quad (3.1.3)$$

Ein präziser Analysenwert wird durch kleine Zufallsstreuung der Intensitätsmessung σ_y und durch hohe Empfindlichkeit b erreicht.

3.1.1. Absorptionsmessung von IR-Strahlung

3.1.1.1. Das IR-Spektrum

Strahlungsabsorption im Bereich der Infrarotstrahlung ($500 \dots 10000 \text{ cm}^{-1} \cong 20 \dots 1 \mu\text{m}$) regt die Atome im Molekülverband zu Schwingungen an. Im zweiatomigen Molekül AB erhält man als »Eigenfrequenz« in der Maßeinheit der Wellenzahl (cm^{-1})

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{M}} \quad (3.1.4)$$

f Kraftkonstante

M reduzierte Masse $\left(\frac{1}{M} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}\right)$

c Lichtgeschwindigkeit

Die Kraftkonstante ist dem Bindungsgrad proportional, für Einfach-, Zweifach- und Dreifachbindungen $\rightsquigarrow$ verhalten sich die Kraftkonstanten wie 1:2:3.

Strahlungsabsorption kann nur erfolgen, wenn sich während der Schwingung der Bindungsdipol μ ändert, d. h.,

$$I_{\text{Abs}} \sim \left(\frac{\partial \mu}{\partial r}\right)^2 \neq 0 \quad (3.1.5)$$

r Atomabstand

Deshalb zeigen zweiatomige Moleküle wie N_2 , H_2 , $\text{Cl}_2 \dots$ keine IR-Absorption.

In mehratomigen kleinen Molekülen kann sich während der Eigenschwingung der Atomabstand oder der Bindungswinkel ändern (Valenzschwingung ν bzw. Deformations-

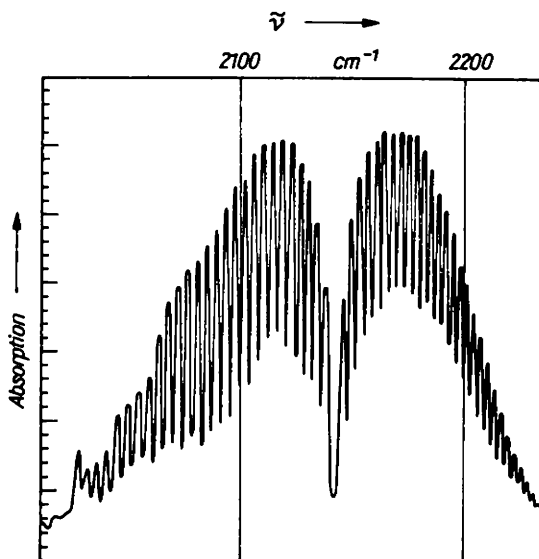


Bild 3.1.1. Rotations-schwingungsspektrum von CO

schwingung δ). Wegen $f_v > f_\delta$ [Gl. (3.1.4)] findet man die Valenzschwingung stets bei der höheren Wellenzahl. Bei gasförmigen Substanzen werden zusätzlich zu den Molekülschwingungen auch noch die Molekülrotationen angeregt ($E_{\text{rot}} \ll E_{\text{schw}}$). In deren Folge spalten die Schwingungsbanden in einzelne, mehr oder weniger gut aufgelöste Serien von Rotationslinien auf. In Abhängigkeit von Größe und Symmetrie des Moleküls ergeben sich typische IR-Spektren (Bild 3.1.1).

Alle diese Strahlungsabsorptionen geben sich im IR-Spektrum durch eine Absorptionsbande mit dem Maximum bei $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{\text{max}}$ und der Bandenhalbwertsbreite $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ zu erkennen. Im einfachsten Falle mißt man die prozentuale Durchlässigkeit D im Bandenmaximum. Zur absorbierenden Teilchenzahl N proportional ist die von BUNSEN eingeführte Extinktion

$$E = \ln \frac{1}{D} \sim N \quad (3.1.6)$$

In Lösungen oder Gemischen wird die Teilchenzahl durch die Weglänge l der Strahlung im absorbierenden Medium und durch die Konzentration c bestimmt. Mit

$$N = c \cdot l \quad (3.1.7)$$

erhält man unter Verwendung dekadischer Logarithmen das LAMBERT-BEERSche Gesetz

$$E = \lg \frac{1}{D} = \lg \frac{\Phi_0}{\Phi} = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (3.1.8)$$

Φ_0 ; Φ einfallender bzw. austretender Lichtstrom
 ε Extinktionskoeffizient

Prinzipiell ist unter der Extinktion die gesamte Fläche unter der Absorptionsbande zu verstehen, d. h.,

$$E = \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} E_t d\tilde{\nu} (= E_{\text{int}}) \quad (3.1.9)$$

E_{int} integrale Extinktion

Oftmals benutzt man aber als einfacher zu ermitteln die maximale Extinktion E_{max} im Bandenmaximum. Das LAMBERT-BEERSche Gesetz ist nur erfüllt in verdünnten Lösungen oder in Gasmischungen, in denen die einzelnen Teilchen keine Wechselwirkungen eingehen. (In ungünstigen Fällen kann auch eine IR-inaktive Komponente (H_2 , N_2 ...) Wechselwirkungen induzieren und dadurch das Analysenergebnis verfälschen.) Außerdem darf die Analysenbande nicht durch Absorption der Begleitkomponenten überlagert sein.

3.1.1.2. Nicht-dispersive IR-Photometer

Für die quantitative Analyse strömender Gasgemische benutzt man einfache Photometer ohne spektrale Zerlegung der Strahlung.

Geräte mit positiver Filterung. Durch eine rotierende Lochblende wird die polychromatische Strahlung zweier intensitätsgleicher Strahlen moduliert (Bild 3.1.2). Sie durchsetzt

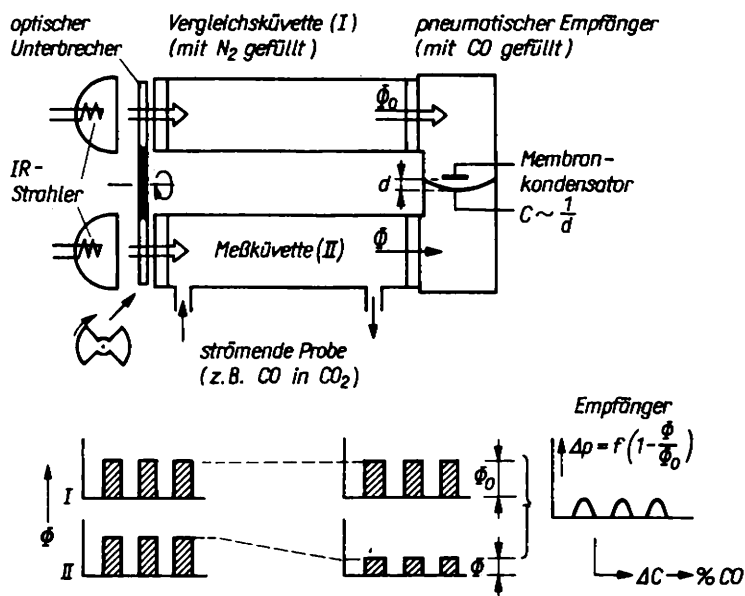


Bild 3.1.2. Schema eines nicht-dispersiven IR-Gasanalysators mit positiver Filterung

abwechselnd die Meßküvette und die mit IR-inaktivem Stickstoff gefüllte Vergleichsküvette. Der Strahlungsempfänger besteht aus zwei durch einen Membrankondensator voneinander getrennten, abgeschlossenen Kammern. Sie sind mit dem Analysengas (z. B. CO) gefüllt. Bei unterschiedlicher Strahlungsabsorption in den beiden Küvetten erfolgen in den beiden Empfängerammern im Rhythmus der Modulation Temperatur- und damit Druckschwankungen. Damit wird die Kondensatormembran unterschiedlich stark durchgebogen. Die resultierenden Kapazitätsänderungen können nach experimenteller Eichung als Gehalte angegeben werden. Das hier angewandte Wechsellichtprinzip führt zu der geforderten hohen Langzeitkonstanz.

Durch die Füllung der Empfängerammern mit dem zu bestimmenden Gas wird der Empfänger für dieses sensibilisiert. Er absorbiert dann — gemäß dem Extinktionskoeffizienten — im Gebiet der IR-Absorption des Analyten bedeutend stärker als im Absorptionsgebiet der Begleitkomponenten. Sofern im IR-Spektrum keine Bandenüberlagerungen von Analysen- und Begleitkomponenten auftreten, wird durch dieses Prinzip der »positiven Filterung« eine selektive Bestimmung des Analyten möglich. Um eine mögliche Querempfindlichkeit zu verringern, wird häufig in beide Strahlengänge noch zusätzlich eine Küvette angebracht, die mit dem Gas der Störkomponente gefüllt ist. In ihr werden die charakteristischen Wellenlängen der Störgase absorbiert. Dadurch tritt in die Meßküvette nur noch Strahlung ein mit den für den Analyten charakteristischen Wellenlängen. Besonders günstig ist es, wenn die Analysenbande völlig unbeeinflusst ist von den Störkomponenten und wenn sie einen möglichst hohen Extinktionskoeffizienten besitzt.

Geräte mit negativer Filterung. Bei überlagernden Absorptionsbanden von Analysen- und Begleitkomponente führt die positive Filterung nicht zur gewünschten spezifischen

Bestimmung des Analyten. Es wird dann notwendig, die Störbande auszufiltern und gleichzeitig die Geräteempfindlichkeit im Maximum der Analysenbande zu erhöhen, an deren Flanke diese (mit den überlagernden Störbanden) jedoch zu verringern. Dazu bringt man im Meßstrahl eine mit dem Analyten gefüllte zusätzliche Selektivierungskammer an. Der Vergleichsstrahl wird durch eine gleiche, zusätzlich mit Stickstoff gefüllte Küvette optisch symmetriert. Eine Blende erlaubt, den Vergleichsstrahl unspezifisch über den gesamten Spektralbereich zu schwächen. Hierdurch wird die spezifische Absorption im Vergleichsstrahl am Bandenmaximum etwas gemindert, an den Bandenflanken kompensiert und an den Bandenausläufern überkompensiert. Dadurch erhält das Gerät eine im Gebiet der Absorptionsbande insgesamt positive, im danebenliegenden Gebiet negative Empfindlichkeiten. Strömt durch die Analysenküvette allein die reine, zu analysierende Komponente, so wird — entsprechend der Geräteempfindlichkeit — die spezifische Absorption erhöht. Diese zusätzliche Absorption wird als Meßgröße für die Konzentration ausgewertet. Durchströmt allein die Störkomponente die Analysenküvette, so entsteht im Meßstrahl das zugehörige Absorptionssignal. Bei richtigem Intensitätsabgleich durch die Blende liegt dieses Störsignal zur Hälfte im Bereich der positiven und zur Hälfte im Bereich der negativen Empfindlichkeit. Damit wird die durch die Störkomponente verursachte Absorption unwirksam unabhängig von dem (in vorgegebenen Grenzen) schwankenden Anteil der Störkomponente (Tab. 3.1.1).

Tabelle 3.1.1

Charakteristische Daten von nicht-dispersiven IR-Photometern [3.1]

<i>Fehlergrenzen</i>	$\approx 2,5\%$ vom Meßbereichsendwert	
<i>Einstellzeit T_{95}</i>	≈ 10 s	
<i>Meßgasbedarf</i>	≈ 30 lh ⁻¹	
<i>Minimale Meßbereiche (obere Grenze in %)</i>		
NH ₃ ... 0,06	CO ₂ ... 0,006	
C ₂ H ₆ ... 0,01	CO ... 0,001	
C ₂ H ₂ ... 0,04	CH ₄ ... 0,01	
C ₄ H ₆ ... 0,025	C ₃ H ₈ ... 0,01	
N ₂ O ... 0,006	SO ₂ ... 0,01	
H ₂ O ... 0,075	C ₂ H ₃ Cl ... 0,04	
<i>Maximal möglicher Meßbereich 0 ... 100%</i>		
<i>Typische Anwendungsbeispiele</i>		
CO im Rauchgas		
im Auspuffgas von Kraftfahrzeugen		
CO ₂ für Brandwarnanlagen		
SO ₂ in Luft (Umweltschutz)		
CH ₄ in Grubengasen		
HCl in Cl ₂		
<i>DDR-Gerät: Infralyt (VEB Junkalor Dessau)</i>		

3.1.2. Absorptionsmessung im UV-Vis-Bereich

3.1.2.1. Das UV-Spektrum

Strahlungsabsorption im Bereich des UV-Vis-Spektrums (12500 ... 25000 (Vis) ... 50000 (UV) cm⁻¹ $\approx$ 800 ... 400 ... 200 nm) regt die Bindungselektronen im Molekül an. In

den angegebenen Bereichen beobachtet man $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge (ungesättigte Verbindungen) und $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge (Verbindungen mit Heteroatomen). Gesättigte Kohlenwasserstoffe zeigen in diesem Gebiet keine Absorption. Bei mesomeriefähigen Molekülen wird die Absorptionsbande langwellig verschoben unter gleichzeitiger Intensitätserhöhung. Im Gegensatz zum IR-Spektrum sind die Banden im UV-Vis-Spektrum sehr breit (Halbwertsbreiten bis zu 2000 cm^{-1}); und die Extinktionskoeffizienten [Gl. (3.1.8)] liegen um 2 bis 3 Zehnerpotenzen höher. Dadurch besitzt die Photometrie im UV-Vis ein hohes Nachweisvermögen.

Als Meßgröße wird meist die Extinktion [$E \sim c$, Gl. (3.1.8)] verwendet: Die von der Lichtquelle gelieferte Strahlung wird durch Filter (oder Monochromator) auf den Bereich $\tilde{\nu}_1 \dots \tilde{\nu}_2$ eingeeengt mit dem Intensitätsmaximum bei $(\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_2)/2 = \tilde{\nu}_{\text{max}}$. Die Bandbreite der Strahlung $\tilde{\nu}_1^{1/2} - \tilde{\nu}_2^{1/2}$ muß erheblich kleiner sein als die Bandenhalbwertsbreite $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$. Diese Monochromasiebedingung sieht man als erfüllt an, falls

$$\tilde{\nu}_1^{1/2} - \tilde{\nu}_2^{1/2} < \frac{\Delta\tilde{\nu}_{1/2}}{5} \quad (3.1.10)$$

In Anbetracht der großen Bandenhalbwertsbreite im UV-Vis-Spektrum ist diese Forderung meist erfüllt. (Bei Nichterfüllung ergeben sich scheinbare Abweichungen von dem linearen Zusammenhang des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes.)

3.1.2.2. UV-Filterphotometer

UV-Photometer werden vorwiegend als Filterphotometer gebaut, d. h., aus der polychromatischen breitbandigen Strahlung der Lichtquelle (z. B. Glühlampe) wird ein eng begrenzter Teil ausgesondert durch Interferenzfilter (oder durch Monochromator). Auch werden Spektrallampen mit geeigneten Interferenzfiltern kombiniert. Als Strahlungsempfänger benutzt man die (unspezifischen) Photoelemente, Photozellen oder Photodioden. Für die geeignete Auswahl von Strahler und Filter müssen die UV-Vis-Spektren sämtlicher im Meßgerät enthaltenen Komponenten bekannt sein. Die Meß-

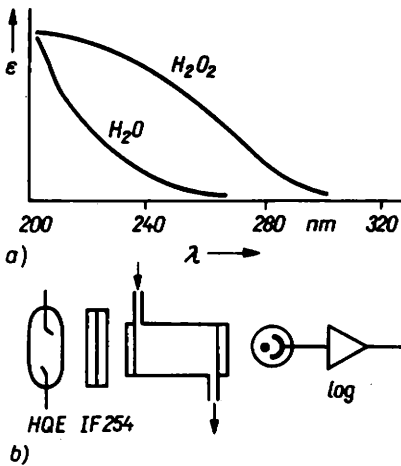


Bild 3.1.3. a) Absorptionsspektrum der H_2O_2 -Lösung und des Prozeßwassers (schematisch)
b) Aufbau des Prozeßphotometers

wellenlänge ist danach auszuwählen, daß sich für den Analyten eine möglichst hohe Extinktionsdifferenz gegenüber der Begleitkomponente ergibt.

Auch im UV-Vis-Bereich werden die Filterphotometer nach dem Zweistrahlswechsellichtprinzip gebaut. Häufig können Prozeßbedingungen langfristig stabilisiert werden. Dann kann die Prozeßkontrolle mit minimalem Aufwand durch ein Einstrahlphotometer erfolgen. Auf dieser Basis konnte ein sehr einfaches Prozeßphotometer für die Gehaltsbestimmung von H_2O_2 im Kopfprodukt einer Destillationskolonne aufgebaut werden (Bild 3.1.3). Die benötigte monochromatische Strahlung wurde erhalten durch Kombination des Linienstrahlers (Hg-Lampe) mit einem UV-Interferenzfilter. Bei der Meß-

Tabelle 3.1.2

Charakteristische Daten von UV-Vis-Photometern [3.1]

Fehlergrenze $\approx 2,5\%$ vom Endausschlag

Einstellzeit $T_{95} \approx 1 \text{ s}$

Minimale Meßbereiche (obere Grenze in %)

$\text{Cl}_2 \dots 0,1$

$\text{ClO}_2 \dots 0,1$

$\text{SO}_2 \dots 0,1$

$\text{NO}_2 \dots 0,1$

Typische Anwendungsbeispiele

O_3 in Luft

NO in Luft (Nachweisgrenze $0,1 \text{ ppm}$)

Cu in H_2O ($\dots 60 \mu\text{g l}^{-1}$)

Phenol in H_2O ($\dots 1 \text{ ng l}^{-1}$)

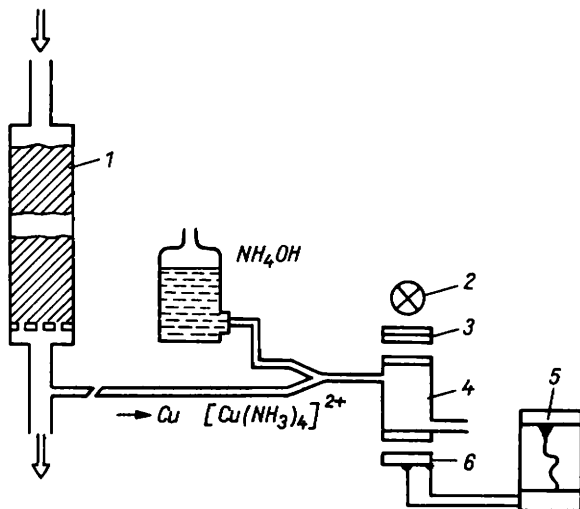


Bild 3.1.4. Photometrische Überwachung des Ionenaustausches $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{H}^+$ bei Entkupferung von Abwässern [3.3]

1 Ionenaustauschersäule $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{H}^+$

2 Glühlampe

3 Interferenzfilter

4 Durchflußküvette

5 Schreiber

6 Se-Photoelement

wellenlänge der Hg-Resonanzlinie (254 nm) bringt das Wasser keinerlei Absorption. Der molare Extinktionskoeffizient im Bandenausläufer des $n \rightarrow \pi^*$ -Überganges des H_2O_2 ist zwar nicht mehr hoch, jedoch kann durch geeignete Wahl der Schichtdicke ein gut auswertbares Absorptionssignal erhalten werden. Außerdem ist in diesem Gebiet der Störeinfluß durch Streustrahlung geringer als bei kurzen Wellenlängen [3.2]. UV-Vis-Photometer setzt man in der Prozeßanalytik vorwiegend zur Flüssigkeitsanalyse ein. Zur Gasanalyse verwendet man sie immer dann, wenn der Analyt IR-inaktiv ist (z. B. Cl_2) oder wenn die Begleitstoffe im IR-Spektrum zu starken Bandenüberlagerungen führen würden (s. Tab. 3.1.2). Ein an sich nicht gefärbter Stoff (z. B. Metallion) kann durch eine geeignete vorgeschaltete Reaktion in eine gefärbte Verbindung übergeführt und damit der Messung zugänglich gemacht werden (Bild 3.1.4).

3.1.3. Potentiometrie

3.1.3.1. Elektroden

Elektroden 1. Art. Berühren sich zwei elektrisch leitende Phasen (z. B. ein Kupferstab in einer CuSO_4 -Lösung), so tritt zwischen beiden eine Potentialdifferenz auf (»Gleichgewichtsgalvanispannung«). Im Gleichgewicht fließt durch die Phasengrenze kein Strom. Dann läßt sich die Gleichgewichtsgalvanispannung nach NERNST beschreiben durch

$$g = g^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}}^{z+}}{a_{\text{Me}}} \quad (3.1.11)$$

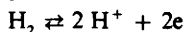
- g Galvanispannung in Volt
- $g^\ominus$ Standardgalvanispannung in Volt
- R Gaskonstante ($8,3144 \text{ W s K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
- T absolute Temperatur in K
- F FARADAY-Konstante ($96493 \text{ A s mol}^{-1}$)
- z Anzahl der übertragenen Elektronen

Die Kombination Element/Elektrolytlösung (wie hier Cu/Cu^{+}) bezeichnet man als Elektrode 1. Art. Da definitionsgemäß die Aktivität einer kondensierten Phase stets gleich Eins gesetzt wird, erhält man als Gleichgewichtsgalvanipotential

$$g = g^\ominus + \frac{0,059}{z} \ln a_{\text{Me}}^{z+} \quad (3.1.12)$$

Galvanispannungen sind einer unmittelbaren Messung nicht zugänglich. Es ist nicht möglich, zwei Phasen einer Elektrode an ein elektrisches Meßgerät anzuschließen, ohne daß neue Phasengrenzflächen und damit zusätzliche Galvanispannungen auftreten. Man mißt deshalb immer nur relative Elektrodenspannungen.

Wenn Gase an der potentialbestimmenden Reaktion beteiligt sind, wird das Elektrodenpotential druckabhängig. Zum Beispiel erhält man für den Vorgang



als Gleichgewichtsgalvanipotential

$$\begin{aligned} g &= g^\ominus + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2}} \\ &= g^\ominus - 0,059 \text{ pH} - \frac{0,059}{2} \lg p_{\text{H}_2} \end{aligned} \quad (3.1.13)$$

Das Potential einer solchen Wasserstoffelektrode für alle Temperaturen der Arbeitselektrode und für $p/p_0 = 1$ ($p_0 = 1,01325 \cdot 10^5$ Pa) wird nach Übereinkunft gleich Null Volt gesetzt. Es bildet den Bezugspunkt für alle Potentialmessungen.

Elektroden 2. Art. Bei einer Kombination Element/gesättigte Lösung/Elektrolyt ist am Aufbau der Elektrode noch eine zusätzliche zweite feste Phase in Form eines schwerlöslichen Salzes des betreffenden Elementes beteiligt. Durch die Löslichkeit des Bodenkörpers wird die Aktivität des Elements in der Lösung und damit das Elektrodenpotential bestimmt. Für die Kalomelektrode, z. B. mit dem Aufbau $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ (als gesättigte KCl-Lösung), ist die Potentialbildung beschreibbar durch



mit

$$g = g^\ominus + 0,059 \lg a_{\text{Hg}^+}$$

Die Aktivität des Hg^+ wird bestimmt durch die geringe Löslichkeit des Hg_2Cl_2 , es ist

$$\begin{aligned} L_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} &= a_{\text{Hg}^+}^2 \cdot a_{\text{Cl}^-}^2 \\ a_{\text{Hg}^+} &= \sqrt{L}/a_{\text{Cl}^-} \end{aligned} \quad (3.1.14)$$

L Löslichkeitsprodukt

Einsetzen in Gleichung (3.1.11) liefert

$$g = g^\ominus + 0,059 \lg \frac{\sqrt{L}}{a_{\text{Cl}^-}} = g^\ominus - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (3.1.15)$$

Elektroden 2. Art sprechen auf Anionen an. Potentialbestimmend ist die Löslichkeit des Bodenkörpers. Elektroden 2. Art besitzen ein stabiles, gut reproduzierbares Potential und sind wenig polarisierbar. Seine Größe ist aus sorgfältigen Messungen gegen die Standardwasserstoffelektrode sehr genau bekannt (Tab. 3.1.3). Darüber hinaus zeichnen sie sich aus durch geringen Temperaturkoeffizienten und niedrigen Eigenwiderstand (Tab. 3.1.4). In gleicher Weise wie die Kalomelektrode kann auch die Antimon-elektrode als Elektrode 2. Art angesehen werden mit dem potentialbestimmenden Vorgang

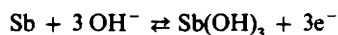


Tabelle 3.1.3

Elektrodenpotentiale U_H (298 K, 1 atm)

Bezugselektroden		$U_{H, V}$ in V
Ag/AgCl	(s), KCl (aq, sa)	+0,197
Ag/AgCl	(s), KCl (aq, $c = 1 \text{ mol l}^{-1}$)	+0,236
Ag/AgCl	(s), KCl (aq, $c = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$)	+0,290
Hg/Hg ₂ Cl ₂	(s), KCl (aq, sa)	+0,241
Hg/Hg ₂ Cl ₂	(s), KCl (aq, $c = 1 \text{ mol l}^{-1}$)	+0,280
Hg/Hg ₂ Cl ₂	(s), KCl (aq, $c = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$)	+0,334

Tabelle 3.1.4
Potentialfehler und
Temperaturkoeffizient
von wichtigen Elektroden

	ΔU in mV	$\Delta U/\Delta T$
H ₂ -Elektrode	$\pm 0,01$	
Ag/AgCl	$\pm 0,02$	0,09 mV K ⁻¹ (4M Cl ⁻)
Kalomelektrode	$\pm 0,02$	0,19 mV K ⁻¹ (ges. Cl ⁻)

Damit ist die Antimonelektrode mit

$$g = g'^{\ominus} - 0,059 \text{ pH} \quad (\text{pH} = 2 \text{ bis } 11) \quad (3.1.16)$$

einsetzbar zur Bestimmung der Aktivität von H⁺-Ionen und fungiert in dieser Form als Arbeitselektrode.

Membranelektroden. Bei den Membranelektroden nutzt man den an der Phasengrenzfläche zur Lösung auftretenden Potentialsprung aus. Er wird durch Ionenaustausch zwischen der Gelschicht auf der Membranoberfläche und der Lösung verursacht. Am Ionenaustausch können neben Protonen auch andere (einwertige) Ionen teilnehmen. Wird die Membran auf ihren 2 Seiten durch zwei Lösungen unterschiedlicher Aktivität umgeben, so kann aus der Differenz beider Membranpotentiale der Unterschied der Aktivitäten beider Lösungen ermittelt werden.

Die älteste Membranelektrode ist die Glaselektrode. (Wegen ihres bevorzugten Ansprechens auf H⁺-Ionen auch als Protode bezeichnet.) Sie ist meist als kleines Kölbchen gebaut, dessen Inneres mit einem pH-Puffer gefüllt ist. Ein darin eintauchender Pt-Draht dient als Ableitelektrode. Das Gesamtpotential der in eine Lösung tauchenden Glaselektrode ist dann aus der Differenz von Innen- und Außenpotential anzugeben nach

$$\begin{aligned} g &= \Delta(g_i - g_A) = 2,303 \frac{RT}{F} \lg a_H^i - \lg a_H^A \\ &= 0,059 \text{ pH} \end{aligned} \quad (3.1.17)$$

Stehen zwei (oder mehrere) Kationen in Konkurrenz bei dem Ionenaustausch, so kann das Membranpotential durch die von NIKOLSKI angegebene Gleichung beschrieben werden:

$$g = g'^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln \left(a_i + \sum_{j=1}^N K_{ij}^{\text{pot}} a_j^{z_i/z_j} \right) \quad (3.1.18)$$

Im Falle gleicher z_i kann man unter Verwendung partieller Empfindlichkeiten schreiben:

$$g = g'^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln (b_A a_A + b_B a_B + \dots b_N a_N) \quad (3.1.18a)$$

b_i partielle Empfindlichkeiten

Die Elektrode spricht selektiv auf den Analyten A an, falls

$$\sum_{i=B}^N b_i a_i \ll b_A a_A \quad (3.1.19)$$

oder

$$S = \frac{b_A a_A}{\sum_{i=A}^N b_i a_i} \rightarrow 1$$

Tabelle 3.1.5
KWH-Elektrodensortiment des VEB Keramische Werke Hermsdorf [3.8]

	Dimension		Ag/S	I/CN	Br	Cl	Cu	Pb	Cd	NO ₂
Bestell-Nr.			4199,4— 1111,00	4199,4— 1141,00	4199,4— 1131,00	4199,4— 1121,00	4199,4— 1151,00	4199,4— 1161,00	4199,4— 1171,00	4199
Farbkennzeichnung			schwarz	orange	gelb	weiß	blau	grün	rotbraun	ohne
Membranmaterial			Ag ₂ S	Ag ₂ S/AgI	Ag ₂ S/AgBr	Ag ₂ S/AgCl	Ag ₂ Se/ Cu ₂ Se	Ag ₂ S/PbS	Ag ₂ S/CdS	organ.
prakt. Meßbereich	mol l ⁻¹		10 ⁻¹ ... 10 ⁻⁷	10 ⁻² ... 10 ⁻⁶	10 ⁻¹ ... 10 ⁻⁶	10 ⁻¹ ... 5 · 10 ⁻⁵ Cl ⁻	10 ⁻¹ ... 10 ⁻¹ ...	10 ⁻¹ ... 10 ⁻⁶	10 ⁻¹ ... 10 ⁻⁶	1 ... 10 ⁻⁵ NO ₃ ⁻
			Ag ⁺	I ⁻	Br ⁻		Cu ⁺⁺	Pb ⁺⁺	Cd ⁺⁺	
			10 ⁻¹ ... 10 ⁻⁷	10 ⁻² ... 10 ⁻⁶	10 ⁻¹ ... 10 ⁻⁶	10 ⁻¹ ... 5 · 10 ⁻⁵ Cl ⁻	10 ⁻¹ ... 10 ⁻¹ ...	10 ⁻¹ ... 10 ⁻⁶	10 ⁻¹ ... 10 ⁻⁶	
			S ²⁻	CN ⁻						
Stabilität über 24 Stunden	mV		1	1	1	1	1	2	2	1
Stabilität über 30 Minuten	mV		±0,3	±0,4	±0,3	±0,3	±0,3	±0,4	±0,4	±0,3
Einstellzeit in 10 ⁻² M Lösung	s		<30	<60	<30	<30	<30	<60	<60	<30
Elektrodenstabilität (NERNST-Anstieg)	mV/pX		57 ± 2 27 ± 2	57 ± 2	57 ± 2	57 ± 2	27 ± 2	27 ± 2	27 ± 2	57 ± 2
Widerstand	MΩ		<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Temperaturbereich	0 °C		0 ... 50	0 ... 50	0 ... 50	0 ... 50	0 ... 50	0 ... 50	0 ... 50	0 ... 40
Innenableitung			direkt Ag	direkt Ag	direkt Ag	direkt Ag	direkt	direkt	direkt	flüssig
Störungen			Hg ⁺⁺ , Se ²⁻	Hg ⁺⁺ , S ²⁻ , Se ²⁻	Hg ⁺⁺ , S ²⁻ , Se ²⁻	Hg ⁺⁺ , S ⁻ , Se ²⁻ , I ⁻	Hg ⁺⁺ , Ag ⁺	Hg ⁺⁺ , Ag ⁺ , Cu ⁺⁺	Hg ⁺⁺ , Ag ⁺ , Cu ⁺⁺ , Pb ⁺⁺	NO ⁻ , BF ₄ ⁻

sind (s. Abschn. 2.3.). Auf dieser Grundlage können auch Membranelektroden beurteilt werden, die selektiv sind für bestimmte Ionensorten (z. B. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , CN^- , S^{2-} , s. Tabellen 3.1.5 und 3.1.6).

pH-Glaselektrode
 Ca- und nitratselektive Elektrode
 Na- und K-selektive Glaselektrode
 Festkörpermembranelektroden für Cl^- , Br^- , I^-

Tabelle 3.1.6
 Elektrodensortiment des
 Forschungsinstituts Meinsberg

Redoxelektroden. In einem Redoxsystem können die Aktivitäten der beiden Partner beschrieben werden durch a_{ox} und a_{red} . Gemäß der NERNSTschen Gleichung ergibt sich dann ein Potential

$$g = g^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad (3.1.20)$$

Für die Prozeßanalytik wichtig sind oxidische Festelektrolyte mit Oxidionenleitfähigkeit, z. B. Mischoxide $\text{Zr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{O}_{1,85}$ oder $\text{Th}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{1,9}$. Elektroden dieser Art gestatten, in heißen Gasen (600 bis 1600 °C) den Sauerstoffgehalt aus Potentialmessungen zu bestimmen. Redoxelektroden werden ferner zur Analyse in strömenden wäßrigen Lösungen eingesetzt. Typische Anwendungsgebiete sind:

- Konzentrationsbestimmung in Bleichbädern,
- Kontrolle der Abwässer aus biotechnischen Prozessen,
- Kontrolle von Entgiftungsmaßnahmen (Bestimmung von Cyanid oder Chromat z. B.).

Die galvanische Zelle. Da Einzelelektrodenpotentiale nicht meßbar sind, kombiniert man zwei verschiedene, in einem Elektrolyt eintauchende Elektroden zu einer galvanischen Zelle. An den Klemmen dieser beiden Elektroden erscheint dann die Differenz der beiden Elektrodenpotentiale. Von den beiden Elektroden soll die eine möglichst stark, die andere möglichst überhaupt nicht auf Änderungen der Aktivität ansprechen (Arbeits- bzw. Bezugs-elektrode.) Als Bezugs-elektrode dient meist eine Elektrode 2. Art. Die galvanische Zelle in Kombination mit dem zur Spannungsmessung verwendeten Meßinstrument läßt sich durch folgendes Ersatzschaltbild (Bild 3.1.5) darstellen. Bei Stromfluß I erhält man als Spannungsabfälle

$$U_{\text{ges}} = U_Z + U_M = I(R_Z + R_M)$$

Das zur Spannungsmessung benutzte Instrument zeigt die Potentialdifferenz zwischen beiden Elektroden als Klemmenspannung nur dann richtig an, wenn in der Zelle kein Spannungsabfall eintritt, d. h., es muß $R_M \gg R_Z$ sein.

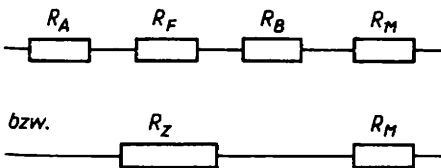


Bild 3.1.5. Ersatzschaltbild einer galvanischen Zelle

R_A ; R_B ; R_F ; R_M ; R_Z ohmsche Widerstände von Arbeits- bzw. Bezugs-elektrode, Flüssigkeit, Meßinstrument bzw. Zelle

3.1.3.2. Prozeßanalytische Anwendungen

pH-Messung. Zur pH-Messung mittels Glaselektrode im strömenden Gut benutzt man in der Regel Einstabglaselektroden (Bild 3.1.6). Bei ihr sind Arbeits- und Bezugs-elektrode in einem Bauteil vereinigt. Die Bezugs-elektrode ist als Mantel um die Glaselektrode ausgebildet. Die Einstabglaselektrode ist gegen mechanische Beschädigung mit einem Schutzrohr versehen. Durch Alterungserscheinungen kann sich bei der Glaselektrode die Empfindlichkeit ändern. Deshalb muß ihre Langzeitkonstanz mit Pufferlösungen von Zeit zu Zeit kontrolliert werden. Wegen des hohen Innenwiderstandes der Elektrode ($\approx 10^6 \Omega$) muß das Meßinstrument einen genügend hohen Eingangswiderstand besitzen. Die elektrischen Leitungen zwischen Elektrode und pH-Meßgerät müssen zum Vermeiden von Störeinflüssen gut abgeschirmt und getrennt von Starkstromleitungen verlegt werden.

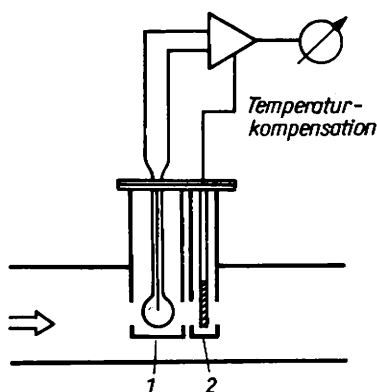


Bild 3.1.6. Betriebs-pH-Meter mit Temperaturkompensation
1 Einstabglaselektrode
2 Widerstandsthermometer

Elektrisch und mechanisch weniger empfindlich ist die Antimonelektrode. Wegen ihres geringen Innenwiderstandes kann die Potentialmessung unmittelbar mit einem hochohmigen Meßinstrument erfolgen. Die Antimonelektrode ist aber nicht einsetzbar in einem stark oxydierenden oder reduzierenden Medium sowie in Gegenwart von Sulfid. Ihre Elektrodenfunktion unterliegt Störeinflüssen [3.4]. Deshalb wird für jeden speziellen Einsatzfall die Aufnahme der Kennlinie empfohlen.

Bei allen Potentialmessungen ist zu beobachten, daß Elektroden die Aktivität des betreffenden Ions indizieren. Deshalb ist Voraussetzung für alle direkt-potentiometrischen Messungen eine konstante Ionenstärke. Falls dies im Flüssigkeitsstrom (»on-stream«) nicht gewährleistet ist, besteht die Möglichkeit, im Nebenstrom (»by-pass«) unter Zusatz eines Ionenpuffers zu messen. Neben der Ionenstärke ist nach Gleichung (3.1.17) in jedem Falle auch die Temperatur des Meßgutes konstant zu halten. Dies kann man durch Thermostatisieren der galvanischen Zelle oder auch durch eine elektrische (elektronische) Temperaturkompensation erreichen. Die Einstellzeit einer Elektrode liegt im strömenden Gut bei ≥ 30 s.

Potentiometrische Sauerstoffbestimmung [3.5]. Zur potentiometrischen Sauerstoffbestimmung in heißen Gasen benutzt man eine galvanische Zelle mit einem Festelektrolyten. Dieser ist als beiderseitig offenes Rohr aus Zirkoniumdioxid mit geringen Beimengungen

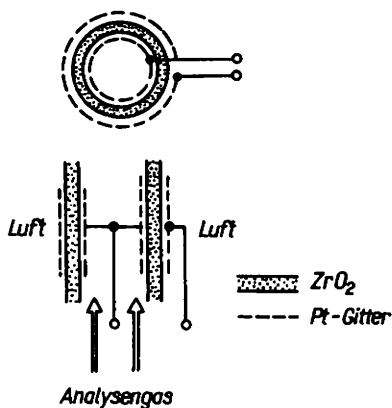


Bild 3.1.7. Aufbau der Meßzelle zur potentiometrischen Sauerstoffbestimmung

an Yttriumoxid ausgebildet (Bild 3.1.7). Innen- und Außenseite tragen ein Platinnetz als Ableitелеktrode. Bei genügend hoher Temperatur ($> 650\text{ }^{\circ}\text{C}$) wird der Festelektrolyt ionenleitend infolge der Sauerstoffleerstellen im Gitter. Zwischen den beiden Elektroden entsteht eine Potentialdifferenz, deren Größe von der Sauerstoffaktivität im Rohr gegenüber dem Bezugsgas Luft an der Rohraußenseite abhängig entsprechend

$$U = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p'_{\text{O}_2}}{p''_{\text{O}_2}} \quad (3.1.21)$$

p'_{O_2} ; p''_{O_2} Sauerstoffpartialdruck an der Innen- bzw. Außenwand

Es gelingt auf diese Weise, Sauerstoffgehalte über einen sehr weiten Gehaltsbereich (Spuren bis Hauptbestandteil) im strömenden Gas zu bestimmen (Tab. 3.1.7). Die Analyse ist auch bei Unter- oder Überdruck möglich. Nachteilig bei diesem Analysengerät ist, daß die Zelle bei hohen Temperaturen (800 bis $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) temperaturkonstant gehalten werden muß. Dieser Nachteil läßt sich vermeiden, wenn man den Sauerstoff an der Festelektrode reduziert und die dafür benötigte Strommenge coulometrisch bestimmt.

Tabelle 3.1.7

Charakteristische Daten der potentiometrischen Sauerstoffbestimmung
[3.1, 3.5]

<i>Fehlergrenze</i>	$\approx 2,5\%$ vom Meßbereichsendwert
<i>Einstellzeit T_{95}</i>	wenige Sekunden
<i>Hauptanwendung</i>	
— potentiometrische Variante	$< 1\% \text{ O}_2$
— coulometrische Variante	$< 0,1\% \text{ O}_2$
<i>Betriebstemperatur</i>	$> 650\text{ }^{\circ}\text{C}$
<i>Hauptanwendungsgebiete</i>	
— Sauerstoffbestimmungen im heißen Rauchgas	
— Regelung von Feuerungsanlagen	
— Sauerstoffgehalt in Reaktionsgasen	
<i>DDR-Gerät: Gapolyt (VEB Junkalor Dessau)</i>	

3.1.4. Amperometrie

3.1.4.1. Strom-Spannungs-Charakteristik einer galvanischen Zelle

In einer galvanischen Zelle befinden sich die Lösung einer elektrodenaktiven Substanz (Depolarisator) sowie ein Grundelektrolyt (Leitsalz) genügend hoher Konzentration. An diese Zelle wird eine langsam zunehmende Gleichspannung U gelegt. Dann beginnt der anfangs Null betragende Strom zunächst zu steigen, um dann einem Plateau zuzustreben (Bild 3.1.8). Dieses Plateau kommt dadurch zustande, daß in der Zeiteinheit gerade soviel der elektrodenaktiven Substanz entladen oder umgeladen wird, wie durch Diffusion aus der Lösung nachgeliefert wird. Der fließende Diffusionsstrom I_D ist nach

$$I_D = k \frac{ZFD}{\delta} c = bc \quad (3.1.22)$$

Z Anzahl der übertragenen Elektronen
 F Fläche der Arbeitselektrode
 D Diffusionskoeffizient
 δ Dicke der Grenzschicht
Elektrode/Lösung

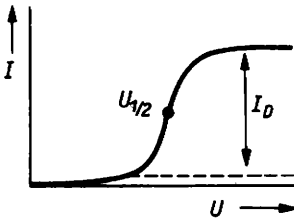


Bild 3.1.8. Strom-Spannungs-Charakteristik einer galvanischen Zelle in Gegenwart eines Depolarisators

proportional zur Konzentration des Depolarisators. Die zum Wendepunkt gehörige Spannung $U_{1/2}$ ist gleich $I_D/2$. Sie wird als Halbstufenpotential bezeichnet und ist typisch für die Stellung des Depolarisators in der elektrochemischen Spannungsreihe. Um den Einfluß des Diffusionskoeffizienten D und der Dicke der Grenzschicht δ konstant zu halten, ist ein definiertes, konstant gehaltenes Anströmen der Elektrode notwendig. Legt man unter solchen definierten experimentellen Bedingungen an die Zelle eine konstante Spannung im Bereich des Diffusionsstromes, so kann man aus dem fließenden Strom auf die Konzentration des Depolarisators rückschließen. Die Eigenschaften der zur Amperometrie benutzten Elektrode hängen maßgeblich ab vom benutzten Elektrodenwerkstoff. Das gilt besonders für den nutzbaren Spannungsbereich der Arbeitselektrode. Bei den in der Prozeßanalytik üblichen starren Elektroden wird dieser Arbeitsbereich hauptsächlich durch die für den Elektrodenwerkstoff typische Überspannung für die H_2 - oder O_2 -Abscheidung festgelegt [3.6]. Im Mehrkomponentensystem hängt die Selektivität für den Analyten ab von den Halbstufenpotentialen aller Komponenten. Eine selektive Bestimmung des Analyten ist immer dann möglich, wenn er die edelste, d. h. am leichtesten reduzierbare Komponente darstellt. So läßt sich z. B. Chlor leichter als Sauerstoff reduzieren. Damit wird die amperometrische Bestimmung geringster Chlormengen selbst in sauerstoffgesättigten Lösungen möglich. (Auf das Ausmaß der Selektivität hat das Elektrodenmaterial entscheidenden Einfluß.) Eine mitunter be-

trächtliche Steigerung der Selektivität wird möglich, wenn man die Arbeitselektrode mit einer für gelöste Gase permeablen Membran überzieht. Sie hält alle ionischen Bestandteile der Lösung zurück, und die Elektrodenreaktion für die gelösten Gase läuft ungestört hinter der Membran ab.

Nicht immer liefert der Analyt eine dem Bild 3.1.8 entsprechende ideale Strom-Spannungs-Charakteristik. So kann das Plateau nicht immer parallel zur Spannungsachse verlaufen, sondern mit der Spannung mehr oder weniger steil ansteigen. Außerdem können -- z. B. durch Verschmutzung -- die Elektroden ihre Eigenschaften ändern. Um reproduzierbare und langzeitkonstante Meßbedingungen zu schaffen, benutzt man für die Prozeßanalytik vorteilhaft eine potentiostatische Dreielektrodenmeßtechnik (Bild 3.1.9). Hierbei enthält die galvanische Zelle, außer Arbeits- und Gegenelektrode, eine zusätzliche Bezugselektrode. Sie kontrolliert kontinuierlich das Potential der Arbeitselektrode. Abweichungen vom vorgegebenen Potential werden durch einen Regelkreis (Potentiostat) sofort korrigiert. Wegen der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D wird der Diffusionsstrom I_p [Gl. (3.1.22)] stark temperaturabhängig. Die in der Prozeßanalytik eingesetzte Meßzelle enthält deshalb zusätzlich einen Temperaturfühler (z. B. Widerstandsthermometer, s. Abschn. 5.), der für eine automatische Temperaturkompensation des Meßwertes sorgt.

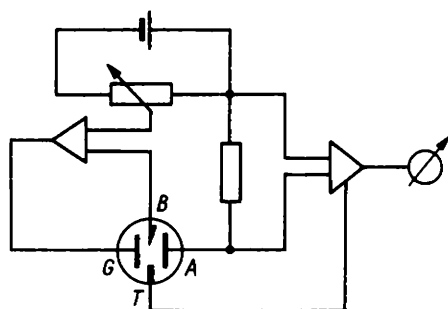
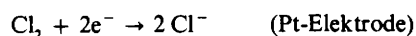


Bild 3.1.9. Amperometrische Meßzelle (Dreielektrodenanordnung) mit Temperaturkompensation [3.6]

A Arbeitselektrode
B Bezugselektrode
T Temperaturfühler

3.1.4.2. Prozeßanalytische Anwendungen

Ein typisches Anwendungsbeispiel amperometrischer Messungen ist die Chlorbestimmung im Trinkwasser. Da dessen pH-Wert annähernd konstant bleibt, sind die Voraussetzungen der amperometrischen Messung gut erfüllt. Die Meßzelle besteht im einfachsten Falle aus einer Pt-Elektrode und einer Cu-Elektrode. Während der Bestimmung laufen die Vorgänge



ab. Dabei ist der fließende Strom proportional zur Konzentration an freiem Chlor. Einige weitere typische Anwendungen sind in Tabelle 3.1.8 zusammengestellt.

Tabelle 3.1.8 Typische Anwendungsfälle amperometrischer Messungen [3.7]

System	Konzentrationsbereich	Bemerkungen
Chlor im Wasser	0 ... 5 mg l ⁻¹	pH 6,6 ... 7,5 ohne Probenvorbereitung pH 3,5 ... 4,5 nach Zusatz von KI
Sauerstoff im Wasser	0 ... 10 mg l ⁻¹	Regelung auf pH = 9,5
Hydrazin im Kessel- speisewasser	0 ... 100 µm l ⁻¹	
Fe ²⁺ in Eisenbeiz- bädern	0 ... 50 g l ⁻¹	Probenvorbereitung mit H ⁺ und KI
CrO ₄ ²⁻ im Abwasser	0 ... 0,5 mg l ⁻¹	

3.1.5. Magnetische Messungen

3.1.5.1. Paramagnetismus

Substanzen mit nicht kompensierten atomaren Drehimpulsen (Bahnspin oder Kernspin) besitzen magnetische Dipole. Sie orientieren sich zu einem äußeren Magnetfeld, wobei das Magnetfeld in der Probe verstärkt oder geschwächt wird. Diese Eigenschaft, magnetisch polarisierbar zu sein, d. h. ein magnetisches Moment im äußeren Magnetfeld aufzubauen, wird durch die Magnetisierung $\vec{M}$ beschrieben. Für die meisten Stoffe ist $\vec{M}$ proportional zu Feldstärke $\vec{H}$, d. h.

$$\vec{M} = \chi_0 \vec{H} \quad (3.1.23)$$

χ_0 heißt die magnetische Suszeptibilität. Stoffe mit $\chi_0 > 0$ werden als paramagnetisch, Stoffe mit $\chi_0 < 0$ als diamagnetisch bezeichnet. Paramagnetische Stoffe werden in ein Magnetfeld hineingezogen, diamagnetische vom Magnetfeld abgestoßen. Die aus Gleichung (3.1.23) definierte Suszeptibilität ist aus dem magnetischen Moment je Volumeneinheit abgeleitet. Man erhält daraus die Massesuszeptibilität nach

$$\chi = \frac{\chi_0}{\rho} \quad (3.1.24)$$

ρ Dichte

Die Dichte ρ kann man bei Gasen durch den Ausdruck p/R^*T substituieren, wobei p den Partialdruck und R^* eine »spezielle Gaskonstante« darstellen. Dann wird

$$\chi_0 = \frac{\chi \cdot p}{R^*T} \quad (3.1.25)$$

Aus dem für paramagnetische Stoffe geltenden CURIESchen Gesetz

$$\chi = C/T \quad (3.1.26)$$

C CURIE-Konstante

folgt dann

$$\chi = \frac{C}{R^*T^2} p (= bp) \quad (3.1.27)$$

Die Volumenssuszeptibilität ist proportional dem Partialdruck p des paramagnetischen Gases. Sie ändert sich stark mit seiner Temperatur. Mit steigender Temperatur verliert das Gas seine paramagnetischen Eigenschaften (Überwiegen der BROWNSchen Molekülbewegung gegenüber der Dipolorientierung im Magnetfeld).

3.1.5.2. Paramagnetische Sauerstoffbestimmung

Zu den typischen kleinen Molekülen, die Paramagnetismus zeigen, ist der Sauerstoff zu zählen (Tabelle 3.1.9). Bei ihm stehen den 4 Bindungselektronen drei Bindungsorbitale zur Verfügung. Zwei dieser Bindungselektronen besetzen paarig das tiefer liegende Energieniveau, die beiden anderen die verbleibenden zwei Orbitale. Mit diesen beiden ungepaarten Elektronen erhält das Sauerstoffmolekül den Charakter eines Biradikals und damit paramagnetische Eigenschaften. Damit läßt sich aus der Messung des Paramagnetismus eine für Sauerstoff spezifische Analysenmethode aufbauen.

$\chi_{\text{rel.}}$ ($\text{O}_2 = 100$)			
Cl_2O	+40	N_2	-0,42
Luft	+21,6	H_2	-0,12
NO	+44	Cl_2	-0,13
NO_2	+6,2	CH_4	-0,35
		C_2H_2	-0,37
		CO_2	-0,61
		NH_3	-0,55

Tabelle 3.1.9
Relative magnetische Suszeptibilität (Massesuszeptibilität) χ (0 °C und 1013 mbar) [3.1]

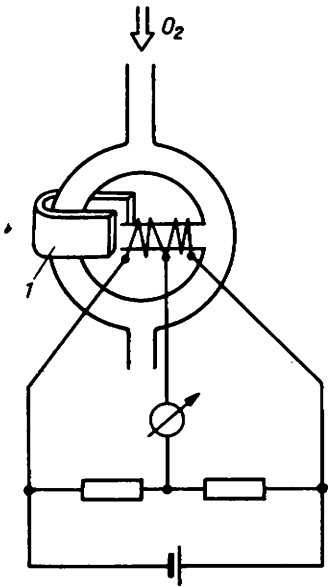


Bild 3.1.10. Schema eines Gerätes zur paramagnetischen Sauerstoffbestimmung
I Permanentmagnet

Das Gas, dessen Sauerstoffgehalt gemessen werden soll, wird durch eine Ringkammer geführt, deren beide Hälften durch ein Querröhrchen mit zwei Heizwicklungen verbunden sind. Diese beiden Heizwicklungen stellen gleichzeitig zwei Zweige einer WHEATSTONE-Brücke dar. Die eine Heizwicklung liegt in unmittelbarer Nähe des asymmetrisch angebrachten Permanentmagneten. Entsprechend dem durch Gleichung (3.1.27) beschriebenen Temperaturverhalten ist die magnetische Suszeptibilität im linken, kalten Teil des Röhrchens größer als im rechten, heißen Teil. Damit wird der Sauerstoff von der Röhrchenseite mit der niedrigeren Temperatur stärker angezogen als von der Röhrchenseite mit der höheren Temperatur. Im Querröhrchen entsteht eine Strömung, deren Ausmaß vom Sauerstoffgehalt im Meßgas abhängt. Das strömende Gas transportiert Wärme von der linken zur rechten Röhrchenhälfte. Dabei verändert sich der Widerstand der beiden Heizwicklungen, und das Brückengleichgewicht wird gestört. Die im Diagonalzweig der Brücke auftretende Spannungsdifferenz kann als Meßgröße für den Sauerstoffgehalt genutzt werden. Die durch den Querwind transportierte Wärmemenge ist abhängig

- von der speziellen Geometrie des Röhrchens (Geometriefaktor b');
- von der Strömungsgeschwindigkeit im Röhrchen. Bei konstanter Druckdifferenz Δp zwischen Ein- und Ausgang des Ringrohres ist die Strömungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional zur dynamischen Viskosität η ;
- von der Wärmekapazität des Gasgemisches c_p ;
- von der Dichte ρ des Gasgemisches;
- von der Temperaturdifferenz ΔT .

Damit kann man setzen:

$$b = b' \Delta p \Delta T \frac{c_p \cdot \rho}{\eta} \quad (3.1.28)$$

$$b = b' \Delta p \Delta T K_T$$

Die Empfindlichkeit b hängt somit stark ab von den mechanischen und thermischen Eigenschaften des Gases, die im Trärgasfaktor K_T zusammengefaßt sind (Tab. 3.1.10). Trotz der Spezifität der Bestimmungsmethode wird das Analysenergebnis beeinflusst durch das spezielle Begleitgas. Bei jedem Wechsel der analytischen Aufgabe ist also eine Neueichung erforderlich, wobei die tabellierten Trägerfaktoren benutzt werden können. Es ist weiterhin zu beachten, daß im Meßrohr eine zusätzliche thermische Strömung auftreten kann, wenn es gegen die Waagerechte geneigt ist (Schorneffekt). Auch hierdurch wird das Meßergebnis verfälscht. Systematische Fehler treten weiterhin auf, wenn der Sauerstoffgehalt sehr niedrig liegt. Infolge des hohen Überschusses an diamagnetischen Verbindungen tritt dann im Querröhrchen eine Gegenströmung auf.

Ar	0,56	CH ₄	1,98
O ₂	0,87	NH ₃	2,32
CO	1,00	C ₂ H ₂	2,62
HCl	1,20	C ₂ H ₆	3,47
H ₂	1,50	C ₃ H ₈	5,2
CO ₂	1,53	C ₄ H ₁₀	7,3
Cl ₂	1,65		

Tabelle 3.1.10
Relative Trärgasfaktoren (bezogen auf N = 1,00)
[3.1]

Tabelle 3.1.11

Charakteristische Daten der paramagnetischen Sauerstoffbestimmung [3.1]

<i>Fehlergrenze</i>	$\approx 2\%$ vom Meßbereichsendwert
<i>Einstellzeit T_{95}</i>	≈ 30 s (bis zu 180 s möglich)
<i>Meßgasbedarf</i>	30 ... 60 l/h
<i>Minimaler Meßbereich</i>	0 ... 0,5% O ₂
<i>Größter Bereich</i>	0 ... 100% O ₂
<i>Bereiche mit unterdrücktem Nullpunkt</i>	18 ... 21% O ₂
	50 ... 100% O ₂
	97 ... 100% O ₂

Typische Anwendungsbeispiele

- Sauerstoffgehalt im Rauchgas
- Sauerstoffgehalt der Luft in Versammlungsräumen oder in Gruben
- Sauerstoffgehalt bei Messung des Grundumsatzes in der Sportmedizin (»Spirolyt«)

DDR-Gerät: Permolyt (VEB Junkalor Dessau)

3.2. Unselektive Analysenverfahren

Bei diesen Analysenverfahren wird die Bestimmung des Analyten A durch die Begleitkomponente B, C, D ... beeinflusst. Dies tritt immer dann auf, wenn sich die im System befindlichen Komponenten hinsichtlich der ausgewerteten Stoffeigenschaft nur quantitativ unterscheiden. Im einfachsten Falle eines binären Systems ($x_A + x_B = 1 \triangleq \pm 100\%$) wird der resultierende Intensitätswert y beschrieben durch

$$y = y_A + y_B = b_A x_A + b_B x_B \quad (3.2.1)$$

b_A ; b_B partielle Empfindlichkeiten

Mit der Zusatzbedingung $x_A + x_B = 100\%$ erhält man als Analysenfunktion

$$x_A = \frac{y - 100b_B}{b_A - b_B} \quad (3.2.2)$$

Daraus liefert die Fehlerfortpflanzung

$$\sigma_{x_A} = \frac{\sigma_y}{b_A - b_B} \quad (3.2.3)$$

Mit $b_B = \alpha b_A$ ($\alpha < 1$) ergibt sich dann

$$\sigma_{x_A} = \frac{\sigma_y}{b_A(1 - \alpha)} \quad (3.2.4)$$

Ein präziser Analysenwert wird durch geringe Meßwertstreuung σ_y und möglichst großen Unterschied der beiden partiellen Empfindlichkeiten b_A und b_B erreicht. Gegenüber den selektiven (spezifischen) Verfahren verschlechtert sich der Zufallsfehler um den Faktor $1/(1 - \alpha)$.

Sieht man mit $y_{\min} = 3\sigma_y$ die Nachweisgrenze als denjenigen Meßwert an, für den $\sigma_y/y = 0,33$ wird, so erhält man

$$y_{\min} = 3\sigma_y + 100\alpha b_A \quad \text{und} \quad (3.2.5)$$

$$x_{\min} = \frac{3\sigma_y}{b_A(1 - \alpha)} \quad (3.2.6)$$

Gegenüber den selektiven (spezifischen) Analysenverfahren ist der Meßbereich prinzipiell eingengt, und die Nachweisgrenze liegt höher.

3.2.1. Leitfähigkeitsmessungen

3.2.1.1. Grundlagen der Ionenwanderung

Die Stromleitung in einem Elektrolyten (= Leiter 2. Klasse) ist mit dem Transport von Ionen verbunden. Der fließende Strom wird durch den Leitwert G des Elektrolyten bestimmt. Einheit für den Leitwert ist das »Siemens«, wobei $1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$. Bei Bezug auf die geometrischen Abmessungen des Leiters erhält man als spezifische Leitfähigkeit

$$\kappa = G \cdot \frac{l}{q} \quad \text{in } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad (3.2.7)$$

l Länge in cm

q Querschnitt in cm^2

Einige Werte für κ von prozeßanalytisch interessierenden Stoffen gibt Tabelle 3.2.1.

Bei Leitfähigkeitsmessungen an Flüssigkeiten charakterisiert das Verhältnis l/q die Abmessungen der Meßzelle (l Abstand der Elektroden mit dem Querschnitt q). Der Quotient l/q wird deshalb als Zellkonstante Z bezeichnet.

Die Stromleitung in Elektrolyten hängt ab von der Zahl der wandernden Ionen, deshalb gilt

$$\kappa = \frac{A_e \cdot n_e}{1000} \cdot c (= bx) \quad (3.2.8)$$

A_e Äquivalentleitfähigkeit

$n_e = n^+ \cdot z^+ = n^- \cdot z^-$ elektrochemische Wertigkeit (n^+ , n^- Zahl der Kationen bzw. Anionen, z^+ , z^- zugehörige Ladung)

c Konzentration in mol l^{-1}

Stoff	κ in $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	T in $^{\circ}\text{C}$
destilliertes Wasser	10^{-5}	18
Leitfähigkeitswasser	$< 10^{-6}$	18
20% HCl-Lösung	0,76	18
30% H_2SO_4 -Lösung	0,76	18
25% NaCl-Lösung	0,21	18
25% CaCl_2 -Lösung	0,18	18
LiCl geschmolzen	6,6	800
AgNO_3 geschmolzen	0,65	209
NaOH geschmolzen	2,1	318

Tabelle 3.2.1
Spezifische Leitfähigkeit einiger elektrolytischer Leiter

Die Äquivalenzfähigkeit setzt sich aus den Beweglichkeiten der Ionen l^+ bzw. l^- zusammen nach

$$A_e = \alpha(l^+ + l^-) \quad (3.2.9)$$

α Dissoziationsgrad

Die Ionenbeweglichkeiten der meisten Kationen und Anionen unterscheiden sich nur wenig (Tab. 3.2.2), das gilt auch für die voluminösen und deshalb schwer beweglichen Anionen. Im Gegensatz dazu zeigen das H^+ - und das OH^- -Ion sehr große Beweglichkeit. Diese ist Ausdruck der durch Protonenaustausch ermöglichten raschen Wanderung des Protons. Systeme mit H^+ - bzw. OH^- -Ionen sind deshalb mit Leitfähigkeitsmessungen besonders günstig zu analysieren.

Tabelle 3.2.2

Ionenbeweglichkeiten l_i bei unendlicher Verdünnung und 18 °C (in $cm^2 \Omega^{-1} Val^{-1}$)

Kationen	H^+	K^+	NH_4^+	Na^+	Li^+	Ag^+	$\frac{1}{2} Mg^{2+}$	$\frac{1}{2} Cu^{2+}$
$A_{+\infty}$	315	64,5	64,5	43,3	33,1	54	45,4	51,6
Anionen	OH^-	Cl^-	Br^-	I^-	F^-	NO_3^-	$\frac{1}{2} SO_4^{2-}$	
$A_{-\infty}$	174	65,3	67,3	66,1	46,6	61,6	67,9	

Mit steigender Temperatur sinkt die Viskosität von Elektrolytlösungen. Sie setzen damit der Ionenwanderung einen geringeren mechanischen Widerstand entgegen. Damit steigt mit zunehmender Temperatur die Leitfähigkeit. Für die spezifische Leitfähigkeit gilt dann

$$\kappa(T) = \kappa_{18}[1 + K(T - 18^\circ)] \quad (3.2.10)$$

T Temperatur in °C

Im engen Temperaturbereich um 18 °C liegt K in der Größenordnung $2 \dots 5 \cdot 10^{-2} K^{-1}$ (Tab. 3.2.3). Bereits diese Leitfähigkeitsänderungen von 2 bis 5% je Grad erfordern eine gute Thermostatierung des Meßgutes oder eine passende Temperaturkompensation. Mit zunehmendem Abstand von der Bezugstemperatur 18 °C zeigen sich größere, evtl. nichtlineare Abweichungen.

Bei Gemischen geht Gleichung (3.2.8) über in

$$\kappa = \sum_i^N \frac{A_e n_e}{1000} c_i = \sum_i^N b_i x_i \quad (3.2.11)$$

Stoff	K in K^{-1}
Wasser	0,058
Salze	0,022
Starke Säuren	0,016
Starke Basen	0,019

Tabelle 3.2.3

Temperaturkoeffizient der spezifischen Leitfähigkeit

Die partiellen Empfindlichkeiten werden durch die Äquivalentleitfähigkeiten Λ_e und die elektrochemischen Wertigkeiten n_e bestimmt. Diese Eigenschaften besitzen für alle Elektrolyte ähnliche Größen (Tab. 3.2.2). Deshalb ist die Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit als ein unselektives Verfahren zu betrachten, man kann auf diesem Wege nur Gesamtkonzentrationen an Elektrolyten bestimmen. Anwendungsbeispiele hierfür sind

- die Überwachung des Salzgehaltes von Trink- und Brauchwässern (z. B. Wasser für Hochdruckdampfkessel mit Meßbereich $< 10 \mu\text{S cm}^{-1}$)
- die Überwachung des Salzgehaltes von Fruchtsäften oder von Seren.

3.2.1.2. Prozeßanalytische Anwendungen

Meßtechnik. Für die Messung der Leitfähigkeit von Lösungen verwendet man Tauch- oder Durchlaufzellen, bei denen sich das Meßgut im Kontakt mit den beiden Elektroden befindet. Die Zellkonstante l/q wird mittels geeigneter Eichlösungen experimentell bestimmt (z. B. 1 N KCl mit $\kappa = 0,11173 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$). Für eine solche Leitfähigkeitszelle erhält man das Ersatzschaltbild unter Berücksichtigung der Teilwiderstände (Bild 3.2.1). Für die präzise Messung des Flüssigkeitswiderstandes muß der durch die Elektrodenpolarisation bedingte Widerstand klein sein gegenüber dem Flüssigkeitswiderstand. Durch passende Dimensionierung und Anordnung der Elektroden bestimmt man deshalb den Zellenwiderstand in der Größe von $10^2 \dots 5 \cdot 10^3 \Omega$. Schlecht leitende Flüssigkeiten erfordern deshalb kleine Elektrodenabstände und größere Elektrodenoberflächen. Als Elektrodenmaterial dienen Pt, Ag oder Edelstahl. Um Polarisationserscheinungen an den Elektroden zu unterdrücken, erfolgen Leitfähigkeitsmessungen mit Wechselstrom. Für die Wahl der Frequenz spielen die beiden Kapazitäten C_E und C_L eine gegenläufige Rolle. Zur Senkung des Polarisationswiderstandes wäre eine hohe, zur Vergrößerung des Flüssigkeitswiderstandes eine niedrige Frequenz zweckmäßig. Nach einer empirisch gefundenen Formel gilt, daß

$$\frac{f}{\kappa} \approx 10^6 \dots 10^8 \quad (3.2.12)$$

f Frequenz in Hz
 κ spezifische Leitfähigkeit in S cm^{-1}

sein soll. Bei vielen betrieblichen Messungen wird aus Einfachheitsgründen Netzwechselstrom mit $f = 50 \text{ Hz}$ verwendet. Richtwerte für Meßfrequenzen in Abhängigkeit von der Zellkonstante und dem Leitwert gibt Tabelle 3.2.4.

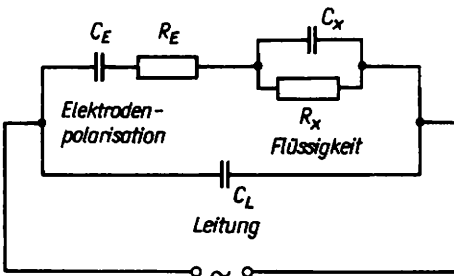


Bild 3.2.1. Ersatzschaltbild einer Leitfähigkeitszelle

Leitwert in S cm^{-1}	Zellkonstante in cm^{-1}	Meßfrequenz in Hz
$< 10^{-5}$	0,1 ... 0,5	50
$10^{-5} \dots 10^{-3}$	≈ 1	1000
$1 \dots < 10^{-3}$	2 ... 5	10000

Tabelle 3.2.4
Richtwerte für Meßfrequenzen [3.1]

Zur Messung hoher Elektrolytwiderstände eignet sich als Meßschaltung die WHEATSTONE-Brücke. Im einfachsten Falle benutzt man den Ausschlag des Brückeninstruments als Meßgröße. Es wird jedoch meist keine völlige Stromlosigkeit am Brückeninstrument erreicht, da der komplexe Wechselstromwiderstand eine Phasenverschiebung bewirkt. Ausschlagbrücken benötigen eine stabilisierte Speisespannung.

Vierpolmeßzelle. Bei der beschriebenen Zweielektrodenzelle wird der lösungsbedingte Spannungsabfall nur bei schlechtleitenden Lösungen ($R_x \gg R_p$) richtig erfaßt. Wenn diese Bedingung nicht erfüllbar ist, so trennt man die strombelasteten Elektroden von den Meßsonden (Bild 3.2.2). Bei einer solchen Vierpolmeßzelle [3.9] können die an den strombelasteten Elektroden auftretenden elektrochemischen Prozesse die getrennt erfolgende Widerstandsmessung nicht mehr beeinflussen. Gleichermaßen wirken auch die an den flächenhaften Elektroden leicht ansetzenden Verschmutzungen weniger stark verfälschend auf die Leitfähigkeitsmessung.

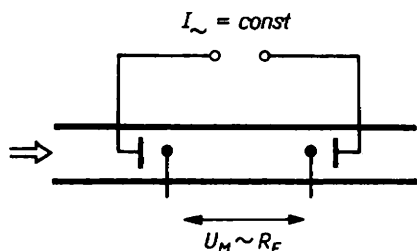


Bild 3.2.2. Schema einer Vierpolzelle zur Leitfähigkeitsmessung

Berührungslose Messung. In aggressiven Medien kann die Leitfähigkeit nicht im direkten Kontakt mit dem Analyten gemessen werden, es sind dann kontaktlose Meßverfahren erforderlich. Eine besonders einfache Möglichkeit hierfür stellt die Leitfähigkeitsmessung mittels Flüssigkeitstransformators dar. Diese Meßanordnung besteht aus einem elektrisch isolierenden Rohr, durch das die Meßflüssigkeit strömt. Diese Rohrschleife wirkt gleichzeitig als Sekundärwicklung des Transformators 1 und als Primärwicklung des Transformators 2 (Bild 3.2.3).

Unter Kenntnis der Übertragungsfaktoren K_1 und K_2 der beiden Transformatoren ergibt sich

$$R_F = K_1 \cdot K_2 \frac{U_1}{U_3} \quad (3.2.13)$$

Ermittelt man die Speisespannung U_1 und die Ausgangsspannung U_3 , so läßt sich die Leitfähigkeit der Elektrolytlösung kontaktlos bestimmen. Meßgeräte nach diesem

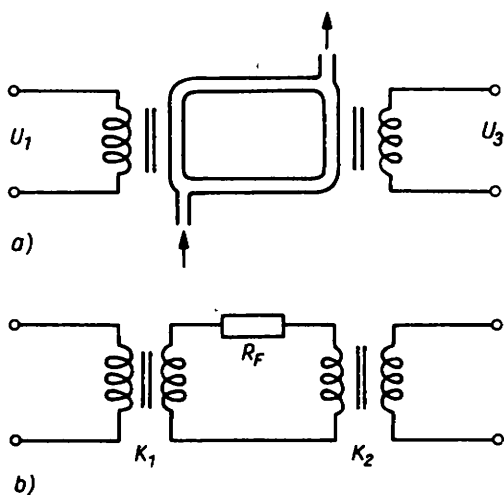


Bild 3.2.3. Flüssigkeitstransformator
a) Schema
b) Ersatzschaltbild
 $K_1 K_2$ Übertragungsverhältnisse
 R_F Flüssigkeitswiderstand

Prinzip können für Leitfähigkeiten $1 \dots 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ eingesetzt werden. Vorteilhaft ist es jedoch, nicht zu geringe Leitfähigkeitswerte zu messen. Anwendungsbeispiel für die Leitfähigkeitsmessung im aggressiven Medium ist die Prozeßkontrolle der Schwefelsäureproduktion (Trockensäure 94 bis 98 %, Schwefelsäuremonohydrat < 99,7 %, Oleum mit 14 bis 45 % freiem SO_3).

Hilfsreaktionen. Leitfähigkeitsmessungen lassen sich mit geeigneten vorgeschalteten Hilfsreaktionen kombinieren. Zu den langjährig durchgeführten derartigen Verfahren zählt z. B. die kontinuierliche Bestimmung von SO_2 -Spuren. Hierbei wird der Probegasstrom mit einer schwach angesäuerten H_2O_2 -Lösung in einer Reaktionsstrecke zusammengebracht. Die Leitfähigkeit der Reaktionsflüssigkeit wird (mit 2 getrennten Leitfähigkeitszellen) vor und nach Absorption der Gaskomponente gemessen. Es lassen sich auf diese Weise geringe Leitfähigkeitsdifferenzen messen. Durch Kombination der unselektiven Leitfähigkeitsmessung mit der vorgeschalteten Hilfsreaktion gelingt es, Gasspuren spezifisch und mit hohem Nachweisvermögen zu bestimmen (Tab. 3.2.5).

Analyt	kleinster größter Meßbereich	
	ppm	‰
NH_3	... 20	... 0,5
CO_2	... 50	... 0,5
SO_2	... 2	... 0,2
CS_2	... 16	... 0,02
H_2S	... 2	... 0,35

Tabelle 3.2.5
Charakteristische Daten zur Gasspurenbestimmung mit dem Duktolyt [3.1]

3.2.2. Refraktometrie

3.2.2.1. Das Brechungsgesetz

Ein Lichtstrahl, der von einem optisch dünnen (1) in ein optisch dichteres (2) Medium übergeht, wird an der Grenzfläche zum Einfallslot abgelenkt. Entsprechend dem SNELLIUSSchen Brechungsgesetz gilt

$$\frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} = \frac{n_2}{n_1} \quad (3.2.14)$$

n_1, n_2 Brechungsindizes der Phasen 1 bzw. 2

Der Brechungsindex n ist außer vom Stoff noch abhängig von der Wellenlänge des Lichtes sowie von der Temperatur. Es ist deshalb üblich, Brechungsindizes mit dem Licht der Natriumdampflampe ($\lambda_D = 589,6/589,9 \text{ nm}$) und bei einer Temperatur von 20°C zu messen (n_D^{20}). Der Brechungsindex des Vakuums (und auch angenähert der Luft) wird gleich Eins gesetzt. Dann erhält man den Brechungsindex des optisch dichteren Mediums besonders einfach nach

$$n_2 = \sin \alpha_1 / \sin \alpha_2 \quad (3.2.15)$$

In Gemischen von Flüssigkeiten hängt der Brechungsindex zusätzlich von der Zusammensetzung ab. Für ein binäres Gemisch ($x_A + x_B = 1 (\pm 100\%)$) gilt bei Ausschluß von Wechselwirkungen

$$\bar{n} = n_A x_A + n_B x_B (= b_A x_A + b_B x_B) \quad (3.2.16)$$

Die Brechungsindizes n_A und n_B entsprechen partiellen Empfindlichkeiten [Gl. (2.3.2)]. Sie liegen meist in ähnlicher Größenordnung. Entsprechend Gleichung (3.2.3) ist die Refraktometrie sinnvoll dann einzusetzen, wenn sich n_A und n_B deutlich unterscheiden. Bei den in der Prozeßanalytik üblichen Materialien schwankt die Zusammensetzung meist nur in sehr engen Grenzen. Deshalb müssen geringe Änderungen von $\bar{n}$ [Gl. (3.2.16)] mit minimalen Fehlern gemessen werden. In Gemischen mit wechselwirkenden Komponenten gilt der durch Gleichung (3.2.16) beschriebene lineare Zusammenhang nicht mehr, die Analysenfunktion $x = g(\bar{n})$ muß dann experimentell bestimmt werden.

3.2.2.2. Prozeßanalytische Anwendungen

Bei dem häufig benutzten Differentialrefraktometer nach EBBINGHAUS wird ein Spalt monochromatisch beleuchtet. Das von ihm ausgehende Licht durchsetzt zwei aneinander grenzende Hohlprismen, deren eines mit der Vergleichsflüssigkeit gefüllt ist. Durch das andere Hohlprisma fließt die Meßprobe. Ändert sich deren Zusammensetzung und damit deren Brechungsindex $\bar{n}$ [Gl. (3.2.16)], so wird der Lichtstrahl ausgelenkt, und die Beleuchtungsdichte am Strahlungsempfänger nimmt ab. Der Photostrom kann somit als direktes Maß für die Änderung des Brechungsindex dienen. Bei größeren Auslenkungen

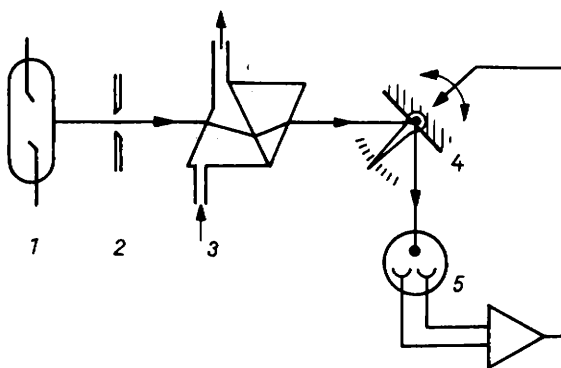


Bild 3.2.4. Schema eines
Prozeßrefraktometers

- 1 Na-Dampfampe
- 2 Spalt
- 3 Hohlprisma
- 4 Spiegel
- 5 Photozelle

des Lichtstrahles erhält man aber nur sehr kleine und wenig gehaltsabhängige Meßwerte. Deshalb kompensiert man dann die Ablenkung des Lichtstrahles durch einen drehbaren Planspiegel (Bild 3.2.4). Durch einen Regelmechanismus wird dieser Spiegel ständig derart eingestellt, daß auf die Photozelle konstant ein maximaler Lichtstrom trifft. Die Stellung des Spiegels dient dann als Meßgröße für die Konzentrationsbestimmung.

Die mit den beiden aneinander grenzenden Hohlprismen gebauten Refraktoren messen die Differenz der Brechzahlen von Analysen- und Vergleichsprobe. Dadurch wird der Meßbereich unabhängig von der absoluten Größe der Brechzahl. Es ist jedoch erforderlich, eine Vergleichsflüssigkeit zu verwenden, deren Brechzahl der Probe ähnlich ist. Voraussetzung für refraktometrische Bestimmungen ist ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Lichtbrechung und Konzentration. Die Vergleichsprobe muß klar durchsichtig, homogen und in ihrer Brechkraft zeitlich konstant sein. Auch kann die Analysenprobe selbst als Vergleich dienen. Günstig ist es dann, einen Gehalt auszuwählen, der dem Sollwert entspricht. Dann werden Abweichungen von diesem Sollwert besonders deutlich dargestellt. Der refraktometrischen Messung sind Proben der unterschiedlichsten Art zugänglich, wie z. B. wäßrige Lösungen, organische Lösungen, aggressive Medien (Tab. 3.2.6). Die Messungen sind auch bei erhöhter Temperatur möglich. Bei Proben, die im sichtbaren Licht nicht transparent sind, kann die refraktometrische Messung z. B. auch im nahen Infrarot erfolgen.

Tabelle 3.2.6. Beispiele für den Einsatz des Prozeßrefraktometers [3.10]

Chemische Industrie

- Kontrolle im Rücklauf einer Rohstyren-Destillationskolonne ($\Delta n \geq 10^{-4}$)
- m- bzw. p-Xylen neben o-Xylen ($n = 1,5042$ bzw. $1,5052$)
- Kontrolle des DMF-Gehaltes in Spinnbädern (Badtemperatur $\leq 95^\circ\text{C}$)
- Kontrolle der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Gewinnung (Badtemperatur $\leq 108^\circ\text{C}$)

Lebensmittelindustrie

- Überwachung des Extraktgehaltes in heißen Würzen beim Bierbrauen
- Eindampfprozesse von Fruchtsäften
- Kontrolle des Zuckergehaltes in Coca-Cola-Ansätzen

3.2.3. Messung der Wärmeleitfähigkeit

3.2.3.1. Wärmeleitfähigkeit von Gasen

Die Wärmeleitfähigkeit λ eines idealen Gases wird beschrieben durch

$$\lambda = \rho \bar{v} l \frac{c_v}{3} \quad \text{in W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (3.2.17)$$

ρ Gasdichte
 $\bar{v}$ mittlere Geschwindigkeit der Moleküle
 l mittlere freie Weglänge des Moleküls
 c_v spezifische Wärme

Für reale Gase gelten ähnliche, erweiterte Beziehungen. In ihrem Zusammenhang mit der mittleren Geschwindigkeit und der mittleren freien Weglänge ist die Wärmeleitfähigkeit stark temperaturabhängig, deshalb mißt man meist Relativwerte zu einem Vergleichsgas. In einem binären Gasgemisch ($x_A + x_B = 1 \cong 100\%$) setzt sich (im Idealfall) die resultierende Wärmeleitfähigkeit additiv aus den Einzelgrößen zusammen nach

$$\bar{\lambda} = \lambda_A x_A + \lambda_B x_B (= b_A x_A + b_B x_B) \quad (3.2.18)$$

Die beiden Wärmeleitfähigkeiten λ_A und λ_B liegen in ähnlicher Größenordnung. Entsprechend Gleichung (3.2.2) ist diese Methode sinnvoll nur dann einzusetzen, wenn sich die beiden Komponenten A und B in ihrem Wärmeleitvermögen stark unterscheiden. Das ist immer dann der Fall, wenn die eine der beiden Komponenten Wasserstoff ist (Tabelle 3.2.7).

Die durch Gleichung (3.2.18) ausgedrückte lineare Abhängigkeit bleibt außerhalb des idealen Gaszustandes sowie bei Gaskomponenten polaren Charakters (z. B. NH_3/Luft , H_2/HCl , $\text{H}_2\text{O(g)}/\text{Luft}$) nicht erhalten. Es muß dann mit einem empirisch gewonnenen Zusammenhang gearbeitet werden.

H_2	7,23	CO	0,95	HCl	0,47
He	5,95	NH_3	0,91	SO_2	0,35
CH_4	1,25	C_2H_2	0,76	Cl_2	0,33
O_2	1,02	C_2H_6	0,75	CCl_4	0,24
$\text{H}_2\text{O(g)}$	1,01	CO_2	0,59		
N_2	0,99	H_2S	0,52		

Tabelle 3.2.7
 Relative Wärmeleitfähigkeiten
 technisch wichtiger Gase und
 Dämpfe ($\lambda_{\text{Luft}} = 1$) [3.1]

3.2.3.2. Prozeßanalytische Anwendungen

Zur Messung der Wärmeleitfähigkeit für die Prozeßanalytik läßt man das Meßgas und ein Vergleichsgas jeweils über gegenüberliegende Widerstände einer WHEATSTONE-Brücke strömen (Bild 3.2.5). Bei Änderungen in der Zusammensetzung des Meßgases ändert sich auch seine Wärmeleitfähigkeit. Damit ändert sich auch der Widerstandswert der beiden Meßfühler, der als Brückenausgangsspannung auf ein Meßinstrument übertragen wird. Seine Skala kann unmittelbar in Gehaltsprozenten geeicht sein. Typische Einsatzfälle zeigt Tabelle 3.2.8.

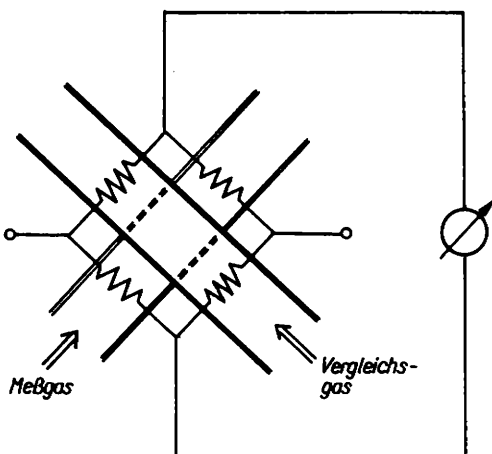


Bild 3.2.5. Gasanalyse durch Messung der Wärmeleitfähigkeit

Tabelle 3.2.8

Charakteristische Daten für die Gasanalyse durch Wärmeleitfähigkeitsmessung [3.1]

(Gasgemisch muß binär (oder quasibinär) sein.)

Fehlergrenze $\approx 2,5\%$ vom Meßbereichsendwert

Einstellzeit $T_{9,5} \approx 15 \dots 90$ s (meßgasabhängig)

Minimaler Meßbereich (obere Grenze)

$H_2/HCl \dots 0,5\% H_2$

$H_2/Luft \dots 0,1\% H_2$

$Ar/Luft \dots 5\% Ar$

$Cl_2/Luft \dots 5\% Cl_2$

$CO_2/Luft \dots 5\% CO_2$

$H_2S/Luft \dots 10\% H_2S$

DDR-Gerät: Mescalyt (VEB Junkalor)

3.2.4. Messung der Gasdichte

3.2.4.1. Die Dichte als Meßgröße

Die Dichte eines Gases stellt trotz ihrer Druck- und Temperaturabhängigkeit eine für die kontinuierliche Analyse auswertbare Meßgröße dar. Im binären Gemisch ($x_A + x_B = 1$ ($\approx 100\%$)) gilt

$$\bar{\rho} = \rho_A x_A + \rho_B x_B (= b_A x_A + b_B x_B) \quad (3.2.19)$$

Wegen des nur quantitativen Unterschiedes zwischen ρ_A und ρ_B liegt ein unselektives Analysenverfahren vor. Die Druck- und Temperaturabhängigkeit läßt sich nach dem Gasgesetz berechnen:

$$\rho_{red} = \rho_{p/T} \frac{1013}{p} \frac{T}{273} \quad (3.2.20)$$

p Druck bei der Messung in mbar

T Temperatur bei der Messung in K

3.2.4.2. Prozeßanalytische Anwendungen

Als ein besonders einfaches Meßprinzip kann man den Auftrieb eines mit Stickstoff gefüllten Glaskörpers im Strom des Meßgases benutzen. Auf einer hochempfindlichen Waage sind die mit N_2 gefüllte, geschlossene Glaskugel am einen, eine kleine offene Glaskugel am anderen Arm angebracht. Diese Waage ist in eine Kammer eingebaut, die vom Meßgas durchströmt wird. Den Ausschlag der Waage überträgt man durch eine magnetische Kupplung nach außen. Die Korrektur des Luftdruckes und der Temperatur auf Normalbedingungen [Gl. (3.2.20)] erfolgt meist automatisch. Gasdichtewaagen zeichnen sich besonders durch ihren hohen Grad an Explosionsschutz aus. Die typische Anwendung dieser Methode ähnelt der Analyse durch Messung der Wärmeleitfähigkeit (Tab. 3.2.9).

Tabelle 3.2.9

Charakteristische Daten für die Gasanalyse durch Dichtemessung [3.1]
(Gasgemisch muß binär (oder quasibinär) sein mit $\Delta q \rightarrow \text{Max.}$)

Fehlergrenze	1 ... 2 %	vom Meßbereichsendwert
Korrekturbereich (p, T)	1,0 ... 1,2	
Einstellzeit $T_{9,5}$	< 3 min	
Meßgasbedarf	90 ... 150 l h ⁻¹	

3.3. Stoffgrößenbestimmung

Das Verhalten eines Produktes unter Prozeßbedingungen hängt wesentlich von seinen physikalisch-chemischen Eigenschaften ab. Die für einen Prozeß relevanten Eigenschaften zu kennen ist deshalb ebenso wichtig wie die quantitativ-analytische Charakterisierung der Produkte. Die zur Ermittlung dieser Stoffgrößen benutzten Verfahren sind oftmals durch Konvention festgelegt, oftmals sind es nicht Analysenverfahren in dem durch Abschnitt 2. angegebenen Sinne. Einige für die Prozeßanalytik typische Verfahren werden im folgenden dargestellt.

3.3.1. Flammpunkt

Der Flammpunkt ist eine wichtige Kenngröße für Gebrauchs- und Verarbeitungseigenschaften flüssiger Brennstoffe. Er gibt diejenige Temperatur an, bei der infolge genügend hohen Dampfdruckes der Brennstoff durch eine externe Zündquelle entzündet werden kann. Im Laboratorium bestimmt man den Flammpunkt, indem man die Probe langsam erhitzt und in kurzen Zeitabständen eine Flamme in die Nähe der Flüssigkeitsoberfläche bringt. Die Temperatur der Flüssigkeit, bei der Entflammung beobachtet wird, notiert man dann als Flammpunkt. Für die Prozeßanalytik wird eine explosionsgeschützte und nach Möglichkeit kontinuierliche Flammpunktbestimmung gefordert. Dies läßt sich durch eine Reihe von technischen Abänderungen der Laboratoriumsmethode erreichen.

1. Zur Verkürzung des Meßvorganges wird die kontinuierlich strömende Probe bis in unmittelbare Nähe des Flammpunktes vorgewärmt.

2. Diese Probe trifft in einer abgeschlossenen Verbrennungskammer mit ebenfalls vorgewärmter Luft zusammen. Durch einen Elektroheizer wird die Probe weiter erwärmt.
3. Die Verbrennungsreaktion wird flammenlos durch einen Katalysator induziert. Der Flammpunkt macht sich durch Temperatursteigerung der Katalysatorperle bemerkbar. Die in diesem Augenblick gemessene Temperatur der Flüssigkeit entspricht dem Flammpunkt.
4. Die Reaktion am Katalysator wird beendet, indem man – durch Abschalten des Elektroheizers – die Probe abkühlen läßt. Diese Abkühlung erfolgt bis zu einer wenig unter dem Flammpunkt liegenden Temperatur. Sobald diese erreicht ist, wird der Elektroheizer eingeschaltet, und der Meßzyklus beginnt von neuem.

Bei genügend kurzen Heiz-Abkühlungszyklen erhält man auf diese Weise die geforderte explosionsgeschützte und nahezu kontinuierliche Flammpunktbestimmung (Bild 3.3.1).

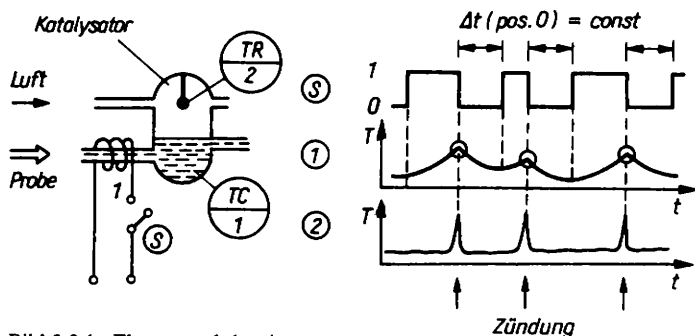


Bild 3.3.1. Flammpunktbestimmung

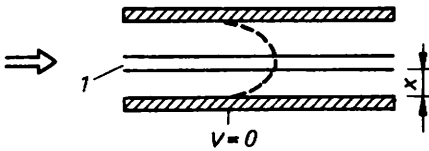
- 1 Messung der Proben­temperatur
 2 Anzeige des Zündpunktes
 o Zündtemperatur
 S Schalter zur Aufheizung der Probe

3.3.2. Viskosität

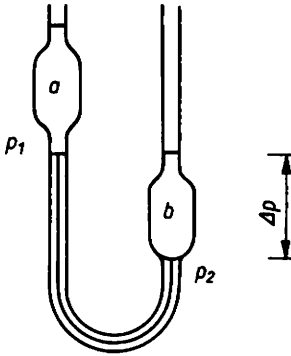
Grundlagen. Eine Flüssigkeit soll durch ein Rohr strömen (Bild 3.3.2a). In der Ebene I im Abstand x von der Rohrwand soll sich die Flüssigkeit mit der Geschwindigkeit $v = v^*$ bewegen. Oberhalb dieser Ebene wird $v > v^*$, diese Flüssigkeitsschichten üben deshalb auf die darunterliegenden Schichten einen Schub aus. Da bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit keine Beschleunigung möglich ist, üben alle Schichten unterhalb der Ebene I eine Bremswirkung auf die darüber gelegenen Schichten aus. Diese Eigenschaft eines flüssigen oder auch gasförmigen Körpers, der gegenseitigen Verschiebung benachbarter Schichten einen Widerstand entgegenzusetzen, bezeichnet man als Viskosität. Nach dem Ansatz von NEWTON gilt

$$r = \eta \frac{dv}{dx} = \eta D \quad (3.3.1)$$

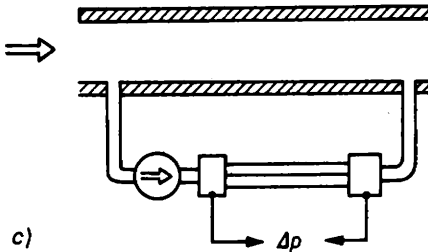
- η Viskosität
 r Schubspannung
 v Strömungsgeschwindigkeit
 $D = dv/dx$ Schergefälle



a)



b)



c)

Bild 3.3.2. Viskositätsmessung

- a) Geschwindigkeitsprofil in der strömenden Flüssigkeit
- b) Kapillarviskosimeter
- c) Prozeßviskosimeter

Die Viskosität ist somit die Proportionalitätskonstante zwischen der Schubspannung τ und dem Schergefälle $D = dv/dx$ senkrecht zur Strömungsrichtung. Dies gilt jedoch nur für »NEWTONSche Flüssigkeiten« (Beispiele: Wasser, Zucker- oder Salzlösungen, dünne Mineralöle, auch Glycerol). Bei den Nicht-NEWTONSchen Flüssigkeiten (Fette, Wachse, plastische Stoffe) werden die Teilchen in der Strömung ausgerichtet, dann ist Gleichung (3.3.1) nicht mehr anwendbar.

Als Meßgröße im strömenden Medium dient die dynamische Viskosität mit den Dimensionen $[\eta] = [\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}] = [\text{N s m}^{-2}] = 1 \text{ Pa s}$. Die früher oft benutzte Einheit des »Poise« ($1 \text{ P} = 10^1 \text{ Pa s}$) ist nicht mehr zugelassen. Zu Vergleichszwecken wurde die dynamische Viskosität des Wassers sehr präzise bestimmt zu $(0,10019 \pm 0,00003) \text{ Pa s}$.

Messung. Zur Viskositätsmessung im Laboratorium verwendet man üblicherweise das Kapillarviskosimeter (Bild 3.3.2b). Hierbei wird die Zeit bestimmt, innerhalb derer die Flüssigkeit aus dem Vorratsgefäß a in das Gefäß b überströmt. Dabei ist die Fließ-

geschwindigkeit proportional der Druckdifferenz $p_1 - p_2$ und umgekehrt der Zähigkeit, d. h., man erhält die Viskosität nach

$$\eta = \frac{\pi R^4 (p_1 - p_2)}{8 \dot{V} L} \quad (3.3.2)$$

R Kapillarradius

$\dot{V}$ Volumenstrom (Fließgeschwindigkeit)

L Kapillarenlänge

Zur kontinuierlichen Viskositätsmessung für die Prozeßanalytik läßt man durch eine Kapillare kontinuierlich einen konstanten Volumenstrom fließen (Bild 3.3.2c). Diese Kapillare ist im Nebenstrom angeordnet. Die Druckdifferenz Δp zwischen Kapillareingang und -ausgang ist dann eine unmittelbare Meßgröße für die Viskosität des strömenden Produktes.

3.3.3. Siedeendpunkt

Für die Charakteristik von Fraktionen aus Destillationsprozessen ist die Kenntnis des Siedeverlaufes, insbesondere des Siedeendpunktes wichtig. Im Laboratorium bestimmt man den Siedeverlauf durch Destillation einer vorgegebenen Probenmenge unter standardisierten Bedingungen (Siedeanalyse nach ENGLER).

Diese im Laboratorium manuell ausgeführte Untersuchung ist für die Prozeßanalytik voll mechanisiert in folgenden Einzelschritten:

1. Durch eine Dosierpumpe wird eine Probe mit konstantem Volumen (z. B. 100,0 ml) in einen Destillierkolben gedrückt.
2. Der Destillierkolben wird mit vorgegebener Aufheizgeschwindigkeit erwärmt.
3. Durch ein Thermoelement wird die Temperatur des bei der Destillation übergehenden Dampfes gemessen.
4. In der Vorlage wird durch Lichtschranken das Volumen des Destillates bei 5, 50 und 95% festgestellt. Aus der Kombination mit den gemessenen Dampftemperaturen (Pkt. 3) erhält man den Siedebereich (5 bis 95%) und den Siedeschwerpunkt (50%).

Diese Schritte können unmittelbar aufeinanderfolgend wiederholt werden. Man erhält damit in kurzen Zeitabständen eine Aussage über die Verwendbarkeit einer Fraktion, z. B. für eine weitere Verarbeitung.

3.3.4. Kristallisationsbeginn

Für die Charakteristik eines Erdöldestillates ist es notwendig, diejenige Temperatur zu kennen, bei der die langkettigen Gemischbestandteile beginnen auszukristallisieren. (Diese Temperatur bestimmt z. B. den Einsatzbereich von Vergaser- oder Dieselmotoren.) Mit der Neubildung der kristallinen Phase ist eine Trübung des Produktes verbunden. Das Beobachten dieser Trübung bei Abkühlung der Probe erlaubt somit die gesuchte Charakterisierung. Zur Prozeßanalytik ist dieser Meßvorgang voll mechanisiert. Im Meßzyklus wird die Probe automatisch dosiert (100,0 ml) und danach (meist mit Hilfe von Peltierelementen) abgekühlt. In Abhängigkeit von der Temperatur wird die

Lichtdurchlässigkeit gemessen. Beim beginnenden Auskristallisieren fester Bestandteile sinkt die Durchlässigkeit sofort ab. Dieser Meßzyklus wird unmittelbar aufeinanderfolgend wiederholt, und man erhält nahezu ohne Zeitverzögerung die benötigten Angaben zum Verhalten kristallisierfähiger Komponenten im Destillat.

Literatur

- [3.1] GÖTTE, K.; HART, H.; JESCHKE, G.: Taschenbuch der Betriebsmeßtechnik, 2. Auflage. Berlin: VEB Verlag Technik 1974
- [3.2] BURK, P.: Aufbau und Testung eines Prozeßphotometers. Abschlußarbeit Postgradualstudium »Prozeßanalytik«, Merseburg 1974
- [3.3] POLLANDT, P.: Photometrische Kontrolle von Ionenaustauschersäulen. Abschlußarbeit Postgradualstudium »Prozeßanalytik« Merseburg 1980
- [3.4] SCHWABE, K.: pH-Meßtechnik. 4. Auflage. Dresden: Verlag Steinkopff 1976
- [3.5] ROHR, F. J.; MEINHOLD, M.; MÜLLER, E.: Regelung von Feuerungsanlagen mit Sauerstoffsonden. Chemie-Technik 12 (1983) 27—31
- [3.6] EUCKEN, A.; SUHRMANN, R.: Physikalisch-chemische Praktikumsaufgaben. Leipzig: Verlag S. Hirzel 1964, S. 263/264
- [3.7] OEHME, F.; ERTL, St.: Industrielle Amperometrie. Chemie-Technik 8 (1979) 95—100
- [3.8] GRÜHNKE, U.; HARTMANN, P.: Ionensensitive Festkörpermembran-Elektroden, Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten. Hermsdorfer Techn. Mitt. 18 (1978) 1619—1653
- [3.9] SPILLNER, F.: Chemie-Ing.-Techn. 29 (1957) 24—27
- [3.10] NEBE, W.; NIEKE, G.; RIEGLER, H.: Das Prozeßrefraktometer REMAT 20. Jenaer Rdsch. 23 (1976) 287—292 (vgl. auch msr 13 (1970) 150—154)

4. Diskontinuierliche Analysenverfahren

Diskontinuierliche Analysenverfahren können bei genügend langsam fluktuierenden Prozessen eingesetzt werden. Diskontinuierliche Analysenverfahren laufen vorwiegend im off-line-Betrieb, d. h. anhand genomener und im Laboratorium bearbeiteter Proben. Auf diesem Wege ist eine spezifische oder selektive Bestimmung von Haupt- und Nebenbestandteilen oder auch von Spuren möglich. Darüber hinaus liefern diskontinuierliche Analysenverfahren auch Strukturinformationen. Es können Materialien aller drei Aggregatzustände untersucht werden. Bedingt durch die Variabilität der Probenvorbereitung besitzen diskontinuierliche Verfahren eine große Flexibilität und Einsatzbreite selbst bei stark wechselnden Aufgabenstellungen. Die vorrangig erhobene Forderung nach geringer Analysenzeit ist durch eine möglichst einfache Struktur des gesamten Analysenganges zu verifizieren mit einem Minimum an Arbeitsschritten. Soll nur eine einzige Komponente bestimmt werden, so bevorzugt man spezifische Analysenverfahren mit der Struktur einer Kette [4.1] (Beispiele: Maßanalyse, Atomabsorption). Wenn m verschiedene Komponenten zu bestimmen sind, schaltet man entweder m derartige Verfahren parallel, oder man wählt ein Analysenverfahren mit der Struktur eines Büschels (Beispiel: Röntgenfluoreszenz). Die Parallelschaltung mehrerer voneinander unabhängiger Analysenstrecken besitzt einen außerordentlich hohen Zuverlässigkeitsgrad. Bei Ausfall eines Analysenkanals bleibt die Störung auf ihn lokalisiert. Analysenverfahren mit Trennoperationen oder gar indirekte Analysenverfahren (s. Abschn. 2.3.) sind zu vermeiden. Zur Minimierung des Zeitbedarfes in der Analysenserie soll die Zeitsumme der Operationen mit probenzahlabhängiger Arbeitszeit gering sein, so daß die effektive Analysenzeit klein wird (s. Abschn. 2.5.). Zur diskontinuierlichen Prozeßanalytik können prinzipiell alle die bekannten Analysenmethoden eingesetzt werden, sofern sie die Forderung nach kurzer Analysenzeit erfüllen. Als Beispiele für prozeßanalytische Aufgabenstellungen (Bestimmung von Hauptbestandteilen, Spurenanalyse, Ermittlung von Strukturaussagen) sollen einige wenige ausgewählte Analysenverfahren behandelt werden. Sie stehen stellvertretend für die Vielzahl der in der Prozeßanalytik verwendeten diskontinuierlichen Analysenverfahren.

4.1. Maßanalyse

Alle maßanalytischen Methoden bestimmen die unbekannte Menge eines gelösten Stoffes (Titrand) aus dem Verbrauch eines Reagens. Diese Maßlösung enthält den Titrator in bekannter Konzentration, das verbrauchte Volumen an Titratorlösung gestattet den Rückschluß auf die Menge des vorgelegten Titranden. Zur Maßanalyse sind nur solche Reaktionen brauchbar, die vollständig, schnell und ohne Nebenreaktionen ablaufen.

Das Ende der Umsetzung muß sich eindeutig erfassen lassen. Häufig ausgenutzte Reaktionstypen sind

- Säure-Base-Reaktionen,
- Redoxreaktionen,
- Komplexbildungsreaktionen.

Der Verlauf einer Titration kann durch den Titrationsgrad τ beschrieben werden. Er ergibt sich als Quotient der Konzentration des zugesetzten Titrators c_{Tr} zur Totalkonzentration des Titranden C_{Td} nach

$$\tau = \frac{c_{Tr}}{C_{Td}} \quad (4.1.1)$$

Am Äquivalenzpunkt wird $\tau = 1$. Die zur Maßanalyse eingesetzten Reaktionen sind danach auszuwählen, daß sich im Äquivalenzpunkt die Aktivitäten vom Titrand und Titrator um mehrere Größenordnungen ändern. Nur dann ist der Endpunkt der Titration scharf zu erkennen. Sofern sich ein Reaktant von den übrigen visuell deutlich abhebt, kann dies zur Selbstindizierung der Reaktion benutzt werden (z. B. Permanganometrie, Iodometrie). Anderenfalls muß das titrimetrische System mit einem zusätzlichen mehrfarbigen Indikatorsystem des gleichen Reaktionstyps gekoppelt werden (Säure-Basen-Indikator, Redox-Indikator, metallochromer Indikator . . .). Das Indikatorsystem muß bei $\tau = 1$ eine sprunghafte Änderung seiner Eigenschaften erfahren, die auch visuell wahrnehmbar sein muß. Der Titrationsendpunkt kann auch auf physikalisch-chemischem Wege indiziert werden. Am gebräuchlichsten ist die potentiometrische Indizierung mittels Glaselektrode oder einer ionensensitiven Elektrode. Dabei ist das Elektrodensystem danach auszuwählen, daß im Äquivalenzpunkt ein genügend großer Potentialsprung auftritt. Dieser – nach verschiedenen Methoden bestimmbare – Sprung dient als Maß des Endpunktes.

Maßanalytische Methoden zeichnen sich durch hohe Präzision der Volumenmessung und durch geringe Empfindlichkeit aus. Deshalb setzt man sie vorwiegend zur Bestimmung hoher und mittlerer Gehalte ein. Ihr außerordentlich einfacher Aufbau (»Kette« mit nur wenigen Elementen) zeigt deutlich die Vorteile der geringen Analysenzeit bei geringem experimentellem Aufwand. Wie die meisten Analysenverfahren sind auch maßanalytische Methoden eichbedürftig. Hierfür werden oft Proben ähnlichen Gehaltes sorgsam titriert; mit Berechnung eines durchschnittlichen Faktors wird $y \sim x$ angenommen. Als günstiger erscheint es, zur Titerstellung Proben von deutlich unterschiedlichem Gehalt vorzulegen und die Wertepaare (x_E ; y_E) durch Regression (zunächst $y = a + bx$) auszugleichen. Auf diese Weise kann ein evtl. Blindwert entdeckt werden.

Maßanalytische Bestimmungen sind auch im nichtwäßrigen Medium möglich, insbesondere zur Bestimmung organischer Säuren oder Basen. (Dabei wird auch die Bestimmung schwacher Säuren oder Basen möglich.)

Für die diskontinuierliche Prozeßkontrolle wird der Vorgang der Titration weitgehend mechanisiert. Ein automatischer Probenehmer legt eine stets konstante Menge der (flüssigen) Probe vor, der Titrator wird mittels motorgetriebener Kolbenbürette zugesetzt, am Äquivalenzpunkt wird der Kolbenvortrieb gestoppt und das verbrauchte Volumen des Titrators bestimmt. Bei solchen mechanisierten Titratoren wird der Endpunkt meist potentiometrisch ermittelt, indem die Titration bei Erreichen eines vorgegebenen Potentials abgebrochen wird. Voraussetzungen für eine solche Verfahrensweise sind die genauen Kenntnisse des Elektrodenpotentials im Äquivalenzpunkt und hohe Potentialkonstanz

der Elektroden. Universeller einsetzbar sind Geräte, bei denen die Potentialänderung dE/dv (v = Volumen des Titrators) zur Steuerung verwendet wird. Der Titrationspunkt gilt erreicht für $(dE/dv) \rightarrow \text{Max}$. Derartige Derivatitrimeter können auch dann angewandt werden, wenn keine Angaben über das Umschlagpotential vorliegen oder wenn das Elektrodensystem (langsam) zeitlich driftende Potentialwerte liefert.

Anwendungsbeispiel. Aus einer toluenischen Polymerlösung wird Kautschuk mit Wasserdampf ausgefällt bei kontinuierlicher Dosierung von Natronlauge, Calciumchlorid und einer Emulgatorlösung. Unter den Bedingungen des Prozesses wird das Toluol abdestilliert, das Serum mit dem Kautschuk geht über einen Zwischenbehälter zur Aufarbeitung. Hierbei ist der Calciumspiegel des Serums eine wichtige Größe. Zu niedrige Gehalte führen zu Verklebungen des Produktes, zu hohe Calciumgehalte setzen die Partikelgröße herab.

Zur Bestimmung des Calciumgehaltes im Serum werden stündlich Proben entnommen und chelatometrisch titriert. Die während eines Untersuchungszeitraumes ermittelten Werte zeigten die hohe Stabilität des Prozesses, sie bestätigen damit gleichzeitig, daß eine kürzere Analysenfrequenz nicht erforderlich ist. Betriebsstörungen geben sich in einem schnellen und drastischen Abfallen des Calciumspiegels zu erkennen. Nach Behebung dieser Störung steigt der Calciumspiegel langsam nach einem Exponentialgesetz an. Bei Kenntnis der Anfangswerte kann durch halblogarithmische Auftragung leicht abgeschätzt werden, wann der Normalzustand wieder erreicht sein wird.

4.2. Röntgenfluoreszenz

Bei Bestrahlung von Atomen mit Röntgenquanten genügender Energie werden Elektronen aus den inneren kernnahen Elektronenschalen herausgeschlagen. Bei Auffüllen dieser Leerstellen durch Elektronen aus kernfernen Schalen beobachtet man Emission eines Röntgenquants. Dabei ist

$$\Delta E = h\nu \sim \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (4.2.1)$$

n_1, n_2 Hauptquantenzahlen ($n_2 > n_1$)

Man beobachtet die Röntgenfluoreszenz im Bereich $0,2 \dots 20 \text{ \AA}$ ($\approx 20 \dots 2000 \text{ pm}$). Da sich bei Energieübergängen im Bereich der Röntgenspektren vorwiegend die Hauptquan-

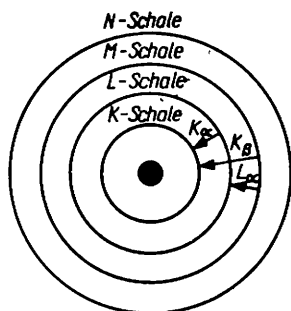


Bild 4.2.1. Elektronenübergänge bei der Entstehung der K- und L-Serie eines Röntgenspektrums

tenzahl ändert, ist die Zahl der Energieübergänge begrenzt, Röntgenspektren sind deshalb linienarm. Alle Übergänge, die auf einer bestimmten Schale enden, werden zu Serien zusammengefaßt [$K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$ -Serie (Bild 4.2.1)].

Die bei dem Übergang $E_1 \rightarrow E_0$ freigesetzte Fluoreszenz steht nach dem Gesetz von MOSELEY im direkten Zusammenhang mit dem Atombau nach

$$\frac{1}{\lambda} = \tilde{\nu} \sim Z^2 \quad (4.2.2)$$

Z Ordnungszahl

Die Fluoreszenzintensität I ist proportional zur Zahl der Teilchen N . Jedoch wird die Fluoreszenzintensität im starken Maße durch die Begleitelemente (»Matrix«) beeinflusst, sei es durch Absorption der Primärstrahlung oder der entstandenen Fluoreszenzstrahlung. Zusätzlich können Inter-elementeffekte auftreten, bei denen die von Begleitelementen ausgehende Fluoreszenzstrahlung das Analyselement zu weiterer Fluoreszenz anregt.

Zur spektralen Zerlegung des Röntgenfluoreszenzspektrums dient ein plangeschliffener Einkristall (NaCl , LiF . . .). Seine Oberfläche verläuft planparallel zu einer bestimmten Netzebene (hkl) mit dem Netzebenenabstand d_{hkl} . Die charakteristische Strahlung der in der Probe enthaltenen Elemente wird gemäß der BRAGGSchen Gleichung

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (4.2.3)$$

bei verschiedenen Beugungswinkeln θ beobachtet. Zum Nachweis der Röntgenstrahlung benutzt man vorwiegend Szintillationszähler und Durchflußzähler. Szintillationszähler entsprechen im Aufbauprinzip einem Sekundärelektronenvervielfacher, bei dem ein zusätzlich angebrachter Leuchtkristall die Röntgenstrahlung in sichtbares Licht verwandelt. Der Durchflußzähler entspricht in seinem Aufbau dem in der Radiochemie benutzten Proportionalzählrohr. Die Amplitude des von beiden Detektoren erzeugten Spannungssignals ist umgekehrt proportional zur Wellenlänge der Röntgenstrahlung.

Bei der spektralen Zerlegung der Röntgenstrahlung überlagern sich verschiedene Beugungsordnungen, da die BRAGGSche Gleichung durch verschiedene Kombinationen von n und λ/n für gleiches θ erfüllt ist. Die zu den verschiedenen Wellenlängen gehörigen Quantenenergien erhält man aus der PLANCKSchen Beziehung nach

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (4.2.4)$$

Einsetzen in die BRAGGSche Gleichung führt zu

$$E(n=1) : E(n=2) : \dots = 1 : 2 \dots$$

Die Quantenenergien der zu den verschiedenen Ordnungen gehörigen Strahlen unterscheiden sich im Verhältnis der Beugungsordnungen. Da die Amplitude des Detektorsignals jedoch von der Größe der Quantenenergie abhängt, können auf diesem Wege solche Überlagerungen eliminiert werden.

Die Röntgenfluoreszenz erlaubt die Bestimmung von Elementen der Ordnungszahl $z \geq 9$ (Fluor). Da die langwellige Röntgenstrahlung durch Luft absorbiert wird, muß bei der Analyse auf die Elemente Fluor bis Titanium ($z = 22$) der Strahlengang evakuiert werden. Die Röntgenfluoreszenz arbeitet völlig zerstörungsfrei, deshalb können Eichproben permanent wiederverwendet werden. Zur quantitativen Analyse zählt man die

am Detektor ankommenden Röntgenquanten N . Wegen der bei Zählvorgängen geltenden POISSON-Verteilung [4.5] wird die Standardabweichung (s. Abschnitt 2.1.)

$$\sigma = \sqrt{N} \quad (4.2.5)$$

Durch hohe Zählraten kann eine präzise Analyse erreicht werden. Deshalb setzt man die Röntgenfluoreszenz häufig zur Bestimmung mittlerer und hoher Gehalte ein (unter Umständen in einem sehr engen Gehaltsbereich).

In ihrer Struktur eines Büschels [4.1] kommt die Möglichkeit einer simultanen Bestimmung vieler Elemente zum Ausdruck. Dadurch wird die Röntgenfluoreszenz zu einem außerordentlich »produktiven« Analysenverfahren. Dem steht (als genereller Nachteil aller Analysenverfahren mit simultaner Meßwertentstehung) das Auftreten von Matrixeffekten gegenüber. Durch diese Einflüsse treten merkliche Abweichungen auf von dem an sich linearen Zusammenhang zwischen Fluoreszenzintensität und Gehalt. Diese Beeinflussung kann zwar (über multiple Regressionspolynome) prinzipiell korrigiert werden, für praktische Zwecke wird jedoch kaum davon Gebrauch gemacht. Vielmehr nähert man die Eichfunktion im begrenzten Bereich durch eine Gerade an und versucht, durch Verdünnung der Probe die Matrixeffekte klein zu halten.

Anwendungsbeispiel. Bei der Prozeßüberwachung in der Zementindustrie fallen große Probenzahlen an. In ihnen sind jeweils mehrere Komponenten in kurzer Zeit zu bestimmen. Zum Einhalten der Qualitätsnorm darf die chemische Zusammensetzung nur in engen Grenzen schwanken, das benutzte Verfahren muß deshalb einen geringen Zufallsfehler besitzen (Tab. 4.2.1). Diesen Forderungen genügt die Röntgenfluoreszenzanalyse unter Einsatz eines Mehrkanalspektrometers. Dieses enthält für jedes der zu bestimmenden Elemente einen gesonderten Detektor. Damit werden alle für den Prozeß wichtigen Elemente simultan bestimmt (Büschelstruktur des Verfahrens, s. [4.1]).

Dieser Zeitvorteil der Analyse muß durch eine möglichst schnelle Probenvorbereitung unterstützt werden. Deshalb werden die feinpulvrigen Proben des Rohmehls und des Zements unmittelbar in Aluminiumschälchen ohne Vorbehandlung und ohne Zusatz eines Bindemittels verpreßt (Zeitaufwand 2 bis 3 min).

Klinkerproben müssen vorher gebrochen und feingemahlen werden. Dies erhöht die Dauer der Probenvorbereitung beträchtlich (20 min). Der enge Gehaltsbereich fordert zwar eine hohe Reproduzierbarkeit, er erlaubt jedoch andererseits die Benutzung linearer Eichbeziehungen, da sich bei den engen Gehaltsgrenzen die Matrixeinflüsse nicht

Tabelle 4.2.1. Schwankungsbreiten für typische Rohmehl-, Klinker- und Zementsorten [4.6, 4.7]

Oxid	Rohmehl	Klinker	Zement	σ_{abs}	Minimal auflösbarer Gehaltsunterschied ($P = 0,95$)
SiO_2	13,0 ... 14,0	19,5 ... 21,0	18,0 ... 21,0	0,08	0,22
Al_2O_3	3,5 ... 4,0	5,0 ... 6,0	5,0 ... 6,0	0,03	0,08
Fe_2O_3	1,6 ... 2,0	2,0 ... 3,0	2,0 ... 2,5	0,03	0,08
CaO	42,0 ... 44,0	63,0 ... 66,0	62,0 ... 64,0	0,08	0,22
SO_3	0,1 ... 0,4	0,2 ... 0,6	3,0 ... 4,0	0,03	0,08

bemerkbar machen. (Die in Tabelle 4.2.1 angeführten niedrigen Standardabweichungen sind nur bei sehr fein pulverisierten Proben erreichbar.)

Wegen der hohen Präzision und der geringen Analysenzeit spielt die RFA eine wichtige Rolle als Meßfühler in Regelkreisen des Produktionsprozesses der Zementindustrie (Bild 4.2.2). Dabei werden der SO_3 -Gehalt des Zements (d. h. der Gipszusatz) und die chemische Zusammensetzung des Rohmehls geregelt. Da der Gips wesentlich billiger ist als der Klinker, bringt maximal möglicher Gipszusatz erheblichen ökonomischen Gewinn. Die zulässige Höhe des Gipszusatzes ist durch gesetzliche Festlegungen (TGL) geregelt. Durch ihre hohe Präzision gestattet die Röntgenfluoreszenz, dicht unterhalb dieser Grenze zu bleiben (Abschn. 7.3.1.). Eine dadurch mögliche Erhöhung des Gipsanteiles um nur 0,1% kann bei der Jahresproduktion eines Zementwerkes von 10^6 t/a zu einem ökonomischen Nutzen von mehr als 10^5 M/a führen. Allein dadurch lassen sich die hohen Investitionskosten eines Röntgenfluoreszenz-Spektrometers in kurzer Zeit amortisieren.

In einem geschlossenen Regelkreis kann auf Grund der laufenden Analyse die Dosierung von Kalkstein und Ton für eine optimale Rohmehlqualität automatisch eingestellt werden. Nach der Rohmehlmühle werden automatisch Proben gezogen und verpackt. Durch Rohrpost gelangen – nach Abruf durch den Prozeßrechner – die Proben zum Spektrometer. Entsprechend den Analysendaten wird der Wert für den Kalkstandard errechnet und mit dem vorgegebenen Sollwert verglichen. Überschreitet dieser Ist-Wert eine zugelassene Toleranzgrenze, so errechnet der Prozeßrechner die notwendige Aufgabemenge der Tonkomponente und veranlaßt automatisch diese Veränderung bei der Einstellung der Dosierbandwaage für die Tonkomponente. Dabei bleibt die Menge des Kalksteins konstant. Auf diese Weise kann die gewünschte (hohe) Zementqualität langfristig stabil produziert werden.

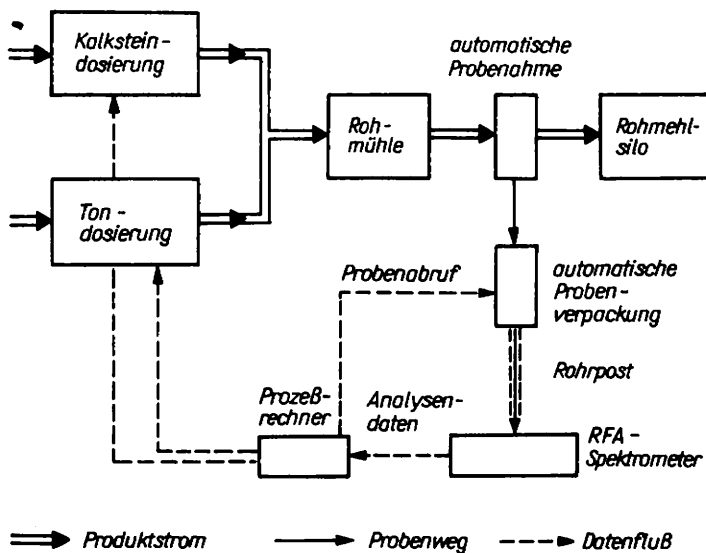


Bild 4.2.2. Prozeßanalytischer Regelkreis mit RFA als Meßfühler

4.3. Atomabsorption

Entsprechend dem KIRCHHOFFSchen Gesetz der Umkehrung von Emission und Absorption wird Resonanzabsorption beobachtet, wenn man die (extern erzeugte) Strahlung der Resonanzlinie durch Atomdampf des zugehörigen Elements leitet. Der Lichtstrom der Primärstrahlung Φ_0 wird geschwächt entsprechend

$$\Phi = \Phi_0 \exp - (kl) \quad (4.3.1)$$

k Absorptionskoeffizient

l Länge der durchstrahlten Schicht

bzw.

$$\ln \frac{\Phi_0}{\Phi} = kl \quad (4.3.2)$$

Mit

$$k = k' \frac{\lambda^2}{\Delta\lambda_D} N_0 f \quad (4.3.3)$$

λ Wellenlänge der Resonanzlinie

$\Delta\lambda_D$ DOPPLER-Halbwertbreite

N_0 Teilchenzahl im Grundzustand

f Oszillatorstärke

erhält man

$$\lg \frac{\Phi_0}{\Phi} = E = k' \frac{\lambda^2}{\Delta\lambda_D} N_0 f l \quad (4.3.4)$$

als eine dem LAMBERT-BEER-BOGUERSchen Gesetz entsprechende Form. Damit ist die Teilchenzahl proportional zur gemessenen Extinktion. Die für das LAMBERT-BEER-BOGUERSche Gesetz geforderte Strahlungsmonochromasie gilt hier im gleichen Maße, d. h., die Halbwertsbreite der Erregerstrahlung muß klein sein gegenüber der Absorptionslinie, d. h. $\Delta\lambda_D^E < \Delta\lambda_D^A$. Die DOPPLER-Verbreiterung $\Delta\lambda_D$ hängt ab nach

$$\Delta\lambda_D \sim \lambda \sqrt{T/m} \quad (4.3.5)$$

von der betreffenden Wellenlänge, der Temperatur der Lichtquelle und der Masse der Teilchen. Zur Erzeugung der Primärstrahlung sind also möglichst kühle Lichtquellen zu verwenden, die außerdem bei niedrigem Druck arbeiten sollen (Hohlkatodenlampen). Der Atomdampf wird auf thermischem Wege erzeugt entweder in einer Flamme (»Flammen-AAS«) oder in einer auf hohe Temperatur aufheizbaren Küvette (»flammenlose AAS«). Dabei laufen für ein Salz MeX folgende Teilreaktionen ab:



Diese beiden temperaturabhängigen Gleichgewichtsreaktionen werden von der Art des vorliegenden Anions bestimmt. Die Art der in der Probe vorliegenden Verbindung kann also die gemessene Extinktion mehr oder weniger stark beeinflussen. Intensitätsbeeinflussungen können weiterhin auftreten, wenn Proben unterschiedlicher Zähigkeit ana-

lysiert werden müssen, weil dann bei der Bildung des Aerosols vom Zerstäuber unterschiedliche Probenmengen verarbeitet werden.

Nach Gleichung (4.3.4) ist die Extinktion proportional der Oszillatorstärke (d. h. der mittleren Anzahl von Atomen, die angeregt werden). Die Oszillatorstärke bestimmt somit die Empfindlichkeit, und das Nachweisvermögen für verschiedene Elemente kann aus ihr verglichen werden.

Die Atomabsorption erlaubt die Bestimmung von Metallspuren (< 1 ppm) bei guter Reproduzierbarkeit ($V \approx 0,04$ bis $0,05$). Im Falle der Flammen-AAS muß die Probe als Lösung vorliegen, bei der flammenlosen AAS können flüssige wie auch feste Proben verwendet werden, allerdings sind viel stärkere Intensitätseinflüsse in Kauf zu nehmen. In der Prozeßanalytik wird die AAS – sehr vielseitig – überall dort eingesetzt, wo Gehalte an Schwermetallspuren die Prozeßführung oder die Produktqualität beeinträchtigen (z. B. Schwermetallspuren als Elektrolysegifte oder als Destabilisatoren von Polymeren) oder Korrosionserscheinungen auftreten können. Den Vorteilen der geringen Analysenzeit, des hohen Nachweisvermögens und der guten Reproduzierbarkeit stehen ein begrenzter Arbeitsbereich (max. 1 Zehnerpotenz) und die meist nichtlineare Eichfunktion als Nachteile gegenüber sowie der Charakter des ausgesprochenen Ein-Element-Verfahrens. Nichtmetalle bzw. Anionen sind mittels AAS nicht bestimmbar.

Anwendungsbeispiel. Der Bleigehalt in Vergaserkraftstoffen darf die durch Qualitätsnorm gegebene Grenze nicht überschreiten. Zur Bestimmung dieser niedrigen Bleigehalte setzt man die Atomabsorption ein. Durch Verwendung eines Zerstäuberbrenners kann das Benzin unmittelbar in die (turbulente) Flamme gesprüht werden (Bild 4.3.1).

Da nur die Einhaltung der normgerechten Maximalgrenze interessiert, ist es nicht erforderlich, den konkreten Gehalt der betreffenden Probe zu kennen. Die Einhaltung der Qualitätsnorm Q^* ist gesichert, solange (s. S. 17)

$$\bar{x} < Q^* - \frac{u(\bar{P}) \sigma_x}{\sqrt{n_A}} \quad (4.3.6)$$

$\bar{x}$ Analysenwert aus n_A Messungen

σ_x Standardabweichung des Analysenverfahrens

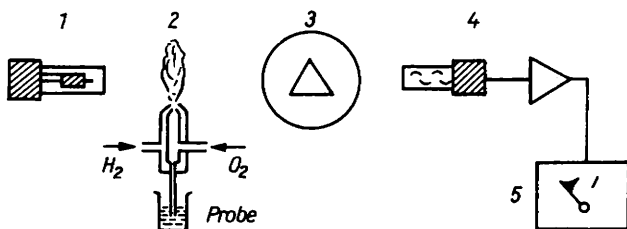


Bild 4.3.1. Prinzip der Bestimmung von Pb im Benzin mittels AAS

1 Hohlkatode

4 SEV

2 Zerstäuberbrenner

5 Grenzwertwächter

3 Monochromator

Für den Meßwert (Extinktion) gilt

$$y^* \approx bQ^* \quad (4.3.7)$$

b Empfindlichkeit

Damit ist Gleichung (4.3.6) erfüllt, falls

$$y_g = y^* - \frac{u(\bar{P}) \sigma_y}{\sqrt{n_A}} \quad (4.3.8)$$

Das Beobachten dieses Grenzwertes y_g ist völlig ausreichend.

Die Atomabsorption ist primär ein Verfahren zur Bestimmung von Spuren oder von niedrigen Gehalten. Wegen ihrer hohen Spezifität können bei der Probenvorbereitung langwierige Trennungsoptionen vermieden werden. Dadurch wird die Atomabsorption gleichzeitig zu einem sehr zeitgünstigen Analysenverfahren. Dieser Zeitvorteil wird häufig genutzt für die Analyse von Materialien mit Gehalten außerhalb des Spurenbereiches.

Beispiel [4.8]. Zur Überwachung eines Metallhüttenprozesses war täglich der Gehalt an Eisen und Zink zu bestimmen. Wegen der hohen Gehalte waren maßanalytische Verfahren ausgewählt worden. Während das Eisen bestimmt werden konnte, war die ungestörte Zink-Bestimmung erst nach einer Reihe von Trennoperationen möglich (Bild 4.3.2). Durch den hohen Anteil an probenzahlabhängigen Zeitanteilen t_m im Verfahrensgang resultiert eine hohe Analysenzeit (975 min für 15 Proben) und damit eine ungünstige effektive Analysenzeit ($t_A^{\text{eff}} \approx 65 \text{ min!}$). Die Atomabsorption dagegen ermöglicht die spezifische Zinkbestimmung in wesentlich kürzerer Zeit ($t_A = 20 \text{ min}$ für $m = 1$ Probe). Durch den probenzahlunabhängigen Zeitanteil $t_f = 10 \text{ min}$ für die Eichung wird die Atomabsorption mit steigender Probenzahl immer zeitgünstiger. Allerdings besitzt

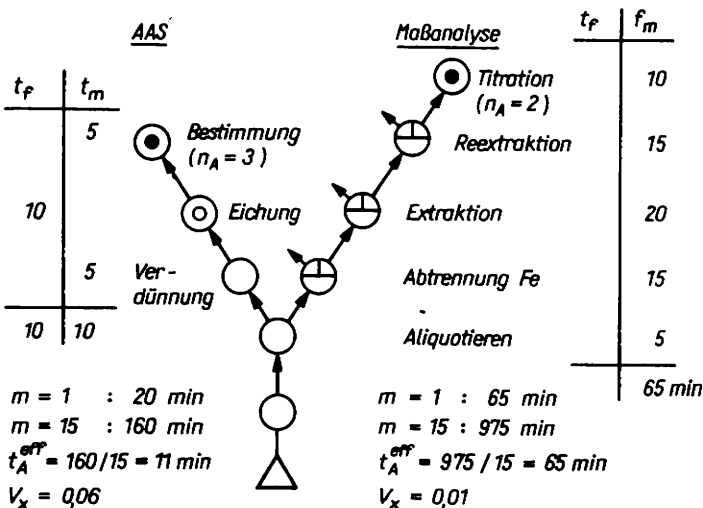


Bild 4.3.2. Diagramm der Zinkbestimmung mittels AAS bzw. Titration in polymetallischen Erzen

sie fast doppelten Zufallsfehler wie die Titration ($V_x = 0,01$ gegenüber $V_x = 0,006$ im Falle der Titration). Dieser hohe Zufallsfehler war im speziellen Fall nicht von Belang für das Prozeßregime. Damit konnte die AAS als zeit- (und kosten-)günstigere Variante eingesetzt werden.

4.4. IR-Spektroskopie

Durch Absorption von IR-Strahlung werden Teile des Moleküls zu Schwingungen angeregt. Im mittleren Infrarot ($400 \dots 4000 \text{ cm}^{-1}$) findet man für große Moleküle die Eigenschwingungen als charakteristische Frequenzen einzelner Gruppen, wenn sich die benachbarten Molekülteile durch stark abweichende Kraftkonstanten oder reduzierte Massen [Gl. (3.1.4)] auszeichnen. Damit sind insbesondere für Gruppen mit Mehrfachbindungen (z. B. $>C=C<$) oder für $-XH$ -Bindungen solche charakteristischen Frequenzen zu erwarten. Im großen Molekül sind die Bewegungsformen für die Deformationsschwingungen sehr viel mannigfaltiger, z. B. kann eine Methylengruppe als Ganzes in der Kohlenstoffkette schaukeln (Schaukel- oder rocking-Schwingung ϱ).

Flüssige Proben können unmittelbar untersucht werden, feste Proben löst man in Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff (oder anderen speziellen Lösungsmitteln). Die flüssige Probe wird dann in Küvetten aus Alkalihalogeniden (NaCl, KBr) spektroskopiert (Schichtdicken 0,02 bis 2 mm). Feste Proben können mit Kaliumbromid zu Tabletten verpreßt werden, oder man schmilzt unter Druck dünne Filme. Für die quantitative Analyse sind jedoch alle diese Festkörpertechniken nicht unproblematisch, da die Bandenintensität häufig durch die Präparationsbedingungen beeinflusst wird.

Als Geräte werden häufig Spektrometer mit Strahlungszерlegung durch Gitter oder Prismen (Bild 4.4.1) eingesetzt. Aus der polychromatischen Strahlung im Bereich $\tilde{\nu}_u \dots \tilde{\nu}_0$ wird vom Monochromator hauptsächlich nur Strahlung der Wellenzahl $\tilde{\nu}^*$ durchgelassen. Vom Empfänger wird der von der Probe durchgelassene Lichtstrom Φ im Verhältnis zum einfallenden Lichtstrom Φ_0 gemessen. Das Spektrometer zeichnet dann das Verhältnis $\Phi/\Phi_0 = D$ als Funktion der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ auf. Es ist zu beachten, daß am

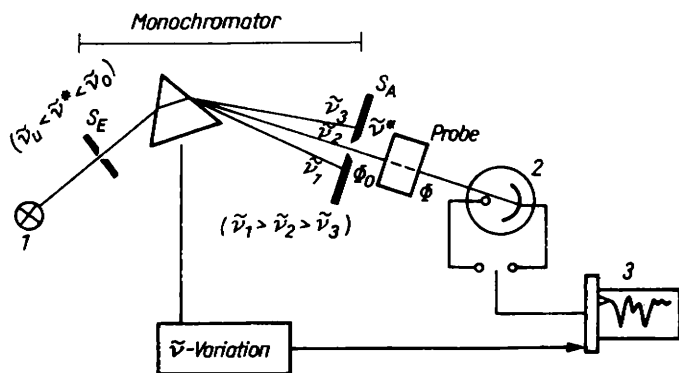


Bild 4.4.1. Schema eines Spektrometers

- 1 Strahlungsquelle 3 Registriereinrichtung
2 Empfänger

Austrittsspalt des Monochromators neben der gewünschten Wellenzahl $\tilde{\nu}^*$ auch noch Strahlung benachbarter Wellenzahlen austritt. Bei gleicher Breite von Ein- und Austrittsspalt kann die Intensitätsverteilung durch eine Dreiecksfunktion (Bild 4.4.2) beschrieben werden. Die Maximalintensität liegt bei $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}^*$, die zu den beiden Halbwertsintensitäten $I_{1/2} = I_{\max/2}$ gehörige Wellenzahldifferenz bezeichnet man als die spektrale Spaltbreite (oder Bandbreite) $\Delta\tilde{\nu}^*$. Sie ist ein Maß für die spektrale Reinheit der Strahlung.

Als Grundlage der quantitativen Analyse dient das Gesetz von LAMBERT-BEER-BOGUER.

$$E = \lg \frac{\Phi_0}{\Phi} \left[= \lg \frac{1}{D} \right] = \varepsilon(\tilde{\nu}) \cdot c \cdot l \quad (4.4.1)$$

- E Extinktion
 Φ_0, Φ einfallender bzw. austretender Lichtstrom
 D Durchlässigkeit
 $\varepsilon(\nu)$ wellenzahlabhängiger Extinktionskoeffizient
 c Konzentration
 l Küvettschichtdicke

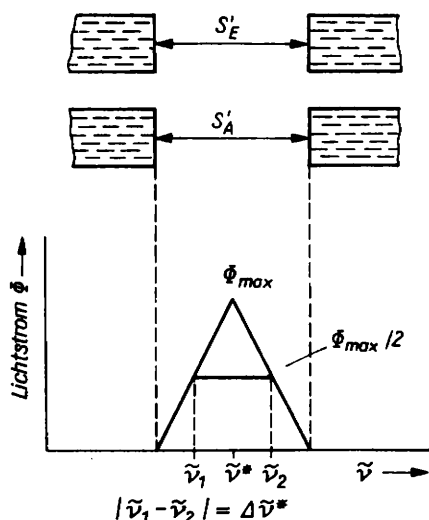


Bild 4.4.2. Spaltfunktion (bei gleicher Breite von Ein- und Austrittsspalt)

Das LAMBERT-BEER-BOGUERSche Gesetz ist nur erfüllt, wenn keine konzentrationsabhängigen Gleichgewichte (Assoziation, Umlagerungen . . .) in der Probe auftreten, d. h., wenn die Lösung genügend verdünnt ist. Die Erfüllung des LAMBERT-BEER-BOGUERSchen Gesetzes ist weiterhin an eine genügende Monochromasie der Strahlung gebunden. Sie ist dann gegeben, wenn das Verhältnis von spektraler Spaltbreite und Bandenhalbwertsbreite genügend klein ist, üblicherweise gilt

$$\Delta\tilde{\nu}^* \approx \frac{1}{5} \Delta\tilde{\nu}_{1/2} \quad (4.4.2)$$

Diese Forderung ist bei den schmalen IR-Absorptionsbanden oft nur schwierig einzuhalten. Bei Überschreiten dieser Grenze werden die Banden gestaucht, und es können

scheinbare Abweichungen vom theoretisch linearen Zusammenhang zwischen Extinktion und Konzentration auftreten.

Das LAMBERT-BEER-BOGUERSche Gesetz in der Form von Gleichung (4.4.1) kann nur angewendet werden, wenn die ausgewertete Analysenbande nicht von Nachbarbanden überlagert ist. Aus dem in der Durchlässigkeit $D(\tilde{\nu})$ aufgezeichneten IR-Spektrum erhält man die gesuchte Extinktion nach dem Grundlinienverfahren (Bild 4.4.3). Bei Bandenüberlagerungen sind die Intensitätsbeiträge der Nachbarbanden rechnerisch zu berücksichtigen. Zur Bestimmung von m Komponenten mißt man die Extinktion bei m verschiedenen Wellenzahlen. Im Falle von $m = 2$ Komponenten A, B erhält man

$$\begin{aligned} E(\tilde{\nu}_1) &= E_A + E_B = \varepsilon_A(\tilde{\nu}_1) c_A + \varepsilon_B(\tilde{\nu}_1) c_B \\ E(\tilde{\nu}_2) &= E_A + E_2 = \varepsilon_A(\tilde{\nu}_2) c_A + \varepsilon_B(\tilde{\nu}_2) c_B \end{aligned} \quad (4.4.3)$$

Die Extinktionskoeffizienten werden im Vorversuch zu den reinen Komponenten ermittelt. Dann ist das Gleichungssystem nach c_A , c_B auflösbar. Generell ist bei einer solchen indirekten Analyse mit einem höheren Zufallsfehler und mit Neigung zu systematischen Fehlern zu rechnen im Vergleich zur direkten Bestimmung (s. Abschn. 2.3.).

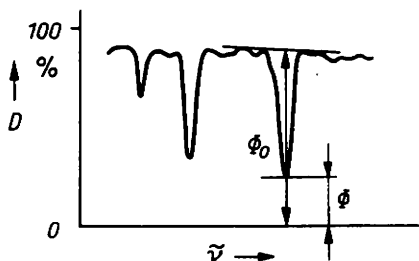


Bild 4.4.3. Grundlinienverfahren zur Bestimmung der Extinktion aus IR-Spektren $D(\lambda)$

Paraffine

$\nu_{CH_2} + \nu_{CH_3}$	$< 3000 \text{ cm}^{-1}$
$\delta_{CH_3}^{as} + \delta_{CH_2}$	1465 cm^{-1}
δ_{CH_3}	1380 cm^{-1}
ν_{CH_2} CH_2-	790 cm^{-1}
$(-CH_2-)_2$	750 cm^{-1}
$(-CH_2-)_3$	730 cm^{-1}
$(-CH_2-)_4 \dots$	720 cm^{-1}

Olefine

ν_{CH}	$> 3000 \text{ cm}^{-1}$
$\nu_{C=C}$	1620 cm^{-1}
ν_{CH}	$700 \dots 900 \text{ cm}^{-1}$

Aromaten

ν_{CH}	$> 3000 \text{ cm}^{-1}$
$\nu_{C=C}$	$1600 + 1500 \text{ cm}^{-1}$
ν_{CH}	$700 \dots 900 \text{ cm}^{-1}$

Tabelle 4.4.1

IR-Absorption typischer Strukturgruppen

Anwendungsbeispiel: Strukturgruppenanalyse [4.9]. Kohlenwasserstoffgemische – z. B. Schmieröle – charakterisiert man üblicherweise durch den Gehalt an charakteristischen Strukturgruppen. Es sind dies insbesondere

- Methylgruppen an aliphatischen Ketten, an naphthenischen oder aromatischen Ringen,
- Methylengruppen in aliphatischen Ketten oder in naphthenischen Ringen,
- aromatische Ringsysteme.

Häufig ist noch weiter zu differenzieren zwischen paraffinisch oder naphthenisch gebundenen CH_2 -Gruppen oder zwischen ein- und mehrkernigen Aromaten.

Das IR-Spektrum enthält praktisch für jede dieser Strukturgruppen eine auswertbare Absorptionsbande (Tabelle 4.4.1). Infolge des Bandenreichtums treten jedoch häufig Bandenüberlagerungen auf. Das gilt ganz besonders für die Bestimmung des Gehaltes paraffinischer CH_2 -Gruppen (aus der ρ_{CH_2}) in Gegenwart von Aromaten (γ_{CH}). Es ist deshalb notwendig, den Aromaten- (und Olefin-)Anteil eines Kohlenwasserstoffgemisches vor der Methylengruppenbestimmung chromatographisch abzutrennen. Auf Grund umfangreicher Voruntersuchungen sind in der Literatur Bestimmungsgleichungen angegeben, aus denen sich der Gehalt z. B. an Paraffin oder Aromat sofort berechnen läßt, z. B.

$$\%C_{\text{paraff}} = 6,6 \epsilon_{720}^{\text{max}} + 29,9 \quad (4.4.4)$$

$$\%C_{\text{arom}} = 9,8 \epsilon_{1610}^{\text{max}} + 1,2$$

Der Gehalt an Naphthenen wird häufig als Differenz gegen 100% angenommen.

Die beschriebenen Bestimmungsgleichungen sind anwendbar im Molmassenbereich 290 bis 500 (Gasöle bis Zylinderöle). Es ist zu beachten, daß die Bestimmungsgleichungen mehr oder weniger stark von speziellen Gerätebedingungen beeinflußt [Monochromasie, Gl. (4.4.2)] werden können.

Tabelle 4.4.2

Anwendungen der nIR-Spektroskopie (s. S. 83)

Analyt	Matrix	Wellenlänge in μm	Minimale Konzentration in %
Wasser	Kohlenwasserstoffe	2,7	0,004 ... 0,02
		1,9	0,02 ... 0,016
		1,4	0,2 ... 0,6
	Alkohole	2,7	0,05 ... 0,2
Alkohole	Carbonsäuren	1,9	0,035 ... 0,08
		1,4	0,04
	Kohlenwasserstoffe	2,76	0,03 ... 0,10
		1,4	0,1 ... 0,3
		2,76	0,2 ... 0,5
		1,4	0,5 ... 1,0
Olefine	Kohlenwasserstoffe	1,62	0,04 ... 0,2
Aromaten		2,45	0,1 ... 0,3
Amine		1,5	0,04 ... 0,10

Strahlungsabsorption im Gebiet des nahen Infrarot (5000 bis 12500 cm^{-1}) regt die Oberschwingungen der charakteristischen Frequenzen an. Diese Ober- (und Kombinations-) Schwingungen sind viel schwächer als die Grundschwingungen, dadurch müssen erheblich größere Küvettschichtdicken benutzt werden. Diese Küvetten können aus dem viel unempfindlicheren Glas (oder Quarzglas) hergestellt werden. Der Bereich des nahen Infrarot enthält bevorzugt Banden der XH-Gruppen, und es können OH-Gruppen deutlich neben CH- oder NH-Gruppen bestimmt werden. Weiterhin ist es möglich, verschiedene Arten von CH-Gruppen zu unterscheiden (z. B. $=\text{CH}-$ und $=\text{CH}_2$ in ungesättigten Kohlenwasserstoffen oder aromatischen CH-Gruppen neben olefinischen und paraffinischen Gruppen). In dieser Weise stellt die nIR-Region eine nützliche Ergänzung zu den Messungen im mittleren IR dar (Tab. 4.4.2, S. 82).

4.5. Gaschromatographie

Die Gaschromatographie ist eine Analysenmethode zur Trennung von Stoffgemischen (Siedepunkt $< 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) und zur Identifizierung und quantitativen Bestimmung der Gemischbestandteile. Das Stoffgemisch wandert in einem Trägergasstrom (mobile Phase) über die stationäre Phase, eine schwerflüchtige, hochsiedende Flüssigkeit auf einem geeigneten Träger. Zwischen der stationären und der mobilen Phase stellen sich für die einzelnen Komponenten unterschiedliche Verteilungsgleichgewichte ein. Je stärker dieses Gleichgewicht auf der Seite der stationären Phase liegt, um so stärker wird die betreffende Komponente zurückgehalten (und umgekehrt). Die infolge unterschiedlich starker Wechselwirkung bedingte Auftrennung eines Stoffgemisches äußert sich dadurch in unterschiedlich schnellem Durchlaufen der chromatographischen Trennstrecke.

Den prinzipiellen Aufbau eines Gaschromatographen zeigt Bild 4.5.1. Das Trägergas (H_2 ; N_2 ; Ar; He) strömt mit konstanter Volumengeschwindigkeit in die Trennsäule. Die zu trennende Mischung wird in geeigneter Weise (automatischer Probengeber bzw. manuelle Mikroliterspritze) zudosiert. In der Trennsäule ist die stationäre Phase

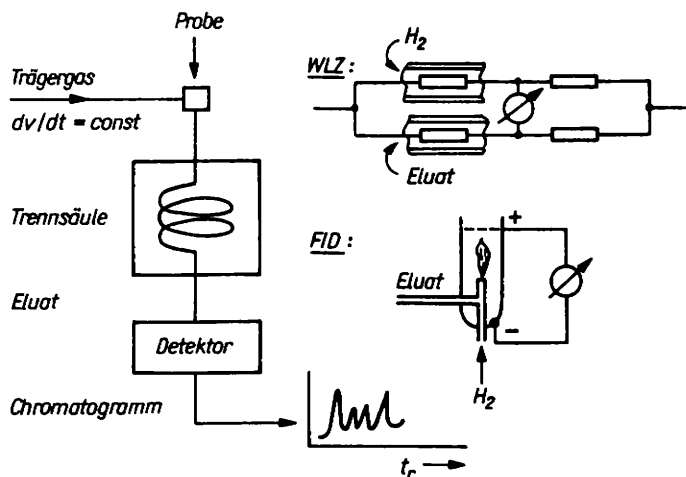


Bild 4.5.1. Prinzipaufbau eines Gaschromatographen und der Detektoren

(Trennflüssigkeit) entweder auf einem geeigneten Trägermaterial (Kieselgur ...) aufgebracht (gepackte Säule, $l = 3 \dots 10 \text{ m}$, $d \approx 3 \text{ bis } 5 \text{ mm}$), oder in Kapillarsäulen ($l = 10 \text{ bis } 250 \text{ m}$) bildet sie einen dünnen Flüssigkeitsfilm an der Innenwand der Kapillare. Gepackte Säulen erlauben einen höheren Stoffdurchsatz, Kapillarsäulen bringen die höhere Trennleistung. Am Ende der Trennstrecke registriert ein Detektor das Austreten der einzelnen Komponenten. Zur Detektion kann man die Änderung der Wärmeleitfähigkeit messen (Wärmeleitfähigkeitszelle WLZ). Möglich ist es auch, das Eluat der Trennsäule in eine Wasserstoff-Flamme einzuspeisen. Bei Verbrennen der Verbindungen entstehen Ionen, die die Leitfähigkeit der Flamme erhöhen (Flammenionisationsdetektor FID). Dies nutzt man als Detektionssignal. Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor besitzt ähnliche Empfindlichkeit für eine große Zahl von Verbindungen. Die Empfindlichkeit des FID hängt stark ab von der Art der Verbindung, Chlorkohlenwasserstoffe z. B. werden unter Umständen nicht angezeigt. Gegenüber der WLZ besitzt der FID ein etwa 10^3 fach besseres Nachweisvermögen und eine schnellere Ansprechzeit ($T_i \approx 10^{-2} \text{ s}$). Im Gaschromatogramm erscheinen die aufgetrennten Substanzen im Idealfall als getrennte Peaks. Die Verzögerung in der Trennstrecke wird als Retentionszeit t_r angegeben (bei WLZ oft auf den anfänglich erscheinenden Luftpeak bezogen). Die Retentionszeit t_r — im Vorversuch aus reinen Substanzen bestimmt — ist charakteristisch für jeden einzelnen Stoff. Bei unpolarer stationärer Phase werden homologe Kohlenwasserstoffe in der Reihenfolge ihrer Siedepunkte getrennt. Die Flächen F_i der gaschromatographischen Peaks entsprechen der quantitativen Zusammensetzung des Gemisches. Für N Komponenten mit

$$x_A + x_B + \dots + x_N = 100\% \quad (4.5.1)$$

gilt

$$F_A : F_B : \dots : F_N = b_A x_A : b_B x_B : \dots : b_N x_N \quad (4.5.2)$$

Die Empfindlichkeiten b_i (»Flächenfaktoren«) sind im Vorversuch zu bestimmen. Bei Gemischen sehr ähnlicher Stoffe kann man Gleichheit aller b_i annehmen, dann entsprechen die Flächenprozente den Gehaltsprozenten

$$F_A : F_B : \dots : F_N = x_A : x_B : \dots : x_N \quad (4.5.2a)$$

Näherungsweise wird häufig anstelle der Fläche F die Höhe im Maximum $h_{\max}$ ausgewertet [4.10].

Zur Bestimmung sehr geringer Gehalte (Spuren) setzt man der Probe einen inneren Standard bekannten Gehaltes x_{Si} zu. Es kann dann eine große Probenmenge eingespritzt werden, bei der der Peak der Hauptkomponente »abgeschnitten« erscheint. Die Gehalte der Verunreinigungen ergeben sich nach

$$F_{\text{Si}} : F_A : F_B \dots = b_{\text{Si}} x_{\text{Si}} : b_A x_A : b_B x_B \dots \approx x_{\text{Si}} : x_A : x_B \dots \quad (4.5.3)$$

Auf diese Weise können sehr hohe Reinheitsgrade ermittelt werden.

Insgesamt ist die Gaschromatographie als Analysenverfahren hoher Trenneffizienz anzusehen. Sie zeichnet sich durch geringen Zufallsfehler (1 bis 2% rel.) aus bei einer durchschnittlichen Analysendauer von 10 ... 30 min. Diese Analysenzeit und die ihr zugrunde liegende prinzipbedingte diskontinuierliche Betriebsweise schließen die on-line-Kopplung in sicherheitstechnischen Schaltungen aus.

Die hohe Leistungsfähigkeit der Gaschromatographie (hohes Trennvermögen, hohe Präzision) und der vergleichsweise geringe Kostenaufwand für gaschromatographische

Meßeinrichtungen haben diese Methode zum unentbehrlichen Bestandteil der Prozeßführung und -überwachung in der chemischen Industrie werden lassen. Zum betrieblichen Einsatz wird das Analysengerät mit einer zuverlässigen Probenahme und Probenvorbereitung gekoppelt. Die Probenahmeeinheit muß eine repräsentative Probe aus dem Produktstrom bei möglichst geringer Totzeit entnehmen. Das Dosiervolumen muß absolut reproduzierbar sein, die Einheit soll mit einem Minimum an bewegten Teilen und in Abwesenheit von Schmierstoffen arbeiten. Diese Forderungen können gut durch einen Probengeber mit Dosierkammer (Bild 4.5.2) erfüllt werden, wobei der Schieber mechanisch oder pneumatisch gesteuert wird. (Häufig ist ein Gaschromatograph mehreren Meßstellen zugeordnet, dann muß die Umschaltung nacheinander mit den gleichen hohen Anforderungen an Zuverlässigkeit erfolgen.) Das Probenahmesystem ist häufig zu ergänzen durch eine geeignete Probenvorbereitung (Entfernung von mechanischen Verunreinigungen oder von Aerosolen, Anpassung von Druck und Temperatur) sowie eine dem Gerät adäquate Probengabe.

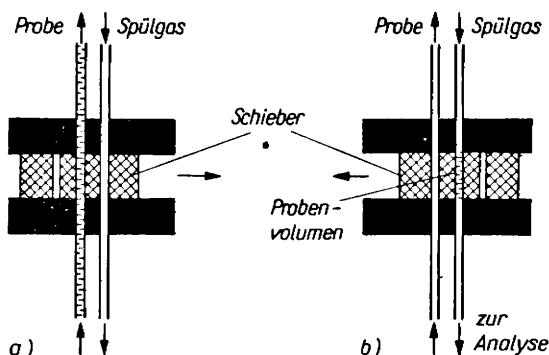


Bild 4.5.2. Automatischer Probengeber mit Dosierkammer
a) Probenahmestellung
b) Probendosierung

Von einem Prozeßgaschromatographen werden hohe Betriebssicherheit und Langzeitkonstanz gefordert. Damit Prozeßgaschromatographen nicht zur Zündquelle in einer explosionsgefährdeten Anlage werden, sind sie in einen thermometisierten, druckdichten Behälter eingebaut. Die hohe Langzeitkonstanz (minimale Nulliniendrift) erreicht man durch sorgfältige Temperaturstabilisierung und Konstanz der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases.

Im analytischen Laboratorium wird das Gaschromatogramm »als Ganzes« registriert und ausgewertet. Bei der Prozeßkontrolle interessieren meist nur einige Schlüsselkomponenten. Ihr Gehalt muß schnell bekannt sein. Durch geeignete Wahl der Trennflüssigkeit muß deshalb erreicht werden, daß diese Schlüsselkomponenten möglichst am Anfang des Gaschromatogramms erscheinen. Die restlichen, nicht interessierenden Komponenten können dann durch Rückspülung aus der Säule herausgewaschen werden. Dadurch läßt sich die Zyklusfrequenz erhöhen. Für die Prozeßkontrolle interessiert oft vorrangig die zeitliche Tendenz der Schlüsselkomponenten, weniger ihr absoluter Gehalt. Diese von Zyklus zu Zyklus auftretenden Veränderungen können mittels Schreibers anschaulich als »Bargraph« oder als »Trenddarstellung« registriert werden.

Die vom Gaschromatographen gelieferten Rohdaten werden häufig durch einen Rechner aufbereitet. Neben der effektiven Nutzbarmachung der innewohnenden Informationen ist damit gleichzeitig auch die Kontrolle des Analysensystems (Richtigkeitsprobleme in-

folge Drift z. B.) möglich. Dabei kann im Zeitmultiplexverfahren eine ganze Gruppe vom Gaschromatographen »gleichzeitig« bedient werden (Bild 4.5.3). Nach Ausfiltern des hochfrequenten Rauschanteils werden nach der Zeitskala des Rechners die einzelnen Analysengeräte abgefragt. Nach Verstärkung und Analog-Digitalwandlung druckt der Rechner das fertige Analysenergebnis aus. Die Schreibmaschine ermöglicht, im Dialogverkehr spezielle Analysengeräte außerhalb des Zyklus abzufragen oder auch z. B. die Konstanz der Eichfaktoren oder der Null-Linie zu kontrollieren. Darüber hinaus übt der Rechner Steuerfunktionen aus, insbesondere

- Produktstromumschaltung,
- Rückspülung der Trennsäule,
- Überwachung von Geräteparametern (Strömungsgeschwindigkeit, Temperaturkonstanz . . .),
- Überwachung der Langzeitstabilität.

Der Rechner übernimmt die Alarmierung bei Geräteausfall oder -störung sowie bei Überschreiten von Grenzwerten in den analysierten Produkten.

Typische Einsatzgebiete der Prozeßgaschromatographie (PGC) sind

- Qualitätsüberwachung von Syntheseprodukten,
- Überwachung der Trennleistung von Rektifikationskolonnen,
- Reinheitskontrolle von Finalprodukten,
- Konzentrationseinstellung von Initiatoren und Kettenreglern bei Polymerisationsprozessen,
- Bestimmung der Monomerkonzentrationen bei der Copolymerisation.

Anwendungsbeispiel. Bei den Verfahren zur Herstellung von Methyl- oder Ethylaminen reagieren Methanol bzw. Ethanol mit Ammoniak zu Gemischen aus Mono-, Di- und

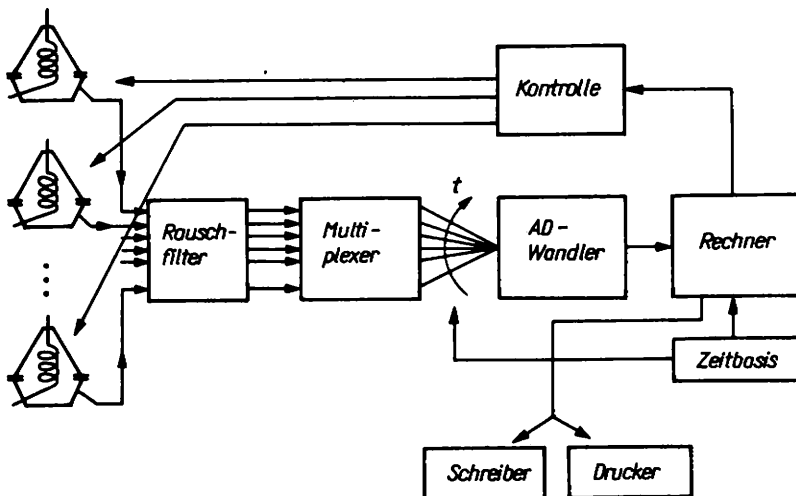


Bild 4.5.3. Parallel betriebene Prozeßgaschromatographen mit Datenverarbeitung

Triaminen. Durch Variation der Reaktionsparameter (Druck, Temperatur, Mengenverhältnisse) wird eine Verschiebung der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches erreicht. Die Überwachung dieser Qualitätsfrequenzen erfolgt mit Prozeßgaschromatographen. Werden vorgegebene Grenzen überschritten, müssen entweder die Reaktionsparameter der Synthese oder die Betriebsparameter der nachfolgenden Destillationskolonnen geändert werden. Die Trennleistungen der Kolonnen werden auf gleichen PGC überwacht. Bei unzureichender Reinheit der getrennten Komponenten müssen die entsprechenden Betriebsparameter (vor allem Einlauf- und Rücklaufmenge) geändert werden.

Es ist möglich, den Prozeßgaschromatographen als Meßeinrichtung in einen Regelkreis zur Führung einer Destillationskolonne zu integrieren. Voraussetzung dafür ist, daß die Dynamik der Kolonne geringer ist als die durch die GC-Analyse bedingte Totzeit.

Literatur

- [4.1] DOERFFEL, K.; ECKSCHLAGER, K.: Optimale Strategien in der Analytik. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1981
- [4.2] AK: ANALYTIKUM. 6. Auflage. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1984
- [4.3] ALTER, J.: Röntgenfluoreszenzspektrometrie, eine moderne Methode der Analysenmeßtechnik. Chem. Techn. **28** (1976) 354–356
- [4.4] AK: Röntgenfluoreszenzanalyse, Anwendung in Betriebslaboratorien. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1981
- [4.5] DOERFFEL, K.: Statistik in der analytischen Chemie. 3. Auflage. Leipzig, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1984
- [4.6] SCHLÖMER, H.: Einsatz der RFA in der Zementindustrie. Zement—Kalk—Gips **13** (1960) 522
- [4.7] KLEINSTÜCK, K. H.; FORSTERLING, G.; VOIGT, H.; VOGEL, E.: Prozeßoptimierung in der Zementindustrie. Silikatechnik **19** (1968) 288–297
- [4.8] TAGLE, A.; TAGLE, I.: Merseburg, Techn. Hochschule, Diss. 1981
- [4.9] BERTHOLD, P. H.; RÖSNER, H.; WILDE, G.: Strukturgruppenanalyse natürlicher und technischer Kohlenwasserstoffgemische. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1978
- [4.10] GEISSLER, Chr.; ALTER, J.: Erfahrungen bei der automatischen Auswertung von Gaschromatogrammen über die Peakhöhe. Chem. Techn. **30** (1978) 365–367
- [4.11] CLEVETT, K. J.: Handbook of process-stream-analysis. New York—London—Sydney—Toronto: John Wiley & Sons Inc. 1973

5. Verfahren zur Bestimmung von Prozeßmeßgrößen

Temperatur, Druck und Stoffmenge oder Mengenstrom sind die wichtigsten Meßgrößen zur Zustandsbeschreibung eines Prozesses in der Chemieindustrie. Die aus automatisierungstechnischer Sicht am häufigsten angewandten Meßverfahren für diese Größen werden nachfolgend dargestellt. Die Informationsgewinnung dient dabei der Prozeßüberwachung und -sicherung, der automatischen Prozeßsteuerung (Prozeßführung und -stabilisierung) sowie der Prozeßoptimierung. Diese Funktionen werden zunehmend mit Rechnerunterstützung realisiert, wobei der Trend nach dezentraler Verarbeitung der Primärinformationen mit Hilfe von Mikrorechnern besteht.

Im Gegensatz zur Messung stoffcharakteristischer Eigenschaften (Konzentration, Leitfähigkeit, pH-Wert usw.) müssen die genannten Prozeßmeßgrößen grundsätzlich an der Anlage im on-line-Betrieb gemessen werden. Daraus resultieren konstruktive Anforderungen an die Gerätetechnik nach technischer Zuverlässigkeit und guter Wartbarkeit, nach angepaßter Empfindlichkeit und Meßgenauigkeit sowie nach kontinuierlicher oder quasikontinuierlicher Arbeitsweise mit gutem dynamischem Verhalten.

Es bestehen vielfache Wechselbeziehungen zwischen den Prozeßgrößen und den stoffanalytischen Meßdaten. So werden für die Bilanzierung von Stoffmengen bei Gemischen Gesamt mengen- und Konzentrationswerte benötigt. Bei einer Vielzahl stoffanalytischer Meßverfahren sind Temperatur und Druck zu berücksichtigen.

5.1. Temperaturmeßverfahren

Etwa 50 % aller betrieblichen Einrichtungen der Prozeßmeßtechnik in der stoffwandelnden Industrie sind Temperaturmeßgeräte. Dieser dominierende Anteil kennzeichnet die Bedeutung der Meßgröße Temperatur für die Aufgaben der Prozeßüberwachung und Prozeßsteuerung zur Gewährleistung notwendiger Bedingungen für eine günstige Prozeßdurchführung einschließlich der technischen Sicherheit und für Zwecke der Zustandskorrektur bei der Messung und Bilanzierung von Gasmengen. Ein volkswirtschaftlich wichtiger Aspekt der Temperaturmessung besteht in der Kontrolle angestrebter Energieverbrauchsnormen.

Als Meßprinzip (physikalisches oder chemisches Wirkprinzip des Sensors) für die Temperaturmessung eignen sich grundsätzlich alle definierten, eindeutigen und reproduzierbaren Einflußwirkungen der Temperatur auf die Eigenschaften von Stoffen (z. B. Längendehnung fester Körper, Volumenausdehnung von Gasen und Flüssigkeiten, Änderung des elektrischen Widerstandes, thermoelektrischer Effekt, Schallgeschwindigkeit in Gasen, Eigenfrequenz von Quarzschwingern usw.). Die Vielfalt derartiger Effekte führte zu unterschiedlichen gerätetechnischen Lösungen mit verschiedenen Meßbereichen

und Einsatzbedingungen, von denen bevorzugt die wichtigsten Betriebsmeßmethoden dargestellt werden. Bild 5.1.1 gibt eine Übersicht über die Meßbereiche von Temperaturmeßverfahren.

5.1.1. Temperaturskala und Einheiten [5.16]

Für die Zwecke der Eichung von thermometrischen Geräten erfolgt ein Bezug auf die empirische Internationale Praktische Temperaturskala von 1968 (IPTS-68), die sich auf 11 Temperaturfixpunkte stützt, welche durch Schmelz- und Siedepunkte chemisch reiner Stoffe realisiert werden.

Die Einheit der Temperatur ist das Kelvin. Die Kelvinskala beginnt beim absoluten Nullpunkt. Das Kelvin ist eine Basiseinheit.

Die Celsiusskala hat ihren Nullpunkt beim Eispunkt des Wassers. Beide Skalen haben die gleiche Skalenteilung; die Celsiusskala ist gegenüber der Kelvinskala lediglich um 273,15 K verschoben.

Temperaturdifferenzen werden immer in Kelvin angegeben, wobei $1 \text{ K} = 1^\circ \text{C}$ ist.

Zur Vermeidung von Mißverständnissen bezüglich der Angabe eines Temperaturpunktes (T in K) oder einer Temperaturdifferenz (ΔT in K) ist jeweils eine eindeutige Wortwahl zu treffen!

5.1.2. Berührungsthermometrie

Die Temperaturmessung erfolgt nach zwei unterschiedlichen Hauptprinzipien:

Berührungs- und Strahlungsthermometrie.

Die überwiegende Mehrzahl aller Temperaturmeßgeräte sind Berührungsthermometer. Ihre Wirkung beruht auf dem direkten, d. h. berührenden Kontakt ihres Meßfühlers mit dem Meßgegenstand. Durch Wärmeleitung und Konvektion bildet sich zwischen Meßgegenstand und Meßfühler ein kalorisches Gleichgewicht (Temperaturgleichheit) aus. Dieser thermische Zustand des Meßfühlers wird entsprechend dem verwendeten Wandlungsprinzip des Fühlers auf eine bestimmte physikalische Größe abgebildet (natürliches Abbildungssignal), die nach einer möglichen Signalweiterverarbeitung als Ausgangssignal des Meßgerätes eine eindeutige Information über die Fühlertemperatur und damit über die Temperatur des Meßgegenstandes liefert.

Für Berührungsthermometer ist das Auftreten dynamischer Meßfehler (s. Abschn. 2.2.) charakteristisch.

Der vollständige Wärmeübergang vom Meßgegenstand zum Meßfühler benötigt eine gewisse Zeit, so daß die Temperaturanzeige zeitlich deformiert wird.

In erster Näherung kann das Übertragungsverhalten eines Berührungsthermometers durch ein PT_1 -Verhalten beschrieben werden, wobei die Zeitkonstante den Wert

$$T_1 = \frac{mc}{\alpha A} = \frac{1}{\alpha} \gamma \quad (5.1.1)$$

m Masse des Meßfühlers

c spezifische Wärme des Meßfühlers

α Wärmeübergangszahl

A Kontaktoberfläche des Meßfühlers

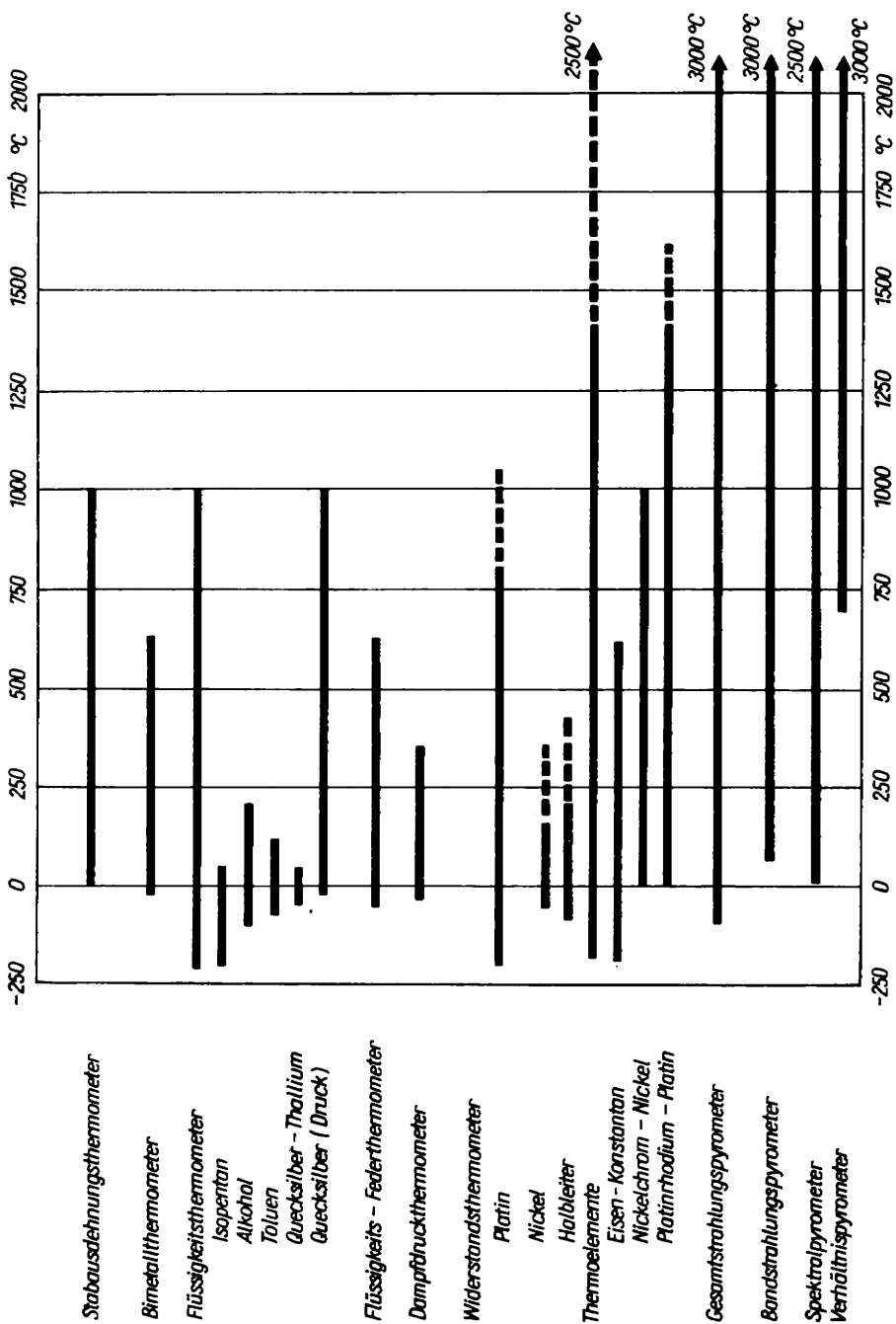


Bild 5.1.1. Meßbereiche von Temperaturmeßgeräten

annimmt. Das etwa 3fache dieser Zahl ist die als T_{95} -Zeit bekannte Einschwingzeit (Abschn. 2.2.).

In Gleichung (5.1.1) bezeichnet γ einen Faktor, der den jeweiligen Fühler kennzeichnet, während $1/\alpha$ von der Art (Gas oder Flüssigkeit) und der Geschwindigkeit des Meßmediums abhängt. Da γ im wesentlichen im Zähler mit der 3. Potenz der linearen Abmessungen (Masse m) und im Nenner mit der entsprechenden 2. Potenz (Oberfläche A) anwächst, ergibt sich, daß kleine Meßfühler (Beispiel: Halbleiterwiderstandsgeber) »schneller« sind (kleine Zeitkonstante) als große Meßfühler. Ein völlig unterschiedliches Zeitverhalten besitzt der gleiche Meßfühler bei der Temperaturmessung in Gasen oder Flüssigkeiten: Da α bei gleicher Geschwindigkeit des Meßmediums in Gasen einige hundertmal kleiner sein kann als in Flüssigkeiten, sind Berührungsthermometer in Gasen wegen der daraus resultierenden großen Zeitkonstanten wesentlich »langsamer« als in Flüssigkeiten! So liegen z. B. die T_{95} -Zeiten bei Hg-Flüssigkeitsthermometern in Luft in der Größenordnung von 2 bis 3 Minuten, in Wasser im Bereich von einigen Sekunden.

Will man eine zuverlässige Information über das Zeitverhalten von Temperaturfühlern gewinnen, ist die Reaktion des Ausgangssignals auf ein sprungförmiges Eingangssignal der Temperatur (Aufnahme der Sprungantwort) bei verschiedenen Meßmedien (meist Wasser mit $v = 0,2 \text{ m s}^{-1}$, Luft mit $v = 1 \text{ m s}^{-1}$) experimentell zu untersuchen.

5.1.2.1. Mechanische Berührungsthermometer

Zu dieser Gruppe von Temperaturmeßgeräten gehören das Flüssigkeitsglasthermometer, das Federthermometer und Thermometer, deren Wirkung auf der unterschiedlichen Ausdehnungsdifferenz von zwei Feststoffen mit verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten beruht (Stabausdehnungsthermometer, Bimetallthermometer).

Auf eine Darstellung dieser Geräte wird im Hinblick auf ihre geringere Bedeutung gegenüber den Thermometern mit elektrischem Ausgangssignal des Meßfühlers für Zwecke der Prozeßmeßtechnik in Verbindung mit automatisierungstechnischen Aufgaben verzichtet. Tabelle 5.1.1 vermittelt einen Eindruck über Meßbereiche von Flüssigkeitsthermometern für unterschiedliche Ausdehnungsflüssigkeiten.

Tabelle 5.1.1

Meßbereiche von Flüssigkeitsglasthermometern mit verschiedenen thermometrischen Flüssigkeiten [5.1]

Thermometrische Flüssigkeit	Meßbereich in °C	Bemerkungen
Isopentan	-195 ... + 35	
Normalpentan	-130 ... + 35	
Alkohol	-110 ... + 210	
Toluen	- 90 ... + 110	
Quecksilber-Thallium	- 60 ... + 30	
Quecksilber	- 30 ... + 150	unter Vakuum
Quecksilber	- 30 ... + 630	unter Druck
Quecksilber	- 30 ... + 1000	unter Druck, in Quarzglas

5.1.2.2. Elektrische Berührungsthermometer

Betriebliche Temperaturmessungen werden wegen der Vorzüge der elektrischen Signalverarbeitung und -weiterleitung fast ausschließlich mit Temperaturmeßeinrichtungen durchgeführt, deren Meßfühler ein elektrisches Ausgangssignal abgeben. Man unterscheidet:

- Widerstandsthermometer (Fühlerausgang elektrischer Widerstand)
 - Metallwiderstandsthermometer
 - Halbleiterwiderstandsthermometer (Heißleiter (NTC), Kaltleiter (PTC), integrierte Sensoren)
- Thermoelemente (Fühlerausgang Thermoström bzw. -spannung).

Widerstandsthermometer

Metallwiderstandsthermometer. Für die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes metallischer Leiter gilt mit guter Näherung der lineare Zusammenhang

$$R_{\vartheta} = R_0(1 + \alpha \Delta\vartheta) \quad (5.1.2)$$

R_{ϑ} Widerstand in Ω bei der Temperatur ϑ in $^{\circ}\text{C}$

R_0 Widerstand in Ω bei einer Vergleichstemperatur ϑ_0 in $^{\circ}\text{C}$

α Temperaturbeiwert des verwendeten Leitermaterials in K^{-1}

$\Delta\vartheta = \vartheta - \vartheta_0$ in K

Kommerzielle Meßwiderstände bestehen aus Platin oder Nickel mit $R_0 = 100 \Omega$ bei 0°C (Bezeichnung: Pt-100, Ni-100). Mit dieser Festlegung wird $\Delta\vartheta = \vartheta$ in $^{\circ}\text{C}$.

Es ist

$$\alpha = \frac{R_{\vartheta} - R_0}{R_0 \Delta\vartheta} = \frac{1}{R_0} \frac{dR_{\vartheta}}{d\Delta\vartheta} \quad \text{in } \text{K}^{-1}$$

$$\alpha_{\text{Pt}} = 3,85 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$$\alpha_{\text{Ni}} = 6,17 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$$\alpha_{\text{Cu}} = 4,27 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

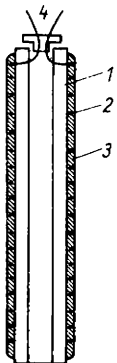


Bild 5.1.2. Aufbau eines Metallwiderstandsmeßfühlers zur Temperaturmessung

- | | |
|----------------------------|--------------|
| 1 Keramikkörper | 3 Deckglasur |
| 2 Widerstandsdrathwicklung | 4 Anschlüsse |

Bild 5.1.2 zeigt den Aufbau eines Meßwiderstandes. Der Meßwiderstand befindet sich in einem metallischen Schutzrohr mit Einschraubstutzen und Anschlußkopf für die Zuführung der Meßleitung (Bild 5.1.3).

Die Meßleitung verbindet das eigentliche Meßgerät in der Meßwarte mit dem Meßfühler. Der Widerstand der Meßleitung muß $10\ \Omega$ bei $20\ ^\circ\text{C}$ betragen. Zur Vermeidung von Meßfehlern durch Eigenerwärmung darf der Meßstrom $10\ \text{mA}$ nicht übersteigen. Die Widerstandsmessung kann mit dem Kreuzspulinstrument oder mit der WHEATSTONE-Brücke (Kompensations- oder Ausschlagverfahren) erfolgen.

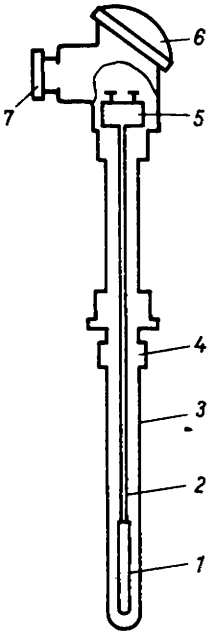


Bild 5.1.3. Schutzrohrarmatur

- | | |
|--|-------------------------|
| 1 Meßwiderstand | 4 Einschraubstutzen |
| 2 Keramik-Isolierrohr mit Verbindungsleitung | 5 Anschlußkopf |
| 3 Schutzrohr | 6 Deckel |
| | 7 Einföhrung Meßleitung |

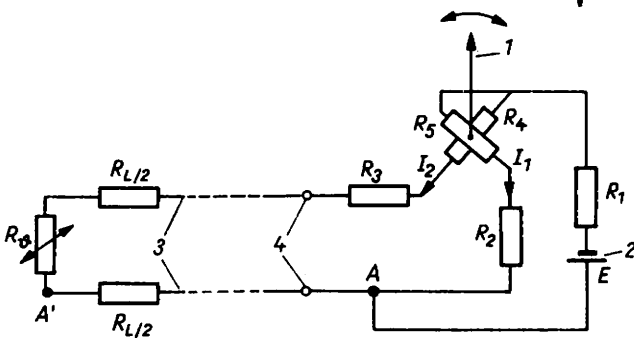


Bild 5.1.4. Kreuzspulinstrument in Zweileiterschaltung

- | | |
|------------------------------------|--------------------|
| 1 Zeiger, mit Kreuzspule verbunden | 3 Meßleitung |
| 2 Spannungsquelle | 4 Geräteanschlüsse |

Kreuzspulinstrument (Bild 5.1.4). Das Kreuzspulgerät ist eine Sonderform des Drehspulgerätes. R_1 , R_2 und R_3 sind geräteinterne Abgleichwiderstände. R_4 und R_5 bezeichnen die Widerstände der beiden gekreuzten Spulen. Der Zeigerausschlag dieses direktanzeigenden Gerätes ist vom Verhältnis der beiden Ströme I_1/I_2 und damit vom Meßwiderstand R_x und vom Leitungswiderstand $R_L = 2R_{L/2}$ abhängig. Der Leitungswiderstand wird von der Umgebungstemperatur beeinflusst. Dieser Einfluß kann beim Kreuzspulgerät reduziert werden durch eine Dreileiterschaltung (s. u.), die darin besteht, daß die Stromspeisung nicht in A, sondern in A' erfolgt.

Der Vorteil dieses Gerätes besteht in der weitgehenden Unabhängigkeit der Anzeige von der Konstanz der Versorgungsspannung ($\pm 15\%$ bei 6 V Spannungsversorgung).

WHEATSTONE-Brücke in Kompensationsschaltung. Der unbekannte Meßwiderstand R_x liegt in einem Zweig der Brücke, die fortlaufend selbsttätig abgeglichen wird (Motor-kompensator; s. Abschn. 2.2.). Diese Meßmethode wird für anspruchsvolle Betriebsmessungen eingesetzt.

WHEATSTONE-Brücke in Ausschlagschaltung. Bei dieser Variante wird die Widerstandsverstellung der Brücke nicht kompensiert. Der Diagonalstrom oder die Diagonalspannung der Brücke ist ein Maß für den Meßwiderstand. Nachteil: Schwankungen der Speisespannung gehen voll in das Meßergebnis ein (Stabilisierung erforderlich).

Zwei- und Dreileiterschaltungen. Der am Meßort befindliche Widerstandsmeßfühler ist mit dem eigentlichen Meßgerät in der Waage durch eine Kupferleitung verbunden. Die vom Gerät gemessenen Widerstandsveränderungen werden durch die interessierenden Temperaturveränderungen des Meßobjektes und durch Veränderungen der Umgebungstemperatur verursacht, die den Widerstand der Verbindungsleitung beeinflussen. Das Meßgerät kann beide Ursachen nicht unterscheiden und interpretiert die Widerstandsveränderung als die des Meßfühlers. Daraus resultiert ein von der Umgebungstemperatur der Zuleitung abhängiger Fehler, der durch Verwendung einer Dreileiterschaltung bei der Brücken-Kompensationsschaltung vollkommen eliminiert werden kann. Bei dieser aufwendigeren Schaltungsvariante wird vom Meßgerät aus eine dritte, einadrige Leitung zum Meßfühler geführt.

Bei der Zweileiterschaltung nach Bild 5.1.5a gilt für den Brückenabgleich mit $R_2 = R_{2K}$ und $R_1 = R_3$

$$R_x = R_{2K} - R_L(\vartheta_u)$$

ϑ_u Umgebungstemperatur der Zuleitung

Wenn R_L vom Nennwiderstand abweicht, ergibt sich ein von ϑ_u abhängiger Meßfehler.

Für die Dreileiterschaltung nach Bild 5.1.5b mit Brückeneinspeisung am Punkt A' folgt für den Abgleich

$$\begin{aligned} R_x + R_{L/2} &= R_{2K} + R_{L/2} \\ R_x &= R_{2K} \end{aligned}$$

R_{2K} repräsentiert den richtigen Meßwert R_x .

Halbleiterwiderstandssensoren (Thermistoren)

Thermistoren sind temperaturabhängige Halbleiterwiderstände, die als Meßfühler zur Temperaturmessung eingesetzt werden. Es gibt zwei Arten, die als Heißleiter bezeichneten NTC-Thermistoren und die Kaltleiter, PTC-Thermistoren.

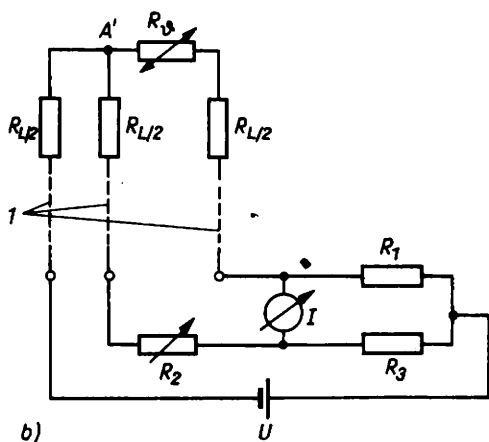
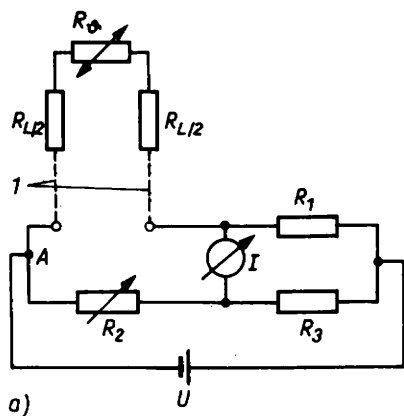


Bild 5.1.5. Brückenkompensation

a) Zweileiterschaltung

b) Dreileiterschaltung

I Meßleitung

I Nullinstrument

R_2 Abgleichwiderstand

Heißleiter besitzen einen negativen Temperaturkoeffizient (NTC) des elektrischen Widerstandes. Ihr statisches Verhalten kann näherungsweise durch die nichtlineare Beziehung

$$R_T = ae^{b/T} \quad (\text{Bild 5.1.6})$$

R_T Widerstand des Heißleiters in Ω bei der Temperatur T in K

a Mengenkongstante in Ω

b Energiekonstante in K

T absolute Temperatur in K

dargestellt werden. Der Wert von b ist strenggenommen eine werkstoffabhängige Funktion der Temperatur. Die in den Datenblättern [5.2] angegebenen b -Werte liegen zwischen 2000 und 4000 K. Der Temperaturkoeffizient ist nach

$$\alpha = \frac{1}{R_T} \frac{dR_T}{dT} = - \frac{b}{T^2}$$

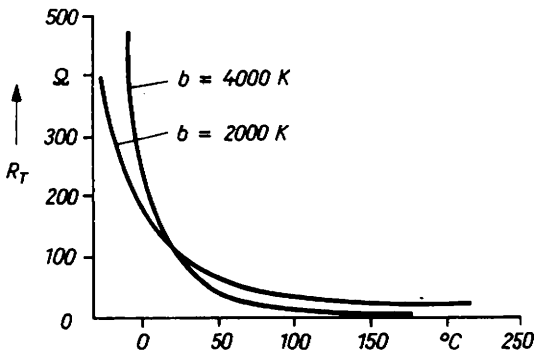


Bild 5.1.6. Temperaturabhängigkeit des Widerstands von Heißleitern

temperaturabhängig. Sein Betrag ist um etwa eine Zehnerpotenz größer als der von Metallwiderstandsfühlern. Die obere Meßbereichsgrenze beträgt etwa 200 °C, bei wenigen Typen 400 °C. Die Widerstände der Heißleiter bei 20 °C liegen zwischen wenigen Ω und mehreren Hundert $k\Omega$.

Kaltleiter (PTC-Thermistoren) besitzen einen positiven Temperaturkoeffizienten mit engem Meßbereich (z. B. 50 bis 130 °C; 120 bis 190 °C). Der Widerstand dieser Thermistoren steigt von 30 bis 60 Ω am Meßbereichsanfang auf das 10^3 -fache bis zum Meßbereichsende annähernd linear an.

Thermistoren unterliegen einer Alterung. Der Bezug von vorgealterten Meßfühlern ist zu empfehlen. Die kleinen Abmessungen dieser Sensoren (bei Mikroheißleitern bis herab zu einigen Zehntel mm Durchmesser) ergeben kleine Zeitkonstanten. Thermistoren sind schnelle Temperaturfühler hoher Empfindlichkeit. Die Widerstandsmessung erfolgt im Prinzip mit den schon behandelten Meßschaltungen.

Die modernen Formen der Miniaturisierungstechniken (Filmtechnologien, Siliciumtechnologie) erbrachten in den letzten Jahren die Entwicklung von Temperatursensoren (Dünnsfilmsensoren, Transistoren, Dioden), die für die Zukunft Bedeutung gewinnen [5.3].

Thermoelemente

Werden zwei Metalldrähte aus unterschiedlichen Materialien A und B an ihren Enden verschweißt oder verlötet, so fließt ein elektrischer Strom (Thermostrom), wenn die Verbindungspunkte eine verschiedene Temperatur aufweisen. Wird dieser Stromkreis geöffnet, so ist eine Potentialdifferenz, die Thermospannung E_{Th} , meßbar. Es gilt

$$E_{Th} = a \Delta\vartheta + b \Delta\vartheta^2 + c \Delta\vartheta^3$$

$$\Delta\vartheta = \vartheta_1 - \vartheta_0$$

ϑ_1 Meßstellentemperatur

ϑ_0 Vergleichsstellentemperatur

a, b, c Konstanten, abhängig von A und B

Die Konstanten sind durch Eichung an Fixpunkten bestimmbar. In der Praxis werden Thermopaare A/B verwendet, die neben einer guten chemischen Beständigkeit eine große

Meßempfindlichkeit und eine möglichst lineare Kennlinie aufweisen. Unter Verzicht auf Glieder höherer Ordnung kann man für die Thermospannung genähert ansetzen:

$$E_{Th} = k \Delta \vartheta$$

wobei der Übertragungsfaktor k , die Empfindlichkeit, vom Temperaturniveau abhängt. Ist ϑ_0 bekannt (Vergleichsstellentemperatur), so ist E_{Th} ein Maß für die Meßstellentemperatur ϑ_1 . Dieser thermoelektrische Effekt besitzt insbesondere deswegen eine praktische Bedeutung, weil eine an das Thermopaar nach Bild 5.1.7 angeschlossene Meßleitung (Kupferdraht) die Thermospannung nicht beeinflußt, wenn die beiden Verbindungsstellen die gleiche Temperatur ϑ_0 aufweisen.

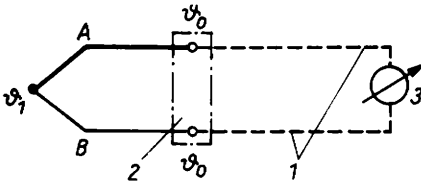


Bild 5.1.7. Meßschaltung für Thermo-
element

1 Meßleitung 3 Spannungsmesser
2 Vergleichsstelle
A/B Thermopaar

Der Wert von k ist im wesentlichen durch die thermoelektrische Spannungsreihe gegeben. Die wichtigsten kommerziellen Thermopaare sind Eisen – Konstantan ($k = 5,37 \text{ mV}/100 \text{ K}$, Meßbereich -250 bis $700 \text{ }^\circ\text{C}$), Nickelchrom – Nickel ($k = 4,10 \text{ mV}/100 \text{ K}$, Meßbereich -200 bis $1300 \text{ }^\circ\text{C}$) und Platinrhodium – Platin ($k = 0,034 \text{ mV}/100 \text{ K}$, Meßbereich 0 bis $1700 \text{ }^\circ\text{C}$).

Die angegebenen k -Werte gelten für eine Meßstellentemperatur von $100 \text{ }^\circ\text{C}$ und eine Vergleichsstellentemperatur von $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Vergleichsstellentemperatur wird betrieblich bevorzugt durch Thermostaten auf $50 \text{ }^\circ\text{C}$ gehalten. Der Einfluß der Vergleichsstellentemperatur kann auch dadurch eliminiert werden, daß an der Vergleichsstelle eine temperaturabhängige, korrigierende Zusatzspannung erzeugt wird.

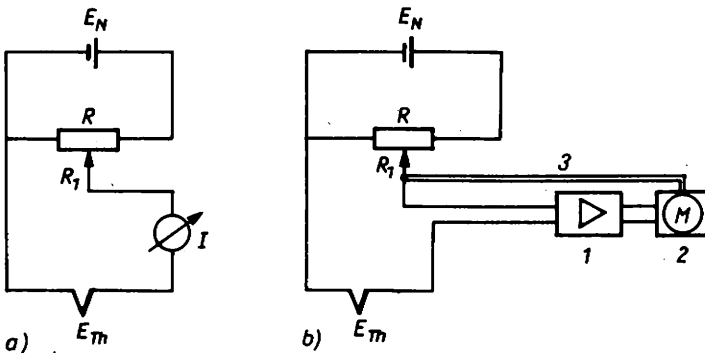


Bild 5.1.8. Spannungskompensation nach POGENDORF

a) Kompensationsprinzip
b) selbstabgleichender Motorkompensator
1 Verstärker 3 Schleiferbetätigung
2 Umkehrmotor

Thermoelemente sind in der Regel in den gleichen Schutzrohrarmaturen wie Widerstandsthermometer untergebracht (s. Bild 5.1.3). Die Verbindung zwischen Vergleichsstelle und Schutzrohrkopf erfolgt durch die Ausgleichsleitung. Diese Verbindungsleitungen bestehen entweder aus dem Material der Thermoelemente oder (bei edlen Thermoelementen) aus einem Drahtmaterial, das bei den im Schutzrohrkopf auftretenden Temperaturen die gleichen thermoelektrischen Eigenschaften wie das Thermoelement aufweist.

Die Thermospannungen werden in der Prozeßmeßtechnik mit Drehspulinstrumenten, mit hochohmigen Digitalvoltmetern oder nach einem Spannungs-Kompensationsverfahren mit selbstabgleichenden Kompensatoren gemessen.

Bei der Spannungskompensation nach POGGENDORF (Bild 5.1.8 a) wird der zu messenden Spannung E_{Th} durch Veränderung von R_1 eine Hilfsspannung entgegengeschaltet, die bei Stromlosigkeit des Nullinstrumentes I der Thermospannung E_{Th} gleich ist. Bei Spannungskompensation gilt

$$E_{Th} = E_N \frac{R_1}{R}$$

E_N EMK des Normalelementes

Bild 5.1.8.b zeigt das Wirkschema eines selbstabgleichenden POGGENDORF-Kompensators. Die Funktion des Nullinstrumentes übernimmt der Verstärker I , der einen Umkehrmotor 2 ansteuert, dessen Achse den Potentiometerabgriff solange verstellt, bis die Eingangsspannung am Verstärker Null ist.

5.1.3. Strahlungs-pyrometer [5.7]

Strahlungs-pyrometer ermöglichen eine berührungslose Temperaturmessung. Die Funktion dieser Temperaturmeßgeräte beruht darauf, daß die Oberfläche eines jeden Meßobjektes eine elektromagnetische Wellenstrahlung aussendet (Temperaturstrahlung), deren Intensität wesentlich von der Temperatur abhängt. Von etwa 500 °C ab wird diese Strahlung von uns als Licht empfunden. Die Wellenlänge dieser Temperaturstrahlung liegt zwischen 0,1 und 1000 µm und erstreckt sich damit über den ultravioletten, den sichtbaren und den infraroten Spektralbereich. Die für die pyrometrische Temperaturmessung wichtigsten physikalischen Sachverhalte lassen sich zusammenfassend wie folgt darstellen:

- die auf die Flächeneinheit des Strahlers bezogene Gesamtstrahlungsleistung ist der 4. Potenz der absoluten Temperatur proportional (STEFAN-BOLTZMANN);
- Festkörper strahlen in einem kontinuierlichen Wellenlängenband ab, wobei sich das Maximum der Temperaturstrahlung für niedrigere Temperaturen zu höheren Wellenlängen verschiebt (WIEN, PLANCK);
- die Temperaturstrahlung ist vom Emissionsgrad ε ($0 \leq \varepsilon \leq 1$) des Körpers abhängig. Maximales Strahlungsvermögen besitzt der schwarze Strahler mit $\varepsilon = 1$. Das Emissionsvermögen realer nichtschwarzer Körper ist eine Funktion der Wellenlänge, der Temperatur, der Struktur der Strahleroberfläche sowie des Materials;
- fremde Strahlungsquellen können durch Reflexion oder Transmission die Abstrahlung beeinflussen.

Strahlungsthermometer (Pyrometer) bestehen im wesentlichen aus drei Baugruppen: der Optik, dem Empfänger (Sensor) und aus den Funktionselementen für die Signalverarbeitung. Die Pyrometeroptik bildet die strahlende Oberfläche des Meßobjektes im Meßfeld auf den Strahlungsempfänger ab. Die gebündelte Temperaturstrahlung wird bei anspruchsvollen Geräten durch einen schwingenden oder rotierenden Spiegel wechselweise mit dem Sensor und einer geräteinternen Referenzstrahlung verglichen (Wechsellichtprinzip). Mit diesem insbesondere für niedere Meßtemperaturen (einige Hundert °C) verwendeten Verfahren wird der Einfluß der Gehäusestrahlung des Gerätes unwirksam gemacht.

Als Sensoren werden thermische Strahlungsempfänger (geschwärzte Metallplättchen auf Thermoelementen oder Widerstandsmeßfühlern) oder photoelektrische Empfänger (Photodioden, Photoelemente, Photowiderstände, Phototransistoren, Pyrodetektoren) verwendet.

Die unterschiedlichen Gerätearten werden nach dem spektralen Empfindlichkeitsbereich unterschieden.

Bei den Gesamt- und Bandstrahlungspyrometern wird ein weiter Spektralbereich der Temperaturstrahlung genutzt. Bild 5.1.9 zeigt das Schema eines solchen Meßsystems. Der bekannte oder geschätzte Emissionsgrad des Meßgegenstandes ist meist am Gerät einstellbar, wodurch eine automatische Temperaturkorrektur erfolgt. Mit Geräten dieser Art sind Temperaturen im Bereich von -100 bis $+2000$ °C meßbar. Sie werden bevorzugt bei Meßobjekten mit hohen Emissionsgraden und für Niedertemperaturpyrometer eingesetzt.

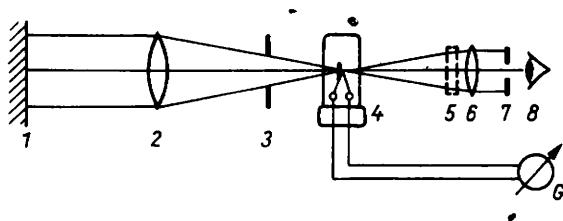


Bild 5.1.9. Gesamtstrahlungspyrometer

- 1 Meßobjekt
- 2 Objektiv
- 3 Blende
- 4 Vakuumthermoelementkette bzw. Photoelement
- 5 Rauchglasfilter für hohe Temperaturen
- 6 Okular
- 7 Blende
- 8 Beobachter zum Anvisieren des Meßobjektes
- G Drehspulmeßgerät

Der Meßfehler beträgt etwa 1 K (Gebiet Raumtemperatur) bzw. 1,5% vom Endwert bei Temperaturen > 800 °C.

Spektralpyrometer sind nur in einem schmalen Wellenlängenbereich empfindlich. Der bekannteste Vertreter dieser Gerätegruppe ist das Glühfadenpyrometer (Bild 5.1.10). Durch ein schmalbandiges Filter werden die Meßstrahlung und die Strahlung eines Glühfadens (glühender Wolframfaden) von einem Beobachter miteinander verglichen. Der Glühfadenstrom wird manuell solange verändert, bis sich die Helligkeit des Meß-

objektes nicht mehr von der Helligkeit des Glühfadens unterscheidet. Der gemessene Strom ist ein Maß für die Meßtemperatur. Der Meßfehler beträgt etwa 1% vom Endwert. Bei automatischen Spektralpyrometern erfolgt die Meßwertgewinnung objektiv mit Hilfe von selektiven photoelektrischen Sensoren.

Besondere Fortschritte wurden in der letzten Zeit bei der Entwicklung funktionstüchtiger Niedertemperaturpyrometer gemacht. Die Gerätefamilie des PYROVAR-Systems vom VEB Meßgerätewerk »Erich Weinert«, Magdeburg, erfaßt insgesamt einen Temperaturbereich von -50 bis $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Meßwertanzeige erfolgt digital mit einer Auflösung von $0,05$ bis 1 K bei einem Fehler von 1 bis $1,5\%$ vom Meßbereich [5.4].

Mit Infrarotkameras gelingt seit einigen Jahren die Abbildung von Temperaturfeldern auf dem Bildschirm eines Monitors, wobei Temperaturunterschiede als unterschiedliche Grauwerte oder mit verschiedenen Farben dargestellt werden. In die Temperaturbilder lassen sich elektronisch Isothermen einzeichnen. Diese Meßtechnik ermöglicht z. B. den Nachweis von Wärmeverlusten an technischen Objekten und Häusern sowie die Früherkennung thermisch beanspruchter Gegenstände [5.5, 5.6].

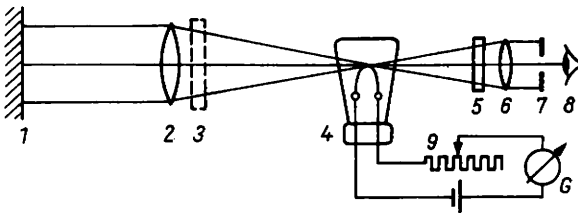


Bild 5.1.10. Glühfadenpyrometer

- | | |
|--------------------------------|--------------------------|
| 1 Meßobjekt | 5 Farbfilter |
| 2 Objektiv | 6 Okular |
| 3 Filter für hohe Temperaturen | 7 Blende |
| 4 Wolframfadenlampe | 8 Beobachter |
| | 9 Lampenstromeinstellung |

Bestimmung des Emissionsgrades. Für die gesamte optische Temperaturmeßtechnik ist die Kenntnis des jeweiligen Emissionsgrades von grundsätzlicher Bedeutung. Ein fehlerhaft angenommener Emissionsgrad verursacht Temperaturmeßfehler. Die experimentelle Bestimmung dieser Größe kann erfolgen:

- durch Temperaturmessungsvergleich zwischen einem Berührungsthermometer und dem Pyrometer;
- durch pyrometrischen Vergleich der Bodentemperatur einer in einen Probekörper eingebrachten Bohrung (annähernd schwarzer Strahler) und der freistrahrenden Oberfläche;
- durch Aufbringen eines Schwärzungsmittels auf das Meßobjekt und Vergleich der Pyrometeranzeige zwischen geschwärzter und ungeschwärzter Fläche.

Strahlungspyrometer werden eingesetzt bei

- Meßtemperaturen, die über dem Einsatzbereich von kommerziellen Thermoelementen liegen;

- bewegten Meßobjekten;
- schlecht zugänglichen Meßobjekten;
- Meßobjekten geringer Wärmekapazität;
- Meßobjekten, deren Oberfläche nicht verletzt werden darf.

Der mit der Anwendung dieser Geräte verbundene Nachteil der erforderlichen Kenntnis des Emissionsgerades entfällt, wenn nicht die wahre Temperatur des Meßgegenstandes, sondern zeitliche und örtliche Temperaturdifferenzen bei konstanten Emissionsbedingungen interessieren. Dieser Fall liegt insbesondere bei der Signalverarbeitung für die Prozeßsteuerung vor.

5.2. Verfahren zur Druck- und Differenzdruckmessung

Mit etwa 28% aller Meßeinrichtungen der Prozeßmeßtechnik sind Druck- und Differenzdruckmessungen in der Chemieindustrie die zweithäufigsten Meßverfahren.

Als Zustandsgröße ist die Meßgröße Druck wichtig für die Überwachung und Stabilisierung einer Vielzahl verfahrenstechnischer Prozesse der Stofftrennung und Stoffsynthese sowie für die Zustandskorrektur von Gasen zum Zweck der Bilanzierung. Eine besondere Bedeutung besitzt die Druckmessung für die Überwachung und Gewährleistung der technischen Sicherheit von Produktionsanlagen. Eine Reihe von Arbeitsschutzanordnungen legt hierzu konkrete Maßnahmen von objektbezogenen Meßorten und Wartungsaufgaben für Druckmeßgeräte fest. Die Meßgröße Druck interessiert außerdem für die Bestimmung anderer Meßgrößen, sog. Aufgabengrößen, deren Wert vom Druck- und Differenzdruck abhängig ist und über eine Druckmessung ermittelt wird. So besteht z. B. ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Füllhöhe eines flüssigkeitsgefüllten Behälters bekannter Flüssigkeitsdichte und dem meßbaren Bodendruck, der damit zur Füllstandsmessung verwendet werden kann. Die Bestimmung der Meßgröße Durchfluß für Flüssigkeiten und Gase erfolgt in mehr als 50% aller Fälle nach dem Wirkdruckverfahren (Blendenverfahren, s. Abschn. 5.3.3.1.), wobei die gemessene Druckdifferenz zwischen den Druckentnahmestellen vor und hinter der Blende bei bekannter Dichte des Mediums und bekannter Blendengeometrie ein Maß für die eigentlich interessierende Aufgabengröße Durchfluß darstellt.

Das gemeinsame Wirkprinzip aller Druckmeßgeräte (Manometer) besteht darin, daß zu der wirkenden Druckkraft eine definierte und reproduzierbare Gegenkraft aufgebracht wird. Bei den Flüssigkeitsmanometern (U-Rohr-Manometer, Gefäßmanometer, Schrägrohrmanometer) ist diese Gegenkraft das Gewicht einer Flüssigkeitssäule. Beim Kolbenmanometer wird die Druckkraft auf den in einem Zylinder befindlichen Meßkolben durch aufgebrachte Gewichte kompensiert. Wegen der geringen Bedeutung beider Manometerarten für den Automatisierungstechnischen Einsatz im Betrieb wird auf eine Darstellung der Wirkprinzipien verzichtet.

Manometer mit elastischem Fühler (Federmanometer, elektrische Manometer) kompensieren den zu messenden Druck oder Differenzdruck durch elastische Federelemente.

5.2.1. Einheiten

Die SI-Einheit des Druckes ist das Pascal (Pa). 1 Pa ist der Druck, der durch eine Kraft von 1 Newton (N) erzeugt wird, die gleichmäßig auf eine Fläche von 1 m² wirkt.

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$$

Eine weiterhin noch zulässige Druckeinheit ist das Bar (bar).

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 0,1 \text{ MPa}$$

Für die gelegentlich erforderliche Umrechnung in die Vielzahl alter Druckeinheiten wird auf einschlägige Übersichten verwiesen.

5.2.2. Federmanometer

Technische Druckmessungen werden überwiegend mit Federmanometern (elastische Manometer) ausgeführt. Es sind Unterdrücke, Überdrücke und Differenzdrücke damit meßbar. Der zu messende Gas- oder Flüssigkeitsdruck bewirkt die elastische Deformation eines geeignet ausgeführten Federelementes. Die über mechanische Hebelwerke oder mechanisch-elektrische Wandler gemessene Deformation ist ein Maß für den zu bestimmenden Druck. Federmanometer müssen — im Gegensatz zu Flüssigkeitsmanometern — vom Hersteller mit einem Normalinstrument kalibriert werden. Die Geräte dürfen nicht überlastet werden. Die durch Überlast auftretenden inelastischen Deformationen können Federmanometer vollkommen unbrauchbar machen.

Nach Art des federelastischen Meßgliedes unterscheidet man verschiedene Manometerarten.

5.2.2.1. Rohrfedermanometer

Ein kreisförmig gebogenes, einseitig verschlossenes Metallrohr mit ovalem Querschnitt bildet den Meßfühler. Die Röhrenfeder mißt den Druckunterschied gegenüber der Atmosphäre. Das freie (verschlossene) Ende des Rohres erfährt eine druckabhängige Bewegung, die über ein Hebelsystem in eine Drehbewegung umgeformt wird (Bild 5.2.1). Zur Messung des Absolutdruckes wird die Röhrenfeder in ein evakuiertes Gehäuse gebracht. Der Druck darf bei Dauerlast maximal $\frac{2}{3}$ des Endwertes erreichen. Rohr-

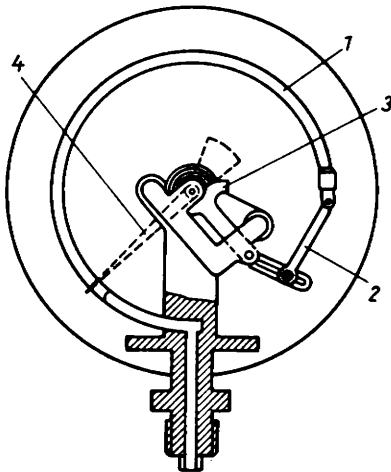


Bild 5.2.1. Rohrfedermanometer

- | | |
|--------------|----------------------|
| 1 Metallrohr | 4 Zeiger oder |
| 2 Zugstange | Potentiometerabgriff |
| 3 Getriebe | |

federmanometer werden in standardisierten Meßbereichen bis maximal 1000 MPa angeboten.

5.2.2.2. Plattenfedermanometer

Eine kreisförmig eingespannte, mit konzentrischen Rillen zur Linearitätsverbesserung versehene Platte erfährt bei Druckeinwirkung eine Durchbiegung (Bild 5.2.2). Die Plattenbiegung ist dem Druck proportional; sie wird über ein Hebelsystem in eine Drehbewegung des Skalenanzeigers umgewandelt. Plattenfedermanometer sind überdrucksicher, weil sich die Platte an die Gehäusewand anlegen kann. Das Gerät besitzt eine vergleichsweise gute Dynamik, ist jedoch gegen Temperaturschwankungen sehr empfindlich. Es sind Differenzdruckmessungen von 100 kPa Unterdruck bis 2,5 MPa Überdruck möglich. Es lassen sich Grenzwertkontakte und elektrische Ferngeber (Potentiometer oder induktiver Abgriff) anschließen. Diese Geräte werden mit der Fehlerklasse 2 angeboten.

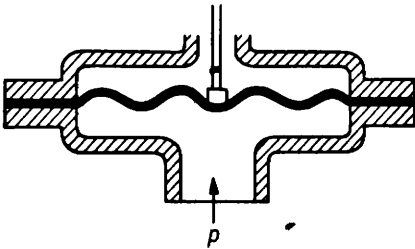


Bild 5.2.2. Plattenfedermanometer

5.2.2.3. Kapselfedermanometer

Zwei federelastische Platten sind zu einer Kapsel verbunden. Gegenüber dem Plattenfedermanometer ergibt sich bei gleicher Druckwirkung der doppelte Hub. Durch Hintereinanderschaltung mehrerer Kapseln läßt sich die Empfindlichkeit erhöhen. Das Gerät besitzt infolge der freien Beweglichkeit der Platten eine geringe Temperaturempfindlichkeit. Es sind Differenzdruckmessungen in Bereichen von -40 kPa (Unterdruck) bis $+40$ kPa möglich (Fehlerklasse 1) (Bild 5.2.3).

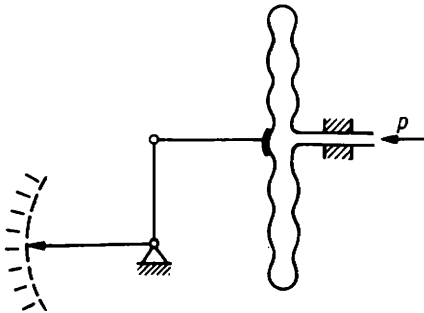


Bild 5.2.3. Kapselfedermanometer

5.2.2.4. Wellrohr- oder Balgfedermanometer

Das elastische Federelement besteht aus einem gewellten, dünnwandigen Rohr. Das Wellrohr besitzt häufig im Innern zusätzlich eine Stützfeder. Bei Druckeinwirkung erfolgt eine Deformation in axialer Richtung. Wellrohrmanometer werden bevorzugt in pneumatischen Reglern und in Druckmeßumformern verwendet.

Die Differenzdruck-Meßbereichswerte liegen zwischen 25 und 250 kPa; Fehlerklasse ≤ 1 , bei Differenzdruckmeßwerken bis 0,5 (Bild 5.2.4).

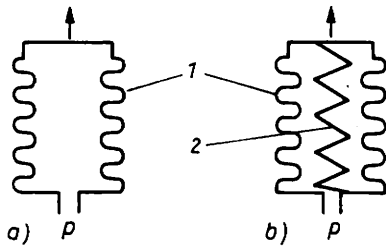


Bild 5.2.4. Balgfedermanometer

a) ohne Stützfeder

b) mit Stützfeder

1 Wellrohr

2 Stützfeder

5.2.2.5. Druckmeßumformer

Druckmeßumformer sind für die Automatisierungstechnik die wichtigsten Druckmeßeinrichtungen.

Es sind blinde Meßgeräte, da sie keine Anzeigeskala besitzen. Sie dienen der Wandlung von Druckgrößen in Einheitssignale des Druckes oder des elektrischen Stromes. (Einheitssignale sind Abbildungssignale, bei denen der Signalträger, der Informationsparameter und der Änderungsbereich des Informationsparameters festgelegt sind.)

Ihre Verwendung vereinfacht die Zusammenschaltung automatisierungstechnischer Funktionseinheiten und ermöglicht den Aufbau von Gerätesystemen (in der DDR: URSAMAT-System). Konstruktiv bestehen Druckmeßumformer (auch Einheitsumformer) aus Mechanismen mit federelastischen Übertragungselementen, bei denen die durch Druckeinwirkung auf einen elastischen Meßfühler resultierenden Kräfte oder Deformationswege kompensiert und gewandelt werden (s. Abschn. 5.2.3.).

5.2.2.6. Ringwaage

Eine drehbar gelagerte Ringkammer (Bild 5.2.5) mit dem Querschnitt A ist durch eine Trennwand und durch eine Sperrflüssigkeit in zwei Einzelkammern geteilt. Die Teilkammern besitzen Druckanschlußstutzen, über die mittels biegsamer Schläuche die Druckeinführung erfolgt. Ein Differenzdruck ($p_1 - p_2$) = $\Delta p > 0$ übt auf die Trennwand eine Druckkraft aus, die ein Drehmoment $M_1 = \Delta p A r$ erzeugt. Die Verschiebung der Sperrflüssigkeit um die Höhendifferenz Δh hat keinen Einfluß auf die Meßwertbildung, da durch sie kein Drehmoment entsteht. Mit der Drehung ändert sich die Lage des Massenmittelpunktes eines Gegengewichtes G , wodurch ein Rückstellmoment $M_2 = G R \sin \varrho$ entsteht. ϱ ist der Drehwinkel aus der Nulllage, R ist der Abstand Drehpunkt — Massenmittelpunkt des Gegengewichtes.

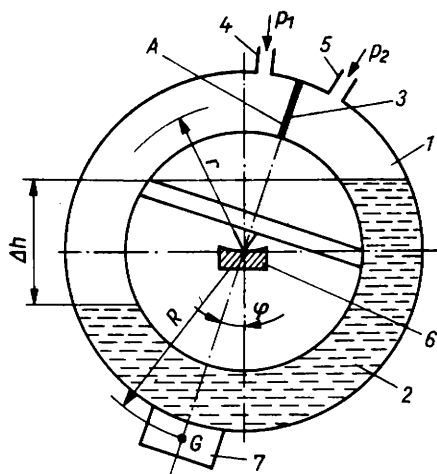


Bild 5.2.5. Ringwaage

- 1 Ringkammer
- 2 Sperrflüssigkeit
- 3 Trennwand
- 4, 5 Druckzuführung
- 6 Schneidenlager
- 7 Gegengewicht

Im Gleichgewichtsfall sind beide Momente gleich groß, und es folgt

$$\Delta p = (p_1 - p_2) \neq \frac{GR}{Ar} \sin \varrho = c \sin \varrho$$

Die Meßwertausgabe erfolgt mechanisch über Zeiger oder elektrisch durch mechanisch-elektrische Wandlung, wobei die nicht lineare Kennlinie durch Verwendung einer geeigneten Kurvenscheibe für den Abgriff linearisiert wird. Radizierende Ringwaagen zur Durchflußmessung nach dem Wirkdruckverfahren (s. Abschnitt 5.3.3.1.) liefern eine Ausgangsgröße proportional $\sqrt{\Delta p}$.

Mit der Ringwaage sind Unterdrücke von -100 bis 0 Pa, -25 bis 0 kPa, Überdrücke von 0 bis 100 Pa, 0 bis 25 kPa und Differenzdrücke bis maximal 25 kPa meßbar.

Ringwaagen besitzen ein ungünstiges dynamisches Verhalten, mit Einstellzeiten von einigen Sekunden Dauer.

5.2.3. Elektrische Manometer

Es gibt nur wenige betrieblich eingesetzte Drucksensoren, die unmittelbar ein elektrisches Ausgangssignal erzeugen. Für dynamische Druckmessungen bei hohen Druckänderungsgeschwindigkeiten werden piezoelektrische Druckmesser mit Meßbereichen bis 500 MPa eingesetzt. Dieses Sensorprinzip nutzt den piezoelektrischen Effekt, wonach eine durch Druck erzeugte Deformation auf Plättchen aus piezoelastischem Material (Kristalle mit polaren Achsen, Hauptvertreter Quarz, daneben Sinterkeramiken aus Bariumtitanat) elektrische Ladungen hervorrufen, die auf der Plättchenoberseite und -unterseite verschiedene Vorzeichen besitzen. Die entstehende Potentialdifferenz wird über die kontaktierten Endflächen der Piezoplättchen abgegriffen und verstärkt; sie ist ein Maß für den wirkenden Druck.

Zur elektrischen Druckmessung zählt man die Druckmeßgeber mit Dehnungsmeßstreifen (DMS). Ein DMS besteht aus einem dünnen, mäanderförmigen elektrischen Leiter, der in zwei Kunststoffolien eingebettet ist (Bild 5.2.6). Mit Hilfe von Spezialklebern wird

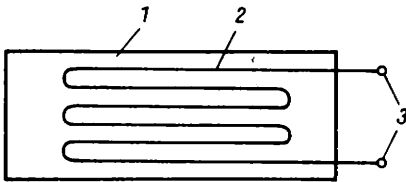


Bild 5.2.6. Dehnungsmeßstreifen (Draht)

- 1 Meßgitterträger 3 Anschlüsse
2 Meßgitter

der DMS an der Oberfläche von Bauelementen (Kraftmeßstempel, Federmembranen) befestigt. Die durch Druckeinfluß entstehende Oberflächendeformation des federelastischen Bauelements überträgt sich auf den DMS, dessen elektrischer Widerstand innerhalb bestimmter Grenzen der Deformation proportional ist:

$$\frac{\Delta R}{R} = K \frac{\Delta l}{l} = K \varepsilon \quad (5.2.1)$$

$$\frac{\Delta R}{R} \quad \text{relative Widerstandsänderung des DMS}$$

$$\frac{\Delta l}{l} = \varepsilon \quad \text{Dehnung}$$

Die über den elektrischen Widerstand gemessene Deformation ist ein Maß für den Druck bzw. für die auf das Bauelement wirkende Druckkraft. Die maximal nutzbare Dehnbarkeit erreicht $10 \cdot 10^{-2}$ m/m. Es sind statische und dynamische Messungen bis mehr als 50 kHz durchführbar.

Der sogenannte *K*-Faktor [Gleichung (5.2.1)] beträgt bei metallischen DMS etwa 2. Bei Halbleiter-Dehnungsmeßstreifen wird der piezoresistive Effekt genutzt, demzufolge je nach Dotierungsort (*p* oder *n*) eines Halbleitermaterials positive oder negative Widerstandsänderungen bei positiver Dehnung mit *K*-Faktoren bis 140 erreicht werden.

In modernen piezoresistiven Druckaufnehmern und Druckmeßumformern wirkt der Meßdruck auf eine Siliciummembran, in deren Oberseite mittels Siliciumtechnologie eine vollständige Halbleiter-Meßbrücke eindiffundiert wurde. Ein Druck auf die Membran bewirkt eine mechanische Verformung, die eine Widerstandsveränderung zur Folge hat, die extern kompensiert und in ein elektrisches Einheitssignal gewandelt wird [5.3].

5.3. Mengen- und Durchflußmeßverfahren

Die Bestimmung von Massen- und Volumenmengen von Schüttgütern, Flüssigkeiten und Gasen ist in der Verfahrenstechnik für Aufgaben der Prozeßbilanzierung und Abrechnung von grundsätzlicher Bedeutung. An die eingesetzte Meßtechnik werden bei rechtsverbindlichen Verpflichtungen zwischen Lieferbetrieb und Kunden hohe Genauigkeitsanforderungen gestellt. Verfahren der Mengenmessung werden im Betrieb für alle Dosierungsaufgaben eingesetzt.

Der auf die Zeiteinheit bezogene Durchsatz an Volumen- oder Massenmengen wird als Volumenfluß (Volumendurchfluß, Volumenstrom) Q_v bzw. als Massenfluß (Massendurchfluß, Massenstrom) Q_m mit den Einheiten $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$, $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ bzw. kg s^{-1} , kg h^{-1} bezeichnet.

Verfahren der Durchflußmessung werden bevorzugt für die Prozeßüberwachung und Prozeßsteuerung verwendet.

Wegen

$$V = \int \dot{V}(t) dt = \int Q_v(t) dt$$

$$m = \int \dot{m}(t) dt = \int Q_m(t) dt$$

kann aus den zeitabhängigen Durchflußwerten durch Integration (geräteintern, extern mit Rechner oder graphische manuelle Integration) das im Bilanzierungszeitraum durchgesetzte Gesamtvolumen oder die Gesamtmasse ermittelt werden.

Umgekehrt sind aus den Meßwerten von zählenden Meßeinrichtungen, die primär Volumen- oder Massenmengen ausweisen, über das im Zeitraum Δt durchgesetzte Volumen ΔV der mittlere Volumenstrom bzw. mit Δm der mittlere Massenstrom bestimmbar:

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} \approx Q_v, \quad \frac{\Delta m}{\Delta t} \approx Q_m$$

wobei

$$Q_m = \dot{m} = \rho Q_v$$

gilt.

Wegen

$$Q_v = \dot{V} = \bar{v} A$$

A Strömungsquerschnitt

$\bar{v}$ mittlere Strömungsgeschwindigkeit im Strömungsquerschnitt

ist die Durchflußmessung bei bekanntem A (meist Rohrquerschnitt) im Prinzip mit einer Geschwindigkeitsmessung identisch. Die Messung von Massenströmen Q_m bei Flüssigkeiten und Dampf erfolgt derzeit noch nahezu ausschließlich über den Volumendurchfluß und die Dichte.

5.3.1. Mengenummessung fester Stoffe

Die Massenbestimmung von Stück- und Schüttgütern erfolgt mit Waagen (Gleiswaagen, Bunkerwaagen, Kranwaagen, Dosierwaagen), die in der Eingangskontrolle und im Versand der staatlichen Eichpflicht durch das ASMW unterliegen. Einfache mechanische Waagen arbeiten nach der Kompensationsmethode (Kompensation des Wägegutgewichtes durch Wägestücke oder durch Verschiebung von Laufgewichten; Brückenwaage oder Laufgewichtswaage) oder nach der Ausschlagmethode (Neigungswaage). Elektrische Abgriffssysteme ermöglichen Meßwertfernübertragung und Digitalanzeige.

Bei elektrischen und elektronischen Waagen wird auf die Verwendung mechanischer Hebelsysteme zur Meßwertbildung verzichtet. Die Gewichtskraft des Gutes in einer Bunkerfüllung wird auf Kraftmeßdosen aus Stahl übertragen, deren axiale Deformation häufig mit Hilfe von Dehnungsmeßstreifen (s. Abschn. 5.2.3.) gemessen wird. Die Deformation ist der Masse des Meßgutes proportional. Bild 5.3.1 zeigt den Prinzipaufbau einer Kraftmeßdose.

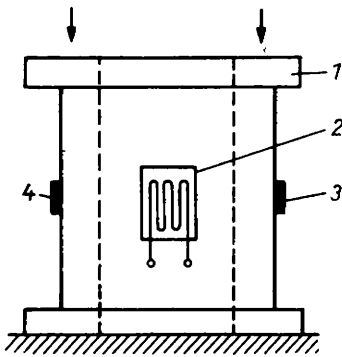


Bild 5.3.1. Kraftmeßdose

- 1 Federkörper
- 2 Dehnungsmeßstreifen für axiale Deformation
- 3, 4 Dehnungsmeßstreifen für Querdeformation

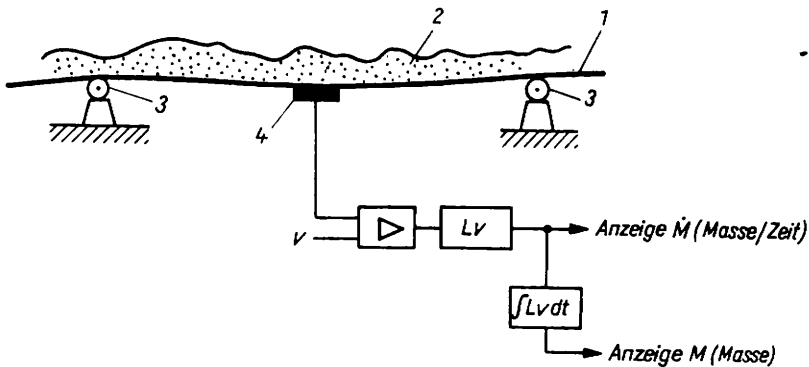


Bild 5.3.2. Bandwaage

- 1 Förderband
- 2 Transportgut
- 3 Tragrollen
- 4 Kraftaufnehmer
- v elektrisches Signal der Bandgeschwindigkeit

Der Massenstrom von Schüttgütern auf Bandförderanlagen wird mit Bandwaagen bestimmt. Zwischen zwei Tragrollen mißt ein Kraftaufnehmer (mechanisches Hebelsystem oder Kraftmeßdose) die zeitabhängige Massenbelegung $L(t)$ in kg m^{-1} (Bild 5.3.2). Diese Größe wird in der nachfolgenden Signalverarbeitung mit der Bandgeschwindigkeit multipliziert. Das Produkt ist der momentane Massenstrom in kg s^{-1} . Eine elektrische Integration ergibt die für die Bilanzierungs- und Dosierungszwecke interessierende Gesamtmasse.

5.3.2. Volumenzähleinrichtungen

Das gemeinsame Prinzip aller sogenannten unmittelbaren Volumenzähleinrichtungen besteht in der Bildung und Zählung von definierten Teilvolumen des gasförmigen oder flüssigen Stoffstromes.

Befindet sich das zu messende Flüssigkeitsvolumen in einem Behälter, so kann die Volumenmessung auf eine einfache Füllstandsmessung zurückgeführt werden, wobei der

Zusammenhang zwischen dem Volumen und der Füllhöhe bei geometrisch komplizierten Behälterformen durch Auslitern zu ermitteln ist.

Die einfachste Form einer Volumenzählung ist dadurch realisierbar, daß die Flüssigkeit in einen Meßbehälter geleitet wird, der mit einer Füllstandsautomatik versehen ist. Bei Erreichen der vorgegebenen maximalen Füllhöhe wird der Zufluß über eine Ventilsteuerung automatisch gestoppt und der Abfluß geöffnet. Das Füllstandssignal »leer« schließt den Abfluß und öffnet den Zufluß. Die Anzahl der Behälterfüllungen mit bekanntem Füllvolumen wird gezählt.

5.3.2.1. Trommelflüssigkeitszähler

Den Aufbau dieses Zählers zeigt Bild 5.3.3. Die um die Achse 1 drehbare Trommel ist in die drei Meßkammern 2, 3 und 4 mit den Ausströmöffnungen 5 unterteilt. Der Flüssigkeitszulauf erfolgt durch das Zulaufrohr 6. Beim Füllvorgang fließt die zu messende Flüssigkeit entsprechend Bild 5.3.3 zunächst über den rechten Durchbruch in die Meßkammer 2. Durch Überlauf über die Sperre 7 wird der auslaufseitige Bereich gefüllt. Dadurch entsteht ein linksdrehendes Moment, das durch die gleichzeitige Füllung der Kammer 4 verstärkt wird. Die Trommel kippt in die neue, zunächst stabile Lage, und es erfolgt die Entleerung der Meßkammer 2. Die gezählten Trommelumläufe sind ein Maß für das eingeströmte Flüssigkeitsvolumen. Diese Zähler werden bei hohen Genauigkeitsansprüchen eingesetzt; die Meßfehler liegen zwischen 0,2 und 1% (Meßbereich bis $0,8 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$).

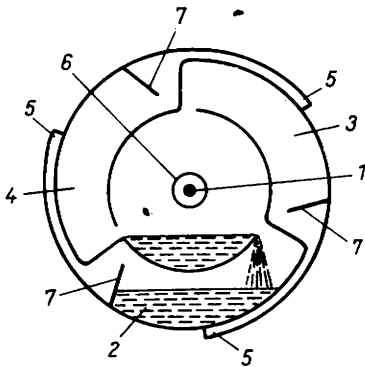


Bild 5.3.3. Trommelflüssigkeitszähler

1	Trommelachse	6	Zulaufrohr
2, 3, 4	Meßkammern	7	Sperren
5	Ausströmöffnungen		

5.3.2.2. Trommelgaszähler (nasse Gaszähler)

Bild 5.3.4 zeigt den Aufbau. In dem luftdichten Gehäuse 1 ist die Meßtrommel drehbar gelagert. Die Meßtrommel ist in die vier Meßkammern 3, 4, 5 und 6 unterteilt. Das Gehäuse ist bis zu einer bestimmten Höhe mit Wasser als Sperrflüssigkeit gefüllt. Das zu messende Gas strömt in Trommelmitte ein und verdrängt die Flüssigkeit in Kammer 3. Damit steigt der Füllstand in Kammer 5, wodurch ein linksdrehendes Moment erzeugt wird, das die Trommel dreht. Die Ausströmungsöffnung 7 der vorher gefüllten Kammer 4 wird aus der Sperrflüssigkeit gehoben, und die Gasfüllung wird durch das

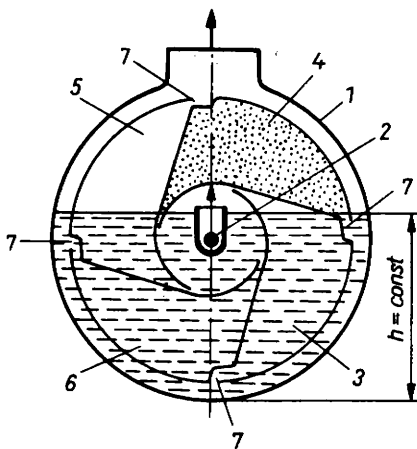


Bild 5.3.4. Trommelgaszähler

- | | |
|------------|-------------------|
| 1 | Gehäuse |
| 2 | Trommelachse |
| 3, 4, 5, 6 | Meßkammern |
| 7 | Ausströmöffnungen |

eintretende Wasser verdrängt. Die gezählten Trommelumläufe sind dem durchgesetzten Gasvolumen proportional (Meßbereich $0,005$ bis $3 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$).

5.3.2.3. Wälzkolben- oder Ovalradzähler

Zwei aufeinander abrollende, ovale Wälzkörper, die durch den Differenzdruck der Meßflüssigkeit zwischen Ein- und Auslauf in Drehung versetzt werden, trennen in einer Meßkammer sichelförmige Meßvolumen ab (Bild 5.3.5). Diese Teilvolumen werden bei jeder Halbdrehung eines Ovalrades transportiert. Die gezählten Drehungen sind ein Maß für das durchgesetzte Flüssigkeitsvolumen.

Diese Meßeinrichtungen besitzen eine hohe Meßgenauigkeit ($\leq 1\%$) und werden für eine Vielzahl von Flüssigkeiten eingesetzt. Sie sind empfindlich gegen feste Verunreinigungen, insbesondere Fasern.

Drehkolbengaszähler arbeiten nach dem gleichen Wirkprinzip. Sie werden zur Messung großer Gasmengen verwendet.

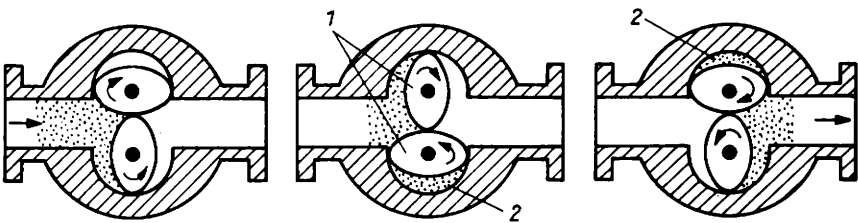


Bild 5.3.5. Wälzkolben- oder Ovalradzähler

- | | |
|---|------------|
| 1 | Ovalräder |
| 2 | Meßvolumen |

5.3.2.4. Ringkolbenzähler

In einem zylinderförmigen Meßraum befindet sich ein konzentrischer Innenring, der mit dem Außenring durch einen Steg verbunden ist (Bild 5.3.6). Die Druckdifferenz zwischen

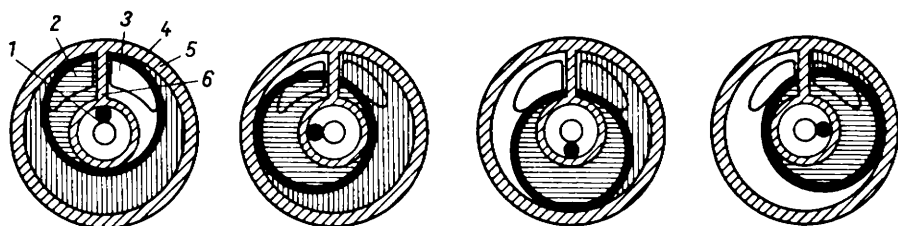


Bild 5.3.6. Ringkolbenzähler

- | | |
|--------------------|---------------------------|
| 1 Ringkolbenachse | 4 geschlitzter Ringkolben |
| 2 Eintrittsöffnung | 5 Gehäuse, Außenring |
| 3 Austrittsöffnung | 6 Trennsteg |

den an einer Stirnseite befindlichen Ein- und Austrittsöffnungen bewegt einen geschlitzten Ringkolben, dessen Achse exzentrisch geführt wird. Der Führungsschlitz gleitet bei einem Umlauf des Ringkolbens auf dem Steg auf und ab. Der Kolben trennt durch seine Dichtwirkung am Außen- und Innenring äußere und innere Teilmengen des zu messenden Flüssigkeitsstromes ab und transportiert sie zum Auslauf. Die Kolbenumläufe werden gezählt. Diese Zähler werden für nahezu alle Arten von Flüssigkeiten eingesetzt (Meßbereich 0,25 bis 18 (30) $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$).

5.3.2.5. Turbinenzähler

Turbinenzähler sind Volumenmesser ohne Meßkammern (mittelbare Volumenzähler). Ein Propeller (Turbine) wird durch die Flüssigkeits- oder Gasströmung angetrieben. Die Umlauffrequenz ist der mittleren Strömungsgeschwindigkeit und damit dem Volumenstrom proportional. Die Umlaufzeit wird in vielen Fällen mechanisch oder induktiv abgegriffen. Die Anzeige erfolgt als Volumen-Summenwert in m^3 oder als Momentwert für den Durchfluß in $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$.

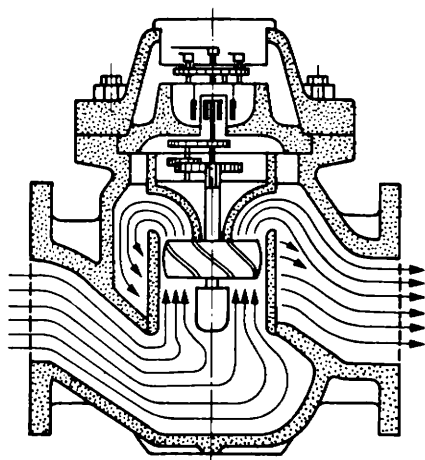


Bild 5.3.7. WOLTMAN-Zähler

Der WOLTMAN-Zähler (Bild 5.3.7) wird für Flüssigkeiten mit niedriger Viskosität, bevorzugt für Brauch- und Hauswasser eingesetzt.

Moderne Turbinenzähler (Bild 5.3.8) mit Meßunsicherheiten $\leq 1\%$ besitzen eine hydrodynamisch optimal gestaltete Turbine mit einem verringerten Anlaufwert. Der Anlaufwert ist eine für alle Verdrängungs- und Turbinenzähler charakteristische Kenngröße, die der nicht mehr meßbaren Schleichmenge des Meßmediums entspricht und ein Maß für die Ansprechempfindlichkeit darstellt. Daher sind Verdrängungs- und Turbinenzähler zur Messung im unteren Leistungsbereich (gerätespezifisch 5 bis 10% des Meßbereiches) wegen der in diesem Bereich auftretenden erhöhten Meßfehler nicht geeignet.

Turbinenzähler werden für Flüssigkeiten und Gase verwendet (Meßbereich 0,03 bis 6500 m³ h⁻¹).

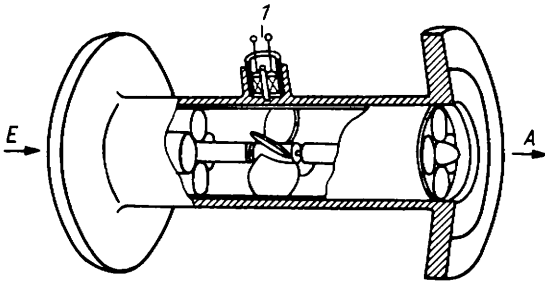


Bild 5.3.8. Turbinenzähler

E Einlauf

A Auslauf

I Abgriff der Umlauffrequenz

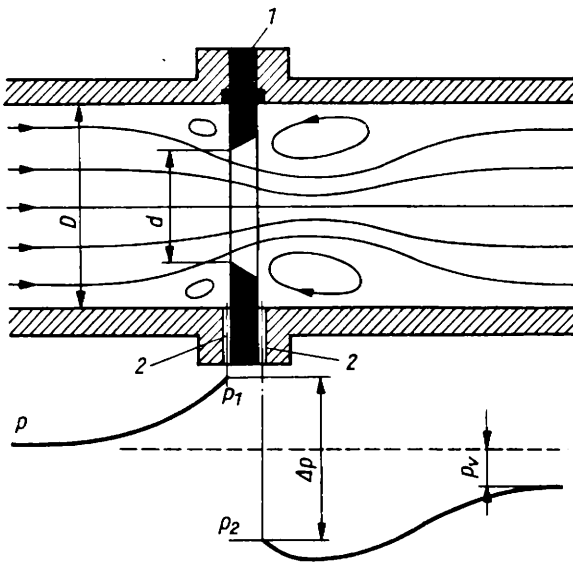


Bild 5.3.9. Meßblende mit Druck- und Strömungsverlauf

1 Meßblende

2 Druckentnahmestellen

p_v bleibender Druckverlust

Δp Wirkdruck

5.3.3. Volumenstrommeßeinrichtungen

5.3.3.1. Wirkdruckmeßverfahren

Mehr als die Hälfte aller betrieblich eingesetzten Durchflußmesser arbeiten nach dem Wirkdruckmeßverfahren (Drosselverfahren). In die Transportleitung des flüssigen oder gasförmigen Meßgutes wird eine Verengung (Wirkdruckgeber) eingebaut. Bild 5.3.9 zeigt im Schema den am häufigsten eingesetzten Wirkdruckgeber, die Meßblende. Die Querschnittsverkleinerung bewirkt eine Erhöhung der mittleren Strömungsgeschwindigkeit in der Blendenöffnung. Das führt zu einer Erhöhung des statischen Druckes p_1 vor der Blende und zu einer Verkleinerung des Druckes p_2 hinter der Blende. Die Druckdifferenz $\Delta p = p_1 - p_2$ bezeichnet man als Wirkdruck. Die BERNOULLI-Gleichung ergibt in Verbindung mit der Kontinuitätsgleichung bei konstanter Dichte des Mediums

$$Q_v = c_v \sqrt{\Delta p} \quad (5.3.1)$$

$$Q_m = c_m \sqrt{\Delta p}$$

Dabei sind in den Drosselgerätefaktoren c_v und c_m alle auftretenden strömungstechnischen und geometrischen Faktoren zusammengefaßt. Die ausführliche Gleichung (5.3.1) hat die Form

$$\begin{aligned} Q_v &= \alpha \varepsilon \frac{\pi}{4} d^2 \sqrt{\frac{2}{\rho}} \sqrt{\Delta p} \\ &= \alpha \varepsilon m A_D \sqrt{\frac{2}{\rho}} \sqrt{\Delta p} \end{aligned}$$

α Durchflußzahl (dimensionslos), abhängig von der REYNOLDS-Zahl und dem Öffnungsverhältnis

$$m = \frac{A_d}{A_D} \sqrt{\frac{d^2}{D^2}}$$

d Blendendurchmesser; D Innendurchmesser der Rohrleitung; A_d Querschnitt der Blendenöffnung; A_D Innenrohrquerschnitt. Für genormte Drosselgeräte (Normblenden) wurde $\alpha = f(Re, m)$ experimentell ermittelt [5.17]. Für die praktische Anwendung ist die Tatsache wichtig, daß von einer bestimmten REYNOLDS-Zahl ab die α -Werte nur noch von m abhängig sind.

ε Expansionszahl (dimensionslos). Sie berücksichtigt auftretende Dichteveränderungen bei kompressiblen Medien infolge des Druckabfalls im Wirkdruckgeber. ε ist von $\Delta p/p_0$ (p_0 Vor-druck), m und dem Adiabatenexponenten κ abhängig und in der TGL 0-1952 enthalten. Für Flüssigkeiten ist $\varepsilon = 1$.

ρ Dichte des Mediums

Als Zahlenwertgleichung gilt für Gleichung (5.3.1)

$$Q_v = 0,1264 \alpha \varepsilon d^2 \sqrt{\frac{1}{\rho}} \sqrt{\Delta p}$$

$$Q_v \quad \text{in m}^3 \text{ h}^{-1}$$

$$d \quad \text{in mm}$$

$$\rho \quad \text{in kg m}^{-3}$$

$$\Delta p \quad \text{in kPa}$$

Die Messung des Wirkdruckes erfolgt in der Automatisierungstechnik bevorzugt mit Druckmeßwandlern (s. Abschn. 5.2.2.5.). Normblenden werden für Nennweiten von 50 bis 1000 mm eingesetzt. Der geringe Herstellungs- und Montageaufwand in Verbindung mit der einfachen Meßtechnik begründen die Häufigkeit ihres Einsatzes. Unter günstigen Bedingungen sind Meßgenauigkeiten bis zu 1% erreichbar. Schmutzablagerungen und Verschleiß an der Blendenkante erhöhen die Meßunsicherheit. Für die Meßpraxis sind folgende Hinweise zu beachten:

- Das Meßgut muß einphasig vorliegen.
- Vor und hinter dem Drosselgerät muß die Rohrstrecke ungestört sein (keine Einbauten, Krümmer, Ventile, Schieber). Die störungsfreie Strecke liegt in der Größenordnung von 20 D vor und 10 D nach der Meßstelle.
- Es tritt in Abhängigkeit von der Blendenöffnung m ein bleibender Druckverlust auf (s. Bild 5.3.9), der bei kleinem Vordruck (z. B. Stadtgas) die Verwendung des Verfahrens gegebenenfalls verbietet. Der bleibende Druckverlust kann reduziert werden, wenn man anstelle der Blende als Wirkdruckgeber Düsen oder Venturidüsen einsetzt. Diese Geber sind in der Herstellung wesentlich teurer als die Blenden.
- Bei der Durchflußmessung von Gasen sind zur Korrektur auf den Normzustand zusätzlich die Temperatur und der Absolutdruck zu messen. Die zur Zustandskorrektur erforderliche Verarbeitung dieser Signale mit dem Wirkdruck erfolgt in modernen Meßeinrichtungen durch Rechner.

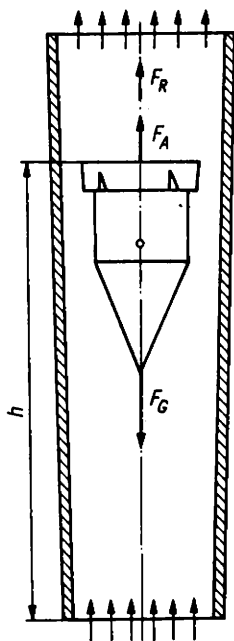


Bild 5.3.10. Schwebekörperdurchflußmesser

5.3.3.2. Schwebekörperdurchflußmesser [5.18]

Ein Flüssigkeits- oder Gasstrom wird durch ein vertikal stehendes, schwach konisches Rohr (Glas, bei hohen Drücken Metall) geleitet, in dem sich ein rotationssymmetrischer Schwebekörper befindet (Bild 5.3.10). Dieser Körper nimmt eine vom Volumenstrom abhängige Höhenlage h ein.

Im Gleichgewichtsfall gilt für jedes h

$$F_G - F_A = F_R = \text{const.}$$

F_G Gewicht des Schwebekörpers

F_A Auftriebskraft des Schwebekörpers

F_R Reibungskraft

Mit zunehmendem Volumenstrom vergrößert sich h , wodurch gleichzeitig der Durchflußquerschnitt im Ringraum zwischen Schwebekörper und Meßgefäßwandung vergrößert wird. Die Höhenlage h ist dem zu messenden Volumenstrom nahezu linear proportional.

Die Meßwertgewinnung erfolgt entweder durch visuellen Vergleich der Schwebekörperoberkante mit einer auf dem Glaskonus befindlichen Skala oder über magnetischen, elektrischen oder pneumatischen Abgriff. Der Meßfehler liegt zwischen 1,5 und 2,5%. Die Geräte werden vom Hersteller im allgemeinen mit Wasser kalibriert. Für die Umkalibrierung auf Medien mit anderer Dichte gilt angenähert

$$\frac{\dot{V}_1}{\dot{V}_2} = \sqrt{\frac{(\varrho_s - \varrho_1) \varrho_2}{(\varrho_s - \varrho_2) \varrho_1}}$$

ϱ_s Dichte des Schwebekörpers

ϱ_1, ϱ_2 Dichten der Medien 1 und 2

Der Volumenstrom von Flüssigkeiten ist zwischen $12 \cdot 10^{-3} \text{ ml h}^{-1}$ und 25 (max. 150) $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$, der von Gasen zwischen $1,2 \text{ ml h}^{-1}$ und einigen Hundert $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$ meßbar. Die Viskositätsabhängigkeit der Geräte ist meist gering. Die Einstellzeit liegt in der Größenordnung von einigen Sekunden.

5.3.3.3. Induktiver Durchflußmesser (IDM) [5.13]

In einem Meßrohrstück aus unmagnetischem Stahl oder Kunststoff wird durch Stromfluß in einem ober- und unterhalb angebrachten Spulensystem eine magnetische Induktion B erzeugt. Fließt durch das Meßrohr ein Medium mit der Geschwindigkeit v und einer gerätespezifischen Mindestleitfähigkeit von etwa $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$, so wird nach dem Induktionsgesetz bei bewegten Leitern rechtwinklig zur B - v -Ebene eine elektrische Spannung vom Betrag E induziert, die der Strömungsgeschwindigkeit proportional ist:

$$E = BDv = \frac{4B}{D\pi} Q_v = cQ_v$$

D Rohrdurchmesser

c Gerätekonstante

Diese Spannung wird durch zwei in das isolierte Rohr bündig eingesetzte Elektroden abgegriffen, verstärkt und zur Anzeige gebracht (Bild 5.3.11). Die Messung ist oberhalb der Mindestleitfähigkeit vom Leitfähigkeitswert des Stoffes unabhängig. Man kann mit dem Gerät in allen elektrolytischen Flüssigkeiten (Säuren bis Wasser), in Flüssigkeiten mit Feststoff- und Gasanteil und in flüssigen Metallen messen. Hochohmige flüssige Kohlenwasserstoffe und Gase sind mit kommerziellen Geräten derzeit noch nicht meßbar. Neueste Untersuchungen haben gezeigt, daß geeignet ionisierte Gase ebenfalls mit dem IDM gemessen werden können. Zur Vermeidung von Polarisierungsspannungen an den Elektroden wird meist mit magnetischen Wechselfeldern gearbeitet. Die Mindestströmgeschwindigkeit liegt zwischen $0,5$ und 1 m s^{-1} . Die Nennweiten betragen 2 bis 2000 mm . Der Meßfehler liegt bei etwa 1% ; $0,5\%$ und weniger sind erreichbar. Neben der geringen Meßunsicherheit besteht der Vorteil des IDM im Wegfall von Einbauten im Transportweg und damit in der Vermeidung von Druckverlusten. Die Geräte sind jedoch teurer als vergleichbare Durchflußmesser.

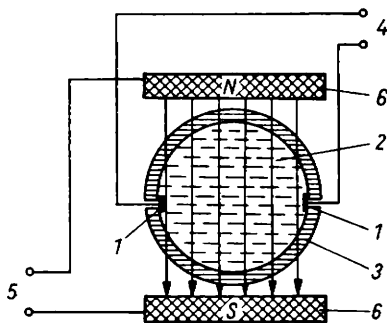


Bild 5.3.11. Induktiver Durchflußmesser

- 1 Elektroden
- 2 Meßflüssigkeit
- 3 Meßrohr
- 4 Anschluß zum Verstärker
- 5 Stromspeisung für den Elektromagneten
- 6 Magnetspulven

5.3.3.4. Wirbelfrequenzdurchflußmesser [5.15]

Ein in den Rohrquerschnitt eingebauter Störkörper verursacht in der Gas- oder Flüssigkeitsströmung die periodische Ablösung von Wirbeln (KARMANSche Wirbelstraße), deren Anzahl pro Zeiteinheit (Wirbelfrequenz) dem Volumendurchfluß proportional ist. Die Bestimmung der Wirbelfrequenz erfolgt bei den Geräten der »ursaflux«-Serie vom VEB Junkalor Dessau durch ein elastisches Fühlerelement (Bild 5.3.12), das über einen piezoresistiven Sensor ein frequenzanaloges Ausgangssignal (Impulsfolge) erzeugt. Zur Volumenanzeige in m^3 besitzen die Geräte außerdem eine Zählanzeige sowie einen Einheitsstromausgang. Es können Gase, Dämpfe und Flüssigkeiten niedriger Viskosität (Wasser, Flüssiggase, Kraftstoffe) gemessen werden. Die Meßfehler betragen $0,5$ bis 1% , die Nennweiten liegen im Bereich von 50 bis 150 (300) mm .

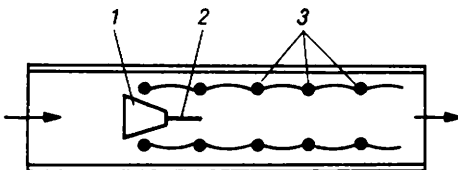


Bild 5.3.12. Wirbelfrequenzdurchflußmesser

- 1 Störkörper
- 2 elastischer Fühler
- 3 Wirbel

Literatur

- [5.1] LINDORF, H.: Technische Temperaturmessungen. 4. Auflage Essen: Verlag W. Giradet 1970
- [5.2] Firmenprospekt. VEB Kombinat Keramische Werke Hermsdorf
- [5.3] DRACHSEL, R.; RICHTER, W.: Grundlagen der elektrischen Meßtechnik. 7. Auflage. Berlin: VEB Verlag Technik 1983
- [5.4] Firmenprospekt. VEB Meßgerätewerk »Erich Weinert«, Magdeburg
- [5.5] Firmenprospekt. AGA Infrared Systems, Lidingö Schweden
- [5.6] WALTHER, L.; GERBER, D.: Infrarotmeßtechnik. 2. Auflage. Berlin: VEB Verlag Technik 1981
- [5.7] ENGEL, F.: Temperaturmessung mit Strahlungspyrometern. Berlin: Reihe Automatisierungstechnik 157, VEB Verlag Technik 1974
- [5.8] WUEST, W.: Druck-, Druckdifferenz- und Vakuum-Messung. Handbuch der industriellen Meßtechnik. Hrsg. P. Profos. Essen: Vulkan-Verlag 1984
- [5.9] HOFMANN, W.; GATZMANGA, H.: Einführung in die Betriebsmeßtechnik. 4. Auflage. Berlin: VEB Verlag Technik 1979
- [5.10] GATZMANGA, H., u. a.: Prozeßmeßtechnik. 2. Auflage. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1976
- [5.11] ZEITLIN, W. G.: Volumen- und Durchflußmeßtechnik. Leipzig: VEB Fachbuchverlag 1972
- [5.12] Taschenbuch Betriebsmeßtechnik. Hrsg. K. Götte; H. Hart; u. G. Jeschke. Berlin: VEB Verlag Technik 1974
- [5.13] SCHOMMARTZ, G.: Induktive Strömungsmessung. Berlin: VEB Verlag Technik 1974
- [5.14] HENGSTENBERG, J.; STURM, B.; WINKLER, O.: Messen und Regeln in der chemischen Technik. 3. Auflage. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag 1976
- [5.15] Firmenprospekt. JUNKALOR Dessau
- [5.16] BENDER, D.; PIPPIG, E.: Einheiten — Maßsysteme — SI. 3. Auflage. Berlin: Akademie-Verlag 1977
- [5.17] TGL 0-1952 Durchflußmessung mit genormten Düsen und Blenden
- [5.18] Firmenprospekt. Reichelt, Chemietechnik, Heidelberg

6. Probenahme

6.1. Probenrepräsentanz

Jede Analyse erfolgt anhand einer dem Material entnommenen (oder dem Material zugehörigen) Probe. Ihre Masse (oder ihr Volumen) ist meist kleiner gegenüber dem vorliegenden Material. Der aus der Probe erhaltene Analysenwert soll den Rückschluß auf das gesamte beprobte Material zulassen. Das ist der Fall, wenn die Probe in bezug auf die Problemstellung dem Ausgangsmaterial mit vorzugebender Wahrscheinlichkeit entspricht. Man bezeichnet sie dann als »repräsentative Probe«.

Für die Entnahme einer repräsentativen Probe gelten aus der Statistik abgeleitete a-priori-Regeln [6.1 bis 6.5]. Auch kann das Funktionieren einer Probenahme mittels statistischer Methoden überprüft werden. In jedem konkreten Fall sind jedoch detaillierte Stoffkenntnisse zum untersuchten System erforderlich. Die oft als einfach beschriebene Probenahme aus einphasigen Systemen (Flüssigkeiten, Gase) kann für die Prozeßanalytik erheblich problematisch werden, weil Schichtungen (z. B. in Erdöltanks) oder Entmischungen (z. B. bei Gasspeichern) bei längerer Aufbewahrungszeit oder bei stofflich variierendem Zulauf unvermeidlich sind. Auch können temperaturabhängige Gleichgewichte (z. B. $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$) die Entnahme einer repräsentativen Probe verhindern. Zusätzliche Probleme treten auf, wenn heterogene Systeme zu beproben sind, wie z. B. Gas-Flüssigkeits-Gemische oder feste Schüttgüter. Besonders im letzten Fall ist die eingehende Kenntnis der physikalischen und der chemischen Stoffeigenschaften notwendig. Bei kontinuierlichen prozeßanalytischen Verfahren wird die Probenrepräsentanz ganz wesentlich bestimmt durch den Punkt der Probenahme aus dem strömenden Gut [6.6]. Er muß gewährleisten,

- daß kontinuierlich eine repräsentative Probe gewonnen wird,
- daß die Probe mit minimalem Zeitverzug zum Analysengerät gelangt,
- daß die Probe in ihren physikalischen Eigenschaften (Druck, Temperatur, Feuchte . . .) den Bedingungen des Analysengerätes schon möglichst gut angepaßt ist.

Der Ort der Probenentnahme muß deshalb mit großer Sorgfalt experimentell ermittelt werden. Soll z. B. ein Gaschromatograph zur Kontrolle einer Destillationskolonne eingesetzt werden, so muß man die Punkte der Kolonne kennen, an denen bei Änderung der Betriebsbedingungen besonders schnell oder besonders empfindlich Konzentrationsänderungen zu erwarten sind. Eine schon von sich aus saubere und trockene Probe vermindert nachträglichen Aufwand der Probenvorbereitung. Deshalb sollte — wenn ein Produktstrom gekühlt wird — die Probe nach dem Wärmeaustauscher entnommen werden. Umgekehrt soll — wenn der Produktstrom entspannt wird — die Probe nicht unmittelbar nach dem Druckminderer entnommen werden, weil an dieser Stelle sehr leicht Mehrphasensysteme entstehen. Weiterhin müssen zur chemischen Zusammenset-

zung des Produktstromes möglichst umfangreiche Informationen bereitgestellt werden. Beispielsweise können ölige Verunreinigungen in Wässern die Probenrepräsentanz für pH-Messungen oder für Leitfähigkeitsmessungen in Frage stellen. In gleicher Weise wirken umgekehrt geringe Wassergehalte in organischen Produkten, z. B. bei Trübungsmessungen. Gehalte an H_2S können sowohl das Meßergebnis beeinträchtigen als auch stark korrodierend wirken. Bei H_2S - und acetylenhaltigen Proben dürfen die Rohre für die Probenfortleitung kein Kupfer enthalten. Einmal würde durch chemische Reaktionen die Probenrepräsentanz verlorengehen, außerdem besteht Explosionsgefahr durch die Bildung von Cu-Acetylid. Insgesamt gesehen entsteht damit in der Prozeßanalytik selbst in einphasigen Systemen ein technisches wie auch ein chemisches Problem. Eine zufriedenstellende Probenahme muß für jedes prozeßanalytische Problem neu erarbeitet werden. Dabei ist die intensive Kooperation zwischen dem Ingenieur und dem Analytiker ebenso erforderlich wie zwischen dem Anlagenhersteller und dem Anlagenbetreiber.

6.2. Der Probenahmefehler

Bei wiederholter Probenahme aus demselben Material zeigen die Analysenergebnisse eine gewisse Streuung. Neben dem unvermeidlichen Zufallsfehler bei der Analyse ist diese Streuung auf die entnommene Probe selbst zurückzuführen wegen der mehr oder weniger großen Inhomogenitäten des beprobten Materials. Die Gesamtstreuung der Analysenwerte erhält man dann nach

$$\sigma_{\text{ges}}^2 = \sigma_p^2 + \sigma_A^2 \quad (6.2.1)$$

σ_p^2 Probenahmestreuung

σ_A^2 Streuung der Analyse

Wenn man von dem gleichen Material m Parallelproben nimmt und jede n_A -mal analysiert, ergibt sich als Gesamtfehler

$$\sigma_{\text{ges}}^2 = \frac{\sigma_p^2}{m} + \frac{\sigma_A^2}{m \cdot n_A} \quad (6.2.2)$$

Man kann die Probenahmestreuung als Vielfaches der analytischen Streuung ausdrücken. Mit

$$\sigma_p^2 = \xi \sigma_A^2 \quad (6.2.3)$$

gilt dann

$$\sigma_{\text{ges}}^2 = \frac{\sigma_A^2}{m} \xi + \frac{\sigma_A^2}{m n_A} = \frac{\sigma_A^2}{m} \left(\xi + \frac{1}{n_A} \right) \quad (6.2.4)$$

Da üblicherweise $\sigma_p > \sigma_A$ und somit $\xi > 1$ sind, wird Gleichung (6.2.4) $\xi \gg \frac{1}{n_A}$. Bei gegebenem Analysenfehler wird σ_{ges} insbesondere durch wachsendes m und weniger durch Vergrößern von n_A vermindert. Es ist deshalb zweckmäßig, möglichst viele Parallelproben zu ziehen und die Zahl der Parallelbestimmungen je Probe einzuschränken. Bei geschickter Auswahl der Bedingungen kann der analytische Aufwand gesenkt werden,

ohne daß eine Vergrößerung des Gesamtfehlers eintritt. Statt z. B. $m = 2$ Proben zu nehmen und jede $n_A = 2$ mal zu analysieren ($n = m \cdot n_A = 4$), ist es vorteilhaft, $m = 3$ Proben zu ziehen und jede nur einmal ($n = 3$) zu untersuchen (Bild 6.2.1).

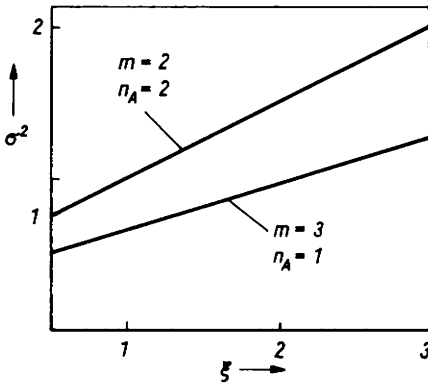


Bild 6.2.1. Gesamtstreuung σ^2 in Abhängigkeit von Probenahme- und Analysenfehler

Die Repräsentanz einer Probe kann experimentell überprüft werden. Dazu entnimmt man dem gegebenen Material m Proben ($m > 6$). Jede Probe wird (z. B. durch Lösen) homogenisiert, an jeder Probe führt man n_A Parallelbestimmungen durch (meist: $n_A = 2$). Die erhaltenen Werte unterwirft man der einfachen Varianzanalyse. Dazu berechnet man folgende Streuung:

1. die Streuung »zwischen den Proben«

$$s_1^2 = \frac{n_A \sum (\bar{x}_j - \bar{\bar{x}})^2}{m - 1} \quad f = m - 1 \text{ FG} \quad (6.2.5)$$

2. die Streuung »innerhalb der Proben«

$$s_2^2 = \frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{n_A} (x_{ij} - \bar{x}_j)^2}{m(n_A - 1)} \quad f = m(n_A - 1) \text{ FG} \quad (6.2.6)$$

Die Streuung »innerhalb der Proben« ist ein Maß für den Fehler der Analyse. Die Streuung »zwischen den Proben« setzt sich zusammen aus dem Analysen- und dem Probenahmefehler. Unter Berücksichtigung der Anzahl von Parallelbestimmungen erhält man dann den Probenahmefehler durch Subtraktion nach

$$s_p^2 = \frac{s_1^2 - s_2^2}{n_A} \quad (6.2.7)$$

Meist wird der Probenahmefehler größer sein als der Analysenfehler, es sollte aber angestrebt werden, daß $s_p \leq 2 s_A$ erreicht wird.

Anwendungsbeispiel. Die Probenahme für die Bestimmung von K_2O in einem Rohsalz sollte auf Repräsentanz geprüft werden. Die Repräsentanzforderung sollte den praktischen Erfordernissen entsprechen, falls $s_p \leq 2s_A$ erzielt wird. Von dem Material wurden

$m = 8$ Proben entnommen, sie wurden durch Lösen homogenisiert und dann nach volumetrischer Probenteilung mit je $n_A = 2$ Parallelbestimmungen analysiert. Es ergaben sich folgende Resultate (in % K_2O):

7,30	6,67	6,96	6,42	7,11	7,14	7,12	6,24
6,83	7,13	6,74	6,91	6,86	6,81	7,26	6,54

$$s_1^2 = 0,12514 \quad (f = 7FG)$$

$$s_2^2 = 0,06263 \quad (f = 8FG)$$

$$s_P^2 = \frac{0,12514 - 0,06263}{2} = 0,03127$$

Als Standardabweichungen erhält man

$$s_P = 0,176\% K_2O \quad s_A = 0,250\% K_2O$$

Der Probenahmefehler ist beträchtlich geringer als der Zufallsfehler bei der Analyse. Die Probenahme darf als repräsentativ angesehen werden.

6.3. Probenfrequenz

Bei einem kontinuierlich geführten Prozeß können die Qualitätsparameter des Produktes zeitlichen Schwankungen unterworfen sein. Der Verlauf des Prozeßsignals $x(t)$ läßt sich durch eine stochastische Funktion darstellen. Für die diskontinuierliche Analyse ist dann der Probenabstand derart zu bemessen,

- daß das Prozeßsignal $x(t)$ vollgültig beschrieben wird,
- daß unnötiger analytischer Aufwand vermieden wird.

Dieser Kompromiß ist aus der stochastischen Funktion $x(t)$ abzuleiten. Man beschreibt eine stochastische Funktion durch ihren linearen Mittelwert

$$\overline{x(t)} = \frac{\sum_{t=1}^n x(t)}{n} \quad (6.3.1)$$

und ihre Varianz (entspricht der Prozeßstreuung s_{Pr}^2)

$$\overline{x(t)}^2 = \frac{\sum_{t=1}^n [x(t) - \overline{x(t)}]^2}{n} s_{Pr}^2 \quad (6.3.2)$$

sowie durch ihre Autocovarianzfunktion (auch Autokorrelationsfunktion)

$$\Psi_{xx}(\tau) = \frac{\sum_{t=1}^{n-\tau} [x(t) - \overline{x(t)}] [x(t + \tau) - \overline{x(t)}]}{n - \tau} \quad (6.3.3)$$

τ zeitliche Verschiebung $N \Delta T$; $N = 0, 1, 2 \dots$

ΔT äquidistanter zeitlicher Abstand zwischen Meßwerten der Zeitreihe

Voraussetzung für eine gültige Autocovarianzfunktion sind ein konstanter linearer Mittelwert [Gl. (6.3.1)] und eine konstante Prozeßstreuung [Gl. (6.3.2)]. Außerdem darf die Autocovarianzfunktion nur von der Zeitdifferenz $\tau = N \Delta T$ der gemessenen Werte abhängen. Prozesse dieser Art bezeichnet man als stationäre Prozesse.

Die Autocovarianzfunktion eines stochastischen Prozesses besitzt ihr Maximum bei $\tau = 0$, sie klingt exponentiell ab nach

$$\psi_{xx}(\tau) = \psi_{xx}(\tau = 0) \exp \left(-\frac{\tau}{T_c} \right) \quad (6.3.4)$$

T_c Korrelationsdauer

Die Korrelationsdauer T_c ist diejenige zeitliche Verschiebung, bei der zwischen zwei Analysenwerten noch eine Korrelation besteht. Sie gibt die Gültigkeitsdauer eines Analysenwertes an und ist damit ein Maß für den maximalen Abstand zweier aufeinanderfolgenden Analysen. T_c wird als Abszissenwert der Autocovarianzfunktion für $\psi_{xx}(0)/e$ auf graphischem Wege ermittelt (Bild 6.3.1). Den für einen speziellen Prozeß optimalen Probenabstand kann man angeben nach

$$T_{\text{opt}} = -T_c \lg \left[1 - \left(\frac{d}{2s_{\text{pr}}} \right)^2 \right] \quad (6.3.5)$$

d maximaler Abstand zwischen 2 benachbarten Werten

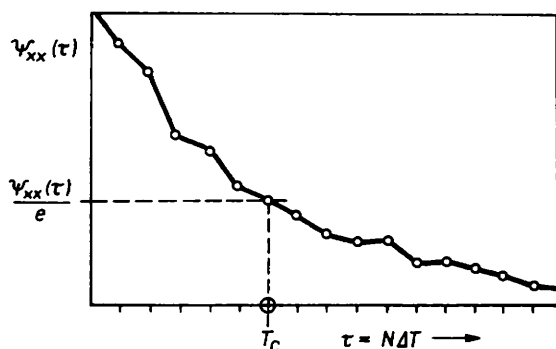


Bild 6.3.1. Ermittlung der Korrelationsdauer T_c

Der Abstand d zwischen zwei benachbarten Werten muß technisch oder ökonomisch begründet sein, es muß stets gelten $d < 2s_{\text{pr}}$. Bei Gültigkeit dieser Voraussetzung muß die Analyse um so häufiger erfolgen, je kritischer der Abstand d als Qualitätsnorm einzuhalten ist und je stärker der Prozeß streut. Für die Ermittlung der Korrelationsdauer müssen die Meßwerte genügend dicht liegen, so daß $\Delta T < T_c$ erfüllt ist. Durch einen Vorversuch mit 20 bis 30 Analysenwerten kann überprüft werden, ob dieser Forderung entsprochen wird. Es ist der Fall, wenn sich zwischen den p Extremwerten der Meßreihe im Durchschnitt $\bar{q} \approx 2 \dots 3$ Meßwerte befinden. Liegt $\bar{q}$ unter diesem Wert, so ist der Vorversuch mit verringertem Meßwertabstand ΔT zu wiederholen. Im Falle $\bar{q} > 5$ läßt sich im Sinne der Verminderung vom analytischen Aufwand der Meßwertabstand ΔT vergrößern. Technische Prozesse zeigen während der Aufnahme der Zeitreihe häufig instationäres Verhalten, d. h., es treten Sprünge über größere Zeitabschnitte

auf, oder man beobachtet ein langsames Driften des Mittelwertes. Diese Erscheinungen führen — als sehr niedrige Frequenzteile des stochastischen Signals — zu einer Autocovarianzfunktion, die den Wert Null erst nach sehr langer Zeit erreicht und deren Korrelationsdauer für das Prozeßsignal nicht mehr repräsentativ ist. Es ist deshalb notwendig, diese Instationaritäten zu eliminieren. Die Sprünge lassen sich durch Ausgleich der Mittelwerte in der segmentierten Zeitreihe beseitigen [6.7]. Niederfrequente Fluktuationen (und damit auch Trends) können durch eine Hochpaßfilterung ausgeschaltet werden nach

$$x_i(t) = x_i^r(t) - \frac{1}{n_A + 1} \sum_{j=i-\frac{n_A}{2}}^{i+\frac{n_A}{2}} x_{tj} \quad (6.3.6)$$

$x_i(t)$, $x_i^r(t)$ trendbereinigter bzw. behafteter Analysenwert

$\frac{n_A}{2}$ Zahl der zur Glättung benutzten Werte links und rechts von x_{ti}

Die Zahl der zur Filterung benutzten Werte $n_A/2$ links und rechts von $x_i^r(t)$ wird auf iterativem Wege ermittelt. Man beginnt mit $n_A = \frac{n}{4}$ (n Gesamtzahl aller Werte der Zeitreihe) und halbiert diesen Wert solange, bis man eine auf Null abklingende Autocovarianzfunktion erhält mit dem Kriterium $T_c < \bar{q} \Delta T$. Der Filterungsvorgang gemäß Gleichung (6.3.6) erfaßt nicht die Randwerte $\frac{n_A}{2}$ zu Beginn und am Ende der Zeitreihe. Um Datenverlust zu vermeiden, filtert man für $i < 1 + \frac{n_A}{2}$ (also am Beginn der Zeitreihe) nach

$$x_i(t) = x_i^r(t) - \frac{1}{i + \frac{n_A}{2}} \sum_{j=1}^{i+\frac{n_A}{2}} x_{tj} \quad (6.3.7)$$

und verfährt für die $n_{A/2}$ Werte am Ende der Zeitreihe analog [6.8].

Stationarität der Zeitreihe war eine notwendige Voraussetzung, um die Autocovarianzfunktion zu berechnen. Eine einfache Prüfung auf Stationarität kann erfolgen, wenn man die Zeitreihe halbiert (n_1 bzw. n_2 Werte) und die Mittelwerte der beiden Hälften $\bar{x}_1$ und $\bar{x}_2$ prüft nach

$$u = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \leftrightarrow u(P) \quad (6.3.8)$$

Werte für $u(P)$ entnimmt man Tabelle 2.1.1. Evtl. Unterschiede der Frequenzverteilung in den beiden Hälften führen zu Änderungen der Anzahl der zwischen den Extremwerten liegenden Meßwerte q_i . Man zählt diese Meßwerte in beiden Hälften aus (Σq_{i1} und Σq_{i2}) und prüft nach

$$u = \frac{|T_2 \sum q_{i1} - T_1 \sum q_{i2}|}{\sqrt{T_1 T_2 (\sum q_{i1} + \sum q_{i2})}} \leftrightarrow u(P) \quad (6.3.9)$$

Ergeben beide Prüfungen einen nicht nachweisbaren Unterschied ($u < u(P = 0,95)$), so darf man überschlägig annehmen, daß Instationaritäten nicht nachweisbar sind und daß die Voraussetzungen zur Berechnung der Autocovarianzfunktion gelten. (Ausführliche Darstellung vgl. [6.9], [6.10].)

Literatur

- [6.1] GY, P.: L'échantillonnage des minerais Erreur commise dans le prelevement d'un échantillon sur un lot de minerais. *Rev. Ind. Miner.* **35** (1954) 311/345
- [6.2] GY, P.: Reflexions sur la notion d'homogeneite' d'un lot de minerais. *Rev. Ind. minerais St. Etienne* **50** (1968) 257/275
- [6.3] GY, P.: Modele general de l'échantillonnage des minerais. *Rev. Ind. Miner.* **53** (1971) 77/99
- [6.4] BRANDS, G.: Theorie der Probenahme. *Z. analyt. Chem.* **314** (1983) 6/12
- [6.5] JOHL, W.: Die Probenahme körniger Schüttgüter in der Kaliindustrie. Diss. Univ. Rostock 1980
- [6.6] CLEVETT, K. J.: Handbook of process-stream analysis. New York—London—Sydney—Toronto: John Wiley & Sons Inc. 1973
- [6.7] VORKEL, U.: Diplom-Arbeit TH Leuna-Merseburg 1975
- [6.8] DOERFFEL, K.; ECKSCHLAGER, K.: Optimale Strategie in der Analytik. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1981
- [6.9] ADEBERG, V.: Diss. TH Leuna-Merseburg 1987
- [6.10] ADEBERG, V.; DOERFFEL, K.: Untersuchungen zur Analysenfrequenz in der Prozeßanalytik. *Z. analyt. Chem.* (in Vorbereitung)

7. Informationsverarbeitung

7.1. Informationsverarbeitungssysteme

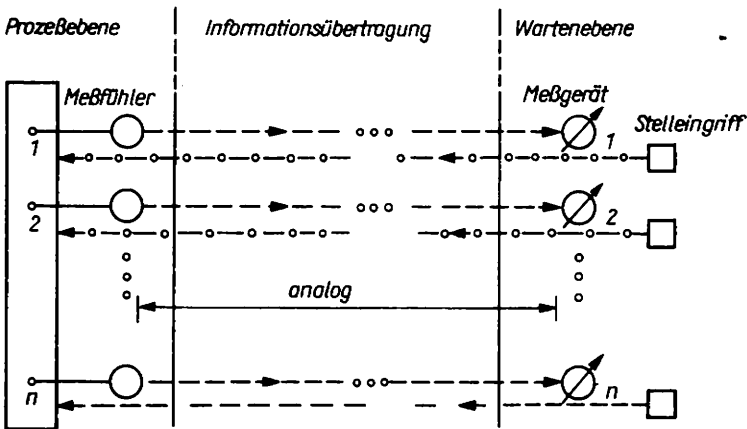
Alle in der Prozeßanalytik erhaltenen Analysenergebnisse oder Meßdaten sollen auf die Prozeßführung zurückwirken. In der Verarbeitung der von ihnen angebotenen Informationen dienen sie der Prozeßstabilisierung oder — übergeordnet — der Prozeßoptimierung oder -koordinierung [7.1].

Bei der konventionellen Ausführung der Meßtechnik einer Anlage sind alle Meß- und Analysengeräte parallel angeordnet mit analoger Informationsübertragung und -verarbeitung in der zentralen Meßwarte (Bild 7.1.1 a). Für jede erfaßte Größe und für jeden Stelleingriff in den Prozeß ist in der Meßwarte ein gesondertes Gerät bzw. ein gesondertes Bedienelement vorhanden (Bild 7.1.2). Dies sichert den Vorteil der hohen Zuverlässigkeit bei der Informationsübertragung und bei Ausführung aller Bedienfunktionen. Demgegenüber stehen jedoch als Nachteile

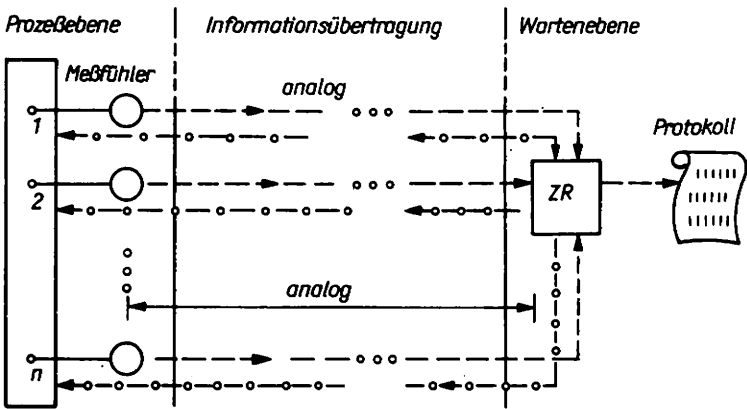
- die geringe Leistungsfähigkeit der analogen Informationsverarbeitung,
- die proportional zu den zu realisierenden Funktionen wachsenden Aufwendungen (bes. der Verkabelung),
- die mit wachsenden Anlagendimensionen abnehmende Übersichtlichkeit über das Informationsangebot.

Mit der Einführung von Prozeßrechneranlagen (erstmalig 1959) wurde eine neue Stufe der Informationsverarbeitung erreicht. Prozeßrechner sind in der Lage, aus automatisch aufgenommenen Meßwerten und manuell eingegebenen Daten mit Hilfe eines Programmes zeitbezogene Verknüpfungen herzustellen. Die Resultate können entweder geeignet gespeichert oder ausgegeben werden. Sie wirken entweder mittelbar nach Maßgabe des Operators oder -- als höchste Stufe der Prozeßautomatisierung -- unmittelbar auf den Prozeß zurück. Dabei sind die analoge Informationsgewinnung und die parallele analoge Informationsübertragung bis an den Digitalrechner beibehalten (Bild 7.1.1 b). In der Verarbeitung von in hoher Dichte anfallenden Daten übernehmen Prozeßrechner folgende Aufgaben [7.3, 7.4]:

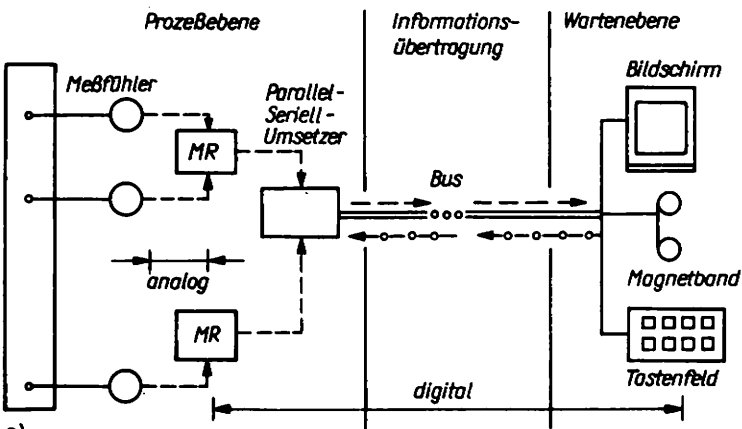
- Meßwerterfassung,
- Alarmgabe unter Angabe von Uhrzeit und Meßstelle,
- Meßwertverarbeitung (Mittelwertbildung, Ermittlung von Wirkungsgraden oder von Bilanzen),
- Meßwertausgabe.



a)



b)



c)

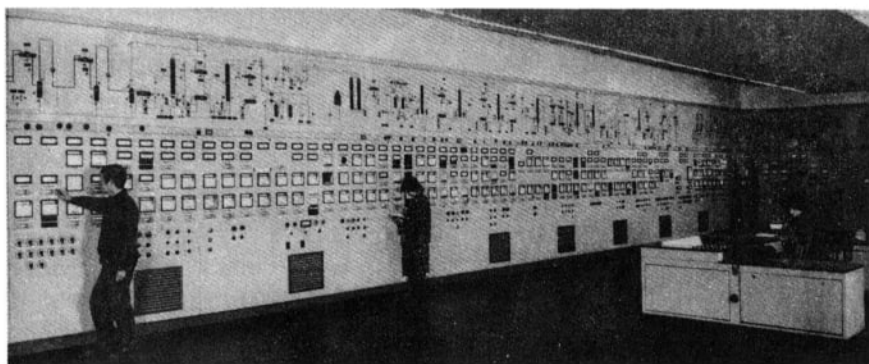


Bild 7.1.2. Zentrale Meßwerte bei einem konventionellen Überwachungssystem [7.2]

Geschlossen prozeßgekoppelte Rechneranlagen können zusätzlich noch folgende Aufgaben übernehmen:

- automatisches An- und Abfahren von Anlagen,
- digitale Vielfachregelung,
- Notabschaltung bei Havarien mit Transientenspeicherung,
- Verarbeitung von Sollwerten eines übergeordneten Rechners,
- automatische Prozeßoptimierung nach einer vorgegebenen Zielgröße,
- automatische Kontrolle des mathematischen Prozeßmodells.

Zentrale Prozeßrechner wurden eingesetzt besonders bei folgenden Anlagen:

- | | |
|----------------------|-------------------------|
| — Ethylenherzeugung, | — Kernkraftwerke, |
| — Ammoniak-Anlagen, | — Sauerstoff-Blasöfen, |
| — Hydro-Cracking, | — Pipeline-Überwachung. |

In den hochentwickelten Industrieländern waren 1968 etwa 2000 Prozeßrechner im Einsatz, davon aber nur etwa 15% geschlossen prozeßgekoppelt. Als Gründe sind zu sehen [7.6]:

- hoher Aufwand bei Ausarbeiten des mathematischen Prozeßmodells,
- prinzipielle Grenzen der geschlossen prozeßgekoppelten Optimierung,
- ungünstiges Kosten/Nutzen-Verhältnis,
- mangelhafte Zuverlässigkeit im Vergleich zur konventionellen Lösung.

Die im Zusammenhang mit der komplexen Prozeßautomatisierung an den zentralen Prozeßrechner gestellten sehr hohen Erwartungen haben sich insgesamt gesehen jedoch nicht erfüllt. Neue Möglichkeiten der Informationsverarbeitung eröffnet die Mikrorechen-

Bild 7.1.1. Prinzipaufbau von Informationsverarbeitungssystemen

- a) konventioneller Aufbau
- b) zentraler Prozeßrechner (ZR)
- c) Einsatz von Mikrorechnern (MR)



Bild 7.1.3. Zentrale Meßwarte bei einem mikrorechnergestützten Prozeßkontrollsystem [7.2]

technik (Bild 7.1.1 c). Im Prozeßbereich bleibt die Ausrüstung mit Analysengeräten unverändert, hier ist jedoch gleichzeitig die dezentrale Informationsverarbeitung in »Basisstationen« installiert. Von dem Mikrorechner einer Basisstation können bis zu 100 Meß- oder Stelleinrichtungen bedient werden. Die Signalleitungen von den Analysen- und Meßgeräten sowie zu den Stelleinrichtungen werden nur bis zur Basiseinheit geführt. Dadurch können die Signalwege von einigen hundert auf einige zehn Meter verkürzt werden. Neben der Informationsverarbeitung unmittelbar für die Prozeßebene werden in den Basiseinheiten die parallel einlaufenden Meßsignale umgesetzt und seriell über ein einziges Adernpaar (BUS) in die übergeordnete Wartenebene übertragen. In der zentralen Meßwarte erfolgt die Informationsausgabe für alle Basiseinheiten über Farbbildschirmgeräte, die Daten- und Befehlseingabe über eine einzige Tastatur (Bild 7.1.3). (Meist sind mehrere gleichberechtigte derartige Arbeitsplätze vorhanden.) Auf dem Farbdisplay können dargestellt werden:

- die aktuellen Werte aller Meßgrößen zur gleichen Zeit,
- die Signalisierung von kritischen Zuständen,
- ausgewählte Gruppen von Meßstellen (z. B. im technologischen Zusammenhang mit einer kritischen Meßstelle),
- das technologische Schema mit eingeblendeten aktuellen Meßwerten,
- interessierende Teilanlagen mit unterschiedlicher Ausschnittsgröße.

In der zentralen Meßwarte ist ein situationsbezogener Dialog zwischen Mensch und Prozeß ebenso möglich wie die Abfrage von zurückliegenden Prozeßdaten. Die Bediensignale des Anlagenfahrers in der Meßwarte gelangen über das gleiche Adernpaar wieder zu den Basiseinheiten.

Prozeßbleitsysteme dieser Art sind geeignet sowohl für große Anlagen (Chemieanlagen, Kraftwerke, Zementwerke) wie auch kleine bis mittlere Anlagen (z. B. Heizwerke) [7.8]. Sie ermöglichen die Realisierung komplizierter Automatisierungsvorhaben, die mit konventioneller Technik kaum lösbar sind.

7.2. Kontrolle prozeßanalytischer Ergebnisse

Prozeßanalytische Daten besitzen nur dann eine der Aufgabenstellung adäquate Sicherheit, wenn Reproduzierbarkeit und Richtigkeit ständig kontrolliert werden. Nur auf diesem Wege kann ein z. B. durch Alterung, Gerätestörung oder personelle Routine verursachter vergrößerter Zufallsfehler oder ein durch Rohstoffänderung bedingter systematischer Fehler entdeckt werden.

7.2.1. Reproduzierbarkeitskontrolle

Bei diskontinuierlichem Analysenverfahren erfolgt die Reproduzierbarkeitskontrolle am einfachsten aus der Differenz d_i der Doppelbestimmungen. Es darf mit $P = 0,95$ eine unveränderte Reproduzierbarkeit angenommen werden, solange gilt [Gl. (2.1.13)]

$$|d_i| = |x'_i - x''_i| = 2\sigma_x \sqrt{2} \quad (7.2.1)$$

σ_x Standardabweichung des Analysenverfahrens

Wiederholtes Überschreiten dieser Grenze muß Anlaß sein, die Konstanz der Reproduzierbarkeit zu überprüfen. Häufig liefert auch das Vorzeichen der Differenz Hinweise auf mögliche Fehlerursachen, gehäuftes Auftreten von Vorzeichen der gleichen Art deutet auf Inkonstanz im Analysenverfahren. Ein Verdacht hierauf ist gegeben, wenn

von 7 aufeinanderfolgenden Werten 7
 von 11 aufeinanderfolgenden Werten 10
 von 14 aufeinanderfolgenden Werten 12
 von 17 aufeinanderfolgenden Werten 14
 von 20 aufeinanderfolgenden Werten 16

das gleiche Vorzeichen besitzen. Bei einer genügend großen Zahl von Meßwerten kann man den Vorzeichentest zum Nachweis des Überwiegens einer Vorzeichenart verwenden. Es ist zu bilden

— bei Überwiegen von positiven Differenzen

$$F = \frac{k^+}{n - k^+ + 1} \leftrightarrow F(P; f_1; f_2) \quad (7.2.2a)$$

$$f_1 = 2(n - k^+ + 1) FG$$

$$f_2 = 2k^+ FG$$

– bei Überwiegen von negativen Differenzen

$$F = \frac{n - k^+}{k^+ + 1} \leftrightarrow F(\bar{P}; f_1; f_2) \quad (7.2.2b)$$

$$f_1 = 2(k^+ + 1) FG$$

$$f_2 = 2(n - k^+) FG$$

n Gesamtzahl aller Differenzen

k^+ Anzahl der Differenzen $d > 0$

Werte für $F(P; f_1; f_2)$ sind Tabelle 7.2.1 zu entnehmen.

Tabelle 7.2.1

Werte für $F(P; f_1; f_2)$

a) $F(\bar{P} = 0,95; f_1; f_2)$

f_2	$f_1 = 4$	$= 5$	$= 6$	$= 8$	$= 12$	$= 24$	$= \infty$	f_2
4	6,39	6,26	6,16	6,04	5,91	5,77	5,63	4
6	4,53	4,39	4,28	4,15	4,00	3,84	3,67	6
10	3,48	3,33	3,22	3,07	2,91	2,74	2,54	10
12	3,26	3,11	3,00	2,85	2,69	2,50	2,30	12
16	3,01	2,85	2,74	2,59	2,42	2,24	2,01	16
20	2,87	2,71	2,60	2,45	2,28	2,08	1,84	20
24	2,78	2,62	2,51	2,36	2,18	1,98	1,73	24
30	2,69	2,53	2,42	2,27	2,09	1,89	1,62	30
40	2,61	2,45	2,34	2,18	2,00	1,79	1,51	40
60	2,52	2,37	2,25	2,10	1,92	1,70	1,39	60
120	2,45	2,29	2,17	2,02	1,83	1,61	1,25	120
∞	2,37	2,21	2,09	1,94	1,75	1,52	1,00	∞
∞	$f_1 = 4$	$= 5$	$= 6$	$= 8$	$= 12$	$= 24$	$= \infty$	f_2

b) $F(\bar{P} = 0,99; f_1; f_2)$

f_2	$f_1 = 4$	$n_1 = 5$	$= 6$	$= 8$	$= 12$	$= 24$	$= \infty$	f_2
4	15,98	15,52	15,21	14,80	14,37	13,93	13,46	4
6	9,15	8,75	8,47	8,10	7,72	7,31	6,88	6
10	5,99	5,64	5,39	5,06	4,71	4,33	3,91	10
12	5,41	5,06	4,82	4,50	4,16	3,78	3,36	12
16	4,77	4,44	4,20	3,89	3,55	3,18	2,75	16
20	4,43	4,10	3,87	3,56	3,23	2,86	2,42	20
24	4,22	3,90	3,67	3,36	3,03	2,66	2,21	24
30	4,02	3,70	3,47	3,17	2,84	2,47	2,01	30
40	3,83	3,51	3,29	2,99	2,66	2,29	1,80	40
60	3,65	3,34	3,12	2,82	2,50	2,12	1,60	60
120	3,48	3,17	2,96	2,66	2,34	1,95	1,38	120
∞	3,32	3,02	2,80	2,51	2,18	1,79	1,00	∞
f_2	$f_1 = 4$	$= 5$	$= 6$	$= 8$	$= 12$	$= 24$	$= \infty$	f_2

7.2.2. Richtigkeitskontrolle

Wichtiger als die Kontrolle der Reproduzierbarkeit ist die Richtigkeitskontrolle der Resultate. Diese Kontrolle erfolgt »im Hintergrund« durch ein unabhängiges Analyseverfahren. Oftmals wird dabei die stichprobenartige Kontrolle ausreichen. Das Kontroll-

verfahren ist zeitlich nicht im gleichen Maße limitiert wie die Prozeßanalytik, es soll gegenüber der Prozeßanalytik

- etwa gleiche Zufallsstreuung besitzen. Dann können die nach beiden Verfahren erhaltenen Werte einfach miteinander verglichen werden;
- höheren Selektivitätsgrad aufweisen. Dann kann der Einfluß einer evtl. geänderten Gesamtzusammensetzung des Produktes auf die Prozeßanalytik sicher erkannt werden.

Die Richtigkeitskontrolle basiert auf den in der Prozeßanalytik und in der Hintergrundkontrolle an der gleichen Probe erhaltenen Werten x_A bzw. x_k . Solange diese Differenzen im Bereich

$$|d_k| = |x_A - x_k| \leq u(P) \sigma_x \sqrt{2} = u(P) \sigma_d \quad (7.2.3)$$

σ_x Standardabweichung von Prozeßanalytik bzw. Kontrollverfahren

streuen, darf mit Sicherheit P auf keine größere Abweichung zwischen Prozeßanalytik und der Kontrolle geschlossen werden. Zusätzlich liefert der Vorzeichentest [Gl. (7.2.2)] die notwendige Aussage, ob die Werte aus der Prozeßanalytik systematisch größer oder kleiner sind als die Kontrollwerte.

Systematische Fehler können durch zeitliche Schwankungen der Eichfunktion verursacht sein. Deshalb muß diese in regelmäßigen Abständen überprüft werden. Die hierzu notwendige Anzahl der Einstellproben entspricht (mindestens) der Anzahl der Konstanten in der Eichfunktion. Hat man z. B. bei einer Eichfunktion $y = bx$ (aus m_E Eichproben mit Standardabweichung der Empfindlichkeit s_b) mit einer Einstellprobe die Empfindlichkeit $b' \neq b$ gefunden, so bildet man

$$t = \frac{|b' - b|}{s_b} \leftrightarrow t(P; f = m - 1) \quad (7.2.4)$$

Solange $t < t(P = 0,95; f)$, sind noch keine signifikanten Abweichungen nachweisbar, eine Korrektur erübrigt sich. Bei Überschreiten dieser Grenze soll eine erneute Eichung mit m_E Eichproben erfolgen.

Die im Hintergrund laufenden Analysen können als Stichprobenkontrolle erfolgen, d. h., unter n Analysen wird eine Probe analysiert, die restlichen $n - 1$ bleiben ungeprüft. Für diese Stichprobenkontrolle muß vorausgesetzt werden, daß in der Prozeßanalytik »Ausreißer« nicht oder nur äußerst selten vorkommen. Bei einer solchen Stichprobenkontrolle nimmt man an, daß sich zwischen zwei Kontrollwerten kein systematischer Fehler eingeschlichen hat. Man legt aus Gleichung (7.2.3) die zulässige Differenz für Sicherheit P und Risiko $\alpha = 1 - P$ fest. Werden bei der Stichprobenkontrolle $n - 1$

Kontrolle bei jeder	Stichprobenrisiko α_k für		Tabelle 7.2.2 Stichprobenrisiko α_k
	$d_k = 3\sigma_d$	$d_k = 4\sigma_d$	
5. Probe	0,012	0,0004	
10. Probe	0,027	0,0009	
20. Probe	0,055	0,0019	
30. Probe	0,083	0,0029	
50. Probe	0,137	0,0049	

Proben nicht geprüft, so erhält man als Risiko α_{St} , daß sich zwischen zwei Kontrollen ein systematischer Fehler eingeschlichen hat, zu

$$\alpha_{St} = 1 - P^{n-1} \quad (7.2.5)$$

Das Stichprobenrisiko steigt mit zunehmendem Abstand zwischen zwei Kontrollen, es sinkt mit zunehmender Breite des zugelassenen Intervalles $u(P) \sigma_x \sqrt{2} = \Delta x_k$ (Tab. 7.2.2). Die Bedingungen für die stichprobenartige Hintergrundkontrolle sind in der Zusammenarbeit zwischen Techniker und Analytiker festzulegen. Ein Risiko von $\alpha \leq 0,03 \approx 3\%$ wird häufig als tragbar angesehen. Die Berechtigung der Stichprobenkontrolle ist laufend zu überwachen. Sie ist sicherlich gegeben, solange $d_k \leq 2\sigma_x \sqrt{2} \approx 3\sigma_x$ ($P = 0,95$) erfüllt ist. Bei Überschreiten dieser Grenze muß der Stichprobenabstand drastisch verringert werden (unter Umständen bis zur 100%-Kontrolle). Erst wenn eine größere Zahl von Analysen wieder der Bedingung $d_k \leq 3\sigma_x$ genügen, darf man wieder zur Stichprobenkontrolle zurückkehren.

7.2.3. Innere Kontrolle

Die Zusammensetzung von Eingangs-, Zwischen- und Endprodukt einer Anlage ist durch das Prozeßgeschehen miteinander verknüpft. Die zum gleichen Zeitpunkt an

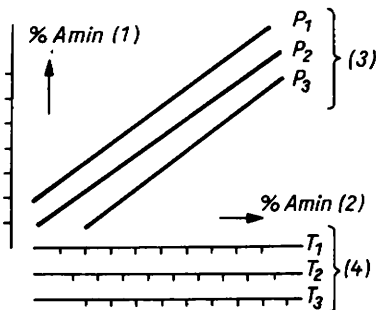
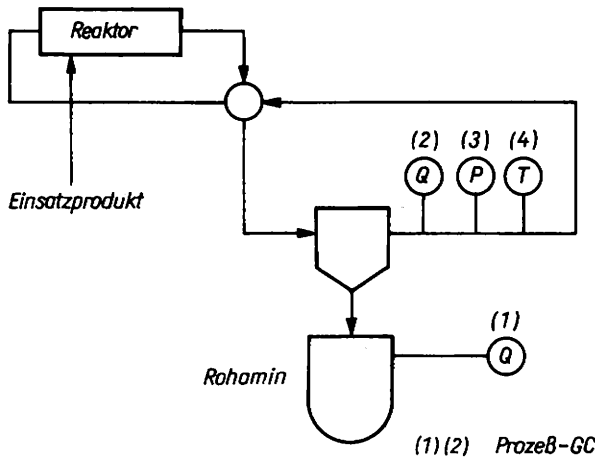


Bild 7.2.1. Prinzip eines Systems zur inneren Kontrolle

verschiedenen Meßstellen der Anlage gewonnenen Werte — Stoffdaten wie auch Prozeßgrößen — stehen deshalb miteinander im Zusammenhang. Dieser Verbundenheitsgrad kann genutzt werden zur Kontrolle auf Konsistenz der gewonnenen Daten, und es läßt sich auf diese Weise ein falscher Analysenwert leicht erkennen. Der für eine solche innere Kontrolle benutzte Zusammenhang der Meßwerte ist für jeden speziellen Fall zu ermitteln. Dabei kann ein empirisch bestimmter Zusammenhang ebenso Anwendung finden wie das dem Prozeß zugrunde liegende mathematische Modell.

Anwendungsbeispiel. Am Ende der Ethylaminherstellung wird das Reaktionsgemisch im Kreislauf gefahren. Dabei wird das entstandene Amingemisch kondensiert und als Rohamin gesammelt (Bild 7.2.1). Die Zusammensetzung des Rohamins und des Kreislaufgases wird in kurzen Abständen durch Prozeß-Gaschromatographie kontrolliert. Außerdem werden kontinuierlich Druck und Temperatur des Kreislaufgases gemessen. Zwischen der Aminkonzentration im Kreislaufgas und der Aminkonzentration im Rohamin besteht ein Zusammenhang. Mit Hilfe der bekannten Dampfdruckkonstanten für das Amin sowie der für Temperatur und Druck des Kreislaufgases gemessenen Werte kann die Konsistenz der beiden gaschromatographisch ermittelten Meßserien überprüft werden. Diese Prüfung kann in graphischer Form (Bild 7.2.1) oder unmittelbar mit Hilfe eines Rechners erfolgen.

7.3. Verwertung prozeßanalytischer Daten

7.3.1. Einhaltung von Grenzwerten

Grenzwerte bilden sowohl für die Führung von Prozessen wie auch für die Qualitätssicherung von Produkten wichtige Kenngrößen. Die Einhaltung von Grenzwerten wird durch Meßwerte x der verschiedensten Art aus Stoffgrößen oder aus Prozeßgrößen kontrolliert. Ein geforderter Grenzwert G wird solange eingehalten, als der Meßwert $\bar{x}$ um das einseitig begrenzte Vertrauensintervall [Gl. (2.1.14)] von G entfernt liegt. Es ist dabei zu unterscheiden, ob G eine obere (nicht zu unterschreitende) oder eine untere (nicht zu überschreitende) Schranke darstellt. Den ersten Fall findet man z. B. bei der Forderung nach einem Maximalgehalt an Verunreinigungen, den zweiten bei der Forderung nach dem Minimalgehalt der Wertkomponente. Für den Analysen- oder Meßwert $\bar{x}$ aus n_A Parallelbestimmungen gilt also im Falle

— daß G eine obere Schranke darstellt:

$$\bar{x} \leq G - \frac{u(\bar{P}) \sigma}{\sqrt{n_A}} \quad (7.3.1a)$$

— daß G eine untere Schranke darstellt:

$$\bar{x} \geq G + \frac{u(\bar{P}) \sigma}{\sqrt{n_A}} \quad (7.3.1b)$$

Alle jenseits dieser Grenzen liegenden Werte sichern nicht mehr zuverlässig das Einhalten des Grenzwertes G . Der gemessene Wert $\bar{x}$ darf um so näher an dem vorgegebenen

Grenzwert liegen, je präziser das Analysen- oder Meßverfahren arbeitet und je mehr Parallelbestimmungen durchgeführt werden.

Besondere Bedeutung besitzen diese Betrachtungen bei Gewähren der gesetzlich vorgeschriebenen Qualitätsgarantien gegenüber einem Abnehmer. Um diese Garantien mit Sicherheit $\bar{P}$ (z. B. $\bar{P} = 0,95$) einhalten zu können, muß der Betrieb ständig »zu gut« produzieren, d. h., der Gehalt an Verunreinigungen muß um das Vertrauensintervall unterhalb von G [Gl. (7.3.1a)], der Gehalt einer Wertkomponente um das Vertrauensintervall oberhalb von G [Gl. (7.3.1b)] liegen. Durch Analysenverfahren genügender Präzision und durch genügend hohen Kontrollaufwand (genügend hohe Zahl von Parallelbestimmungen) kann die unökonomisch »zu gute« Produktion eingeschränkt werden. Umgekehrt erfordert das »Einsparen« von analytischem Aufwand die Erhöhung der produzierten Qualität entsprechend $\Delta\bar{x} \sim 1/\sqrt{n_A}$. Die »Einsparung« von analytischem Aufwand schlägt dann um in eine kostenaufwendigere Produktion, die selbst für nicht ausgesprochen teure Produkte einen Betrag von einigen 10^5 M/a bedeuten kann.

Die durch Gleichung (7.3.1b) beschriebene Grenze gilt auch für die Bestimmung von Reinheitsgraden. Sie können auf direktem Wege nur ermittelt werden, wenn

$$\begin{aligned}\bar{x} &\leq 100,0 - \frac{3\sigma_x}{\sqrt{n_A}} = 100,0 - \frac{3\sigma_y}{b\sqrt{n_A}} = \\ &= 100,0 \left(1 - \frac{3V_x}{\sqrt{n_A}} \right) \quad (\bar{P} = 0,998)\end{aligned}\quad (7.3.2)$$

V_x Relativstandardabweichung

Alle oberhalb dieser Grenze liegenden Analysenwerte gestatten lediglich die Aussage, daß der gefundene Gehalt von 100,0% nicht signifikant unterscheidbar ist. Für die Analyse sehr nahe 100% sind deshalb zu fordern

- äußerst präzise Analysenverfahren mit $\sigma_y \rightarrow \text{Min.}$,
- empfindliche Analysenverfahren mit $b \rightarrow \text{Max.}$,
- eine unter Umständen sehr hohe Zahl von Parallelbestimmungen.

Selbst bei sehr präzisen Analysenverfahren und bei einer größeren Zahl von Parallelbestimmungen sind Reinheitsgrade $>99,0\%$ kaum auf direktem Wege bestimmbar (Bild 7.3.1).

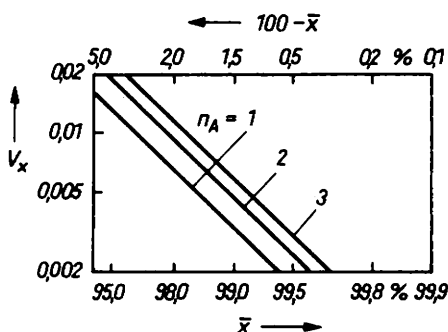


Bild 7.3.1. Grenze der direkten Gehaltsbestimmung ($\bar{P} = 0,998$)

Reinheitsgrade oberhalb dieser Grenze müssen indirekt ermittelt werden. Man bestimmt die Summe sämtlicher Verunreinigungen und bildet gegenüber 100% die Differenz. Bei m qualitativ bekannten Verunreinigungen $\bar{x}_i$ ($\bar{x}_i < 1\%$) wird der gesuchte Reinheitsgrad $\bar{x}$

$$\bar{x} = 100,0 - (\bar{x}_1 + \bar{x}_2 + \dots + \bar{x}_m) = 100,0 - \sum_1^m \bar{x}_i \quad (7.3.3)$$

Mit jeweils n_A Parallelbestimmungen erhält man als Zufallsfehler für $\bar{x}$ [Gl. (2.1.7)]

$$\sigma_x^2 = \frac{1}{n_A} (\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \dots + \sigma_m^2) \quad (7.3.4)$$

bzw. mit $V_{\bar{x}_i} = \sigma_{\bar{x}_i}/\bar{x}_i$

$$\sigma_x^2 = \frac{1}{n_A} [(V_1 \bar{x}_1)^2 + (V_2 \bar{x}_2)^2 + \dots + (V_m \bar{x}_m)^2] \quad (7.3.5)$$

Falls $V_1 = V_2 = \dots = V_m = V$, ergibt sich

$$\sigma_{\bar{x}}^2 = \frac{V^2}{n_A} \sum_1^m \bar{x}_i^2 \quad (7.3.6)$$

Daraus folgt der maximal angebbare Reinheitsgrad

$$\bar{x} = 100,0 - \sum_1^m \bar{x}_i = 100,0 - \frac{3 V_x}{\sqrt{n_A}} \sqrt{\sum_1^m \bar{x}_i^2} \quad (\bar{P} = 0,998) \quad (7.3.7)$$

Selbst bei Verfahren mit großer Zufallsstreuung bleibt $V_x < 1$. Bei den vorliegenden

hohen Reinheitsgraden $> 99\%$ ist stets $\sqrt{\sum_1^m \bar{x}_i^2} < 1$.

Wegen der Gehaltsabhängigkeit des Gliedes $(3V_x/\sqrt{n_A}) \sqrt{\sum_1^m \bar{x}_i^2}$

können auf indirektem Wege beliebig hohe Reinheitsgrade bestimmt werden selbst bei sehr hohem Zufallsfehler des Analysenverfahrens. Voraussetzung ist lediglich, daß alle Verunreinigungen bekannt und erfaßbar sind. Für die bloße Bestimmung des Reinheitsgrades genügt es häufig, nur die dominierenden Verunreinigungen im Bereich von 2 bis 3 Zehnerpotenzen zu bestimmen. Die darunter liegenden Gehalte wirken sich auf den Reinheitsgrad nicht mehr aus, sie können vernachlässigt werden, es sei denn, daß sie ausgesprochen positive oder negative Auswirkungen auf das gefertigte Produkt besitzen.

7.3.2. Erkennung von Drifterscheinungen

Prozeßanalytische Kennwerte sollen eine hohe Langzeit ausweisen, denn nur unter dieser Voraussetzung sind die geforderte Stabilität des Prozesses und die Qualitätskonstanz der Produkte zu erreichen. Dem frühzeitigen Erkennen von unerwünschten Drifterscheinungen kommt daher große Bedeutung zu.

Aus diskontinuierlich erhaltenen Werten kann man Drifterscheinungen mit Hilfe der Kontrollkartentechnik nachweisen. Man trägt die Meßwerte in der zeitlich erhaltenen Reihenfolge auf, solange sie regellos um den Mittelwert $\bar{x}$ im Bereich $\pm 2\sigma_p$ streuen (σ_p Prozeßstandardabweichung), darf ordnungsgemäßer Prozeßverlauf angenommen werden. Ein- oder gar mehrmaliges Überschreiten dieser Grenzen gilt als Anlaß, die Produktionsführung zu überprüfen, sofern Fehler bei der Analyse mit Sicherheit auszuschließen sind. Nähern sich die Eintragungen der einen oder anderen Kontrollgrenze mehrmals — ohne sie aber zu überschreiten —, so darf dies als Anzeichen einer langsamen Veränderung der gemessenen Größe angesehen werden.

Deutlicher als in der beschriebenen (üblichen) Weise können Drifterscheinungen nachgewiesen werden, wenn man aus den Meßwerten die Differenzen $d_i = x_{i+1} - x_i$ [7.9] bildet und diese Differenzen unter Berücksichtigung des Vorzeichens laufend summiert, d. h. man trägt auf:

$$\sum_1^i d_i = \sum_1^i (x_{i+1} - x_i) = f(i) \quad (7.3.8)$$

Solange die Streuung der x_i allein durch den Zufallsfehler bestimmt ist, schwanken die in zeitlicher Reihenfolge eingetragenen Punkte um den Wert Null. Drifterscheinungen führen dazu, daß bei der Differenzbildung gehäuft eine positive (bzw. eine negative) Differenz auftritt. Bedingt durch die kumulative Summierung beginnen dann die Eintragungen nach der einen oder der anderen Seite auszuwandern. Bei geeigneter Wahl des Maßstabes (Abszisse in Einheiten der laufenden Proben-Nummer, Ordinate in Einheiten $2\sigma_p$) können bereits nach wenigen Messungen Drifterscheinungen im Bereich $\pm \sigma_p$ erkannt werden. Bild 7.3.2a zeigt Kontrollkarteneintragungen in die $\bar{x}$ - σ -Karte. Die Werte streuen scheinbar regellos innerhalb der Kontrollgrenzen, bei $i = 25$ wird die Kontrollgrenze überschritten. Die kumulative Summierung der Differenzen [Gl. (7.3.8)] bestätigt das anfängliche regellose Streuen der Meßwerte (Bild 7.3.2b). Die bei $i = 21$ einsetzende Drift kann bereits nach zwei weiteren Messungen am Auswandern der Punktfolge deutlich erkannt werden, also um 2 Meßintervalle früher als bei der $\bar{x}$ - σ -Karte.

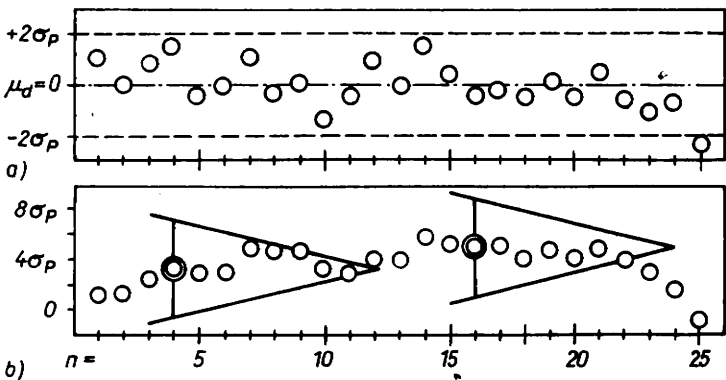


Bild 7.3.2. Drifterkennung
a) bei zeitlicher Auftragung der Meßwerte
b) bei der Cu-sum-Technik

Die Trendprüfung kann auch auf rechnerischem Wege erfolgen. Hierzu benutzt man den Trendtest nach NEUMANN [7.10]. Unter der Annahme, daß die n Meßwerte einer Zeitreihe voneinander unabhängig sind ($\cong$ Nullhypothese), bildet man den Ausdruck

$$D = \frac{\sum_{i=1}^{i=n-1} (x_{i+1} - x_i)^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n-1} (x_{i+1} - x_i)^2}{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2/n} \quad (7.3.9)$$

Die Nullhypothese ist erfüllt für $D > D(P, n)$ (Tab. 7.3.1), falls $D < D(P, n)$, ist die Nullhypothese zu verwerfen, mit der gegenseitigen Abhängigkeit der Meßwerte darf man einen Trend annehmen.

Bei kontinuierlichen Messungen zerlegt man das aufgezeichnete Signal in kleine äquidistante Zeitabschnitte und verfährt dann in der gleichen Weise. Möglich ist ferner eine analoge Vorgehensweise wie bei der Prüfung auf Stationarität eines Prozeßsignals (Abschnitt 6.3.).

			Tabelle 7.3.1 Grenzwerte $D(P, n)$ zum Trendtest nach NEUMANN [7.10]
n	$P = 0,95$	$P = 0,99$	
4	0,7805	0,5898	
5	0,8204	0,4161	
6	0,8902	0,3634	
7	0,9359	0,3695	
8	0,9825	0,4036	
10	1,0623	0,4816	
12	1,1276	0,5557	
14	1,1816	0,6223	
16	1,2273	0,6826	
18	1,2660	0,7368	
20	1,2996	0,7852	
22	1,3290	0,8283	
25	1,3671	0,8846	
30	1,4183	0,9645	
35	1,4921	1,0848	

7.4. Voraussage von Prozeßverläufen

Zur Prozeßführung und -stabilisierung ist es wünschenswert, aus dem bis zum Zeitpunkt t gemessenen Prozeßsignal $x(t)$ Voraussagen auf das Prozeßgeschehen über diesen Zeitpunkt hinaus zu treffen. Aus diesem im voraus berechneten Prozeßsignal sollen die für die Prozeßstabilisierung nach dem Zeitpunkt t notwendigen Eingriffe abgeleitet werden. Für eine solche Voraussage sind notwendig zu kennen

- die für den Prozeß relevante Qualitätsgröße mit der zugehörigen Meßmöglichkeit,
- die auf den Prozeßverlauf (oder die Produktqualität) signifikant wirkenden Einflußfaktoren.

Ein Voraussagemodell des Prozeßgeschehens bei der Polymerisation von Niederdruckpolyethylen ist von HÖRIG u. M. [7.11] beschrieben. Als Meßgröße dient der Schmelz-

index S , der anhand einer stündlich entnommenen Probe im Laboratorium diskontinuierlich ermittelt wird. Dabei entspricht die Abtastweite etwa der Korrelationsdauer des Prozeßsignals. Aus vorangegangenen Untersuchungen zur Reaktionskinetik waren eine Reihe wesentlicher Einflußgrößen für den Schmelzindex bekannt. Für die Modellierung können aber nur solche Größen berücksichtigt werden,

- die hinreichend präzise zu messen sind,
- die (anhand der Betriebsprotokolle) auch über einen längeren Zeitraum zurückverfolgt werden können.

Unter Berücksichtigung dieser Restriktionen bleiben als Modelleingangsgrößen der Wasserstoffmolenstrom $\frac{dn_H}{dt} = \dot{n}_H$ und der Ethylenmolenstrom $\frac{dn_E}{dt} = \dot{n}_E$ sowie der Reaktordruck p übrig. Für den Schmelzindex S^* am Bildungsort des Polymeren ergibt sich dann folgende Differentialgleichung:

$$T_2 \frac{dS}{dt} + S = b_1 \frac{x_H}{\dot{n}_E} + b_2 p + b_3 = S^* \quad (7.4.1)$$

T_2 Verweilzeit der Katalysatorsuspension im Reaktorraum ($T_2 \approx 1,5$ h)

x_H Molanteil Wasserstoff im Kreisgas

Die Konstanten b_1 , b_2 und b_3 wurden aus 1000 Datensätzen mittels Regressionsrechnung bestimmt. Entsprechend der Abtastzeit von $T_1 = 1$ h wird die Differentialgleichung diskretisiert, und man erhält

$$S^*(i) = \frac{1}{1 - \exp(-T_1/T_2)} [S(i+1) - \exp(-T_1/T_2) S_i] \quad (7.4.2)$$

Diese Beziehung ermöglicht, den Schmelzindex $S(i+1)$ vorzuberechnen. Dabei steht die Voraussage in guter Übereinstimmung mit den nachträglich gemessenen

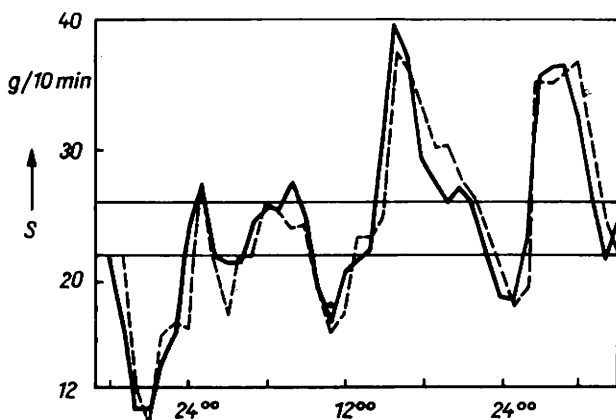


Bild 7.4.1. Beispiel für Schmelzindexvorhersage [7.11]

— gemessene Werte
 --- berechnete Werte

Schmelzindex-Werten (Bild 7.4.1). Damit wird es möglich, mit Hilfe dieses Modells eine Steuerung des Schmelzindex zu erreichen, die weniger häufige und nicht so hohe Grenzwertüberschreitungen garantiert im Vergleich zur bisherigen Betriebsweise.

Literatur

- [7.1] LORENZ, G.: Einsatz mikrorechentechnischer Mittel in der Prozeßautomatisierung. Wiss. Z. Techn. Hochschule Chem. Leuna-Merseburg **26** (1984)
- [7.2] entnommen — Wissenschaft und Fortschritt, 9/84, III. Umschlagseite.
- [7.3] BURDICK, H.; GLASS, G.: Aufgabe und Wirtschaftlichkeit von digitalen Rechenmaschinen. Regelungstechnik **12** (1964) 1–7
- [7.4] PANKALLA, H.: Aufbau und Einsatz von Prozeßrechenanlagen. Berlin: VEB Verlag Technik 1971
- [7.5] STOUT, T. M.: Computer-Control Economics. Control. Engng. **13** (1966) 87–90
- [7.6] SCHWIMANN, H.: Prozeßrechner in der chemischen und artverwandten Industrie. Elektron. Datenverarbeitung **6** (1964) 193–201
- [7.7] WELZEL, H.: Das mikroelektronische Automatisierungssystem audatac. Wiss.-techn. Inform. des KAAB und des KEA **19** H. 4 (1984) 146–152
- [7.8] MARSHALL, R. A.: Cu-sum-Technique. Analytic. Chem. **79** (1977) 2193ff.
- [7.9] NOAK, S.: Auswerten von Meß- und Versuchsdaten mit Taschenrechner und Tischcomputer. Berlin—New York: Walter de Gruyter 1980
- [7.10] HÖRIG, H.-J.; RAUCHSTEIN, K.-D.; SCHÜTTE, J.; LOHMANN, W.: Ergebnisse experimenteller Untersuchungen zur Ermittlung von Steuermodellen für den Schmelzindex von Polyethylen. Chem. Techn. **33** (1981) 291–296

8. Automatisierung naßchemischer Analysenverfahren

8.1. Grundlagen und Anliegen

Die vollautomatische Regelung von physikalischen Größen, wie Druck, Temperatur, Durchfluß usw., bei chemischen Prozessen gehört, wie im Abschnitt 5. gezeigt, seit vielen Jahren zum Stand der Technik. Die Regelung dieser Größen genügt jedoch oft nicht zur Sicherung der Produktequalität. Deshalb ist die Gewinnung von Meßwertinformationen über stoffspezifische Größen von vorrangiger Bedeutung in der Prozeßanalytik (s. Abschnitt 1.). Neben einer Prozeßkopplung der Analysengeräte spielt nach wie vor die »prozeßferne« Analytik im Betriebslaboratorium eine wichtige Rolle. Es ist deshalb notwendig, in bestimmten Zeitabständen eine Probe zu nehmen und analytisch zu untersuchen. Dabei nehmen naßchemische Analysenverfahren eine dominierende Stellung ein. Verfolgt man den Weg einer solchen Probe, so stellt man fest, daß zwischen der Probenahme und dem Regelvorgang eine entsprechend lange Zeit (Totzeit) vergeht. Während dieser Zeit verläuft der Prozeß in der Regel nicht unter optimierten Prozeßbedingungen. Dieses Problem kann teilweise durch eine Erhöhung der Analysenfrequenz umgangen werden. Dabei steigen die Analysenzahlen ebenso wie die Forderungen an Genauigkeit und Zuverlässigkeit. Dem wird Rechnung getragen, indem man die Analysensysteme rationalisiert, neue Analysenmethoden entwickelt und vor allem die moderne Rechentechnik sowie die Mikroelektronik nutzt. Im folgenden sollen deshalb einige Möglichkeiten der Automatisierung naßchemischer Analysenmethoden diskutiert werden. Ein weiterer Vorteil solcher automatisierter Analysensysteme besteht darin, daß man diese kompakten Analysatoren räumlich nahe am Produktionsprozeß betreiben und so den Weg — und damit die Zeit — zwischen Analysendurchführung und Signalverfügbarkeit (Verkürzung der Totzeit) stark herabsetzen kann. Durch Einsatz von automatisierten Analysensystemen wird die »klassische« Betriebsanalytik stärker zu einer »quasi« prozeßgekoppelten Analytik.

Eine wichtige Voraussetzung für die Entwicklung und den Einsatz der Analysenautomaten ist dabei die Verfügbarkeit von automationsgerechten Analysenmethoden. Diese Methoden müssen einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Konzentration des Analyten und dem Analysensignal gewährleisten. Ausdruck für diesen funktionalen Zusammenhang ist die Analysenfunktion (s. Tab. 8.1.1).

Einige wichtige Methoden, die für eine Automatisierung naßchemischer Verfahren geeignet sind, zeigt Tabelle 8.1.1.

Unter einem Analysenautomaten soll ein Gerät verstanden werden, welches die einzelnen Schritte einer Analyse zur Messung der Stoffkonzentration selbsttätig durchführt. Dabei genügt es nicht, aus dem Gesamtprozeß eines Analysenverfahrens nur einen Schritt weitgehend zu automatisieren. Prinzipiell haben solche automatisierten Analysenmeßgeräte folgende Funktion zu erfüllen:

- Probenahme, Probenvorbereitung und -dosierung,
- Reagenziodosierung,
- Meßdatenerzeugung, -erfassung und -verarbeitung.

Für eine »echte« Automation eines analytischen Prozesses gilt, daß die zwischen Probenahme und Analysenresultat notwendige kritische Kontrolle und sich daraus ergebende Entscheidungen von einem Rechner übernommen werden (Mikroprozessor- [mpz] gesteuerte Analysengeräte). Dabei sind besonders wichtige innere Kontrollfunktionen:

- Erkennung und Beseitigung zufälliger Fehler und Eliminierung fehlerhafter Meßwerte,
- Erkennung und Beseitigung systematischer Fehler durch selbständige Eichung,
- ständige Funktionskontrolle aller Teile des Gerätesystems, gegebenenfalls mit Signalisierung des Gerätefehlers.

Automatisierte Analysenverfahren verkürzen aber nicht nur die Analysenzeiten und erhöhen dadurch die Analysenfrequenz, sondern die Analysenergebnisse aus automati-

Tabelle 8.1.1
Methoden, die für eine Automatisierung besonders geeignet sind

Meßmethode	Analysenfunktion	Bemerkungen
Direktpotentiometrie	$c = fp(\Delta U)_{t=0}$	Bei Anwendung von ionenselektiven Elektroden besonders geeignet für F^- , Cl^- , CN^- , S^{2-} , NO_3^- , Ag^+ , Cd^{2+} , Cu^{2+} ; bei Anwendung einer Protode für pH-Messungen
Potentiometrische Titration	$\Delta U = f(V_{Titrant})$	als Indikatorelektrode werden verwendet: – pH/Redoxelektroden – ionenselektive Elektroden
Photometrie	$c = \frac{E}{\epsilon \cdot d}$	direkte Photometrie absorbierender Analyten oder Photometrie nach chemischer Hilfsreaktion
Amperometrie	$c = k \cdot I_D$	geeignet für reversible Systeme wie Cl_2/Cl^- ; I_2/I^- ; Fe^{III}/Fe^{II} ; N_2H_2 ; O_2
Voltammetrie	$c = k \cdot I_D$	in Form der Polarographie zur Metallsurenbestimmung unter Verwendung spezieller Hg-Elektroden (z. B. Blasen-elektroden)
Coulometrie	$m_A \sim Q$	als potentiostatische oder galvanostatische Coulometrie (coulom. Titration)
Enthalpiemetrie	$c = a \cdot \Delta T + b$	Methode besonders geeignet für stark exo- bzw. endotherme Reaktionen, wie z. B. – Neutralisationsreaktionen – Komplexbildungsreaktionen – Redoxreaktionen
Leitfähigkeit	$c = k \cdot \kappa$	Besonders geeignet für die Überwachung des Gesamtsalzgehaltes (Ionenaustauscheranlagen, Spülwasser)

sierten Analysenverfahren sind präziser als die, die man manuell erhält, da im Gegensatz zum Menschen die »Analysenmaschine« nicht unter Ermüdung leidet.

Eine Unterscheidung zwischen mechanisierten und automatisierten Analysemeßgeräten soll nicht vorgenommen werden, da verbindliche Definitionen fehlen oder unscharf sind. Außerdem werden durch die stärkere Integration von Mikrocomputern in die Analysemeßgeräte die Grenzen zwischen Mechanisierung und Automatisierung immer fließender.

Der Grad der Automatisierung muß sich an den konkreten Aufgaben und Anforderungen orientieren. Ganz allgemein unterscheidet man zwischen manuell bedienten, teilautomatisierten und vollautomatisierten Analysenmeßgeräten.

Grundlage aller teil- oder vollautomatisierten Analysenmeßgeräte ist das Bestreben, bewährte und erfolgreiche naßchemische Analysenverfahren ohne wesentliche Änderungen des manuellen Arbeitsganges von einer selbsttätig arbeitenden Apparatur ausführen zu lassen. Neben einer Automatisierung von Einzelmeßgeräten (z. B. Titrier-einrichtungen) nehmen in jüngster Zeit sogenannte Analysenstraßen (Analysatoren) an Bedeutung ständig zu. Bei diesen Analysatoren sind auch die Schritte der Probenahme und Probendosierung in die Automatisierung einbezogen. Die Probenahme erfolgt allerdings in der Regel nicht aus dem Produktstrom (Urprobe), sondern aus einem undefinierten Volumen einer schon aus dem Produktstrom entnommenen Probe. Den Hauptaufwand erfordern gerade diese Vorbereitungsstufen, die analog dem naßchemischen manuellen Arbeiten das Probenmaterial in mehr oder weniger frei wählbarer Reihenfolge dosieren, verdünnen, mit Hilfsreagenzien vermischen, filtrieren, temperieren usw. Die Mehrzahl der bisher bekannten Analysatoren ist so konstruiert, daß verschiedene Untersuchungsmethoden nebeneinander (»Einkanalk«-Analysatoren) oder gleichzeitig (»Vielkanalk«-Analysatoren) durchgeführt werden können. Eine grobe Klassifizierung der »Vielkanalk«-Analysenautomaten kann nach dem Merkmal »indiskriminiert« und »diskriminiert« arbeitend vorgenommen werden. Im ersten Fall wird mit jeder Probe ein starres Untersuchungsprogramm vollständig ausgeführt, während im zweiten Fall nur die angeforderten Untersuchungen durchgeführt werden.

Eine Einteilung der auf dem Markt verbreiteten Analysatoren kann u. a. wie folgt vorgenommen werden:

- diskrete Analysatoren (Einzelprobenanalysatoren; engl. batch analyzers)
 - Gefäß-Transport-Systeme (in »offenen« Gefäßen)
 - Zentrifugal-Parallel-Analysatoren
- Durchflußanalysatoren (engl. continous flow analyzers)
 - luftsegmentierte Fließsysteme (engl. flow-stream-analyzers)
 - unsegmentierte Fließsysteme (engl. flow-injection-analyzers)

Zunehmend an Bedeutung gewinnen automatisierte Analysenverfahren, die nach dem Durchflußprinzip arbeiten. Deshalb sollen nach einer kurzen Darstellung des Arbeitsprinzips diskreter Analysatoren nach dem Durchflußprinzip arbeitende Geräte ausführlicher vorgestellt werden, da diese Analysatoren für die Prozeßanalytik von größerer Relevanz sind.

8.2. Diskontinuierliches Analysenprinzip

8.2.1. Konzept

Beim diskontinuierlichen Analysenprinzip (diskrete oder Einzelprobenanalysatoren) werden die Arbeitsschritte der manuellen Analysetechnik mechanisiert (»Taktstraßenprinzip«). Jeder Probe ist ein eigenes Reaktionsgefäß zugeordnet. Dadurch sind die Proben geometrisch und zeitlich entkoppelt. Über Manipulatoren (Dispenser, Diluter) werden entsprechend der Analysenvorschrift Reagenzien oder Verdünnungsmittel zugegeben. In nachfolgenden Taktschritten erwärmt, schüttelt und zentrifugiert man. Nach Durchlaufen dieser Arbeitsschritte wird die Probe in das Meßgefäß des Detektors (z. B. Küvette bei photometrischer Detektion) überführt. Das Reaktionsgefäß kann aber auch gleich als Meßgefäß benutzt werden (z. B. Ausbildung des Reaktionsgefäßes als Rechteck- oder Rundküvette). Durch vorgeschaltete Spülvorgänge und das jeder Probe eigene Reaktionsgefäß wird eine Kontamination weitgehend vermieden. Das Prinzip ist im Bild 8.2.1 dargestellt.

Die Präzision solcher Systeme ist vergleichbar mit Geräten der kontinuierlichen Analysetechnik (s. Abschn. 3.). Der Vorteil liegt darin, daß man sich enger an die manuelle Vorschrift halten kann. Die dosierten Volumina sind nicht nur reproduzierbar, sondern auch bekannt. Die Reaktionen werden dabei bis zum thermodynamischen Gleichgewicht geführt. Zudem erlaubt diese Analysetechnik eine schnelle Adaption von Analyseverfahren bei hoher Probenfrequenz. Nachteilig wirken sich bei diesem Prinzip der oft recht hohe Raumbedarf, eine generell höhere Störanfälligkeit infolge des unbedingt notwendigen Einsatzes einer Vielzahl von mechanischen Bauteilen (z. B. Dispenser, Dilutoren) und ein relativ hoher Preis aus.

Wichtige, nicht nur die Zuverlässigkeit bestimmende Bauelemente diskontinuierlicher Analysensysteme sind Dispenser/Dilutoren. Diese Module sind ganz allgemein zur Mechanisierung vieler analytischer Manipulationen verwendbar. Deshalb sollen Arbeitsprinzip und Anwendungsmöglichkeiten dieser Geräte kurz vorgestellt werden.

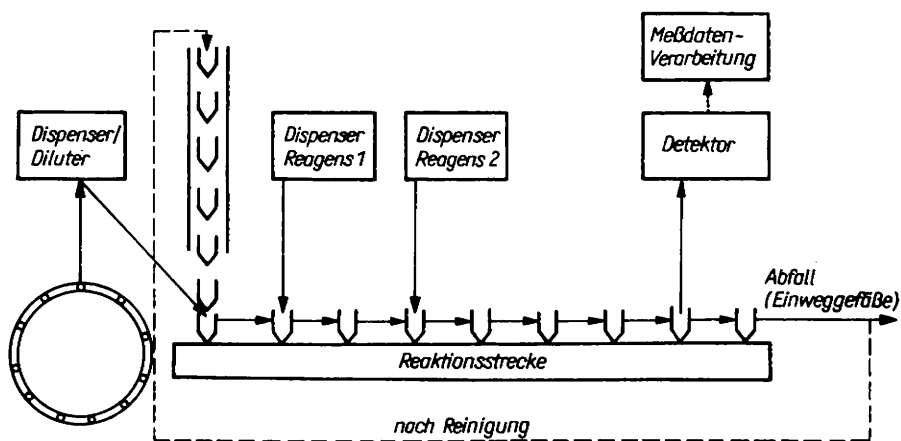


Bild 8.2.1. Diskontinuierliches Analysenprinzip

8.2.2. Reagensdosierer (Dispensor) und Proben-Reagens-Dosierer (Diluter)

Die qualitativ hochwertige Dosierung von Flüssigkeiten in verschiedenen Anwendungsbereichen entwickelte sich in den letzten Jahren immer stärker hin zur Dosierung kleinster Mengen in Mikroliterbereichen bei gleichzeitiger Erhöhung der Anforderung an die Präzision und Richtigkeit der Dosiermengen. So wird für chemische Analysen und ähnliche Anwendungsgebiete die Dosierung von Proben- und Reagenslösungen im Bereich von 5 bis 2000 μl gefordert. Die Fehler dürfen 0,2 bis 1% (je nach Volumen) nicht überschreiten [8.1]. Von der mechanischen Seite her lassen sich derartige Dosieraufgaben mit verschiedenen technischen Mitteln realisieren. Man unterscheidet dabei zwischen Dilutoren und Dispensoren mit frei wählbarem Volumen und Festvolumendosierern. Dilutoren sind ganz allgemein Kombinationen zweier Pumpen mit einem Ventilmechanismus. Das System ist mit Reagens gefüllt, die Probenpumpe saugt eine Probe in die Ansaugspitze ein, dann stoßen beide Pumpen die eingestellten Volumina wieder aus. Die Mischung wird additiv durchgeführt. Die Reagensdispenser arbeiten nach dem gleichen Prinzip, jedoch ohne Probenpumpe.

Besonders günstig hat sich sowohl vom Aufwand als auch von den erreichbaren Kennwerten ein System erwiesen, bei dem ein Antriebssystem Dosierorgane mit fest eingestelltem Volumen antreibt. Diese allgemein als Fix- oder Festvolumendosierer bezeichneten Geräte erfordern für die Umstellung auf ein anderes Volumen den Wechsel der Dosierelemente. Im Bild 8.2.2 ist das Dosierorgan als wesentliche Baugruppe des Dosierers dargestellt. Grundelement ist kalibriertes Präzisionsrohr, in dem ein PTFE-Kolben läuft. Der Weg des Kolbens ist durch einen festen und justierbaren Anschlag begrenzt. Der Glasdurchmesser und der Kolbenhub werden entsprechend dem geforderten Nennvolumen festgelegt. Der Antrieb des Kolbens erfolgt über einen Gleichstrommotor. Das Kolbenantriebssystem steuert über zwei Kurvenscheiben die Dosierorgankolben, die sich im Präzisionsglasrohr bewegen. Der Dosierer zeichnet sich durch vielseitige Austauschbarkeit und hohe Parameterkonstanz bei kleinem systematischem Fehler aus. Er kann auf Grund der gewählten technischen Konzeption sowohl als Dispenser als auch als Diluter eingesetzt werden.

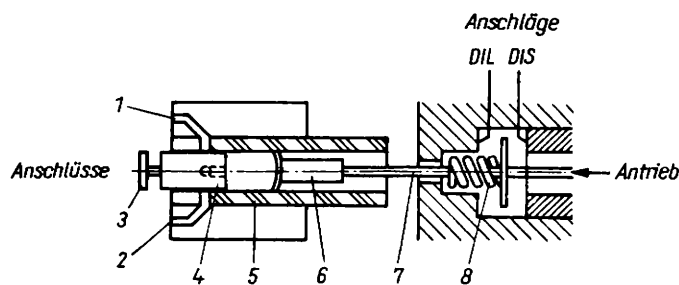


Bild 8.2.2. Funktionsprinzip eines Festvolumendosierers [8.1]

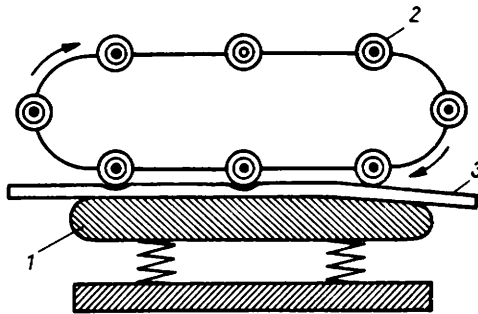
- | | |
|---------------------------------|----------------|
| 1 Kanüle oder Probendosierorgan | 6 Kolben |
| 2 Reagens-Vorratsbehälter | 7 Kolbenstange |
| 3 Ventilhebel | 8 Feder |
| 4 Ventil | |
| 5 Zylinder | |

Haupteinsatzgebiete von Dilutoren und Dispensoren sind Laboratorien im medizinischen Bereich und der chemischen und metallurgischen Industrie, der Milchwirtschaft, der Landwirtschaft und von Einrichtungen des Umweltschutzes. Dispensoren und Dilutoren sind besonders für die Probenvorbereitung photometrischer Mikroanalysen geeignet. Es sind Module, die in jedem analytischen Laboratorium bei geringen Kosten, größtmöglicher Geschwindigkeit und einfacher Bedienung präzise Volumendosierungen und Verdünnungen teilautomatisiert ermöglichen und notwendige Bestandteile von diskreten Analysatoren sind. Neben dem Qualitätsgewinn sind die Arbeitsentlastung, der Zeitgewinn, die weitgehendste Vermeidung von Infektionen (biochemische Labortorien) oder die Schädigung durch Reagenzien ausschlaggebende Argumente für die Teilautomatisierung durch Dilutoren und Dispensoren.

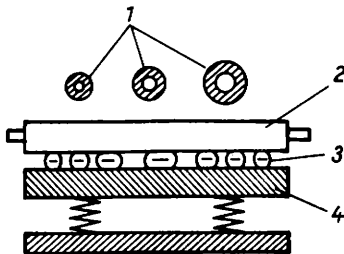
8.3. Kontinuierliches Analysenprinzip

8.3.1. Konzept

Das Prinzip dieser Systeme besteht darin, daß mittels einer Schlauchpumpe (s. Bild 8.3.1) ein kontinuierlich fließender Flüssigkeits- bzw. Reagenzienstrom erzeugt wird, in den periodisch Proben und Eichlösungen injiziert werden. Reaktionen finden während des Transports der Probenlösung zu einem Durchflußdetektor statt. Das Prinzip ist außerordentlich flexibel. Neben Verdünnung, Erwärmung, Durchmischung und Reagenszusatz können Trennoperationen (Dialyse, Destillation, Diffusion, Extraktion) in den Prozeß einbezogen werden. Man unterscheidet dabei segmentierte (Durchflußanalysatoren) von unsegmentierten (Fließinjektionsanalysatoren) Analysatoren.



a)



b)

Bild 8.3.1. Arbeitsschema einer Schlauchpumpe

- a) Seitenansicht
 - 1 Andruckplatte
 - 2 Rollen
 - 3 Pumpschlauch
- b) Vorderansicht
 - 1 Schläuche
 - 2 Rolle
 - 3 Pumpschläuche
 - 4 Andruckplatte

8.3.2. Theorie und Anwendung von Durchflußanalysatoren

Das Grundkonzept dieser Durchflußanalysatoren geht auf SKBGG [8.2] zurück und wurde durch die Firma Technicon Instrumentes Corp. (Tarrytown, N.Y., USA) praktisch realisiert (Auto Analyzer[®]). In der DDR wird seit einigen Jahren eine »Baugruppe zur automatischen Analyse; kontinuierlicher Analysenautomat« (VEB MLW, Prüfgeräte-werk Medingen) angeboten, die in modularer Bauweise das Grundkonzept eines Durchflußanalysators verwirklicht. Das Arbeitsprinzip eines solchen Analysators ist im Bild 8.3.2 wiedergegeben. In den ersten Durchflußsystemen waren die registrierten Peaks dermaßen durch Dispersion verbreitert, daß eine exakte analytische Auswertung nicht möglich war. Die Peakdispersion konnte durch Luftsegmentierung des Flüssigkeitsstromes stark reduziert werden.

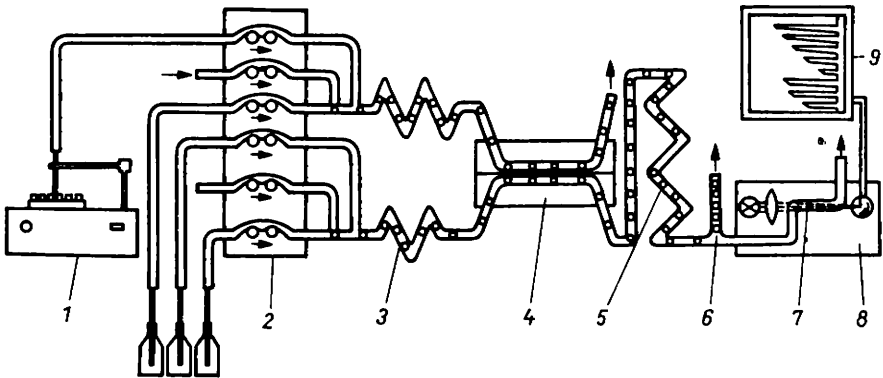


Bild 8.3.2. Arbeitsschema eines Durchflußanalysators, dargestellt am Beispiel des Analysenautomaten nach dem Durchflußprinzip, des VEB MLW Prüfgeräte-werk Medingen

- 1 Rechteckprobenspeicher APS 3/4
- 2 16-Kanal-Dosierpumpe DP 2-2
- 3 Mischwedel
- 4 Dialysator
- 5 Reaktionswendel
- 6 Luftabscheider
- 7 Durchflußküvette
- 8 Durchflußkolorimeter 3-2
- 9 Schreiber

In einem Durchflußanalysator fließt die Reaktionsmischung in zwei Strömungsarten durch das Leitungssystem, einmal als luftsegmentierter Strom vom Mischstück bis zum Luftabscheider und danach bis zur Durchflußküvette als nichtsegmentierter Strom. Diese unterschiedlichen Strömungsarten bestimmen wesentlich die Konzentrationsverteilung der Reaktionsmischung und damit das zeitliche Auflösungsvermögen des Analysators. Die Luftsegmentierung hat einen wesentlichen Einfluß auf die Peakform und dadurch auf das Analyseergebnis. Durch Bild 8.3.3 soll dieser Sachverhalt näher erklärt werden. In einem offenen Rohr, das mit Flüssigkeit A gefüllt ist, soll laminare Strömung herrschen. Bringt man in dieses Rohr eine »Rechteckbande« der Flüssigkeit B, so wird sich nach den Strömungsgesetzen die Flüssigkeit in der Mitte des Rohres schneller

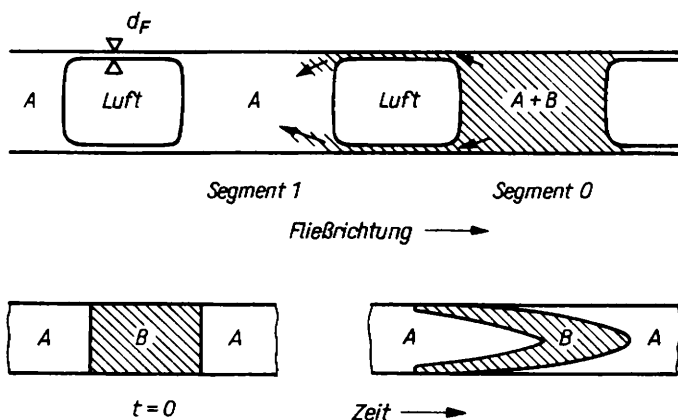


Bild 8.3.3. Probendispersion bei laminarer Strömung und im luftsegmentierten Strom

fortbewegen als am Rande. Es bildet sich ein parabolisches Strömungsprofil aus, wobei die Flüssigkeitsbande um so flacher wird, je länger das durchströmte Rohr ist (Bild 8.3.3, unten). Wird die Flüssigkeit B jedoch von zwei Luftblasen eingeschlossen (Luftsegmentierung), so hat die Strömung keinen wesentlichen Einfluß auf die Bande. Ein weiterer günstiger Effekt der Luftblasen ist ihre reinigende Wirkung im Leitungssystem. Zur Veranschaulichung der Probendispersion im luftsegmentierten Strom soll das im Bild 8.3.3 dargestellte Modell dienen. Ein Farbstoff B (Probe) soll in das Segment 0 zur Flüssigkeit A injiziert werden. Diesem Segment 0 folgen farbstoff- bzw. probenfreie Segmente der Flüssigkeit A. Die Probendispersion erfolgt nun dadurch, daß ein dünner Film der Dicke d_F der Probe B, der die Rohrwandung benetzt, mit in das Segment 1 durch die Strömung übergeführt wird. So gelangt auf diese Art ein differentieller Teil der Probe B aus Segment 0 in das Segment 1 mit reiner Flüssigkeit A, ein Vorgang, der sich ständig wiederholt. Infolge dieser Probendispersion erscheinen auf dem Schreiber anstelle von »Rechteckbanden« Peaks mit charakteristischen Anstiegs- und Abfallflanken, die gut auswertbar sind.

Bisher werden Durchflußanalysatoren nach dem flow-stream-Prinzip hauptsächlich in klinischen Laboratorien, in der Wasseranalytik zur Bestimmung u. a. von Chlorid,

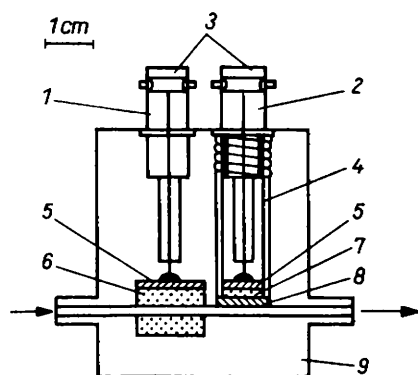


Bild 8.3.4. Durchflußelektrode zur kontinuierlichen Nitratbestimmung [8.5]

- 1 Cu^{2+} -sensitive Bezugselektrode
- 2 NO_3^- -sensitive Meßelektrode
- 3 Anschlußstecker
- 4 PVC-Schaft
- 5 Ag-Schicht mit Lötcontact
- 6 Cu^{2+} -sensitive Festkörpermembran
- 7 Cl^- -sensitive Festkörpermembran
- 8 NO_3^- -sensitive PVC-Matrizenmembranelektrode
- 9 PVC-Körper

Nitrit, Nitrat, Phosphat, Sulfat, Ammoniak sowie Alkali- und Erdalkalimetallen [8.3] in Gewässern, Regen- und Trinkwasser, in der Luftanalytik nach Absorption und zur Automatisierung von kinetisch-katalytischen Bestimmungsverfahren [8.4] eingesetzt. Auch ionenselektive Elektroden eignen sich recht gut als Detektoren in Durchflußanalysatoren. Eine interessante Möglichkeit zur Bestimmung von Nitrat in Trink- und Oberflächenwässern wird in der Literatur [8.5] beschrieben und praktisch in Zentral-laboratorien zur Bewältigung der anfallenden großen Probenzahlen genutzt.

Als Durchflußelektrode wird eine Kombination einer kupferselektiven Durchflußelektrode vom all-solid-state-Typ und eine direktkontaktierte NO_3^- -Matrixmembranelektrode verwendet (Bild 8.3.4). Der Untersuchungsprobe wird eine konstante Kupferkonzentration zugemischt (Bild 8.3.5), die eine gleichbleibende Ionenstärke einstellt und an der kupferselektiven Durchflußelektrode ein konstantes Bezugspotential erzeugt. Das eigentliche Meßsignal entsteht an der nitratselektiven Elektrode und ist von der Nitratkonzentration der Probenlösung abhängig (Bild 8.3.6). Probenraten bis 100 Proben/Stunde sind auf diese Weise bei einer guten Reproduzierbarkeit realisierbar.

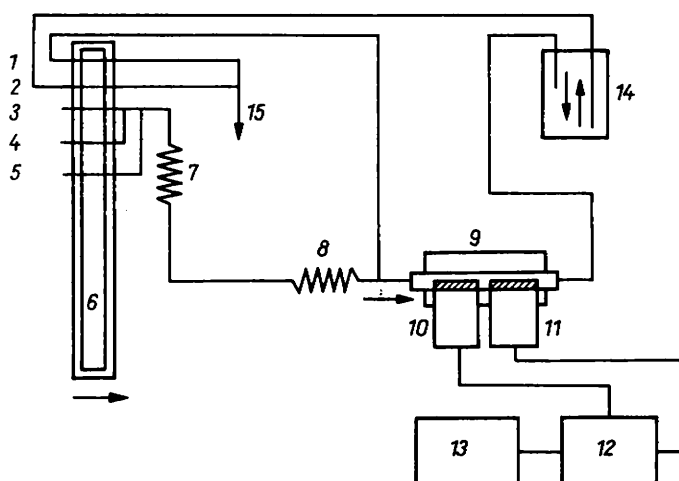


Bild 8.3.5. Fließschema zur kontinuierlichen Nitratbestimmung [8.5]

- 1 Luftblasenabscheider
- 2 indirekte Abpumpung
- 3 Transport- und Bezugselektrolyt
- 4 Luft
- 5 Probe
- 6 Schlauchpumpe
- 7, 8 Mischwendel
- 9 Durchflußelektrode
- 10 Cu^{2+} -sensitive Elektrode
- 11 NO_3^- -sensitive Elektrode
- 12 Meßverstärker
- 13 Kompensationsschreiber
- 14 Anordnung zur elektrischen Unterbrechung
- 15 Abfalleitung

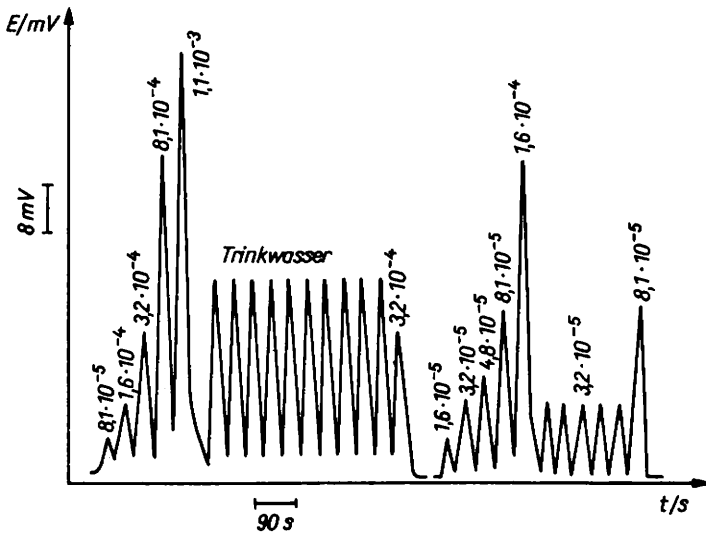


Bild 8.3.6. Schreiberprotokoll zur kontinuierlichen Nitratbestimmung [8.5]
(Konzentration in $mol\ l^{-1}$)

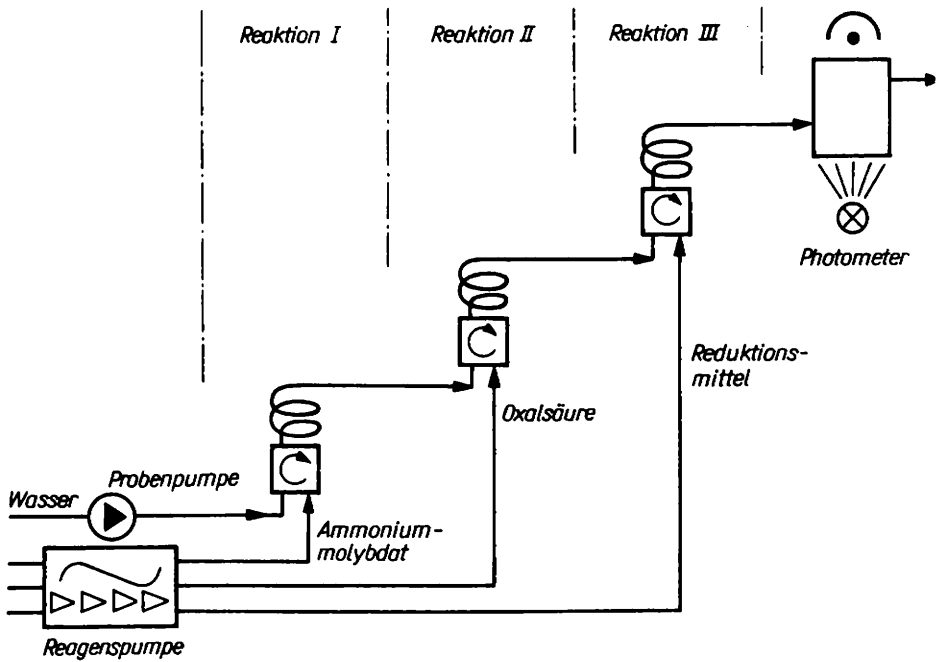


Bild 8.3.7. Fließschema zur kontinuierlichen Silicatbestimmung

Bei einer kontinuierlichen Probenahme aus fließenden Probeströmen ist eine Anwendung von Durchflußanalysatoren zur Prozeßkontrolle möglich und bietet vielfältige Anwendungsmöglichkeiten, die durchaus noch nicht vollständig erschlossen sind. Die Arbeitsweise eines solchen kontinuierlichen Analysators soll an einem Beispiel näher erläutert werden.

Die Überwachung der Kieselsäurekonzentration im Kesselwasser ist besonders wichtig, um die Betriebssicherheit von Dampferzeugungsanlagen zu gewährleisten. Bei Anwesenheit von Kieselsäure vermindert sich die Leistungsfähigkeit des Kessels und kann schwerwiegende Beschädigungen in den Heizungsrohren verursachen oder Schädigungen von Turbinenschaufeln hervorrufen. Zur Bestimmung kleiner Kieselsäurekonzentrationen wird ein photometrisches Verfahren angewendet [8.16]. Kieselsäure reagiert mit Molybdat unter Bildung der entsprechenden gelben Heteropolysäure, die durch ein Reduktionsmittel (Eisenverbindung) zum Molybdänblau reduziert wird, die Oxalsäure verhindert Störungen durch Phosphate. Die Extinktionsmessung erfolgt bei 790 nm in einer Durchflußküvette. Alle Reaktionen verlaufen im Durchfluß. Das Fließschema wird im Bild 8.3.7 dargestellt. Tabelle 8.3.1 zeich wichtige Verfahrensparameter nach [8.16] und Tabelle 8.3.2 weitere Beispiele für die Anwendung kontinuierlicher Analysatoren im Durchflußprinzip.

Tabelle 8.3.1
Verfahrensparameter zur kontinuierlichen Kieselsäurebestimmung

Anzahl Proben	1 ... 6, Probenumschaltung automatisch
Probenahmezeit	einstellbar 10 ... 30 Minuten
Probentemperatur	15 ... 35 °C, möglichst konstant
Probendruck	1 ... 6 bar
Probenmenge	etwa 10 ... 30 l/h
Konzentrationsbereich	0 ... 20, 50, 100, 200, 500 ppb 0 ... 1, 2, 5, 10, 20 ppm
Meßfehler	± 2 ppb, ermittelt mit Na ₂ SiF ₆ -Standards entsprechend 100 ppb SiO ₂
Ansprechzeit	10 Minuten (90'')
Querempfindlichkeit	keine Störung bis zum 100fachen Überschuß an Phosphat
Reagenzienverbrauch	(24 h/Tag; 30 Tage/Monat) – Ammoniummolybdat 1500 g/Monat – H₂SO₄ konz. 1500 ml/Monat – Oxalsäure 2500 g/Monat – Reduktionsmittel 2500 g/Monat
Eichung	1 · Monat
Wartungsarbeiten	– Schlauchwechsel in der Peristaltikpumpe – Reagenzien nachfüllen 1 · /Monat – Reinigung der Durchflußküvette 1 · /Monat

8.3.3. Theorie und Anwendung von Fließinjektionsanalysatoren (FIA)

Um eine Vermischung und Überlappung aufeinanderfolgender Probenzonen möglichst zu vermeiden, wurde von SKEGGS [8.2] die Trennung der Segmente durch Luftblasen eingeführt. Diese Luftsegmentierung wurde bis in die siebziger Jahre für eine praktische

Tabelle 8.3.2

Anwendungsbeispiele für Bestimmungsmöglichkeiten unter Fließbedingungen

Analyt	Methode	Arbeitsbereich in ppm	Bemerkungen
SO ₂	p-Rosanilin	0 ... 50	Fixierung des SO ₂ mit Na ₂ [HgCl ₄]
NO ₂	SALZMANN	0 ... 0,1	nach Absorption
Gesamtstickoxide	Oxydation NO zu NO ₂	0 ... 0,05	nach Absorption; SO ₂ mit CrO ₃ entfernt
HCHO	Schiff-Test	0 ... 0,1	nach Absorption
	modifiziert	0 ... 1,0	
H ₂ S	Methylenblau-methode	0 ... 0,05 0 ... 0,2	nach Absorption
HF	Alizarinblau-	0 ... 0,5	nach Absorption
	Lanthan-Komplex	0 ... 1,0	
NH ₄ ⁺	Phenol-Hypochlorit	0 ... 5 0 ... 100	
Cyanide	Pikrinsäure	0 ... 5	
Chlorid	Thiocyanat	0 ... 200	Reaktion mit [Hg(SCN) ₄] ²⁻
Phenol	4-Aminoantipyrin	0 ... 0,4	
anorgan. Phosphate	Molybdänblau		nach Hydrolyse
Nitrit	Diazofarbstoffbildung	0 ... 3	
Silicate	Heteropoly-säurebildung	0 ... 10	

Realisierbarkeit von Analysen nach dem Durchflußprinzip als unumgänglich angesehen. 1970 wurde in der Literatur [8.6] über voltammetrische Bestimmungen berichtet, bei denen die Proben in einen kontinuierlich fließenden Strom ohne Luftsegmentierung injiziert werden. Diese Arbeiten wurden von anderen Autoren aufgegriffen und ausgebaut. RUZICKA und HANSEN [8.7, 8.8] konnten dann zeigen, daß Analysen im Durchflußprinzip ohne Luftsegmentierung nicht nur möglich, sondern von Vorteil sind. Von diesen Autoren wurde auch der Terminus »flow-injection-analysis« (deutsch: Fließinjektionsanalyse) eingeführt.

8.3.3.1. Prinzip der flow-injection-Technik

Eine exakte Definition des Begriffes Fließinjektionsanalyse (flow-injection-Analyse) steht noch aus. Im allgemeinen versteht man unter Fließinjektionsanalyse einen automatisierten oder teilautomatisierten analytischen Prozeß, der in einer sequentiellen Injektion von diskreten Mikroproben in einen unsegmentierten kontinuierlich fließenden Flüssigkeitsstrom mit streng kontrollierter Dispersion und nachfolgender Detektion besteht [8.9].

Ein definiertes Volumen der Probenlösung wird in eine fließende Trägerlösung eingebracht. Während des Transportes zum Detektor laufen Mischungs- und Reaktionsvorgänge zwischen Proben- und Trägerlösung ab. Die Probenlösung, die als Segment in den Strom der Trägerlösung eingeschleust wird, liegt innerhalb dieser Trägerlösung

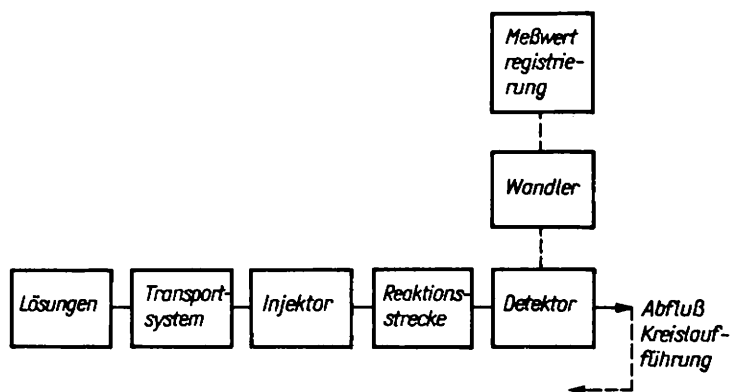


Bild 8.3.8. Schematischer Aufbau eines FIA-Systems

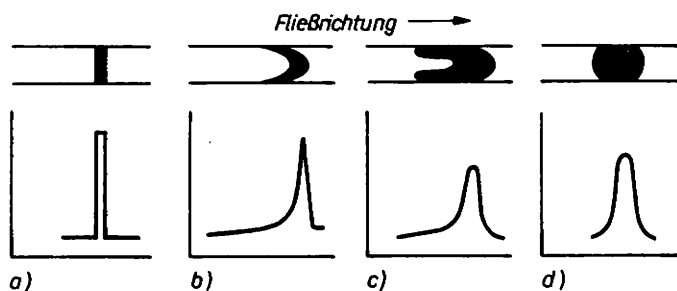


Bild 8.3.9. Einfluß der Dispersion auf das Konzentrationsprofil

- a) ohne Dispersion
- b) konvektionsbedingt
- c) konvektions- und diffusionsbedingt
- d) diffusionsbedingt

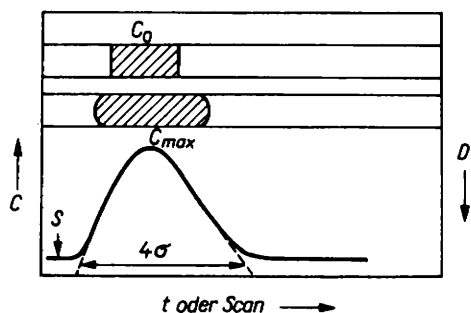


Bild 8.3.10. Einfluß der Dispersion auf das Peakprofil und das Auflösungsvermögen

als offenes System vor. Es ist ständig ein Energie- und Stoffaustausch zwischen Proben- und Trägerlösung möglich. Die Stoffaustauschprozesse werden durch Diffusion, Konvektion und durch die ablaufenden chemischen Reaktionen bestimmt. Die Einstellung eines Gleichgewichtszustandes im Sinne eines Endzustandes ist daher nicht möglich. Um Meßwerte miteinander vergleichen zu können, muß die durch Mischungsvorgänge bedingte Dispersion der Probe in der Trägerlösung streng reproduzierbar sein (Konzept der kontrollierten Dispersion). Das setzt eine definierte Verweilzeit der Probe im System, konstante Strömungsbedingungen und ein reproduzierbares Verfahren zur Injektion der Probe ins System voraus. Durch diese Forderungen wird unabhängig vom Detektionsprinzip der Aufbau eines FIA-Systems bestimmt.

Den schematischen Aufbau eines FIA-Systems zeigt Bild 8.3.8. Die das analytische Signal bestimmenden Vorgänge finden zwischen den Punkten der Probeninjektion und der Detektion statt. Der injizierte Probensektor wird vom Flüssigkeitsstrom mitgerissen und durch physikalische Vorgänge (Konvektion und radiale Diffusion) dispergiert. Eine schematische Darstellung dieser Effekte auf das Konzentrationsprofil der eingeschleusten Probe zeigen die Bilder 8.3.9 und 8.3.10.

Die Dispersion eines FIA-Systems ist die ausschlaggebende Größe für die Signalform und damit insbesondere für die Probenfrequenz.

Drückt man die axiale Gesamtdispersion eines Fließsystems über seine Varianzen aus, kommt man zu folgender Beziehung:

$$\sigma_{\text{gesamt}}^2 = \sigma_{\text{Injektion}}^2 + \sigma_{\text{Fließsystem}}^2 + \sigma_{\text{Detektion}}^2 \quad (8.3.1)$$

Da die Auswertung der analytischen Signale meist über die Peakhöhe erfolgt, hat sich für die Dispersion D folgende Definition durchgesetzt:

$$D = \frac{C_0}{C_{\text{max}}} = \frac{H_0 k}{H_{\text{max}} k'} \quad (8.3.2)$$

H_0 Signalhöhe für die ursprüngliche Konzentration der unvermischten Probe (Probenzone a im Bild 8.3.9)

H_{max} Signalhöhe für die Konzentration der Probenzone am Signalmaximum

C_0 ursprüngliche Konzentration der unvermischten Probe

C_{max} durchschnittliche Konzentration des Teils der Probenzone, der beim Signalmaximum den Detektor durchströmt

Die Definition gilt für lineare funktionale Zusammenhänge zwischen Peakhöhe H und Konzentration C ($kH = C$). Diesen Zusammenhang [Gl. (8.3.2)] zeigt schematisch Bild 8.3.11.

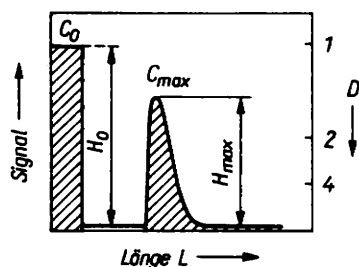


Bild 8.3.11. Dispersion in einem FIA-System

Eine Dispersion $D = 2$ bedeutet eine Verdünnung der Probenlösung durch die Trägerlösung im Verhältnis 1:1 ($C_{\max} = 1/2 C_0$). Der einfachste Weg zur Bestimmung der Dispersion eines Systems besteht in der Injektion eines definierten Probenvolumens einer Farbstofflösung in einen nichtabsorbierenden Trägerstrom (z. B. Wasser) und der kontinuierlichen Registrierung der Extinktion. Durch Bestimmung der Extinktion der unverdünnten Farbstofflösung (kontinuierliches Ansaugen bis zum Erreichen eines »steady state«-Signals) erhält man H_0 . Daraus läßt sich bei Gültigkeit des LAMBERT-BEERSchen-Gesetzes leicht die Dispersion D des Gesamtsystems berechnen. Die Dispersion nimmt in der Länge L der Transportstrecke zu (Bild 8.3.9). Sie ist proportional der Quadratwurzel der Länge der durchlaufenen Strecke und damit der Aufenthaltszeit T für eine konstante Fließgeschwindigkeit:

$$D = k_1 \cdot L^{1/2} \quad (8.3.3)$$

$$D = k_2 \cdot T^{1/2} \quad (8.3.4)$$

Andere Parameter zur Beeinflussung der Dispersion sind die Fließgeschwindigkeit und im begrenzten Umfang der Innendurchmesser der verwendeten Schläuche. Als optimale Schlauchdurchmesser werden $0,5 \pm 0,2$ mm angesehen, da damit ohne Schwierigkeit bei nicht zu hohem Reagensverbrauch ausreichende Fließgeschwindigkeiten erreicht werden können und trotzdem noch eine ausreichende Variabilität für die chemischen Prozesse vorhanden ist.

Will man eine Vergrößerung der Aufenthaltszeit der Probe im System erreichen, sollte man die Reaktionsstrecke kurz halten und dafür eine Verringerung der Fließgeschwindigkeit vornehmen (Sonderfall $v = 0$, stopped-flow-Variante). Die für die FIA günstigen Längen für Reaktionsstrecken liegen zwischen 10 und 150 cm.

Am wirksamsten läßt sich die Dispersion durch Änderung der injizierten Probenvolumina beeinflussen. Durch Variation der Dispersion in einem FIA-System hat man die Möglichkeit, das System einer analytischen Aufgabenstellung weitgehend anzupassen.

Bei $D = 1$ ($H_{\max} = H_0$) ist das Zentrum der Probenzone völlig unbeeinflusst von Durchmischungsprozessen mit dem umgebenden Trägerstrom. In diesem Fall spricht man von begrenzter Dispersion. Hierbei dient das System hauptsächlich nur zum Transport eines Probensektors zu einem selektiven Detektor (ionenselektive Elektrode; Zerstäuber einer AAS-Apparatur u. a.). Aber auch hier kann man durch Vergrößerung der Dispersion (z. B. durch Verlängerung des Abstandes Injektion—Detektor) Verdünnungseffekte erzielen, die besonders bei der Analyse von Proben mit hoher Matrixkonzentration erwünscht sind (z. B. Analyse von Alkalichloridsolen der Alkalichloridelektrolyse mittels AAS oder AES). Analysatoren mit mittlerer Dispersion ($D = 3$ bis 10) werden am häufigsten angewendet, da insbesondere bei photometrischer Detektion eine oder mehrere chemische Reaktionen notwendig sind (Komplexbildungsreaktionen, Pufferungen, Maskierungen u. a.), die im Fließsystem ablaufen müssen. Hierbei muß das Zentrum

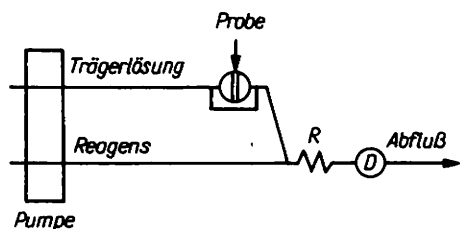


Bild 8.3.12. FIA-System bei Zuführung eines Reagens

der Probenzone wirksam mit dem Transport- bzw. Reagensstrom vermischt werden. Bild 8.3.12 zeigt schematisch die einfachste Variante eines solchen FIA-Systems. Will man die Konzentrationsprofile der Probenzone für analytische Zwecke, wie Titrationen, nutzen, wählt man ein System hoher Dispersion ($D > 10$). Bei kinetisch-katalytischen Methoden, die nach der Methode der fixierten Zeit ausgewertet werden [8.4], benötigt man einen Umsatz, der zu einer meßbaren Änderung des Analysensignals führt. Das führt zu längeren Aufenthaltszeiten der Proben im System und damit zu hohen Dispersionen. Eine Alternative dazu bietet die stopped-flow-Technik. Das Beherrschen der Dispersion eines Fließsystems bietet ganz neue Anwendungsbereiche (Gradiententechniken), die besonders in letzter Zeit stark bearbeitet werden.

8.3.3.2. Moduln eines FIA-Systems

Ausgehend von der schematischen Darstellung eines FIA-Systems (Bild 8.3.8) soll in den folgenden Ausführungen auf die wichtigsten Anforderungen an die einzelnen Module kurz eingegangen werden.

Transportsystem. Die Lösungen müssen kontinuierlich und möglichst pulsationsfrei durch enge Schläuche (meist aus Teflon) mit einem Innendurchmesser von $\approx 0,5$ mm fließen. Die Flüssigkeit kann dazu durch Kolbenbüretten, durch Anwendung von Gasüberdruck, durch die Wirkung der Schwerkraft (flow gravity) oder am bequemsten durch Schlauchpumpen gefördert werden. Schlauch- oder Peristaltikpumpen (Bild 8.3.1) arbeiten zwar nicht völlig pulsationsfrei, gewährleisten aber eine leichte Einstellung von variablen Durchflußmengen und ein kontinuierliches Arbeiten. Sie ermöglichen auch eine Regulierung individueller Fließgeschwindigkeiten in unterschiedlichen Kanälen. Außerdem können sie sowohl für das Drücken als auch für das Absaugen von Lösungen (automatische Probenahme, »sample splitting«) verwendet werden. Werden zwei unabhängig voneinander steuerbare Pumpensysteme eingesetzt, kann ein »intermittierendes Pumpen« erreicht und damit höhere Probenraten und ein geringerer Reagenzienverbrauch realisiert werden. Außerdem besteht dann die Möglichkeit zur hydrodynamischen Probeninjektion. Beachtet werden muß beim Einsatz von Schlauchpumpen, daß sich die Fließgeschwindigkeiten allmählich mit dem Altern der Pumpschläuche ändern. Bei den meisten Anwendungsvarianten werden 0,5 bis 2,5 ml Lösung pro Minute durch das System gepumpt.

Sehr günstige Möglichkeiten sollte eine Schlauchpumpe bieten, die durch einen miniaturisierten Schrittmotor angetrieben wird, der nach dem Wanderfeldprinzip arbeitet. Der Vorteil solcher Pumpen liegt darin, daß Misch- und Dosiervorgänge exakt steuerbar sind, was in dem fast trägheitslosen Arbeiten des Schrittmotors begründet ist [8.10].

Injektionssysteme. Das Injektionssystem dient zur Einschleusung einer definierten Probezone in einen Transport- oder Reagensstrom. Das kontinuierliche Strömen sollte dabei möglichst wenig gestört werden, da Fließsysteme auf Änderungen der Hydrodynamik sehr empfindlich reagieren. Hohe Präzision ist erforderlich, um die durch die Injektion verursachte Dispersion [Gl. (8.3.1)] minimal und das Volumen und die Länge der eingeschleusten Probenzone reproduzierbar zu gestalten. Die Injektion geschieht auf der Druckseite, d. h. nach dem Transportsystem. Zur reproduzierbaren Einbringung der Proben haben sich Probeneindrehschleifen mit Bypass bewährt. Dabei wird ein mit

Probenlösung gefüllter Kanal (durch dessen Volumen das eingebrachte Probenvolumen festgelegt wird) in den Fluß der Träger- oder Reagenslösung eingedreht. Dadurch wird die Probenlösung fast momentan als Segment in die Lösung eingeschleust. Die üblichen Probenvolumina liegen zwischen 5 bis 200 µl (s. Tab. 8.3.3). Im System sind die einzelnen Proben lediglich durch Träger- (oder Reagens-) Lösung getrennt. Da die Durchmischung beim Transport fortschreitet (s. Bild 8.3.9), muß durch entsprechende zeitliche Abstände zwischen den Injektionen der einzelnen Proben gewährleistet werden, daß sich beim Passieren des Detektors benachbarte Probensegmente noch nicht oder nur sehr gering (<1%) überlappen.

Die maximale Probenfrequenz $S_{\max}$ kann bei Kenntnis des σ -Wertes (s. Bild 8.3.10) in Proben/h berechnet werden: $S_{\max} = 3600/4\sigma_t$.

Im allgemeinen werden Probenraten von 60 bis 360 Proben/h erreicht (s. Tab. 8.3.3).

Parameter	Werte
Probenvolumen/µl	5 ... 200
Innendurchmesser des Leitungssystems/mm	$0,5 \pm 0,2$
Fließgeschwindigkeit/ml min ⁻¹	0,5 ... 2,5
Länge des Leitungssystems/m	0,1 ... 2
Detektorvolumen/µl	5 ... 40
Probendurchsatz/h ⁻¹	60 ... 360

Tabelle 8.3.3
Charakteristische Parameter
von FIA-Systemen

Einfacher und auch hinsichtlich der Probenvolumina variabler ist das Einbringen der Probe mit einer Injektion durch ein Septum. Bei dieser aus der Gaschromatographie bekannten Technik ist eine unterschiedliche Beeinflussung auf das hydrodynamische Verhalten des Systems während der Injektion kaum vermeidbar (unterschiedliche Ein-

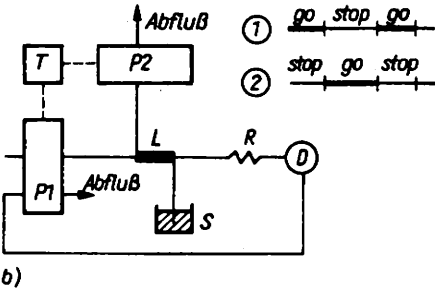
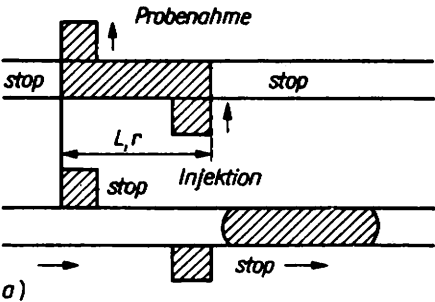


Bild 8.3.13. a) und b) Prinzip der hydrodynamischen Injektion [8.11]

stichtiefe, unterschiedlicher Einstichwinkel), und damit ist von vornherein mit schlechteren Reproduzierbarkeiten zu rechnen. Besonders aber in der Ausarbeitungsphase neuer Applikationen von FIA-Systemen ist die Injektion mittels Dosierspritzen durch ein Septum eine einfache Möglichkeit, um den Einfluß des Volumens der Probenlösung zu untersuchen.

Eine besonders im Hinblick auf prozeßanalytische Anwendungen interessante Möglichkeit zur Probeninjektion wird in der neueren Literatur [8.11, 8.12] beschrieben. Diese »hydrodynamische Injektion« beruht auf folgendem Prinzip: Man benötigt zwei unabhängig voneinander arbeitende und steuerbare Pumpsysteme (Bild 8.3.13a und b).

Die Probenlösung wird durch die Pumpe 1 angesaugt und der Kanal *L* gefüllt. Danach wird die Pumpe 2 eingeschaltet und die Probe in das Leitungssystem gedrückt. Alle Operationen der Pumpen werden über einen Timer *T* gesteuert. Die Vorgänge Ansaugen – Ausstoßen – Ansaugen werden schematisch durch Bild 8.3.13a und b wiedergegeben.

Durch entsprechende Wahl von unterschiedlichen Pumpgeschwindigkeiten und dem teilweisen Absaugen der eingescheulten Probenzonen können auch Verdünnungen damit realisiert werden. So lassen sich Calciumbestimmungen im Meßbereich von 20 bis 200 mg/l bei einem Probendurchsatz von 120/h und einer Reproduzierbarkeit von 1% realisieren.

Reaktionsstrecke. Als Reaktionsstrecke bezeichnet man die Strecke zwischen Injektionspunkt und Detektor. Sowohl durch Wahl der Länge als auch durch das Zusammenfügen verschiedener Bausteine lassen sich beliebige Kombinationen erhalten. Die Schläuche und Reaktionswendeln sowie die anderen Bausteine sind leicht mit Standardverschraubungen der Chromatographie verbindbar. In die Reaktionsstrecke können Module für die Dialyse, Extraktion, Verdünnung u. a. sowie Durchflußreaktoren eingebaut werden.

Detektorsysteme. In der Literatur ist eine Vielzahl von Detektorprinzipien beschrieben, denen eine flow-injection-Strecke vorgeschaltet ist. Die wichtigsten Detektorprinzipien sind neben der Spektralphotometrie die Potentiometrie (Anwendung ionenselektiver Elektroden), die Amperometrie, Coulometrie, Voltammetrie, AAS, AES (ICP), Chemilumineszenz, Nephelometrie, Fluorimetrie und Refraktometrie. Der Anteil atomspektroskopischer Detektionsprinzipien, insbesondere zur Prozeßanalytik, wird dabei immer größer.

Theoretische Betrachtungen zur Leistungsfähigkeit von Durchflußdetektoren im allgemeinen und unter dem Aspekt einer Anwendung in FIA-Systemen wurden in der Literatur [8.13] vorgenommen. Kommerziell verfügbar sind auch elektrochemische Detektoren für die FIA-Analyse, die für amperometrische und voltammetrische Bestimmungen eingesetzt werden. Für die nach dem WALLJET-Prinzip stirnseitig angeströmte Arbeitselektrode wird Kohlepaste, Glaskohlenstoff, Platin, Gold oder ein anderes geeignetes Material verwendet. Analytisch bestimmbar sind alle jenen Substanzen, die an diesen genannten Materialien oxydier- oder reduzierbar sind. Die Nachweisgrenzen liegen bei oft guter Selektivität und einem Durchfluß von etwa 1 ml/min und einem Einspritzvolumen von etwa 10 µl im Nano- bzw. Picogrammbereich.

Eine Sonderstellung nimmt die spektralphotometrische Detektion im sichtbaren Bereich ein. Dabei können beliebige Photometer, die mit Mikrodurchflußküvetten ausgerüstet sind, angewendet werden. Das Volumen der Durchflußküvetten sollte zwischen 8 bis 40 µl liegen. Bei größeren Volumina wird die Dispersion in der Durchflußzelle selbst zu groß und damit das Auflösungsvermögen und daraus folgend die Probenfrequenz gering [Gl. (8.3.1) und Bild 8.3.10].

Es wird eine solche Miniaturisierung der Detektorsysteme für möglich gehalten, daß bei einem Detektorvolumen von 1 µl und durchaus erreichbaren Nachweisgrenzen von 1 µg ml⁻¹ noch 10⁻¹⁵ g eines Analyten oder 10⁵ Moleküle bestimmbar sein sollten. Beispiele für die Anwendung verschiedener Detektionsprinzipien gibt Tabelle 8.3.4 [8.17].

Tabelle 8.3.4

Detektionsmöglichkeiten für die Fließinjektionsanalyse unter besonderer Berücksichtigung prozeßanalytisch relevanter Analyten

Detektionsprinzip	quantitative Bestimmung von
<i>Optische Meßmethoden</i>	
Photometrie:	Al ³⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Cl ⁻ , H ₂ O ₂ , Mo ^{VI} , NH ₃ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , Ni ²⁺ , O ₂ , Pb ²⁺ , PO ₄ ³⁻ , SiO ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , Seltenerdmetalle
Chemilumineszenz:	Co ²⁺ , Cu ²⁺ , H ₂ O ₂ , I ₂ , SO ₃ ²⁻ , Glucose
Turbidimetrie:	SO ₄ ²⁻ , RS ⁻ , NH ₃
AAS und Flammenphotometrie	Na ⁺ , K ⁺ , Li ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Mn ²⁺ , Cr ³⁺ , Al ³⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺
Refraktometrie:	konzentrierte Salzlösungen
<i>Elektrochemische Methoden</i>	
Amperometrie:	Ag ⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Hg ²⁺ , I ⁻ , S ²⁻ , org. Nitroverbindungen, Aminosäuren, Ethanol, H ₂ O ₂
Coulometrie:	NH ₃ , S ₂ O ₃ ²⁻ , Cl ⁻ , H ₂ O, Säuren
ISE:	K ⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Ca ²⁺ , Ag ⁺ , Cl ⁻ , F ⁻
Enzymelektroden:	Glucose, Ethanol, Phenol, Amin
Leitfähigkeitsmessungen:	Säuren, Basen

Signalerfassung und -verarbeitung. Die einfachste Auswerteeinheit ist ein Schreiber, der entweder direkt oder nach Signalwandlung das vom Durchflußdetektor erzeugte Signal aufzeichnet.

Die Auswertung über die Peakhöhe oder -breite sowie die des Signalanstiegs mit der Zeit (stopped-flow-Messungen) erfolgt normalerweise »von Hand«, die Peakflächen-ermittlung mittels Integrators. Interessant ist, daß die Fehler bei einer Auswertung über die Peakhöhe unter FIA-Bedingungen meist kleiner sind als bei einer Auswertung über die Peakfläche. In Anbetracht der hohen Probendurchsätze in einem FIA-System enthalten moderne Geräte (z. B. 5020 Flow-Injection-Analysator, Tecator, Schweden; Cenco-Breda Scientific Instruments) Mikroprozessoren zur Steuerung und zur Auswertung über die Signalthöhe, -fläche, -breite und zur Bewertung kinetischer Daten. Sowohl lineare (lineare Regression) als auch nichtlineare (LAGRANGE-Interpolation) Standardkurven können für eine Eichung verwendet werden. Eine Mehrfachinjektion von Proben und Standards ist möglich bei gleichzeitiger statistischer Bewertung der Ergebnisse. Die Analysenwerte werden in Form eines Druckerstreifens unter Angabe der Probennummer, der dazugehörigen Konzentration und des Meßwertes erhalten. Gleichwohl hat natürlich ein Schreiber seine Berechtigung, da durch die aufgezeichneten Signal-Zeit-Kurven eine Bewertung der Peakform und der Basislinie erfolgt und somit eine bessere Fehlerdiagnose erfolgen kann. Mikroprozessorgesteuerte FIA-Systeme werden insbesondere bei der sich abzeichnenden verstärkten Anwendung der Gradiententechnik

(analytische Nutzung der kontrollierten Dispersion) Einsatz finden, da hierfür eine exakte Steuerung von unabhängig voneinander arbeitenden Pumpsystemen notwendig ist. Anwendungsbeispiele für den Einsatz von Mikroprozessoren in FIA-Systemen werden in der Literatur [8.14] angeführt.

8.3.3.3. Anwendungen der FIA-Technik

Bei dem praktischen Einsatz von FIA-Systemen sind einige Besonderheiten zu berücksichtigen.

Die flow-injection-Analyse ist eine Form der Hochgeschwindigkeitsanalytik. Sie ist deshalb überall dort zweckmäßig, wo ein kontinuierlicher Probenanfall bei möglichst wenig schwankender Matrixzusammensetzung gewährleistet ist (klinische Chemie, Umweltschutzanalytik, Prozeß- und Produktkontrolle). Bei einer angenommenen Probenrate von 200 pro Stunde muß gewährleistet sein, daß bei einschichtiger Auslastung etwa 1500 Proben pro Tag zur Verfügung stehen. Eine andere wichtige Forderung im analytischen Laboratorium besteht häufig darin, bei Probenserien von 50 bis 100 Proben

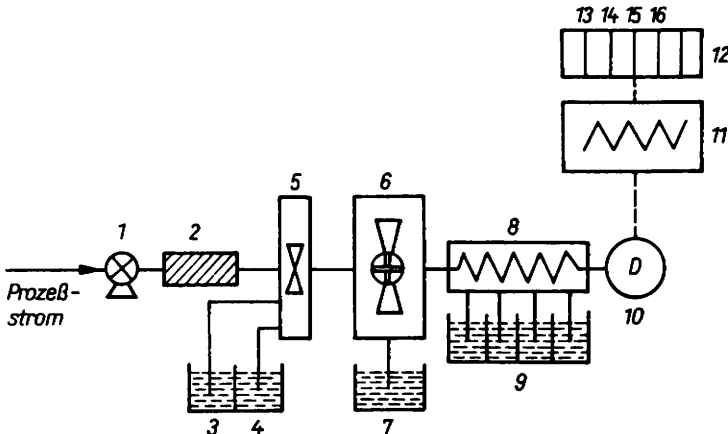


Bild 8.3.14. Einbau eines FIA-Systems zur Prozeßkontrolle

- 1 Pumpe
- 2 Filter
- 3, 4 Standard- und Spüllösung
- 5 Dreiwegeschleife
- 6 Injektor
- 7 Reagens- und Verdünnungslösung
- 8 Reaktionsstrecke
- 9 weitere Reagenslösungen
- 10 Detektor
- 11 Schreiber
- 12 Mikroprozessor
- 13 a/d-Wandler
- 14 Alarmgeber
- 15 automatische Driftkorrektur
- 16 automatische Nacheichung

pro Tag mehrere Komponenten mit unterschiedlichen Methoden zu bestimmen. Hierzu benötigt man einen sehr flexiblen (leicht umrüstbaren) Analysator. Dazu bieten sich FIA-Systeme geradezu an, da sie in wesentlich kürzerer Zeit als z. B. CFA-Analysatoren (luftsegmentierte Durchflußanalysatoren) auf eine andere Bestimmungsmethode umgerüstet werden können. Auch zur praktischen Einführung in das Gebiet der Laborautomatisierung (Direkt- und Postgradualstudium) ist die FIA-Technik sehr geeignet, da sie mit Moduln aufgebaut werden kann, die in fast jedem chemischen Laboratorium vorhanden sind.

Ein Argument, das oft gegen die Anwendung der FIA-Technik vorgebracht wird, ist, daß die FIA nur in Verbindung mit relativ schnell verlaufenden chemischen Reaktionen angewendet werden kann. Das ist prinzipiell richtig, aber die Reaktionsausbeuten bei langsamen Reaktionen können erhöht werden durch

- a) Verlängerung der Reaktionsstrecke,
- b) Reduzierung der Fließgeschwindigkeit,
- c) Anwendung der stopped-flow-Technik (Fließgeschwindigkeit zeitweise $v = 0$).

Da bei der Verlängerung der Reaktionsstrecke die Dispersion zunimmt, ist den Varianten b) und c) der Vorzug zu geben.

Eine Betrachtung aller Anwendungsbeispiele zeigt, daß neben zahlreichen Kationen und Anionen besonders Aminosäuren, Tenside, Pharmazeutika, aber auch Wasser in organischen Lösungsmitteln (nach KARL-FISCHER), Wasserstoffperoxid, pH-Werte sowie physikalische und physikalisch-chemische Größen (Viskosität, Gleichgewichtskonstanten u. a.) mittels FIA-Technik bestimmbar sind.

Eine Auswertung nach Anwendungsgebieten weist aus, daß in jüngster Zeit verstärkt analytische Probleme der Prozeßkontrolle [8.18] und des Umweltschutzes mittels FIA-Analysatoren bearbeitet werden. Im Bild 8.3.14 ist schematisch der Einbau eines FIA-Systems zur Prozeßüberwachung dargestellt [8.15]. Mikroprozessorgesteuert können Produktströme analysiert und damit eine Steuerung chemischer Prozesse vorgenommen werden. Weitere Anwendungen der Fließinjektionstechnik liegen auf den Gebieten der klinischen Chemie, der Wasseranalytik, der Agrochemie und speziell der pharmazeutischen Industrie. Auf Grund der großen Variationsbreite der flow-injection-Technik sind aber weitere Anwendungsmöglichkeiten abzusehen und zu erwarten.

Literatur

- [8.1] KUNZMANN, K.; SCHMIDT, G.: Labortechnik 17 (1984) 21, MLW
- [8.2] SKEGGS, L. T.: Amer. J. clin. Pathol. 28 (1957) 311
- [8.3] REIJNDERS, H. F. R.; MELIS, P.; GRIEPINK, B.: FRESNIUS' Z. analyt. Chem. 314 (1983) 627
- [8.4] MÜLLER, H.; OTTO, M.; WERNER, G.: Katalytische Methoden in der Spurenanalyse. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig 1980
- [8.5] TIETZ, U.; GRÜNKE, U.; KRAUSE, I.: Acta hydrochim. hydrobiol. 8 (1980) 291
- [8.6] NAGY, G.; FEHER, Z. S.; PUNGOR, E.: Analytica chim. Acta 52 (1970) 47
- [8.7] RUZICKA, J.; HANSEN, E. H.: Analytica chim. Acta 78 (1975) 145
- [8.8] RUZICKA, J.; HANSEN, E. H.: Flow-Injection-Analysis. New York: John Wiley & Sons Inc. 1981
- [8.9] Modern Trends in Analytical Chemistry, Part A »Elektrochem. Detection in Flow Analysis«. Budapest: Akademia Kiado 1984, p. 403—406

- [8.10] DRUSCHKE, R.; PESCHEL, M.; SCHWAAR, M.: messen—steuern—regeln **23** (1980) 432
- [8.11] RUZICKA, J.; HANSEN, E. H.: *Analytica chim. Acta* **145** (1983) 1
- [8.12] MÖLLER, J.: *Laborpraxis* **3** (1983) 2
- [8.13] POPPE, H.: *Analytica chim. Acta* **114** (1980) 59
- [8.14] BETTERIDGE, D.; FIELDS, B.: *Analytic. Chem.* **50** (1978) 654
- [8.15] RANGER, C. B., in: *Automated Stream Analysis for Process Control*. London: Academic Press 1982
- [8.16] Polymetron, Silikostat[®], Kontinuierliche Kieselsäuremessung in Reinstwasser
- [8.17] MATSCHINER, H.; RÜTTINGER, H.: *Wissenschaft und Fortschritt* **35** (1985) 2
- [8.18] VAN DER LINDEN, W. E.: *Analytica chim. Acta* **179** (1986) 91

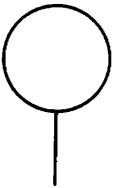
9. Problemstellungen

9.1. Darstellung von Meß- und Automatisierungseinrichtungen in technologischen Schemata

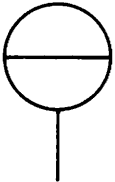
In verfahrenstechnischen Prozessen werden vielfältige Mittel der Prozeßanalytik und der Meßtechnik eingesetzt. Ihre Aufgaben und ihre Wirkungsart werden durch eine standardisierte Symbolik nach TGL 14091/01 [9.1] im Funktionsschema technologischer Anlagen dargestellt. Die zugehörigen gerätetechnischen Einzelheiten (z. B. verwandtes Meßprinzip) sind in der TGL 14092/02 festgelegt.

Nachfolgend werden auszugsweise wesentliche Grundsymbole erläutert:

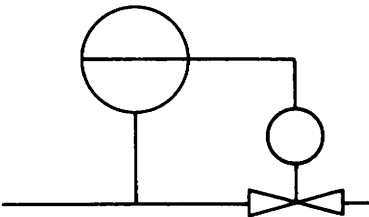
MSR-Stelle mit örtlicher Meßwertübertragung. In den Kreis wird das zugehörige Buchstabensymbol (Tab. 9.1.1, S. 164) eingetragen. Der Kreis ist mit der Entnahmestelle des Meßsignals (Meßort) verbunden.



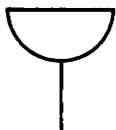
MSR-Stelle mit Fernübertragung des Meßwertes. Der obere Halbkreis enthält das Buchstabensymbol, der untere die Meßstellen-Nummer.



Meßstelle mit Regelung. Das Meßsignal wird auf die Stelleinrichtung geführt, bestehend aus Stellantrieb und Stellglied.



Probenahmestelle, Kennzeichnung der Meßgröße



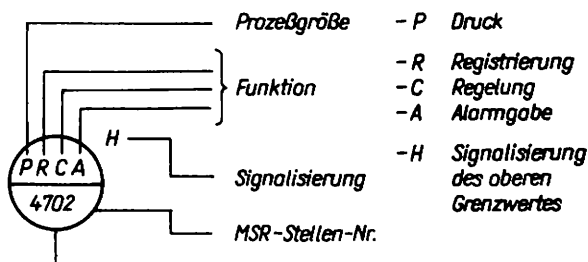
Prozeßgrößen und Automatisierungsfunktionen sind durch Kennbuchstaben darzustellen. Dabei steht der Kennbuchstabe für die Prozeßgröße stets an erster Stelle. Die weiteren Buchstaben kennzeichnen die Funktion der Automatisierungseinrichtung. Dabei gilt die Reihenfolge (s. Tab. 9.1.1, S. 164).

I R C T Q S Z A B

Grenzwerte, stets in Verbindung mit der Funktion A (Alarmgabe), werden am Sinnbild oben rechts durch H (oberer Grenzwert) und L (unterer Grenzwert) dargestellt.

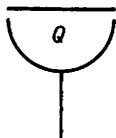
Die Prozeßgrößen Q und X sind durch Formelzeichen oder Werte rechts neben oder unter dem Sinnbild zu präzisieren.

Beispiele ~



Probenahme
 K_2O

Probenahmestelle, Stoffentnahme für laboranalytische K_2O -Bestimmung



Q I R
pH-Wert

Anzeige und Registrierung des pH-Wertes

Q R
 O_2

Registrierung der Sauerstoffkonzentration

T I R C A H

Temperaturmessung, Anzeige und Registrierung, Regelung und Alarmgabe bei Erreichen eines oberen Grenzwertes

D R C Z

Dichtemessung, Registrierung, Regelung und Noteingriff

F I C Q S

Durchflußmessung, Anzeige, Regelung, Zählung und Schaltfunktion

L I R

Füllstandsmessung, Anzeige und Registrierung

• Weitere Details sind dem genannten Standard zu entnehmen.

Tabelle 9.1.1

Kennbuchstaben für Prozeßgrößen und Automatisierungsfunktionen

Kennbuchstabe	Prozeßgröße gemessener oder gesteuerter Parameter	Modifizierung	Funktion
A	—	—	Signalisierung Alarm
B	—	—	optische Binäranzeige mit Ja/Nein-Aussage
C	—	—	Regelung
D	Dichte	Differenz	—
F	Durchfluß	Verhältnis	—
I	—	—	Anzeige, analog oder digital
L	Füllstand	—	—
M	Feuchte, absolut, relativ	—	—
P	Druck, Vakuum	—	—
Q	Qualität (Analyse, Konzentration, pH-Wert, Leitfähigkeit . . .)	Gesamtsumme Dosierung	—
S	Geschwindigkeit, Frequenz	—	Schaltfunktion
T	Temperatur	—	Umformung
V	Viskosität	—	Stellfunktion
X	Sonstige Prozeßgrößen	—	sonstige Funktion
Z	—	—	Noteingriff
R	Radioaktivität	—	Verblockung Registrierung

9.2. Kontinuierliche Gasanalyse

Bei vielen technischen Prozessen fallen Gase oder Gasgemische an. Sie können sowohl als Roh- oder Endprodukt auftreten, als Abfallprodukt oder auch als Hilfsstoff (z. B. Schutzgas). Für die Prozeßführung ist die Analyse dieser Gasgemische erforderlich, dabei können hohe Gehalte bis hin zu Spurenverunreinigungen zu bestimmen sein. Hierzu setzt man die im Abschnitt 3. beschriebenen Methoden der kontinuierlichen Analyse ein. Dabei ist jedoch das Analysengerät nur ein einzelnes Glied einer ganzen Meßkette (Bild 9.2.1). Aufbau und Probleme einer solchen Meßkette sollen im folgenden dargestellt werden.

Probenahme. Die Probenahme des Meßgases erfolgt durch eine Gasentnahmesonde. Sie ist entweder unmittelbar in der Gasleitung eingebaut oder im Nebenschluß (by-pass). Je nach der Temperatur des Gases sind die Sonden aus Stahl (200 bis 900 °C) oder aus Oxidkeramik (900 bis 1100 °C) gefertigt. Bei großen Staubmengen in der Gasleitung und bei Gasgeschwindigkeiten $> 6 \text{ m s}^{-1}$ muß die Sonde mit einem zusätzlichen Staubfilter versehen sein. Um eine repräsentative Gasprobe zu erhalten, sind insbesondere die beiden folgenden Punkte zu beachten:

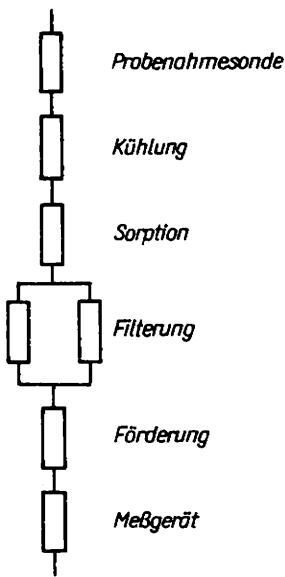


Bild 9.2.1. Prinzipaufbau einer Prozeßmeßkette

1. Die Entnahmesonde muß bei der Arbeitstemperatur gasdicht eingebaut sein, um das Eindringen von Falschluf zu verhindern.
2. Die Entnahmesonde muß im freien Gasstrom liegen. Sie darf nicht in einem toten Winkel angebracht sein oder an Stellen, an denen die Gefahr einer Bildung von »Gasfäden« besteht.

Generell ist aus den physikalisch-chemischen Eigenschaften des Gases abzuleiten, ob eine repräsentative Probenahme überhaupt möglich ist. Sie kann durch temperaturabhängige Gleichgewichte (z. B. $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$) oder durch die Reaktion der Sonde mit korrosiven Gasbestandteilen (Cl_2 , HCl , $\text{SO}_2 \dots$) in Frage gestellt sein. Gase unter hohem Druck (Grenzwert ca. 0,2 bar) müssen durch geeignete Reduziereinrichtungen entspannt werden. Auch dabei besteht die Gefahr einer Probenverfälschung durch Phasenumbildung.

Kühlung. Grundsätzlich muß das Meßgas auf eine konstante Temperatur gekühlt werden, die gleichzeitig die tiefste Temperatur im gesamten Meßsystem darstellt. Dabei sind leicht kondensierbare Bestandteile des Meßgases so früh wie möglich abzuscheiden. Wegen seiner Einfachheit und seines hohen Grades an Explosionsschutz wird der Wasserkühler häufig benutzt. Er wird räumlich unterhalb der Gasentnahmesonde angeordnet. Bei einem üblichen Kühlwasserbedarf von 50 bis 100 l $\text{H}_2\text{O}/\text{h}$ können im Sommer Schwierigkeiten auftreten. Für die Kühlung von Einzelleitungen ist der Elektrokühler mit Peltierelementbatterien besonders zuverlässig. Durch ein eingebautes Kontaktthermometer kann hohe Temperaturkonstanz erreicht werden, selbst bei Außentemperaturen von $+45^\circ\text{C}$ kann man eine konstante Kühlwassertemperatur von $+5^\circ\text{C}$ einhalten.

Sorption. In manchen Fällen ist die sorptive Entfernung eines aggressiven Bestandteils oder auch des Wassers nötig. (Oft wirkt das Meßgas im feuchten Zustand korrosiv.)

Bei Wahl eines passenden Sorptionsmittels (Tab. 9.2.1) können störende Bestandteile auf sehr einfachem Wege entfernt werden. Als Nachteil ist der laufende Verbrauch des Sorptionsmittels anzusehen. Deshalb soll diese Reinigungsart auf geringe Primärkonzentrationen beschränkt bleiben. Häufig reagieren die Sorptionsmittel nicht spezifisch, so daß unter Umständen auch der Analyt teilweise gebunden werden kann.

Tabelle 9.2.1
Häufige Sorbenzien

Sorbens	Abscheidung von
Molekularsiebe	H ₂ O (erreichbarer Taupunkt – 70 °C) sowie weitere Komponenten
Silicagel	H ₂ O CO ₂ NH ₃ , niedere KW
Calciumchlorid	H ₂ O SO ₂ NH ₃
Calciumoxid	H ₂ O CO ₂ SO ₂
Aktivkohle	H ₂ O NH ₃ CO ₂ SO ₂ niedere KW, Öl- und Lösungsmitteldämpfe

Filterung. Der Schwebstoff- und Feststoffgehalt des Meßgases sowie die Korngrößen der Stäube schwanken meist in sehr weiten Grenzen. Es muß auf jeden Fall verhindert werden, daß durch hohe Schwebstoffanteile das Entnahmesystem verstopft oder daß durch Feinstaub z. B. das optische System eines Meßgerätes beeinträchtigt wird. Für die Auswahl der Filtermethode (Tab. 9.2.2) sind entscheidend

- der Aggregatzustand der Schwebstoffe (Nebel, Rauch),
- die Größe der auszufilternden Teilchen.

Filteranlagen werden meist paarig angeordnet, damit bei der notwendigen Reinigung eines Filterelements der Meßbetrieb aufrechterhalten wird.

Tabelle 9.2.2
Filteramaturen (genormte Durchflußmenge 30 ... 60 l/h)

Filterart	Prinzip	Anwendung
Filterkerzenarmatur	keramisches Porenfilter	trockene und staubige Gasproben
Verbundfilter- armatur	keramisches Porenfilter mit Mantel aus PVC- Watte	feuchte, teerhaltige Meßgase
Magnetfilter	Magnetpatrone	eisenstaubhaltige Gasproben
Magnetverbund- filter	keramisches Porenfilter mit Magnetpatrone	trockene und staubige, Eisenstaub enthaltende Gasproben

Förder- und Dosiermittel. Wenn das Meßgas nicht unter genügend hohem Überdruck ansteht, um selbständig durch die Analysenmeßeinrichtung zu strömen, sind Gasförderpumpen einzusetzen. Man benutzt Membranpumpen, Taumelscheibenpumpen (und in Sonderfällen Drehkolbengebläse). Alle gasanalytischen Bestimmungen sind auf die Messung der Teilchenzahl pro Volumenelement zurückzuführen. Da diese vom Druck abhängig ist, muß Sorge dafür getragen werden, daß am Analysengerät stets der gleiche

Druck ansteht. Dies erreicht man am einfachsten durch eine Differenzdruck-Perlf Flasche. Bei ihr stellt sich der Druckunterschied zwischen Gerteein- und -ausgang konstant ein, unabhängig vom Füllstand des Gefäßes.

Die Megasleitung. Das Material der Megasleitung ist der Art des Meßgases anzupassen. Kupferleitungen können mit dem Meßgas reagieren, wenn es Acetylen oder H_2S enthält. Bei Kunststoffen ist generell zu prüfen, ob der Weichmacher (z. B. mit H_2S) reagieren kann. Kunststoff- oder Gummileitungen sind für verschiedene Gaskomponenten unterschiedlich durchlässig. Länge und Querschnitt der Megasleitung bestimmen weitgehend das zeitliche Verhalten der Meßanlage. In Abhängigkeit von Länge, zugelassenem Druckabfall und tragbarer Totzeit (Tab. 9.2.3 und 9.2.4) ist der Querschnitt der Leitung zu bemessen. Im allgemeinen werden Röhre oder Schläuche mit einem Innendurchmesser von 4 mm eingesetzt.

	Innendurchmesser		
	4 mm	6 mm	8 mm
Totzeiten in $s\ m^{-1}$	1,5	3,5	6,0
Druckabfall in mm WS m^{-1}	1,8	0,8	

Tabelle 9.2.3
Totzeit und Druckabfall bei Gasfluß
von $30\ l\ h^{-1}$

Funktionselement	T_{95} in s
Gasentnahmesonde	10 ... 40
Trockner	55
Filterkerze + Pumpe + Perl- flasche + Verteiler	65 ... 120
Physikalischer Analysator	3
— desgl. mit Hilfsreaktion	25
Megasleitung $l = 50\ m$ $d_i = 6\ mm$	170

Tabelle 9.2.4
Dynamisches Verhalten der einzelnen
Funktionselemente [3.1] für Megasstrom
 $30\ l\ h^{-1}$

Zuverlässigkeit. Die proanalytische Meßkette ist durch Hintereinanderschalten aller dieser beschriebenen Funktionselemente gebildet. Sie muß einen hohen Grad an Betriebssicherheit besitzen, d. h., sie muß ihre Funktion über eine möglichst lange Zeitdauer erfüllen. Deshalb werden alle Funktionselemente, deren Wirksamkeit zeitlich begrenzt ist, mindestens paarig angeordnet. Durch einfaches Umschalten kann dann die geforderte lange Betriebszeit realisiert werden. Soll eine Meßkette die Verfügbarkeit von 0,999 besitzen, d. h., sie darf bei ununterbrochenem Betrieb im Jahr (≈ 6000 Betriebsstunden) erst nach 5994 Betriebsstunden ausfallen, so muß nach Gleichung (2.2.19) jedes der sechs Glieder (Bild 9.2.1) eine fast zehnfach höhere Zuverlässigkeit aufweisen ($\sqrt[6]{0,999} = 0,999833$). Die Ausfallrate $p = 0,0001$ für die Parallelschaltung (Sorption, Filterung) führt zu $p_i = 10^{-2}$, d. h., das einzelne Filter- oder Sorptionselement darf begrenzte Wirkungsdauer besitzen.

Anwendungsbeispiel. Erkennung explosionsfähiger Gasgemische [9.2]. Im Rahmen von Maßnahmen zum Explosionsschutz ist es notwendig, das Entstehen explosionsfähiger Gemische frühzeitig zu erkennen. Solange die Explosionsgefahr nur durch eine einzelne brennbare Komponente hervorgerufen wird, ist die Analyse des vorliegenden Gemisches kaum problematisch. In diesem Falle wird der Wasserstoff z. B. mittels Dichtemessungen bestimmt, während sich der Infrarotanalysator für die organische Komponente sehr gut eignet. Die Meßbereiche bereiten keine Schwierigkeiten, da die unteren Zündgrenzen der brennbaren Komponenten in Luft in der Größenordnung von einigen Volumenprozent liegen.

Alle diese Geräte lassen sich jedoch nicht einsetzen, wenn die Art der brennbaren Komponente wechselt oder wenn die Explosionsgefahr durch Gemische mehrerer brennbarer Komponenten mit wechselnder Zusammensetzung hervorgerufen wird. In solchen Fällen kann die Annäherung an die Explosionsgrenze auf indirektem Wege ermittelt werden. Diese Methode beruht darauf, daß trotz unterschiedlicher Zündgrenzen der einzelnen Komponenten der Restsauerstoffgehalt nach der Verbrennung einen recht einheitlichen Wert besitzt. Für die meisten Gemische an der unteren Explosionsgrenze liegt dieser in dem relativ engen Bereich von 10 bis 12 Vol.-% (bezogen auf Mischungen mit Luft, s. Tabelle 9.2.5). Die gefahrlose Verbrennung derartiger explosionsfähiger Gemische gelingt auf katalytischem Wege. In der Kombination eines explosionsgeschützten katalytischen Verbrennungssofens mit einem ebenfalls explosionsgeschützten Sauerstoffanalysator (und dem anderweit notwendigen Zubehör) kann dann eine sehr flexibel einsetzbare Explosionswarnanlage aufgebaut werden (Bild 9.2.2). Sie entspricht im wesentlichen

Verbindung	untere Explosionsgrenze	Rest-O ₂
CH ₄	4,9	11,3
C ₂ H ₆	3,0	10,7
C ₃ H ₈	2,1	10,7
C ₄ H ₁₀	1,5	11,5
C ₁₀ H ₂₂	0,7	10,5
C ₂ H ₄	2,7	13,0
C ₃ H ₆	2,0	12,2
C ₂ H ₂	1,5	17,3
C ₆ H ₆	1,2	11,8
CH ₃ OH	5,5	12,6
C ₂ H ₅ OH	3,5	10,5
HCHO	7,0	13,5
CH ₃ CHO	4,0	10,8
CH ₃ COCH ₃	2,1	12,7
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	1,6	11,6
CO	12,5	13,1
Mittelwert (aus 50 Einzelwerten)		11,4% O ₂
Standardabweichung		1,8% O ₂

Tabelle 9.2.5
Untere Explosionsgrenze
und Restsauerstoff
nach der Verbrennung
(in Vol.-%) (auszugsweise
nach [9.2])

einer normalen Anlage zur Sauerstoffbestimmung, nur daß in die Gasleitung zum Sauerstoffmeßgerät noch der Verbrennungsofen und nachfolgend die Kühleinrichtung mitsamt Kondensatabscheidung eingeführt sind. An einem dem Analysengerät nachgeschalteten Regler kann der Wert eingestellt werden (z. B. 50% Explosionsgrenze oder bei Gemischen mittlere Explosionsgrenze minus Vertrauensintervall), bei der Warnung erfolgen oder Alarm ausgelöst werden soll.

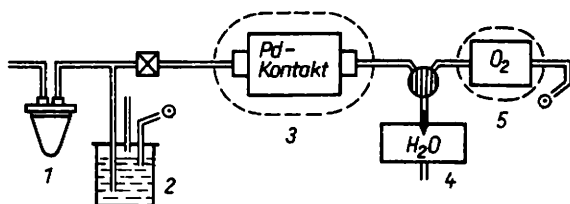


Bild 9.2.2. Meßkette zur Bestimmung des Restsauerstoffgehaltes

- 1 Filterkerze
- 2 Differenzdrucksprudler
- 3 Verbrennungsofen (ex-Schutz)
- 4 Kühler und Kondensatfänger
- 5 Permylt (ex-Schutz)

9.3. Beispiele und Anwendung von Leitfähigkeitsmessungen [9.3]

Wasseraufbereitung. Die Ansprüche an die Reinheit des Wassers sind in den letzten Jahrzehnten sprunghaft gestiegen. Die Herstellung verschiedener chemischer Produkte, die Fabrikation von Halbleiterbauelementen und nicht zuletzt die modernen Hochdruckdampferzeuger erfordern ein salzarmes bzw. vollentsalztes Wasser.

Bei den heute allgemein üblichen Verfahren der Wasseraufbereitung mit Ionenaustauschern läßt sich eine sehr weitgehende und mit Mischbettaustauschern auch eine praktisch totale Entsalzung des Wassers erreichen. Das Arbeitsvermögen eines Austauschers ist nach einem bestimmten Wasserdurchsatz erschöpft und muß durch Regeneration wieder hergestellt werden.

Da also eine Vollentsalzungsanlage grundsätzlich nicht kontinuierlich arbeiten kann, ist zur Überwachung des Betriebes eine Reihe von Analysenmeßgeräten nötig. Dabei stellt die elektrolytische Leitfähigkeit eine der wichtigsten Meßgrößen dar, da sich eine Erschöpfung der Austauschermasse durch eine Veränderung in der Wasserqualität zu erkennen gibt. Die Leitfähigkeitsmeßstellen werden dabei so gewählt, daß sich mit ihrer Hilfe der Betriebszustand, der Zeitpunkt für das Außerbetriebsetzen, der Verlauf der Regeneration und der Zeitpunkt der Wiederinbetriebnahme erkennen lassen. Es ist verständlich, daß hiervon ein wirtschaftlich optimaler Betrieb abhängt. Die Leitfähigkeitsmessung wird dabei durch pH-Messung und durch SiO_2 -Meßeinrichtungen sinnvoll ergänzt.

Am Arbeitsspiel eines Anionenaustauschers (Bild 9.3.1) erkennt man, daß das Ende des Auswaschens der von der Regenerierung stammenden Natronlauge durch ein starkes Absinken der Leitfähigkeit angezeigt wird. Der pH-Wert sinkt ebenfalls auf einen konstanten Wert im leicht alkalischen Bereich (Ursache: Kationenschlupf des vorgeschalteten Kationenaustauschers). Die Erschöpfung gibt sich dadurch zu erkennen, daß zuerst die relativ schwer zu bindende Kieselsäure durchbricht. Die Leitfähigkeit nimmt dagegen etwas ab, weil das vom Kationenschlupf vorhandene Salz nicht mehr in Natronlauge umgewandelt wird und das Neutralsalz eine geringere Leitfähigkeit aufweist. Mit dem weiteren Rückgang des Hydroxyl-austauschs kommt es zu einem starken

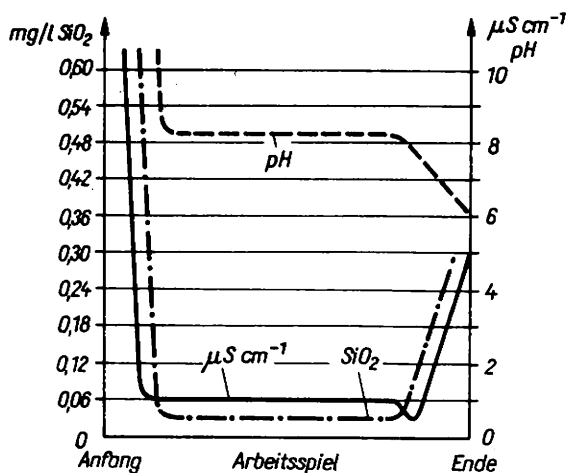


Bild 9.3.1. Arbeitsspiel eines stark basischen Anionenaustauschers zwischen zwei Regenerationen

Leitfähigkeitsanstieg infolge Durchbruchs von freier Säure. Der pH-Wert sinkt entsprechend ab.

Das entsprechende Arbeitsspiel eines Kationenaustauschers zeigt Bild 9.3.2. Der Kationenaustauscher wandelt das Salz des Rohwassers in die zugehörigen Säuren um (entsprechend niedriger pH-Wert). Die Leitfähigkeit liegt infolge der höheren Beweglichkeit der Wasserstoffionen höher als die des Rohwassers. Nähert sich der Kationenaustauscher seiner Erschöpfung, so steigt der pH-Wert, und die Leitfähigkeit sinkt ab, da statt der freien Säuren die unveränderten Neutralsalze auftreten.

In der Praxis wird ein Ausfahren der Filter bis zur völligen Erschöpfung möglichst vermieden. Eine günstige Fahrweise des Austauschers, die eine völlige Erschöpfung der Austauschermasse und die Folgen eines Durchbruchs vermeidet, besteht in der Anwendung der Differenzmeßtechnik. Dabei wird eine Sonde in das Harzbett oberhalb des Düsenbodens eingebracht. Das Auftreten einer Leitfähigkeitsdifferenz mit dem Auslauf des Austauschers signalisiert die kurz bevorstehende Erschöpfung.

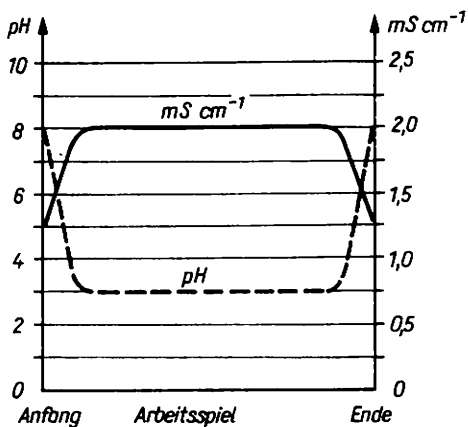


Bild 9.3.2. Arbeitsspiel eines Kationenaustauschers zwischen zwei Regenerationen

Wasser- und Dampfkreislauf im Kraftwerk. Die Folgen von zu hohem Salzgehalt im Dampf eines Hochdruckkraftwerkes sind hinlänglich bekannt. Daher ist die Kontrolle der Dampfreinheit neben der Überwachung von Speisewasser und Kondensaten durch Leitfähigkeitsmessung eine ganz wichtige Aufgabe, und man findet in einem Kraftwerk meist sehr viele Leitfähigkeitsmeßstellen. Außer den Salzen üben aber auch die im Dampf bzw. Wasser enthaltenen Gase einen Einfluß auf die spezifische Leitfähigkeit aus. Neben dem CO_2 , dessen Leitwert sich nur schwach bemerkbar macht, ist es vor allem das NH_3 , welches im gesamten Wasser-Dampf-Kreislauf zu finden ist. Die Anwesenheit von NH_3 hat zur Folge, daß Veränderungen im Salzgehalt nicht eindeutig zu erkennen sind. Mit Hilfe eines zwischen zwei Leitfähigkeitsmeßstellen geschalteten Kationenaustauschers und der Erfassung der Differenz kann man aber zu eindeutigen Aussagen kommen.

An dieser Stelle muß etwas zur Praxis der Probenahme und Untersuchung derselben im Laboratorium gesagt werden. Man beobachtet zuweilen mehr oder weniger große Abweichungen zur Meßwertanzeige der fest installierten Geräte. Es wird dabei die Veränderung dieser Proben durch den Transport unterschätzt, insbesondere wenn es sich um hochreines Wasser handelt. Der Einfluß des Kohlendioxids der Luft und sogar die Löslichkeit von Glas kann ebenso wenig vernachlässigt werden, wie die Fehler, die durch die Messung bei völlig anderen Temperaturen entstehen, wenn die Temperatursgleichsanordnung nicht genau an die Inhaltsstoffe angepaßt ist. Bei der Messung vor Ort spielen diese Einflußgrößen keine so entscheidende Rolle, zumal es sich niemals um Absolut-, sondern immer um Relativmessungen handelt. Für Vergleichsmessungen bewähren sich hier tragbare Batteriegeräte.

Leitfähigkeitsmessungen in Brauch- und Abwasser. In dem Maße, wie der Wasserverbrauch durch die überall zunehmende Industrialisierung steigt, erhöht sich auch die Verschmutzung der Flüsse. Dieses überaus ernstzunehmende Problem zwingt alle Betriebe, das von ihnen verwendete Wasser auf Brauchbarkeit zu kontrollieren. Vor allem sind sie aber verpflichtet, das ihren Betrieb verlassende Abwasser so zu behandeln, daß es den Vorfluter nicht stark belastet.

Zur Beurteilung der Salzbelastung ist mit der Leitfähigkeitsmessung eine Methode gegeben, die im Gegensatz zur Bestimmung des Abdampfdruckstandes eine momentane Kontrolle eines Brauchwassers zuläßt. Auch im freien Gelände ist eine Leitfähigkeitsmessung möglich, da Meßgeräte mit Batteriebetrieb zur Verfügung stehen.

Bei der Abwasserkontrolle ist die Anwendung der Leitfähigkeitsmessung aber problematisch, da der Verschmutzungsgrad an den Elektroden sehr groß ist. Zur Vermeidung von Meßwertverfälschungen wäre ein kaum vertretbarer Wartungsaufwand erforderlich. Alle Messungen in solchen Wässern liefern nur Orientierungs- bzw. Vergleichswerte, da die Zusammensetzung der Inhaltsstoffe zumeist nicht bekannt ist.

9.4. Prozeßanalytik von Schüttgütern der Kaliindustrie [9.4]

Grundlagen. Die Kaliindustrie stellt auf der Basis eigener Rohstoffquellen ein umfangreiches Düngemittelsortiment her. Zur Kontrolle der Prozeßabläufe bildet die zeitgerechte Bereitstellung von Analysenwerten einen wichtigen Aspekt.

Die bei dem Verarbeitungsprozeß anfallenden Schüttgüter teilt man ein nach ihrer Konsistenz (trockene oder feuchte Schüttgüter) oder nach ihrer Herkunft im Betriebs-

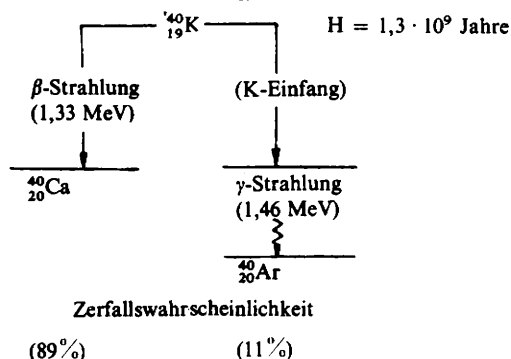
geschehen (bergmännisch gewonnene Rohsalze, Konzentrate aus den einzelnen Prozeßstufen, Endprodukte, Rückstände und Schlämme). Der K_2O -Gehalt ist für die Prozeß- und Qualitätssteuerung in allen Prozeßstufen die wichtigste zu bestimmende Größe. Für seine Bestimmung im Laboratorium sind zahlreiche Analysenverfahren bekannt. Wegen ihres mehr oder weniger großen Zeitaufwandes fallen die gewonnenen Analysenwerte aber sehr stark zeitverschoben an, sie sind deshalb für die Prozeßführung nur von bedingtem Wert. Einzig gestattet die radiometrische Kaliumbestimmung eine echte on-line-Analytik (Tab. 9.4.1). Das nur in einer Konzentration von 0,01% im Kalium vorliegende instabile Isotop $^{40}_{19}K$ zerfällt bei einer Halbwertszeit von $1,3 \cdot 10^9$ Jahren mit einer Wahrscheinlichkeit von 89% unter Aussendung von β -Strahlen in das Isotop $^{40}_{20}Ca$ und einer Wahrscheinlichkeit von 11% unter Aussendung von γ -Strahlung in das Isotop $^{40}_{20}Ar$. Das meßtechnisch die β -Strahlung (Reichweite im Salz etwa 4 mm) erfassende Analysenverfahren dient vor allem als diskontinuierliches Verfahren zur Ermittlung des K_2O -Gehaltes des Rohsalzes im Laboratorium und zur radiometrischen K_2O -Bemusterung unter Tage. Beide Anwendungsformen stellen noch kein Prozeßanalysenverfahren dar. Das kann erst durch die Nutzung der γ -Messung (Sättigungsschichtdicke im Salz etwa 800 mm) realisiert werden. Wegen der geringen Absorption der γ -Strahlung durch das Material trägt eine wesentlich größere Substanzmenge zur Messung bei. Sie wird deshalb fast ausschließlich als kontinuierliches Prozeßanalysenverfahren eingesetzt. Bei der kontinuierlichen Messung wird laufend im Salzstrom gemessen. Die Messung der γ -Strahlung erfolgt mit Szintillationszählern. Die im Kristall erzeugten Lichtblitze treffen auf die Photokathode eines SEV, der sie so verstärkt, daß am Arbeitswiderstand

Tabelle 9.4.1.
Radiometrische K_2O -Bestimmung

1. Isotope des Kaliums

Massenzahl	Stabilität	Isotopenverhältnis
39	stabil	93,08
41	stabil	6,91 (6,76)
40	instabil	0,01 (0,0118)

2. Umwandlung des Isotops $^{40}_{19}K$



3. Meßprinzipien

- β -Messung Sättigungsschichtdicke ≈ 4 mm
Anwendung: geringe Stoffmengen
Impulsraten: 75 ... 195 Imp./% K_2O
- γ -Messung Sättigungsschichtdicke ≈ 800 mm
Impulsraten: 10^3 ... $1,5 \cdot 10^3$ Imp./% K_2O

ein Spannungsimpuls erzeugt wird, der ein Maß für den K_2O -Gehalt darstellt. Die Impulse werden zu einem elektrischen Ausgangssignal integriert, das dem Mittelwert des K_2O -Gehaltes des Meßgutes innerhalb einer bestimmten Zeitspanne entspricht. Bedingt durch den statistischen Charakter des radioaktiven Zerfalls der Atome, werden die zu messenden Impulse in unregelmäßiger Folge gemessen. Mehrere Einzelmessungen ergeben eine Verteilung nach POISSON um das mittlere wahrscheinliche Ergebnis. Um z. B. eine Streuung von 1% rel. einzuhalten, sind wegen [Gl. (2.1.8)]

$$\sigma = \sqrt{n} \quad \text{und} \quad \frac{\sigma}{n} = \frac{\sqrt{n}}{n} = 0,01 \quad (9.4.1)$$

mindestens 10^4 Impulse zu messen. Auf die Richtigkeit der Analysenwerte hat die Belegungshöhe durch das Schüttgut im Produktstrom entscheidenden Einfluß. Die Schüttguthöhe muß konstant sein, besser ist es, wenn die Sättigungsschichtdicke erreicht wird. Entsprechendes gilt für den Schüttdichteinfluß. Kann die Schüttdichte nicht konstant gehalten werden, so muß der Schüttdichteinfluß kompensiert werden. Der Langzeitfehler der Meßeinrichtung ist minimal. Zu beachten sind Schwankungen in der Zusammensetzung (Kieseriteinfluß) und Feuchteschwankungen $> \pm 0,1\%$. Im letzteren Fall muß eine Feuchtekompensation vorgenommen werden.

Prozeßanalytischer Einsatz. Zur Überwachung des einen Rohsalzbunker verlassenden Produktstromes sind zwei unabhängig voneinander arbeitende Sonden eingesetzt. Die Meßergebnisse werden in der zentralen Meßwarte angezeigt, darüber hinaus von einem Prozeßrechner erfaßt und gespeichert. Sie können auf Abruf ausgedruckt werden und dienen einerseits zur Steuerung der Reagensdosierung für die Flotation, andererseits zur Bilanzierung und Abrechnung des Wertstoffgehaltes K_2O . Die Integrationszeit beträgt 8 min. Es werden je nach K_2O -Gehalt 250 bis 300 Imp./s gemessen. Der statistische Fehler wird damit hinreichend klein gehalten. Da eine einwandfreie Funktion der gesamten Meßanlage Grundlage für zuverlässige Analysenergebnisse ist, wird auf die Kontrolle der Anlage großer Wert gelegt. Dabei werden mehrere Kontrollverfahren angewendet.

1. Durch einen Vergleich der Meßergebnisse der beiden Sonden (alle 24 h) lassen sich kurzfristige Störungen oder fehlerbehaftete Ergebnisse einer Sonde schnell erkennen.
2. Der Ausbau der beiden Sonden aus dem Silo und das Messen der Impulszahl an Vergleichssalzen in Kontrollbehältern gestatten Änderungen zu erkennen, die ihre Ursache in den Sonden oder dem Prozeßanalysator selbst haben.
3. Zur Kontrolle der Eichfunktion wird der Schüttgutstrom im Silo angehalten. Es werden die Impulse gezählt (Doppelbestimmung), Kontrollproben aus dem die Sonde umgebenden Schüttgut gestochen und im Laboratorium nach entsprechender Aufbereitung mehrfach analysiert. Dadurch werden alle Änderungen im Schüttgut (chemische Zusammensetzung, Körnung, Schüttdichte) erfaßt. Insgesamt kann damit eingeschätzt werden, daß die Eichfunktion für die radiometrische Ermittlung des K_2O -Gehaltes ein sehr stabiles Verhalten zeigt.

Die bei gegenseitiger Kontrolle der beiden Sonden (Pkt. 1) erhaltenen Differenzen über einen längeren Zeitraum sind im Bild 9.4.1 dargestellt. Es deutet sich bereits an, daß mehr Werte unterhalb der Nulllinie liegen als oberhalb. Besonders deutlich wird dieses

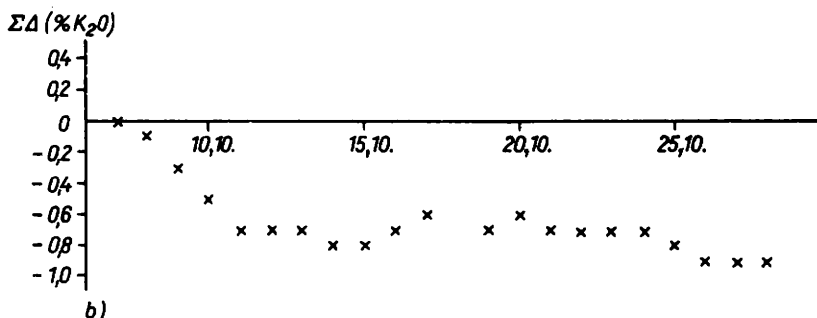
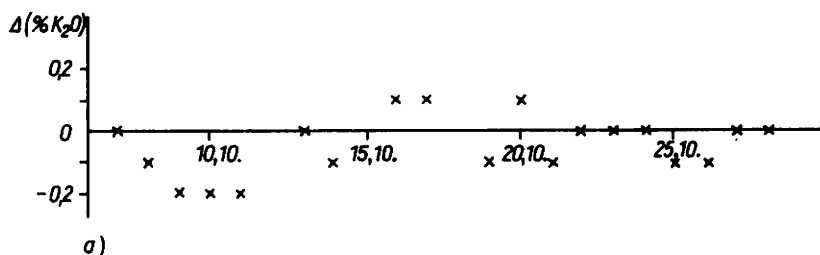


Bild 9.4.1. Differenzen zwischen den Meßwerten von Sonden

a) Differenzen zwischen zwei parallel laufenden Sonden

b) Darstellung als kumulierte Differenzen

Auftreten in der Karte der kumulierten Differenzen (Abschn. 7.3.2.). Diese Kontrollkarte läßt zeitweise systematische Differenzen zwischen den Meßwerten beider Meßanlagen erkennen. Die systematischen Differenzen treten vor allem am Anfang des angeführten Zeitraumes auf und äußern sich im Abfallen der graphisch dargestellten Werte. Danach tritt eine gute Übereinstimmung auf, die sich im waagerechten Verlauf der Werte äußert. An diesem Beispiel läßt sich sehr gut der Aussagewert der kumulierten Differenzsummenteknik demonstrieren.

Bei einer Verarbeitung von 1000 t/h Rohsalz ergibt sich mit Hilfe des Fehlerfortpflanzungsgesetzes als Tagesdurchschnittswert eine Streuung von ≈ 35 t K_2O für die Wertstoffbestimmung im Rohsalz, resultierend aus dem oben aufgeführten Fehler der radiometrischen K_2O -Bestimmung und einem Fehler von 1% rel. für die Massenbestimmung mit der Bandwaage. Der Fehler der radiometrischen K_2O -Bestimmung steht dabei zum Massenfehler in einem Verhältnis von 1:3. Daraus ergibt sich, daß die radiometrische K_2O -Bestimmung im Rohsalz den an sie gestellten Anforderungen vollaufgerecht wird.

9.5. Kombination von Stoff- und Prozeßgrößen [9.5]

In technologischen Prozessen der chemischen Industrie werden sehr häufig große Produktmengen im Kreislauf gefahren, so daß sich Störkomponenten (Inerte, Kontaktgifte) anreichern können, die gezielt ausgekreist und durch neue Einsatzstoffe ersetzt werden müssen. Die Bestimmung des Anteils der Störkomponenten im Produktkreislauf setzt eine

Prozeßanalytik voraus, deren Ergebnis im Idealfall als Führungsgröße für einen Regelkreis dienen kann. Man steht dabei fast immer vor dem Problem, entweder Geräte mit hoher Selektivität und hohen Investitionskosten sowie großem Wartungsaufwand oder Geräte mit geringer Selektivität, geringeren Kosten, höherer Bedienfreundlichkeit und meist auch größerer Meßgenauigkeit einzusetzen. Am Beispiel der Ethylaminherstellung kann gezeigt werden, wie durch Kombination von Analysen- und Meßwerten die einfache Gasdichtemessung im Vielkomponentengemisch zu einer zuverlässigen Führungsgröße gemacht werden kann.

In einem Reaktor findet eine Gasphasenreaktion unter Bildung von Ethylamin statt. Reaktionsprodukte und Kreislaufgas verlassen den Reaktor; die Reaktionsprodukte werden kondensiert und in einem Schwerkraftabscheider als Rohamin gesammelt. Die Gasphase wird als Kreislaufgas in den Reaktor zurückgeführt (Bild 9.5.1). Um die Konzentration an Inerten (Ar , N_2 , CH_4) im Kreislaufgas konstant zu halten, muß ständig eine bestimmte Gasmenge ausgekreist werden. Das Kreislaufgas ist im wesentlichen ein 7-Komponenten-Gemisch (Tab. 9.5.1). Steigt der Inertenanteil im Kreislaufgas, so soll eine größere Gasmenge ausgekreist werden und umgekehrt.

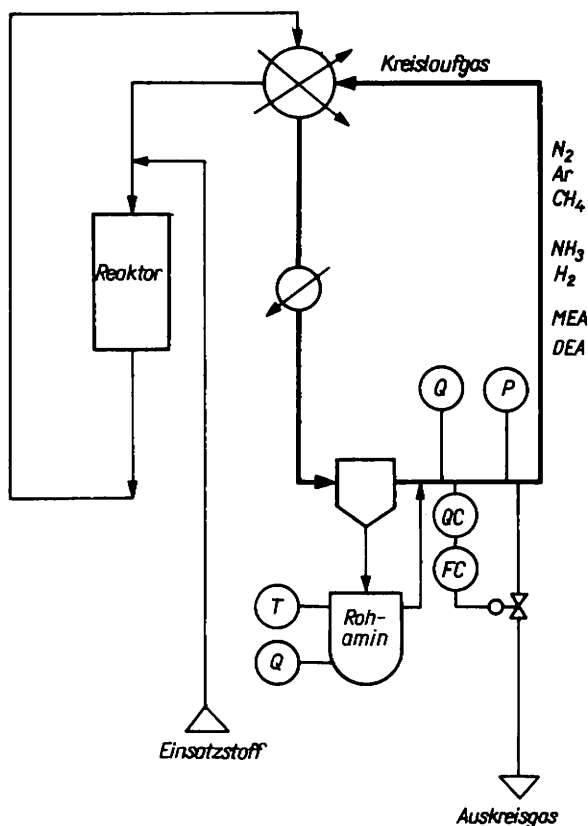


Bild 9.5.1. Prinzipskizze der Reaktionsstufe zur Ethylaminherstellung

Komponente	Vol.-%	ϱ''
Argon	1 ... 5	1,78
Stickstoff	5 ... 10	1,25
Methan	10 ... 20	0,71
Wasserstoff	60 ... 70	0,09
Ammoniak	10 ... 20	0,76
Monoethylamin	0,5 ... 1,5	2,01
Diethylamin	0,1 ... 1	3,27

Tabelle 9.5.1
Zusammensetzung des Kreislaufgases
(ϱ'' Gasdichte in kg/Nm³)

Es ist zu untersuchen, ob und unter welchen Bedingungen eine kontinuierliche Dichtemessung zur Bestimmung des Inertengehaltes im Kreislaufgas genutzt werden kann. Dazu wird das Selektivitätsmaß entsprechend Gleichung (2.3.5) definiert nach

$$S = \frac{\text{Abbildungssignal der Meßkomponente}}{\text{Abbildungssignal aller Komponenten}}$$

$$\text{Zielgröße: } S \rightarrow 1,00 \quad (9.5.1)$$

Für die Dichtemessung im Kreislaufgas heißt dies

$$S = \frac{\text{Abbildungssignal der Komponente »Inerte«}}{\text{Abbildungssignal aller Komponenten}} \quad (9.5.2)$$

Aus den bekannten mittleren Konzentrationen und Dichten aller Komponenten ergibt sich für die Dichtemessung des Kreislaufgases $S \approx 0,6$, das heißt 40 % des Dichtemeßwertes werden nicht von den Inerten, sondern durch NH₃, Monoethylamin (MEA) und Diethylamin (DEA) sowie H₂ verursacht, so daß in dieser einfachen Variante die Dichtemessung zur Bestimmung der Inertenkonzentration nicht geeignet ist. Bei steigender Konzentration der Komponenten NH₃, MEA und DEA nimmt die Dichte des Kreislaufgases zu, ohne daß sich der Inertengehalt vergrößert hat, so daß bei der technologisch vorgegebenen Zunahme der Auskreisgasmenge zusätzliche Verluste an Einsatzstoffen und Reaktionsprodukten entstehen.

Neben dem Gasdichtemeßwert stehen zur Charakterisierung des Kreislaufgases noch folgende Meßwerte zur Verfügung:

- NH₃-Gehalt im Kreislaufgas (Gaschromatographie),
- MEA- und DEA-Konzentration im Rohamin (Gaschromatographie),
- Temperatur im Rohaminsammelbehälter,
- Gesamtdruck im Gaskreislauf.

Aus der NH₃-Konzentration im Kreislaufgas kann unmittelbar der partielle Dichteanteil errechnet werden. Entsprechend der Konzentration an MEA und DEA im Rohamin, der Temperatur im Rohaminsammelbehälter und dem Gesamtdruck in der Gasphase über dem Behälter stellt sich ein Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht ein. Dadurch sind die Gehalte an MEA und DEA im Kreislaufgas bestimmt. Sie können bei Kenntnis der Stoffdaten zum Beispiel mit Hilfe der RIEDEL-Gleichung errechnet werden. Diese Werte dienen ebenfalls der Korrektur des Gasdichtemeßwertes. Die weiteren Inhalts-

stoffe des Rohamins können bei der Korrektur vernachlässigt werden, da nach überschlägiger Rechnung gilt:

$$q'' \cdot y < 3\sigma_q \quad (9.5.3)$$

y Molenbruch in der Gasphase

Der durch die Komponenten MEA und DEA bedingte Anteil an der Gesamtgasdichte des Kreislaufgases wird berechnet nach

$$\begin{aligned} q''_{\text{MEA+DEA}} = & \frac{x_{\text{MEA}} \cdot M_{\text{MEA}} \exp\left(cp_{11} + \frac{cp_{21}}{cp_{31} + T}\right)}{22,4 \cdot P_{\text{System}}} + \\ & + \frac{x_{\text{DEA}} M_{\text{DEA}} \exp\left(cp_{12} + \frac{cp_{22}}{cp_{32} + T}\right)}{22,4 P_{\text{System}}} \end{aligned} \quad (9.5.4)$$

$cp_1 \dots cp_3$ RIEDEL-Konstanten

M Molmasse in kg kmol^{-1}

x Molenbruch in der flüssigen Phase

P_{System} Gesamtdruck in MPa

T Temperatur in Kelvin

Für den durch NH_3 verursachten Dichteanteil gilt

$$q''_{\text{NH}_3} = y_{\text{NH}_3} \cdot \frac{M_{\text{NH}_3}}{22,4} \quad (9.5.5)$$

Bei Kenntnis dieser Werte kann aus dem Gasdichtemeßwert der durch die Inerten bedingte Dichteanteil errechnet werden:

$$q''_{\text{gemessen}} - y_{\text{NH}_3} q''_{\text{NH}_3} - y_{\text{MEA}} q''_{\text{MEA}} - y_{\text{DEA}} q''_{\text{DEA}} = \sum y_{\text{Inerte}} q''_{\text{Inerte}} \quad (9.5.6)$$

Eine Auflösung der Größe $\sum y_{\text{Inerte}}$ in die Einzelkomponenten ist nicht möglich, aber auch nicht notwendig, da die Konzentrationsverhältnisse der Inerten untereinander kaum schwanken. Für das Selektivitätsmaß S gilt nun

$$S = \frac{\text{Abbildungssignal der Komponente „Inerte“}}{\text{ABS } q''_{\text{gemessen}} - \sum y_{\text{NH}_3, \text{MEA}, \text{DEA}} q''_{\text{NH}_3 \text{MEA}, \text{DEA}}} \approx 0,98$$

Der Einfluß der Wasserstoffkonzentration auf die Kreislaufgasdichte ist so unbedeutend, daß bei Konzentrationsschwankungen von $\pm 5 \text{ Vol.}\%$ im Kreislaufgas nur Dichteschwankungen von $\pm 2\%$ verursacht werden; diese Schwankungen sind geringer als der Zufallsfehler der Bestimmung.

Bei diesem Korrekturverfahren muß sich der Zufallsfehler erhöhen (Tab. 9.5.2). Die Fehlerfortpflanzung wurde nach den bekannten Methoden berechnet. Danach beträgt der Zufallsfehler des korrigierten Gasdichtemeßwertes $\pm 4,3\%$ (rel.), gegenüber dem Zufallsfehler von $\pm 1,1\%$ (rel.) für den Gasdichtesollwert. Da aber durch die Korrektur

Tabelle 9.5.2
Zufallsfehler der Einzelmessungen

Medium	Meßwert	Meßmethode	Fehler
Kreislaufgas	Y_{NH_3}	Prozeßgaschromatographie	$\pm 2''$ (rel.)
	q''	aerostatische Druckwägung	$\pm 1''$
	P	Federmanometer	$\pm 1,5\%^*$
Rohamin	$x_{\text{MEA, DEA}}$	Prozeßgaschromatographie	$\pm 2,5\%$ (rel.)
	T	Widerstandsthermometer	$\pm 1\%^*$

* bezogen auf den Meßbereichsendwert

eine Verbesserung der Selektivität um etwa 40% erreicht wird, führt dieses Verfahren trotz der Erhöhung des Zufallsfehlers zu einem wesentlich verbesserten Informationsgehalt des Gasdichtemeßwertes, so daß bei entsprechenden rechentechnischen Voraussetzungen dieser korrigierte Gasdichtewert als Führungsgröße für die Regelung der Auskreisgasmenge genutzt werden kann.

Durch die Verknüpfung von Meßwerten ist es in diesem Fall gelungen, mit Hilfe eines billigen, wartungsfreundlichen und präzisen, aber unselektiven Meßverfahrens spezifische Informationen zu gewinnen. Da hierbei die kontinuierliche Gasdichtemessung durch Meßwerte korrigiert wird, die mit diskontinuierlichen Analysenverfahren gewonnen werden, ist es notwendig, vor Anwendung dieser Korrekturmethode zu prüfen, ob die Analysenfrequenzen der Dynamik des Prozesses entsprechen. Der optimale Probenabstand kann aus der Autokorrelationsfunktion errechnet werden (Abschn. 6.3.).

In Tabelle 9.5.3 sind die Meß- und Korrekturergebnisse dargestellt. Die Gasdichtemeßwerte steigen kontinuierlich an, so daß eine immer größere Gasmenge ausgekreist werden müßte, um den Sollwert $0,35 \text{ kg/Nm}^3$ wieder einzustellen. Demgegenüber zeigen die korrigierten Meßwerte nicht dieses Verhalten, sondern sie schwanken um den korrigierten Sollwert von $0,25 \text{ kg/Nm}^3$. Der Einfluß der steigenden NH_3 -Konzentration auf den Gasdichtemeßwert ist offensichtlich; die ansteigende Gasdichte wird also nicht durch zunehmenden Inertengehalt hervorgerufen, so daß eine steigende Auskreisgasmenge technologisch unsinnig ist und die Materialökonomie verschlechtert.

Tabelle 9.5.3
Meß- und Korrekturergebnisse

Gasdichtemeßwert (Sollwert: 0,35)	Korrigierte Meßwerte (Sollwert: 0,25)	y_{NH_3} im Kreislaufgas
0,375	0,2512	0,1417
0,395	0,2348	0,1965
0,430	0,2569	0,2065
0,440	0,2427	0,2330

Meßzeitraum: 24 Stunden

9.6. Erdölprimärdestillation

9.6.1. Technologie

Das vorgewärmte Erdöl wird in einem Röhrenofen auf etwa 350 °C erhitzt und in die Destillationskolonne eingespritzt (Bild 9.6.1). Die Destillation erfolgt unter normalem atmosphärischem Druck und unter Zuführung von Strippdampf. Entsprechend dem Temperaturgradienten in der Säule und dem eingestellten Rücklaufverhältnis stellen sich in der Kolonne in verschiedener Höhe die entsprechenden Destillationsgleichgewichte ein. Sie gestatten, unterschiedliche Fraktionen abzunehmen, das sind

- Leichtbenzin (20 bis 160 °C),
- Schwerbenzin (160 bis 180 °C),
- Dieseldkraftstoff (185 bis 340 °C),
- Gasöl (340 bis 360 °C).

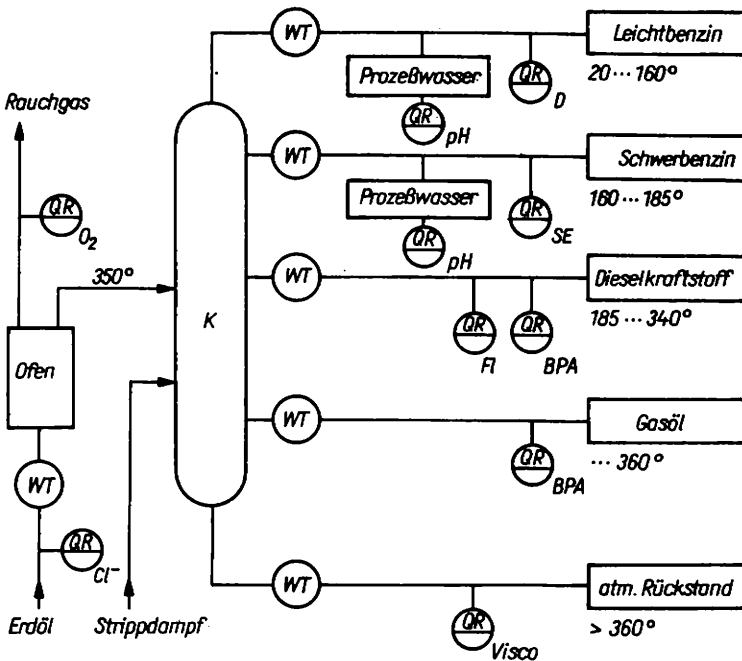


Bild 9.6.1. Vereinfachtes technologisches Schema der Erdölprimärdestillation

<i>K</i>	Kolonne
<i>WT</i>	Wärmetauscher
<i>H</i>	Leitfähigkeit
<i>FI</i>	Flammpunkt
<i>SE</i>	Siedeendpunkt
<i>O₂</i>	Sauerstoffbestimmung
<i>BPA</i>	beginnende Paraffinausscheidung
<i>D</i>	Dichte
<i>visco</i>	Viskosität

Der im Sumpf der Kolonne verbleibende Rückstand ($> 360\text{ }^{\circ}\text{C}$) wird in der nachfolgenden Stufe der Vakuumdestillation weiter verarbeitet.

9.6.2. Prozeßanalytik

Das Destillationsregime wird insbesondere durch Temperatur-, Druck- und Mengenmessungen an zahlreichen Meßstellen überwacht. Zur einwandfreien Funktion der Anlage sind jedoch prozeßanalytisch erhaltene Daten insbesondere an folgenden entscheidenden Stellen wichtig:

Rohprodukt. Die zur Verarbeitung angelieferten Erdöle enthalten bis zu 1 Vol.-% Salzwasser, das in kleinsten Tröpfchen im Erdöl verteilt ist. Bei der Verarbeitung stört der Salzgehalt, da die Salze (besonders die Erdalkalihalogenide) bei der Verarbeitungstemperatur des Erdöls hydrolysieren, der hierbei entstehende Chlorwasserstoff wirkt stark korrosiv. Da sich die Zusammensetzung des Erdöls nur langsam ändert (sprunghafte Änderungen treten evtl. bei Wechsel des Rohproduktes ein), genügt es, Salz und Wassergehalt diskontinuierlich zu bestimmen. Der Salzgehalt wird argentometrisch titriert, der Wassergehalt ergibt sich durch Azeotropdestillation nach der Xylolmethode.

Leichtbenzin. Für die Charakterisierung des am Kopf der Kolonne gewonnenen Leichtbenzins kann man die kontinuierliche Dichtemessung einsetzen. Dieses Meßprinzip entspricht den für Leichtbenzin besonders hohen Anforderungen an den Explosionsschutz.

Schwerbenzin. Die Qualitätsanforderungen an diese Fraktion sind durch den Siedeendpunkt ($185\text{ }^{\circ}\text{C}$) festgelegt. (Diese Forderung ist bedingt für den Einsatz des Schwerbenzins für die nachfolgende Raffination/Reformierung). Die Ermittlung des Siedeendpunktes erfolgt mittels Siedeendpunktsautomat (Abschn. 3.3.3.). Unabhängig vom Siedeendpunkt kann im Schwerbenzin der Anteil der einzelnen Verbindungen (Paraffine/Naphthene) schwanken. Zur Führung des Destillationsprozesses ist dies nicht von primärer Bedeutung, für die evtl. notwendige Charakteristik des Schwerbenzins werden die Gehaltsrelationen später im Laboratorium durch IR-Spektroskopie (Strukturgruppenanalyse, S. 82), Gaschromatographie oder Massenspektrometrie (Strukturtypenanalyse) bestimmt.

Dieselmkraftstoff. Die Fraktion »Dieselmkraftstoff« ist Komponente des Endproduktes »DK« der Zapsäule. Die in der Anlage gewonnene Fraktion wird durch den Beginn der beginnenden Paraffinabscheidung (BPA, Abschn. 3.3.4.) charakterisiert (BPA $0\text{ }^{\circ}\text{C}$... $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$), weil daraus das Kälteverhalten des Endproduktes resultiert. In gleicher Weise darf im Endprodukt der Flammpunkt nicht unter $56\text{ }^{\circ}\text{C}$ liegen, deshalb wird auch in dieser Fraktion der Flammpunkt on-line (Abschn. 3.3.1.) bestimmt und zur Kontrolle stichprobenartig (Abschn. 5.) im Laboratorium überprüft.

Gasöl. Die Fraktion des Gasöls ist Einsatzprodukt für nachfolgende Verarbeitungsstufen. Auch diese Fraktion wird charakterisiert durch den Beginn der Paraffinabscheidung (BPA $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$... $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Atmosphärischer Rückstand. Der im Sumpf der Kolonne anfallende Rückstand wird der nachfolgenden Vakuumdestillation zugeführt. Notwendig ist, daß er durch Rohrleitungen

zu transportieren ist. Deshalb ist die Viskosität (Abschn. 3.3.2.) für ihn eine wichtige Kenngröße.

Auf Grund dieser Stoffgrößen kann die Fahrweise der Destillationskolonne bestimmt werden (z. B. Einstellung der Temperatur, Einstellung des Rücklaufverhältnisses, Zufuhr von Strippdampf). Für die Prozeßführung sind jedoch zusätzlich Hilfsstoffe erforderlich, deren Beschaffenheit ebenfalls analytisch zu überwachen ist.

Wärmebilanz des Ofens. Für die Ausnutzung des Heizgases bei der Erhitzung des Erdöls ist ein genügender Luftüberschuß erforderlich. Deshalb wird der Restgehalt an Sauerstoff im Abgas des Ofens durch paramagnetische Sauerstoffbestimmung (Abschn. 3.1.4.) oder mittels Gaspotentiometrie (Abschn. 3.1.3.) bestimmt.

Prozeßwasser. Der in den Prozeß eingeführte Strippdampf kondensiert gemeinsam mit dem Leichtbenzin und dem Schwerbenzin als Prozeßwasser. Es wird in Scheideflaschen von den ebenfalls kondensierten Kohlenwasserstoffen getrennt. Im Prozeßwasser ist die aus der Hydrolyse von Erdalkalichloriden (Salzwasser des Rohöls) entstandene Salzsäure enthalten. Deshalb wird im Prozeßwasser kontinuierlich der pH-Wert gemessen (pH = 6 ... 7), entsprechend dem pH-Wert wird am Kopf der Kolonne Ammoniak bzw. Hydrazin zugesetzt.

Die von den einzelnen Meßstellen gewonnenen Resultate über Stoff- und Prozeßgrößen werden — nach erster Verarbeitung in der Prozeßebene (Abschn. 7.1.) — der zentralen Meßwarte zugeführt. Ihre Verdichtung und die nachfolgende Darstellung am Bildschirm ermöglichen den Überblick über das gesamte komplizierte Prozeßgeschehen und die schnelle Reaktion bei notwendigen Eingriffen.

Literatur

- [9.1] TGL 14091/01
- [9.2] VEB Kombinat Meß- und Regelungstechnik Dessau, Applikationsschrift »Explosionswarn-einrichtung«
- [9.3] SCHUPPAN, J.: Leitfähigkeitstechnik in der Prozeßkontrolle. Wiss. Z. Techn. Hochschule Leuna-Merseburg 26 (1984) 38—49
- [9.4] JOHL, W.; HÖRNIG, K.: Prozeßanalytik an Schüttgütern. Wiss. Z. Techn. Hochschule Leuna-Merseburg 26 (1984) 56—66
- [9.5] ALTER, J.; DOERFFEL, K.: Optimierung von Auskreisgasmengen durch Verknüpfung von Meßwerten. Wiss. Z. Techn. Hochschule Leuna-Merseburg 26 (1984) 67—71

10. Umweltschutz und Umweltanalytik

10.1. Bedeutung und Notwendigkeit des Umweltschutzes

Das Verhältnis der menschlichen Gesellschaft zu ihrer Umwelt ist in den letzten Jahren immer stärker ins Blickfeld der Öffentlichkeit gerückt. Gründe dieses allgemeinen Interesses gibt es genug, denn der Menschheit insgesamt stellen sich heute mit gebotenem Ernst und Verantwortungsbewußtsein zu lösende ökologische Fragen.

Zweifellos hat die Entwicklung der Produktivkräfte in unserer Epoche, insbesondere durch die wissenschaftlich-technische Revolution, zu einer bedeutenden Intensivierung des Stoffwechsels zwischen Natur und Gesellschaft geführt. Dies bringt auch negative Auswirkungen einzelner Seiten dieser Entwicklung mit sich. So fallen z. B. Abgase, Abwasser, feste Abprodukte und Abwärme als »Ergebnis« der menschlichen Tätigkeit an und können nicht mehr ohne vorherige Behandlung schadlos in die Natur zurückgeführt werden. Diese Auswirkungen müssen und können aber beseitigt werden. Es wäre aber irreführend, vor allem oder gar nur die technische Seite bei der Untersuchung der Umweltprobleme ins Kalkül zu ziehen. Vielmehr hat man es mit einem Komplex von Zusammenhängen, der Wechselwirkung zwischen Gesellschaft und Natur, zu tun. Um die Probleme lösen zu können, geht es nicht nur um technische Maßnahmen des Umweltschutzes, sondern übergreifend um eine rationelle und bewußte, auf wissenschaftlicher Erkenntnis und ihrer Anwendung beruhende Gestaltung der Wechselwirkung von Gesellschaft und Natur [10.1]. Die Entwicklung der Produktivkräfte, wissenschaftlich-technischer Fortschritt und kontinuierliches Wirtschaftswachstum sind die entscheidenden Mittel, um die Umweltprobleme lösen zu können. Der weitere Fortschritt der wissenschaftlichen Forschung vertieft unsere Kenntnisse der Zusammenhänge und Wechselwirkungen in der Biosphäre und erweitert so das theoretische Fundament für die wissenschaftlich begründete Gestaltung des Verhältnisses von Gesellschaft und Natur.

Die natürliche Umwelt gehört zu den unmittelbaren Arbeits- und Lebensbedingungen der Menschen. Sie nach den Bedürfnissen der Gesellschaft zu erhalten, sinnvoll zu nutzen und zu verbessern ist Inhalt und Ziel des Umweltschutzes.

10.2. Aufgaben und Ziele der Umweltanalytik

Das Anliegen von Wissenschaft und Technik innerhalb des Umweltschutzes besteht in den Teilaufgaben [10.2]:

- Umweltanalyse,
- Umweltüberwachung,
- Umweltverbesserung durch Schadstoffbeseitigung.

Die beiden ersten Teilaufgaben faßt man unter der Bezeichnung Umweltanalytik zusammen. Umweltanalyse und Umweltüberwachung sind eng miteinander verbunden, eines ist Voraussetzung für das andere.

Jede Umweltbelastung führt zu einer Störung des natürlichen ökologischen Gleichgewichtes. Eingriffe des Menschen können so nachhaltig sein, daß die ursprünglichen Ökosysteme hinsichtlich ihrer Regenerationsfähigkeit überfordert werden. Die noch immer ansteigende Belastung unserer Umwelt durch eine Vielzahl chemischer Substanzen anthropogener Herkunft erfordert deshalb wirkungsvolle Überwachungsmaßnahmen. Diese Maßnahmen sollen sowohl die Beschreibung des momentanen Zustandes wie auch die Aufklärung komplexer ökochemischer und ökotoxikologischer Einwirkungen ermöglichen. Das schließt aber die Erkennung und Bestimmung von Belastungstrends und besonders schädlicher Substanzen ein.

Die Meßaufgabe der Umweltanalytik besteht nun darin, gesicherte Aussagen über das Ausmaß aller Verunreinigungen sowohl unter qualitativen als auch unter quantitativen Aspekten zur Verfügung zu stellen. Die Umweltanalytik geht aus der klassischen chemischen und industriellen Analytik hervor und ist als Untermenge der gesamten Aufgaben der analytischen Chemie (Analytik) zu betrachten. Sie erfordert eine Verbindung von Meßgut und Meßgerät — entweder durch Probenahme »vor Ort« (Gebäude, Gelände, Arbeitsplatz u. a.) und Messung im Laboratorium oder Verwendung von in-situ-Meßfühlern — sowie eine schnelle und zuverlässige Meßdatenverarbeitung und -registrierung. Die so gewonnenen Daten sind die Voraussetzung für eine richtige Beurteilung der Schadstoffbelastung und eine fundierte Auswahl der Gegenmaßnahmen.

Ein weiteres Teilgebiet der Umweltanalytik beschäftigt sich mit der kontinuierlichen Untersuchung der Größe, der räumlichen Verteilung und der dynamischen Veränderung von Umweltparametern (Umweltüberwachung). Meßtechnische Grundlagen sind die Errichtung von räumlich ausgedehnten Meßnetzen möglichst mit automatischen in-situ-Meßfühlern sowie eine exakte und zuverlässige Datenerfassung und -verarbeitung. In neuerer Zeit werden für diese Aufgabe immer stärker moderne instrumentelle Methoden (z. B. Laser-Raman-Spektroskopie) eingesetzt, die eine direkte Bestimmung von Schadstoffen über große Entfernung ermöglichen (Teleanalytik). Die Umweltüberwachung ist Voraussetzung für die Planung und Beurteilung von Umweltschutzmaßnahmen.

Die qualitative Analyse von Schadstoffen ist unter prozeßanalytischen Aspekten bei den in der Praxis auftretenden Fällen im allgemeinen wenig problematisch, da sich die Art der möglichen Noxen normalerweise aus der Zusammensetzung der bei der Produktion verwendeten und entstehenden Ausgangs-, Hilfs-, Zwischen- und Endprodukte ergibt (Ausnahmesituationen entstehen bei Umweltkatastrophen durch Havarien, wie z. B. in Seweso/Italien 1976 und in Bhopal/Indien 1984). Deshalb sollen sich die weiteren Ausführungen auf quantitative Aspekte der Analytik umweltrelevanter Materialien beschränken.

Die Meßaufgabe der Umweltanalytik unterteilt sich in die Erfassung von Angaben für Schadstoffemissionen, Schadstoffimmissionen und Schadstoffbelastung. Messung der Schadstoffemission heißt Erfassung der Schadstoffkonzentration unmittelbar an einer Schadstoff produzierenden Quelle (vorrangig in der Luftanalytik). Dies ist unter prozeßanalytischen Aspekten die Hauptaufgabe der Analytiker und soll deshalb im weiteren im Mittelpunkt stehen. Messung der Schadstoffimmissionen bedeutet Erfassung der Schadstoffkonzentrationen unmittelbar am geschädigten bzw. zu schädigenden Gegenstand. Im Falle von Luft oder Wasser kann oft auf eine unmittelbare Nähe der Meßfühler

bzw. der Probenahme am betrachteten Objekt verzichtet werden. Es genügt je nach aerodynamischen oder hydrodynamischen Verhältnissen eine relative Nähe, da bei genügender Entfernung von Emissionsquelle oder Immissionsgegenstand sowie ausreichend großem Dispersionsmittelvolumen der Schadstoffkonzentrationsgradient gegen Null geht, womit der erhaltene Meßwert der Schadstoffbelastung des zu untersuchenden Mediums entspricht [10.2].

10.3. Sicherheit und chemische Produkte

Weltweit wird eine Vielzahl organischer und anorganischer Substanzen hergestellt und eingesetzt, deren Gesamtzahl derzeit etwa 80000 bis 100000 betragen dürfte. Jährlich kommen bis 1000 erstmals produzierte und eingesetzte Chemikalien dazu [10.3]. Dabei sind die natürlichen Ausgangsstoffe der chemischen Industrie, z. B. Erdöl, Kohle, Wasser, Luft, relativ reaktionsträge und damit wenig aggressiv, sonst hätten sie sich nicht in der Natur erhalten. Sehr reaktionsfreudig sind die Zwischenprodukte, über welche die Ausgangsstoffe in die Endprodukte überführt werden (Bild 10.3.1) sowie die für die Umsetzung benötigten Hilfsstoffe. Ein chemischer Prozeß läßt sich, wie im Bild 10.3.1 angegeben, symbolisieren. Bei Einhaltung der vorgegebenen technischen Parameter und der Beachtung der gesetzlichen Bestimmungen entsteht in der Regel eine vertretbare Belastung der Umwelt. Daneben sind aber auch Stoffmengen zu diskutieren, die unkontrolliert in die Umwelt emittiert werden. Die ständige Überwachung dieser Emissionen, vorrangig in Form von Luftverunreinigungen, gehört zu den Hauptaufgaben der Umweltanalytik, besonders in der chemischen Industrie. Eine weitere Möglichkeit einer ungewollten Abgabe von Stoffen an die Umwelt ist die Havarie. Auch hier muß der Analytiker schnell in der Lage sein, Umfang und Ausmaß der durch Havarie entstandenen Schadstoffe zu erfassen und zu kontrollieren. Dazu steht dem Analytiker ein breites Methodenspektrum zur Verfügung.

Unter chemischen Schadstoffen versteht man dabei Substanzen, die bei einer bestimmten, in der Biosphäre vorliegenden Konzentration am lebenden Organismus bzw. an Werk-

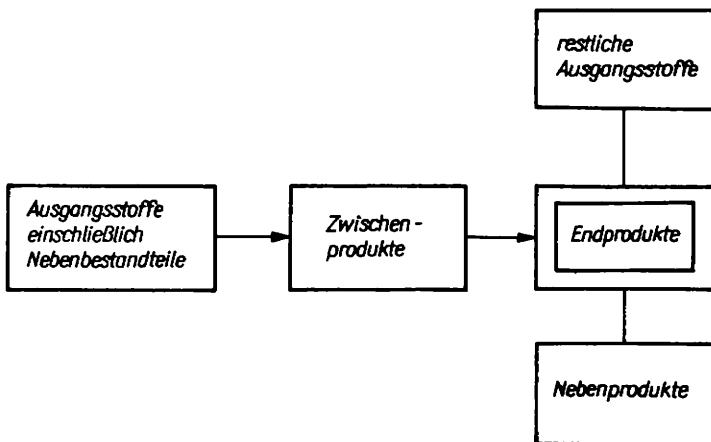


Bild 10.3.1. Schematische Darstellung eines chemischen Prozesses

stoffen Schädigungen hervorrufen. Bei der Einstufung von chemischen Stoffen in diesem Sinne ist zu beachten, daß auch »unschädliche Stoffe« durch Anreicherung, durch Kombinationswirkung oder durch chemische Reaktionen zu Schadstoffen werden können. Als hauptsächliche Gefahren, die von chemischen Stoffen ausgehen können, kommen in Betracht:

- Brennbarkeit, Entflammbarkeit, Brandförderung,
- Explosivität,
- Giftigkeit,
- Ätzwirkung,
- Radioaktivität.

Schädliche Stoffe unterscheidet man nach ihrer Wirkung in

- toxische Stoffe (Gifte im engeren Sinne), die die physiologischen Stoffwechselvorgänge durch Blockierung von Enzymen (Enzymgifte) oder durch Angreifen der Membranen (Membrangifte) schädigen oder unterbrechen;
- teratogene Stoffe, die die Embryonalentwicklung beeinträchtigen und zu nicht mehr lebensfähigen oder in ihrer Lebensfähigkeit gestörten Nachkommen führen;
- mutagene Stoffe, die die Nachkommen durch Störungen in den Erbinformationen schädigen;
- cancerogene Stoffe, die tumorartige Wucherungen durch Veränderungen im Wirkungsmechanismus des genetischen Apparates verursachen.

Die aufgezählten schädlichen Eigenschaften, die chemischen Stoffen innewohnen können, werden jedoch nur unter ganz bestimmten Bedingungen zur relativen Gefahr. Um solche Gefährdungen einzuschränken und nach Möglichkeit zu beseitigen, sind gemeinsame Anstrengungen von Chemikern, Technikern und Ärzten erforderlich. Dabei haben die Ärzte bevorzugt die Aufgabe, die Wirkungen der chemischen Stoffe auf den Organismus zu erforschen. Den Chemikern und Technikern obliegt es, Produktionsaufgaben zu entwickeln und Produktionsbedingungen zu schaffen, die ein möglichst schadstoffarmes Produzieren ermöglichen. Deshalb kommt der Entwicklung abproduktarmer Technologien (Biotechnologie; hydrometallurgische Recycling-Verfahren u. a.) vorrangige Bedeutung zu.

10.4. Gesetzliche Grundlagen, Definitionen und Grenzwerte

Es ist das Anliegen des Gesetzgebers, die Gesundheit jedes Bürgers zu erhalten und zu fördern. Zur Erreichung dieses hohen Zieles wurde eine einheitliche und in sich geschlossene Gesetzgebung erlassen, in die auch der Arbeits- und Umweltschutz einbezogen ist. Dies erfordert die Erarbeitung spezifischer Rechtsvorschriften, durch die die Gefahr, die durch schädliche chemische Stoffe entsteht, auf das erforderliche Mindestmaß reduziert wird und durch deren Einhaltung kein Gesundheitsrisiko für den Werk-tätigen entsteht [10.4].

In der DDR sind für das Arbeitsgebiet Reinhaltung der Luft für den Analytiker folgende Gesetze von Bedeutung [10.2]:

- Gesetz über die planmäßige Gestaltung der sozialistischen Landeskultur in der DDR Landeskulturgesetz vom 14. 5. 1970; darin insbesondere die §§ 29 bis 31.
- Fünfte Durchführungsverordnung zum Landeskulturgesetz — Reinhaltung der Luft — vom 17. 1. 1973. In ihr sind Ziele, Voraussetzungen, Methoden zur Bestimmung der Schadstoffe, Methoden zur Reinhaltung der Luft sowie die dazu notwendigen gesetzlichen Maßnahmen zur Planung und Leitung der dazu abgeleiteten Aufgaben (einschließlich Emissions- und Immissionskontrolle) und der Umfang der gegebenenfalls einzuleitenden Strafmaßnahmen fixiert.
- Erste Durchführungsbestimmung zur Fünften Durchführungsverordnung zum Landeskulturgesetz — Begrenzung und Überwachung der Immission und Emission (Luftverunreinigungen) — vom 13. 4. 1973. Diese Bestimmung ist durch die Angabe der MIK-Werte (siehe unten) von 113 Schadstoffen für den Analytiker von großer Wichtigkeit.

Die im Landeskulturgesetz und den Durchführungsverordnungen verankerten Grundsatzelementen werden ständig durch den Erlaß von Durchführungsbestimmungen (DB) den jeweiligen neuen Entwicklungsbedingungen angepaßt. Darüber hinaus nehmen weitere Rechtsvorschriften Bezug auf Probleme der sozialistischen Landeskultur, so z. B. das Wassergesetz (1982), die Bodennutzungsverordnung (1981), die Baumschutzverordnung (1981) und die Standardisierungsverordnung (1984).

Das System der rechtlichen Regelungen der sozialistischen Landeskultur beinhaltet auch konkrete Maßnahmen und Methoden zur Durchsetzung der Aufgaben des Landeskulturgesetzes sowie der anderen genannten Gebiete.

Von den zuständigen Ministerien werden Schadstoffgrenzwerte in entsprechenden Standards festgelegt, deren Nichteinhaltung Sanktionen wie die Erhebung von Abwassergeld oder Staub- und Abgasgeld nach sich ziehen.

Daraus ergibt sich, daß genaue Definitionen für solche Grenzwerte existieren müssen, die ebenfalls Bestandteil von Standards sind. Wichtige Grenzwerte des Umweltschutzes sind maximal (z. B. für Luftverunreinigungen) bzw. minimal (z. B. Minimalkonzentration des Sauerstoffs in Wasser) zulässige Werte von Konzentrationen oder Energieinhalten (z. B. Schalldrücke).

Wichtige Grenzwerte für Luft sind die maximalen Immissionskonzentrationen und Emissionsgrenzwerte, für Wasser die Angaben zu den Wasserinhaltsstoffen und für Lärm die Immissionsgrenzwerte. Für Luftverunreinigungen sind diese Grenzwerte wie folgt definiert (Gesetzblatt Nr. 31, S. 283):

Maximal zulässige Immissionsgrenzwerte

- (1) MIK_K -Werte begrenzen Schadstoffkonzentrationen für den Einwirkungszeitraum von 30 min (Kurzzeitwert). Bei Einhaltung der MIK_K -Werte werden akute Reaktionen des menschlichen Organismus gegenüber Luftverunreinigungen weitestgehend verhindert.
- (2) MIK_D -Werte begrenzen Schadstoffkonzentrationen bei dauernder Einwirkung (Dauerwert). Bei Einhaltung der MIK_D -Werte werden chronische Reaktionen des menschlichen Organismus gegenüber Luftverunreinigungen weitestgehend verhindert.
- (3) Der MIK_{NK} -Wert ist der Grenzwert des Staubbiederschlags (Sedimentationsstaub) für die Dauer 1 Monats (30 Tage).
- (4) Der MIK_{ND} -Wert ist der Grenzwert des Staubbiederschlags für die Dauer 1 Jahres.

Emissionsgrenzwerte

Emissionsgrenzwerte für luftverunreinigende Anlagen sind so festzulegen, daß die Emissionen entsprechend dem Stand von Wissenschaft und Technik sowie unter Berücksichtigung der volkswirtschaftlichen Möglichkeiten auf das gesamtgesellschaftlich begründete Mindestmaß beschränkt bleiben und die unvermeidlichen Emissionen so abgeleitet werden, daß im Einwirkungsbereich keine Überschreitung der MIK-Werte bzw. der zulässigen Immissionserhöhung auftritt.

Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen

Aus arbeitshygienischer Sicht sind maximal zulässige Konzentrationen gesundheitsschädlicher Stoffe am Arbeitsplatz (MAK-Werte) festzulegen. MAK-Werte sind keine Stoffkonstanten. Sie werden regelmäßig neuen wissenschaftlichen Erkenntnissen angepaßt.

Tabelle 10.4.1

Beispiele für zulässige Konzentrationen gesundheitsschädlicher Stoffe in der Luft am Arbeitsplatz (nach DDR-Standard, TGL 22310/01; verbindlich ab 1. 1. 1979)

Komponente	MAK _D mg m ⁻³	MAK _K mg m ⁻³
Acetaldehyd	100	100
Aceton	1000	2000
Ethanol	1000	3000
Ethylenoxid	20	50
Brom	1	1
Buta-1,3-dien	500	1500
Chlor	1	1
Chlorbenzin	50	150
Chlorierte Diphenyle	1	1
Chlorwasserstoff	5	5
Cyanwasserstoff und Cyanide, berechnet als HCN	5	5
Dimethylsulfat	5	5
1,4-Dioxan	200	600
Fluorwasserstoff und seine Salze, berechnet als HF	1	1
Kohlenmonoxid	55	110
Methylchlorid	100	200
Nitrobenzen	5	10
Phosgen	0,5	0,5
Pyridin	10	30
Schwefelwasserstoff	10	30
Stickstoffdioxid	10	10
Stickstoffmonoxid	20	30
1,1,1-Trichlor-ethan	500	1500
Vinylchlorid	30	30

(1) MAK_K -Werte sind maximal zulässige Arbeitsplatzkonzentrationen (Kurzzeitkonzentrationen) gesundheitsschädlicher Stoffe, ermittelt als Durchschnittskonzentration während einer Zeitdauer von 30 min.

(2) MAK_D -Werte sind maximal zulässige Arbeitsplatzkonzentrationen (Dauerkonzentrationen) gesundheitsschädlicher Stoffe, ermittelt als Durchschnittskonzentrationen während einer Zeitdauer von 8 h 45 min.

Der z. Z. gültige DDR-Standard TGL 22310/01 vom Dezember 1977 weist ab 1. 1. 1979 verbindliche Grenzwerte für zulässige Konzentrationen gesundheitsschädlicher Stoffe in der Luft am Arbeitsplatz aus. Einige wichtige Grenzwerte sind in Tabelle 10.4.1 zusammengefaßt.

Während die Kontrolle der Einhaltung der Immissionsgrenzwerte vorwiegend durch die örtlichen Organe vorgenommen wird, obliegt diese Aufgabe bei der Überwachung der Emissionsgrenzwerte und besonders der maximalen Arbeitsplatzkonzentrationen den Betrieben selbst. Deshalb sollen im folgenden Abschnitt einige dafür geeignete analytische Methoden vorgestellt bzw. zusammengefaßt werden. Detaillierte Ausführungen sind speziellen Monographien (z. B. [10.2]) bzw. Enzyklopädien (z. B. [10.5]) zu entnehmen.

10.5. Analytische Methoden zur Überwachung von Grenzwerten

10.5.1. Gasprüfröhrchen-Meßmethode

Die Gasprüfröhrchen dienen zum schnellen Nachweis schädlicher Gasmengen in unmittelbarer menschlicher Umgebung, insbesondere zur Überprüfung der am Arbeitsplatz höchstzulässigen Schadstoffkonzentrationen (MAK -Werte). Sie haben sich als zuverlässiges Hilfsmittel zur stichprobenartigen halbquantitativen Messung von Luftverunreinigungen erwiesen.

Grundlage der Prüfröhrchenverfahren sind unter Farbänderung ablaufende chemische Reaktionen. Entsprechend ausgewählte Reagenssysteme — auf einen Reagensträger imprägniert (z. B. Silicagel) — ermöglichen eine Indikation und Bestimmung gasförmiger Luftverunreinigungen. Prüfröhrchen stellen gewissermaßen ein »konserviertes Labor« dar. Dabei ist es durchaus nicht ohne weiteres möglich, ein im Laboratorium bekanntes naßchemisches Verfahren auch im »trockenen Milieu«, also auf einem festen Reagensträger, ablaufen zu lassen. Besonders schwierig ist es, ausreichend haltbare Präparate zu bekommen. Präparate, die sich in wenigen Tagen oder Wochen schon so stark verändern, daß sie eine andere Anzeigeempfindlichkeit aufweisen, sind für Prüfröhrchen unbrauchbar. Prüfröhrchen werden vom Hersteller mit Gasen definierter Konzentration kalibriert. Sie sind im allgemeinen zwei Jahre lagerfähig. Den Anforderungen der Arbeitsplatzüberwachung entsprechend gibt es verschiedene Arten von Prüfröhrchen. Diese sind nach den Anwendungsgebieten aufgeteilt in

- Kurzzeit-Prüfröhrchen,
- Langzeit-Prüfröhrchen,
- Probenahme-Prüfröhrchen,
- Aerosol-Prüfröhrchen,
- direktanzeigende Diffusionsröhrchen.

Zur Messung werden die Spitzen der Prüfröhrchen abgebrochen (Bild 10.5.1) und die Röhrchen in geeignete Luftfördereinrichtungen eingesetzt. Als Saugvorrichtungen dafür werden angeboten: Balgpumpen (handbetätigt), Kolbenpumpen (handbetätigt und automatisch), Membranpumpen (automatisch) und Schlauchpumpen (automatisch) [10.6]. Beim Durchsaugen der Luftprobe erfolgt in der Anzeigeschicht eine Farbreaktion. Die Ausdehnung (Skalenröhrchen) oder die Intensität (Farbabgleichröhrchen) der Verfärbung in der Anzeigeschicht in Abhängigkeit von der durchgesaugten Luftmenge ist das Maß der Schadstoffkonzentration. Da Prüfröhrchen im allgemeinen immer für eine bestimmte Gasart und einen begrenzten Meßbereich hergestellt werden, muß vor der Messung die Art des Gases bekannt sein. Dies schränkt eine universelle Anwendbarkeit ein. Eine weitere Begrenzung liegt in der Querempfindlichkeit, die ihre Ursache im chemischen Wirkprinzip der Indikation hat. Solange die Luft am Arbeitsplatz nur eine einzige Verbindung enthält, gibt es bei der Bestimmung dieser Verunreinigung im allgemeinen keine besonderen Schwierigkeiten. Meßprobleme können auftreten, wenn in der zu analysierenden Luft mehrere Verunreinigungen gleichzeitig vorhanden sind. Es ist dann die Querempfindlichkeit des verwendeten Meßverfahrens von Interesse. Die Querempfindlichkeit wird dabei definiert als das Verhältnis des Meßwertes der störenden Substanz zum Meßwert der zu bestimmenden Substanz bei gleicher Konzentration. Durch Einbau von sogenannten Vorschichten ist es möglich, Störungen durch andere gasförmige Verunreinigungen zu unterdrücken. Diese Schichten wirken wie ein Filter und halten Störkomponenten selektiv zurück. Das zu bestimmende Gas durchströmt die Vorschicht ungehindert und reagiert dann, wie beabsichtigt, mit der Anzeigeschicht. Den Aufbau eines Gasprüfröhrchens zeigt Bild 10.5.1.

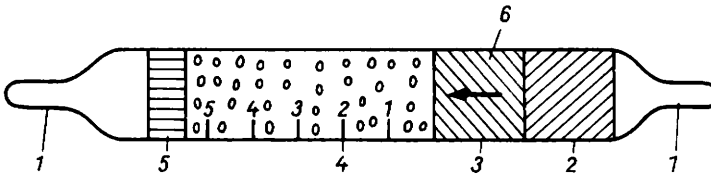


Bild 10.5.1. Prinzipieller Aufbau eines Gasprüfröhrchens [10.7]

- 1 abgeschmolzene Spitzen, die kurz vor Gebrauch abzubrechen sind
- 2 Schreibfläche (zur Dokumentation)
- 3 Vorreinigungsschicht (auch Trocknungsschicht)
- 4 Anzeigeschicht (Reaktionsschicht mit Meßskala)
- 5 Abdeckung
- 6 Pfeil = Strömungsrichtung des Gases (zeigt zur Pumpe)

In der DDR (Hersteller: VEB Laborchemie Apolda) werden Gasprüfröhrchen für folgende Gase und Dämpfe angeboten:

Acetylen, Atem-Alkohol, Benzen, Butan, Ethan, Ethylen, Gasbenzin, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Propan, Propylen, Schwefeldioxid, Schwefelwasserstoff, Stadtgas, Stickstoffdioxid, Toluol, Vergaserkraftstoff, Xylol.

Einige Beispiele für ausgewählte gesundheitsschädliche Stoffe und ihr Nachweis durch Gasprüfröhrchen zeigt Tabelle 10.5.1 [10.6].

Tabelle 10.5.1
Bestimmung gasförmiger Luftschadstoffe mittels Gasprüfröhrchen

Schadgas	Meßbereich in ppm (20 °C, 101 kPa)	Reagens	Farbumschlag
Acetaldehyd	100 ... 1000	Chromat- H_2SO_4	orange—grün
Ammoniak	5 ... 1000	Base-Indikator	orange—tiefblau
Arsenwasserstoff	0,05 ... 3	Goldverbindung	weiß—schwach violett
Benzol	5 ... 100	$\text{I}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{SO}_4$	weiß—braun
Chlor	0,2 ... 3	p-Nitrobenzylpyridin	weiß—gelb
Dimethylformamid	10 ... 40	Aminabspaltung (NaOH)	gelb—blau
Formaldehyd	0,005 ... 0,05	Xylol- H_2SO_4	weiß—rosa
Kohlenmonoxid	5 ... 100	$\text{I}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{SO}_4$	weiß—gelbbraun/hellgrün
Nitrose Gase (NO/NO_2)	0,5 ... 50	aromatische Amine	gelblich—blau
Schwefeldioxid	1 ... 20	Pb-Verbindung	weiß—hellbraun
Toluol	5 ... 500	$\text{I}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{SO}_4$	weiß—braun

10.5.2. Methoden zur Analyse von Luftschadstoffen

10.5.2.1. Probenahme und Probenvorbereitung

Die analytischen Verfahren zur Erfassung von Luftschadstoffen können nach dem Ort der Probenahme in Emissions- und Immissionsmessungen unterteilt werden. Emissionsmessungen erfolgen an der Stelle der Abgabe des Schadstoffes in die Atmosphäre, während Immissionsmessungen zur Beurteilung der Schadstoffbelastung eines begrenzten Territoriums dienen (Abschn. 10.2.).

Die Untersuchung von Luftverunreinigungen ist aus nachstehenden Gründen mit einigen Schwierigkeiten behaftet [10.2]:

- Die Schadstoffkonzentration an einem Meßort unterliegt in erheblichem Maße zeitlichen Schwankungen, die durch meteorologische Einflüsse, Emissionsschwankungen von Schadstoffquellen usw. verursacht werden. Diese Schwierigkeiten reduzieren sich bei einer Beschränkung auf Emissionsmessungen (höhere Konzentrationen, geringe meteorologische Einflüsse u. a.).
- Die zu analysierenden Konzentrationen sind oft extrem gering. Mit Ausnahme des Kohlenmonoxids bewegen sie sich meist im ppm-Bereich, teilweise sogar im ppb-Bereich und darunter. Dies erfordert oft Anreicherungsoperationen, wie z. B. Adsorption an porösen Trägern, Absorption in geeigneten Absorberlösungen u. a.

Sind die Konzentrationen an Schadstoffen ausreichend hoch, kann eine kontinuierliche Probenahme mit fester Rohr-/Schlauchverbindung zum Meßgerät erfolgen. Damit vereinfacht sich der gesamte Analysenvorgang beträchtlich (z. B. Gaschromatographie, nichtdispersive IR- und UV/VIS-Photometrie).

Eine andere Möglichkeit der Probenahme besteht in einer Entnahme von Luftproben in Glasgefäße, Metalltanks oder Plaste- bzw. Gummiballons und einem zeitlich und örtlich versetzten Einführen der Probe in das Analysengerät. Besondere Aufmerksamkeit ist dabei darauf zu richten, daß durch Wechselwirkung mit den Gefäßmaterialien keine Verfälschung der Probe (Diffusion durch die Gefäßwand, Reaktion mit den Gefäßmaterialien o. a.) eintritt.

Sofern die betreffenden Komponenten in Solventien nahezu 100prozentig löslich sind, leitet man den Luftstrom durch eine Waschflasche oder einen Impinger ausreichender Größe und benutzt die Waschflüssigkeit zur Analyse (z. B. Photometrie; Potentiometrie mit ionenselektiven Elektroden).

Eine Probenvorbereitung im eigentlichen Sinne ist oft nicht notwendig. Eine Ausnahme bietet die Photometrie, die meist mit einer Farbreaktion zwischen Probe und einem Reagens gekoppelt ist. Dieser Vorgang ist aber nur bei manueller Arbeitsweise eine echte Probenvorbereitung. In allen automatisierten Geräten ist sie Bestandteil des geräteinternen Probenweges und erfordert keinen zusätzlichen Aufwand.

10.5.2.2. Analysenmethoden

Für die Luftanalytik haben sich als wichtigste Methoden bewährt: IR-, UV/VIS-Photometrie, Chemilumineszenzmessungen, Laser-Raman-Spektroskopie (insbesondere für eine direkte Erfassung von Luftschadstoffen über große Entfernungen), photometrische, elektrochemische und gaschromatographische Methoden.

Tabelle 10.5.2

Zusammenstellung gebräuchlicher Analysenverfahren für gasförmige Luftschadstoffe [10.8], ergänzt durch neuere Methoden

Schadgas	Methoden		
	physikalisch-analytisch instrumentelle	naßchemische	elektrochemische
Schwefeldioxid	IR-Spektrometrie	p-Rosanilin-Verf.	Konduktometrie coulom. Titration
Stickoxide (NO/NO ₂)	Chemilumineszenz IR-Spektrometrie UV-Spektrometrie	SALTZMANN-Verf. Phenolsulfons.-Verf.	
Kohlenmonoxid	IR-Spektrometrie		
Chlorwasserstoff	nephelometrisch als AgCl	Alkalimetrie Gravimetrie	potentiometrisch (Cl ⁻ -selektive El.)
Fluorwasserstoff			potentiometrisch (F ⁻ -selektive El.)
Aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe	GC mit FID		
Schwefelwasserstoff	Laser-Raman-Spektro- metrie Halbleiterdetektor	Methylenblau-Verf.	potentiometrisch (S ²⁻ -selektive El.)
Schwefelkohlenstoff	IR-Spektrometrie		
Aldehyde			photometrisch
Phenole			photometrisch
Aromatische Amine			photometrisch

Einige Beispiele für die Anwendung gebräuchlicher Analysenverfahren für Luftschadstoffe sind in Tabelle 10.5.2 angegeben.

Literatur

- [10.1] KOSSING, A.: Natur und Gesellschaft. Einheit 11 (1984) 1018
- [10.2] MOENCKE, H.; NÖTZOLD, C.-J.: Analytik für den Umweltschutz. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G. 1977
- [10.3] STOEPLER, M.; DÜRBECK, H. W.; NÜRNBERG, H. W.: Umweltprobenbank in Deutschland (BRD)
- [10.4] Umgang mit gefährlichen Stoffen (Rechtsvorschriften). Berlin: Verlag Tribüne 1982. Hrsg. Wiss.-Techn. Zentrum für Arbeitsschutz, Arbeitshygiene und Toxikologie in der chem. Industrie
- [10.5] Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 6: Umweltschutz und Arbeitssicherheit
- [10.6] LEICHNITZ, H., in: Analytikertaschenbuch, Band 1. Berlin: Akademie-Verlag 1980
- [10.7] AK: ABC Umweltschutz. 3. Auflage. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1984
- [10.8] Umweltschutz, Autorenkollektiv der Technischen Hochschule Leuna-Merseburg, im Druck

Sachwörterverzeichnis

A

- Analysatoren 142
- Analyse, indirekte 31
- Analysenfunktion 32
- Analysenkosten 35
- Analysenzeit, effektive 34
 - bei Zn-Bestimmung 78
- Analyse von Erdöldestillaten 179
 - — Gasgemischen 164
 - — Kalidüngesalz 172
 - — Wasser 169
- Anlaufwert 112
- Antimon-Elektrode 44
- Arbeitsplatzkonzentration, maximale 187
- Aromaten, Gruppenbestimmung 82
- Atomabsorption 76
 - , Nachweisvermögen 76
- Ausfallwahrscheinlichkeit 29
 - bei Parallelschaltung 29, 167
- Ausgleichsleitung 98
- Ausschlagmethode 26
- Autocovarianzfunktion 121, 178
- Autokorrelationsfunktion 121, 178

B

- Bandbreite der Strahlung 41, 81
- Bandenhalbwertsbreite 40, 80
- Bandwaage 108
- Bargraph 85
- Basisstationen 128
- Berührungsthermometer 89
 - , elektrische 92
 - , mechanische 91
- Bleigehalt in Vergaserkraftstoffen 77
- BRAGGSche Gleichung 73
- Brechungsindex 61

- Brückenschaltung 94
- BUS 128

C

- Chlorbestimmung, amperometrische 52
 - , UV-photometrische 43
- CURIESches Gesetz 52
- Cu-sum-Technik 136, 174

D

- Degressionskoeffizient 10
- Dehnungsmeßstreifen 105, 108
- Destillationsregime 180
- Dichte eines Gases 63, 64, 174
- Differenzdrucksprudler 169
- Differenzsummentchnik 136, 174
- Diluter 144
- Dispensor 144
- Dispersion 147, 150ff.
- Dreileiterschaltung 94
- Drifterscheinungen 135
- Drosselverfahren 113
- Druckeinheiten 101
- Druckmeßumformer 104
 - beim Drosselverfahren 101, 114
 - , piezoresistive 106
- Druckmessung 101
- Duktolyt 60
- Durchflußanalysator 146
- Durchflußgleichung 113
- Durchflußzahl 113
- dynamisches Verhalten 21

E

- Eichfunktion, lineare 32
 - , nicht lineare 33

Eichung, Konstanz 34, 131
 Einkanalanalysatoren 142
 Einschwingzeit bei Berührungsthermome-
 tern 91
 Einstranganlage 10
 Einzelprobenanalysator 143
 Elektroden 46
 — 1. Art 43
 — 2. Art 44
 Elektrodenpotential 43
 Emissionsgrad 98, 100
 Emissionsgrenzwerte 187
 Empfindlichkeit 32
 —, partielle 30
 Ethylamin, Prozeßanalytik 174
 Expansionszahl 113
 Explosionswarnanlage 168
 Extinktion 38

F

Fehlerfortpflanzung 15
 Fehlerklasse von Meßinstrumenten 21
 Festvolumendosierer 144
 Filterarmaturen 166
 Filterung, negative 39
 —, positive 38
 Filterung von Gasproben 166
 Flammenionisationsdetektor 84
 Flammpunkt 69, 180
 Fließinjektionsanalyse 150, 151
 Flüssigkeitsglasthermometer, Meßbereiche
 91
 Flüssigkeitstransformator 60

G

galvanische Zelle 47
 Gapolyt 49
 Gaschromatographie 83
 Gasdichtemessung 64, 65, 175
 Gasentnahmesonde 164
 Gasprobe, repräsentative 164
 Gasprüfröhrchen 188 ff.
 Glaselektrode 45
 Grenzwerte 133
 Grenzwertkontrolle 17, 75, 77, 86, 169

H

Halbleiterwiderstandssensoren 94
 Halbwertszeit 23
 Heißleiter 94
 Hochpaßfilterung 123

I

Immissionsgrenzwerte 186
 indirekte Analyse 31, 81
 induktiver Durchflußmesser 115
 Inerte 175
 Informationsübertragung, analoge 125
 — unter Einsatz Mikrorechner 127
 Infralyt 40
 Infrarotkamera 100
 Injektion, hydrodynamische 157
 innere Kontrolle 132, 174
 instationäres Verhalten 123
 Intensität 19
 —, integrale 38
 —, maximale 38
 Intensität von Signalen 18
 Ionenbeweglichkeiten 57
 IR-Absorption 37
 IR-Photometer, nicht-dispersive 38
 IR-Spektroskopie, dispersive 79
 —, nicht-dispersive 38

K

Kalibrierung 30
 Kaliumbestimmung, radiometrische 172
 Kaltleiter 96
 Kapillarviskosimeter 67
 Kennbuchstaben für Prozeßgrößen und
 Automatisierungsfunktionen 164
 Kennzeichnung von Meßstellen 162
 Kieselsäurebestimmung, photometrische,
 mit Durchflußanalysator 150
 Kompensationsprinzip 26
 Kontrolle der Drift 135
 — der Reproduzierbarkeit 129
 — der Richtigkeit 85, 130
 — durch Stichproben 132
 —, innere 132
 Kontrollkartentechnik 135, 174

Korrelationsdauer 122
Kraftmeßdose 108
Kreislaufgas 175
Kreuzspulinstrument 93, 94
Kristallisationsbeginn von Paraffinen 67, 179
Kühlung von Gasproben 165
kumulative Summierung 136, 174

L

LAMBERT-BEER 38, 41, 42, 76, 78
Laufzeit 24
Leitfähigkeitsmessung 56
— mit Flüssigkeitstransformator 60
— mit Vierpolzelle 59
— zur Wasseraufbereitung 169

M

magnetische Suszeptibilität 52
Manometer, elektrische 105
—, federelastische 102
Membranelektroden 45
Mengenmeßverfahren 106
Meßbereich 20
Meßblende 113
Meßfehler 20
Meßgasleitung 167
Meßsignale 18
Meßsystem 25
Metallwiderstandsmeßfühler 92
Monochromasiebedingung 41, 42, 76, 80
MOSELEYSches Gesetz 73
Motorkompensator 97

N

nahes Infrarot 82
Naphtene, Gruppenbestimmung 82
NIKOLSKI-Gleichung 45
Nitratbestimmung, potentiometrische (ISE), mit Durchflußanalysator 147ff.

P

Permolyt 55
pH-Messung 48, 169

Potentiometrie, on-stream 48
—, by-pass 48
Probenabstand, zeitlicher 122
Probenfrequenz 121
Probenahmestreuung 119
Prozeßanalytik, Definition 11
Prozeßebene 126
Prozeßgaschromatograph 85
Prozeßleitsysteme 127
Prozeßrechneranlage 125
PYROVAR-System 100

Q

Querempfindlichkeit 31

R

radiometrische K_2O -Bestimmung 172
Redoxelektroden 47
Redundanz, kalte 29
—, warme 29
Refraktometer 62
Reinheitsgrad 134
Reinheitskontrolle 86
repräsentative Probe 85, 118, 164
Retentionszeit 84
Ringkolbenzähler 110
Ringwaage 104
Röntgenfluoreszenz 73

S

Sauerstoffbestimmung, paramagnetische 53
—, potentiometrische 49
Schadstoffe, cancerogene 185
—, chemische 184ff.
—, mutagene 185
—, teratogene 185
—, toxische 185
Schlauchpumpe (auch Peristaltikpumpe) 145
Schüttgüter 172
Schutzrohr 93
Schwebekörperdurchflußmesser 115
Selektivität 30
Selektivitätskoeffizient 31, 176

Siedeanalyse 68, 179
 Signalamplitude 18
 Signale, analoge 18
 —, diskrete 19
 Signalvorrat 19, 21
 Signalwandlung 25
 Sorption von Störgasen 165
 Spannungskompensation bei Thermoelementen 97
 Spezifität 31
 Sprungantwort von Meßsystemen 22
 Sprungfunktion 22
 Standardabweichung 15
 — aus Doppelbestimmungen 16
 Stationarität 122, 123
 Stichprobenkontrolle 131
 Strahlungspyrometer 98
 Strukturgruppenanalyse 82, 180
 Suszeptibilität, magnetische 52

I

T_{95} 21, 23
 — bei Serienschaltung 24
 Temperaturkoeffizient von metallischen Widerstandssensoren 92
 — von Thermistoren 95
 Temperaturmeßverfahren 88
 —, Meßbereiche, Übersicht 90
 Thermistoren 94
 Thermoelemente 96
 Titrationsgrad 71
 Totzeit 140
 Trends 123
 Trendtest nach NEUMANN 137
 Trommelflüssigkeitszähler 109
 Trommelgaszähler 109
 Turbinenzähler 111

U

Überschwingen 23
 Übertragungsverhalten von Meßsystemen 22
 Umsetzer 26

V

Variationskoeffizient 15
 Vergleichsstelle bei Thermoelementen 97
 Vertrauensintervall, einseitiges 17
 —, zweiseitiges 16
 Vielkanalanalysatoren 142
 Vierpolmeßzelle 59
 Viskosität 66, 181
 Voraussage von Prozeßverläufen 137
 Vorzeichentest 129

W

Wälzkolbenzähler 110
 Wandler 26
 Wärmeleitfähigkeit 63
 Wärmeleitfähigkeitszelle 84, 176
 Wartenebene 126
 Wasseraufbereitung 169
 WHEATESTONE-Brücke 27
 Wiederholbarkeit 17, 129
 Wirbelfrequenzdurchflußmesser 116
 Wirkdruckgeber 113, 114
 Wirkdruckmeßverfahren 113
 WOLTMAN-Zähler 112

Z

Zeitkonstante 21
 Zeitkonstante bei Berührungsthermometern 89
 Zeitmultiplexverfahren 86
 Zelle, galvanische 47
 — für Leitfähigkeitsmessungen 56
 Zellkonstante 57
 Zementherstellung 74
 zentraler Prozeßrechner 126
 Zuverlässigkeit (Def.) 29
 — analytischer Systeme 28, 167
 — bei Serienschaltung 28
 Zweileiterschaltung 94

Inhaltsübersicht

- 1. Aufgabenstellung der Prozeßanalytik**
- 2. Analytische Messungen**
- 3. Kontinuierliche Analysenverfahren**
- 4. Diskontinuierliche Analysenverfahren**
- 5. Verfahren zur Bestimmung von Prozeßmeßgrößen**
- 6. Probenahme**
- 7. Informationsverarbeitung**
- 8. Automatisierung naßchemischer Analysenverfahren**
- 9. Problemstellungen**
- 10. Umweltschutz und Umweltanalytik**