

On-Line-Überwachung und -Beeinflussung von Stoffgemischen durch Erfassung kontinuierlich meßbarer physikalischer Summenparameter

Von Eckhard Freuwört, Seesen

In der Labor-Analytik benutzt man häufig physikalische Summenparameter zur Bestimmung der Zusammensetzung von 2-Stoffgemischen. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist die Photometrie, bei der die Konzentration einer zu bestimmenden Substanz in einem Lösemittel durch Messung der Extinktion bzw. der Transmission erfaßt wird. Solche manuell durchführbaren Analysen bewirken in der betrieblichen Praxis häufig große, der jeweiligen Produktqualität abträgliche Regelschwankungen, da meist Mehrstoffgemische vorliegen, die sich durch chemische Reaktionen oder Abbauprozesse zeitabhängig stark verändern. Zur Qualitätsoptimierung sollte man daher um eine Minimierung der Regelschwankungen bemüht sein. Dies ist durch erhöhten analytischen Aufwand realisierbar, wobei einerseits mehr personeller Aufwand betrieben werden muß und andererseits die Möglichkeit der Automatisierung von Analysenverfahren besteht. In diesem Zusammenhang erweist es sich als sinnvoll, die Automatisierung kostengünstig durch Erfassung kontinuierlich meßbarer physikalischer Summenparameter durchzuführen. Speziell bei Mehrstoffgemischen tritt dabei ein Problem auf: Obgleich einige Firmen das zur Messung benötigte Equipment anbieten, werden – da die Zusammenhänge zwischen den chemischen und physikalischen Daten im allgemeinen unbekannt sind – physikalische Summenparameter meist nur als Richtwert verwendet. Im Folgenden wird am konkreten Beispiel eines 3-Stoffgemisches gezeigt, wie auf der Basis von Laboruntersuchungen über Nomographie und Boolesche- sowie Regressions-Analyse die Zusammenhänge zwischen chemischen und physikalischen Parametern entschlüsselt werden, so daß schließlich On-Line-Steuerungen und On-Line-Regelungen realisierbar sind.

Grundlagen

Neben Meßgeräten für Brechungsindex, Trübung, Dichte, Leitfähigkeit, pH-Wert, Redoxpotential, Temperatur usw. stehen heute zahlreiche Einrichtungen zur kontinuierlichen Erfassung von physikalischen Summenparametern zur Verfügung. Zunächst muß bei der Messung solcher Daten die Bezugstemperatur beachtet werden – gegebenenfalls sind Meßgeräte mit Temperaturkompensation zu verwenden. Sodann sollte festgestellt werden, in welchem Bereich der Zusammenhang zwischen chemischen und physikalischen Parametern zu untersuchen ist – die später zu realisierende On-Line-Anwendung kann sich dann nur auf diesen Definitionsbereich beziehen, da außerhalb der Bereichsgrenzen durch Nichtlinearitäten grobe Fehler verursacht werden können. Eine entsprechende Untersuchung am konkreten Beispiel verdeutlicht die diesbezügliche Vorgehensweise.

Eine zur Oberflächenbehandlung von Aluminium eingesetzte Chemi-

kalie sei eine wäßrige Lösung von H_3PO_4 . Die Sichtung von Analysendaten mehrerer Produktionen zeigte, daß die maximal zulässige Regelschwankung durch stündliche Lösungskorrekturen beeinflußt werden mußte. Die Lösungskonzentration bewegte sich dabei im Bereich von 200...300 g/l H_3PO_4 in H_2O bei einem gleichzeitig vorliegenden Anteil von 5...11 g/l gelöstem Al durch Eintrag. Der angestrebte Sollbereich hingegen lag bei 260 ± 10 g/l H_3PO_4 sowie 8 ± 1 g/l gelöstem Al. Die rasche Veränderung der Lösungszusammensetzung zeigte, daß eine automatisierte Analytik einer manuellen Bestimmung vorzuziehen war. Da bei On-Line-Anwendungen immer mit Sollbereichsüberschreitungen zu rechnen ist, mußte sich der Definitionsbereich der Untersuchung auf den erstgenannten Konzentrationsbereich erstrecken. Aus den Lösungsbestandteilen H_2O , H_3PO_4 und Al resultierte ein 3-Komponenten-Gemisch.

Wie eingangs angesprochen wurde, ist ein 2-Stoffgemisch durch einen physikalischen Summenparame-

ter kontrollierbar. Daraus folgt die Notwendigkeit der Messung von mindestens zwei physikalischen Summenparametern für das im Beispiel genannte Gemisch höherer Komplexität. Entsprechende Vorversuche zeigten dann proportional zur Konzentrationsänderung der Lösungsbestandteile deutliche Veränderungen von Dichte und Leitfähigkeit, so daß der Zusammenhang zwischen chemischen und physikalischen Parametern schließlich in Form einer 2×2 -Matrix – wobei H_2O und H_3PO_4 als verdünnte H_3PO_4 betrachtet werden – darstellbar sein sollte. Auf derartige Zusammenhänge wird auch an anderer Stelle hingewiesen [1, 2]. Zur Entschlüsselung dieser Zusammenhänge waren Laboruntersuchungen erforderlich.

Laboruntersuchungen

Um festzustellen, wie die chemischen Lösungsbestandteile mit den physikalischen Summenparametern korrelieren, wurden Lösungen mit genau definierter Zusammensetzung benötigt. Zur Herstellung solcher Lösungen bieten sich prinzipiell drei Verfahren an: Zunächst kann auf Erfahrungswerte und Proben aus dem betreffenden Produktionsprozeß zurückgegriffen werden. Hierbei besteht die Schwierigkeit, daß oft genug nicht alle zur Untersuchung benötigten Lösungskonzentrationen vorliegen. Eine weitere Möglichkeit zur Lösungsherstellung liegt in der Mischung und Verdünnung geeigneter Stammlösungen nach dem Prinzip des Pascal-Dreiecks, wobei jedoch sehr leicht systematische Fehler auftreten. Schließlich kann noch – wie dies im Beispiel erfolgte – jede benötigte Lösung separat hergestellt werden. Für die unterschiedlichen Lösungskonzentrationen erfolgte dann die Bestimmung von Dichte und Leitfähigkeit (Tab. 1). Über den

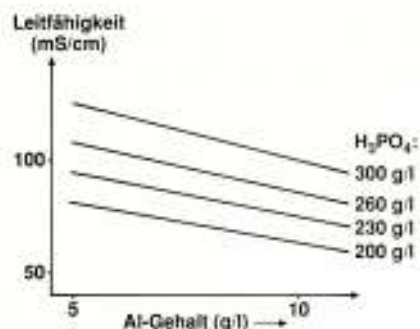


Abbildung 1

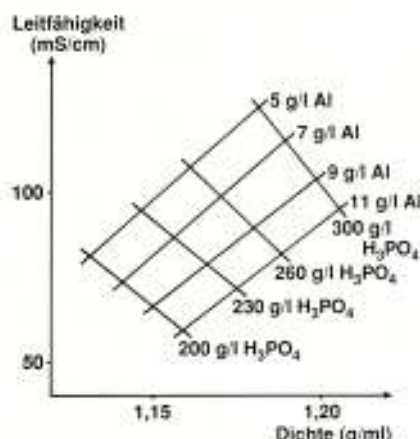


Abbildung 2

Weg der Nomographie [3] war die nachfolgende Entschlüsselung der Zusammenhänge vergleichsweise einfach. Abb. 1 zeigt, wie die graphische Auswertung durch Auftragen der verschiedenen H_3PO_4 -Anteile als Ablesegerade gegen den Al-Gehalt (Abszisse) und die Leitfähigkeit (Ordinate) durchgeführt wurde. Die analoge Auswertung mit der Dichte als zweitem physikalischen Summenparameter anstelle der Leitfähigkeit ergab ein zweites Diagramm. Noch benötigte Zwischenwerte sind an diesem Punkt leicht durch Umzeichnen (z. B. Leitfähigkeit als Ordinate mit H_3PO_4 -Gehalt als Abszisse und den Al-Anteilen als Ablesegeraden) oder rechnerisch durch Interpolation nach dem LaGrange-Verfahren [4] ermittelbar.

Indem Leitfähigkeit als Ordinate, Dichte als Abszisse und H_3PO_4 -Gehalte sowie Al-Anteile als Ablesegeraden aufgetragen werden, vereint man beide Diagramme zu einem Nomogramm. Diese in Abb. 2 dargestellte Graphik zeigt nun die entschlüsselten Zusammenhänge zwi-

Einwaage		Meßwerte	
Al gelöst (g/l)	H_3PO_4 (g/l)	Dichte (g/ml)	Leitfähigkeit (mS/cm)
5	200	1,132	81
5	230	1,147	94,5
5	260	1,162	107
5	300	1,181	125,5
7	200	1,141	74
7	230	1,156	87
7	260	1,170	99
7	300	1,189	114,5
9	200	1,150	66,5
9	230	1,166	78
9	260	1,180	90
9	300	1,199	104
11	200	1,160	59,5
11	230	1,175	71
11	260	1,189	81,5
11	300	1,208	95,5

Eingangssignal			Ausgangssignal		
Leitfähigkeit	Dichte	Füllstand	Lösung abnehmen	Zusatz von H_2O	Zusatz von H_3PO_4
0	0	0	0	0	1
0	0	1	1	0	0
0	1	0	0	1	0
0	1	1	1	0	0
1	0	0	0	0	0
1	0	1	1	0	0
1	1	0	0	1	0
1	1	1	1	0	0

Leitfähigkeit = 1 : Leitfähigkeit im Sollbereich
 Leitfähigkeit = 0 : Leitfähigkeit zu gering
 Dichte = 1 : Dichte zu hoch
 Dichte = 0 : Dichte im Sollbereich
 Füllstand = 1 : Füllstand zu hoch
 Füllstand = 0 : Füllstand im Sollbereich
 Ausgangssignale : 0 = Nein / 1 = Ja

schen den chemischen Lösungsbestandteilen und den kontinuierlich meßbaren physikalischen Summenparametern. Zwecks Berücksichtigung von Verunreinigungen und Nichtlinearitäten in Produktionsproben kann es sich als notwendig erweisen, derartige Nomogramme durch Produktionsdaten geringfügig zu korrigieren. Installiert man On-Line daraufhin kontinuierlich arbeitende Meßgeräte zur Erfassung der physikalischen Summenparameter, so sind häufig zwei Möglichkeiten zur On-Line-Steuerung und drei Möglichkeiten zur On-Line-Regelung realisierbar.

On-Line-Steuerung

Die On-Line-Steuerung kann als Hardware oder als Software ausgeführt werden. In beiden Fällen erfolgt die Korrektur des vorliegenden Gemisches nach Erreichen eines Grenzwertes, d. h. es wird ein Schaltsignal benötigt. Wie aus dem Nomogramm ersichtlich ist, erfordert das Beispiel Signale für Dichte und Leitfähigkeit. Die benötigten On-Line-Meßgeräte sind so auszuwählen, daß ihr Analog-Ausgangssignal dem Definitionsbereich der Untersuchung entspricht. In der Praxis hat sich ge-

zeigt, daß mittels eines dritten Signales das Lösungsvolumen zu berücksichtigen ist. Tab. 2 zeigt die daraus für die Hardware-Steuerung resultierenden Schaltzustände. Mit Hilfe des KV-Diagramms aus dem Fachbereich der Elektrotechnik [5] kann diese Funktionstabelle einer Booleschen Analyse unterzogen werden. Es resultieren für die Schaltsignale folgende Gleichungen der Digitaltechnik:

- Gl. 1 Lösung abnehmen = Füllstand
- Gl. 2 Zusatz von H_3PO_4 = $\frac{\text{Leitfähigkeit} \wedge \text{Dichte} \wedge \text{Füllstand}}{\text{Dichte} \wedge \text{Füllstand}}$
- Gl. 3 Zusatz von H_2O = $\frac{\text{Dichte} \wedge \text{Füllstand}}{\text{Dichte} \wedge \text{Füllstand}}$

wobei: \wedge = AND-Verknüpfung;
= Negierung.

Diese Gleichungen geben die zur Realisierung der Steuerung benötigten logischen Verknüpfungen an. Im allgemeinen erzeugen On-Line-Meßgeräte ein 0...20 mA-Analogsignal als Ausgangssignal. Durch Digitalisierung ist dieses Analogsignal in ein Schaltsignal zu überführen. Zweckmäßigerweise geschieht dies durch eine Strom-Spannungs-Wandlung sowie durch Nachschalten eines Schmitt-Triggers als Schwellwertschalter. Abb. 3 zeigt das betreffende Schaltbild. Der als Wandler eingesetzte Widerstand R1 errechnet sich dabei entsprechend dem Ohmschen Gesetz nach

$$\text{Gl. 4 } R = \frac{U}{I}$$

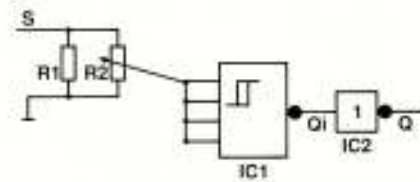
wobei
U = benötigte Schaltspannung (V),
I = maximale Stromstärke des Meßgerätesignales (A),
R = einzusetzender Widerstand R1 (Ω).

Die Schalthysterese, d. h. der Bereich zwischen dem Durchschalten und dem Sperren des Schwellwertschalters (auch als Haltebereich bezeichnet), ist fertigungsbedingt im Schmitt-Trigger eingebaut und verhindert das „Takten“ der Schaltung. Zur Digitalisierung der Signale für Dichte, Leitfähigkeit und Füllstand werden drei Exemplare der beschriebenen Schaltung gebraucht. Die aus diesen Schwellwertschaltern gewonnenen Schaltsignale können nun einer Hardware- bzw. Software-Steuerung zugeführt werden. Abb. 4 zeigt

```

10 CLEAR
20 'EINLESEROUTINE
30 DICHTK=INP(AH254):'DICHTK VOM ANSCHLUSS EINLESEN
40 LEITFA=INP(AH255):'LEITFAH VOM ANSCHLUSS EINLESEN
50 VOLLME=INP(AH252):'VOLUMENSIGNAL VOM ANSCHLUSS EINLESEN
60 GOTO 80
70 'AUFRUF BOOLESCHE STEUERUNG
80 GOTO 10
90 'HAUPTPROGRAMM BOOLESCHE STEUERUNG
100 IF NOT LEITFA AND NOT DICHTK AND NOT VOLLME THEN AUS1=1:'KONZENTRATIONSMESS.
    'LÖSUNG ABNEHMEN
110 IF VOLLME THEN AUS2=1:'LÖSUNG VERDÜNNEN
120 IF LEITFA AND NOT DICHTK AND NOT VOLLME THEN AUS1=0:'KEIN EINGRIFF
130 IF LEITFA AND NOT DICHTK AND NOT VOLLME THEN AUS2=0:'KEIN EINGRIFF
140 IF LEITFA AND NOT DICHTK AND NOT VOLLME THEN AUS3=0:'KEIN EINGRIFF
150 'AUSGABEROUTINE
160 OUT 251,AUS1:'AUSGABE KONZENTRATIONSMESSUNG AN ANSCHLUSS
170 OUT 250,AUS2:'AUSGABE LÖSUNG ABNEHMEN AN ANSCHLUSS
180 OUT 249,AUS3:'AUSGABE LÖSUNG VERDÜNNEN AN ANSCHLUSS
190 'NEUE ZEITVERKÜRNUNG ZUR DURCHMISCHUNG VORBEREITEN
200 RETURN
    
```

Listing 1



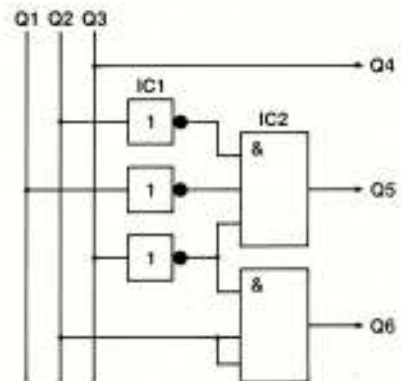
- S = eines der 3 Analogsignale 0...20 mA für Dichte, Leitfähigkeit oder Füllstand
- R1 = Festwiderstand zur Strom-Spannungs-Wandlung
- R2 = Trimpotentiometer zur Justierung der gewünschten Schwellschwelle
- IC1 = als Schwellwertschalter eingesetzter Schmitt-Trigger (z.B. SN 7413)
- Q1 = invertiertes digitalisiertes Schaltsignal
- IC2 = Inverter (z.B. SN 7404)
- Q = digitalisiertes Schaltsignal des Eingangs-Analogsignals für Dichte oder Leitfähigkeit oder Füllstand

Abbildung 3

die für die Hardware-Steuerung benötigte Logik.

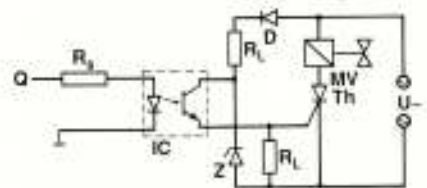
Die Software-Steuerung ist ähnlich einfach auszuführen. Listing 1 zeigt deren allgemeines Prinzip in Form eines vereinfachten BASIC-Programms. Bei beiden Steuerungs-versionen erzeugt die Logik drei Steuersignale, welche den jeweiligen Verbrauchern (Lösung abnehmen, Zusatz von H_3PO_4 , Zusatz von H_2O) zuzuführen sind. Dies erfolgt zweckmäßigerweise mit galvanischer Trennung durch Optokoppler mit nachfolgender Magnetventilansteuerung über Thyristor. Das entsprechende Prinzipschaltbild findet sich in Abb. 5.

Die Entscheidung bezüglich des Einsatzes einer Hardware- oder einer Software-Steuerung hängt von den jeweiligen Gegebenheiten ab. Beide Möglichkeiten weisen gegeneinander abzuwägende Vor- und Nachteile auf. Vorteilhaft an der Hardware-Steuerung ist der dezentrale Aufbau und der Preis – bei den wenigen benötigten Bauteilen handelt es sich um Pfennigartikel. Nachteilig ist allerdings die Festverdrahtung, durch die nachträgliche Änderungen wie



- Q1 = vom Schwellwertschalter abgegebenes Schaltsignal für Leitfähigkeit
- Q2 = vom Schwellwertschalter abgegebenes Signal für Dichte
- Q3 = vom Schwellwertschalter abgegebenes Signal für Füllstand
- Q4 = für Ansteuerung "Lösung abnehmen" aufbereitetes Logiksignal
- Q5 = für Ansteuerung "Zusatz von H_3PO_4 " aufbereitetes Logiksignal
- Q6 = für Ansteuerung "Zusatz von H_2O " aufbereitetes Logiksignal
- IC1 = Inverter (z.B. SN 7404)
- IC2 = AND-Gatter (z.B. SN 7411)

Abbildung 4



- Q = eines der 3 von der Logik abgegebenen Signale zur Verbraucheransteuerung
- Rb = Schutzwiderstand
- IC = Optokoppler
- RL = Lastwiderstand
- Z = Zenerdiode zur Spannungsbegrenzung
- D = Diode zum Gleichrichten der Wechselspannung
- Th = Thyristor zum Schalten des Verbrauchers
- MV = Magnetventil (Verbraucher)
- U = Betriebs-(Wechsel-)Spannung des Verbrauchers

Abbildung 5

z. B. eine neue variierte Logik kaum möglich sind. Hier bietet die Software-Steuerung durch die Möglich-

keit der Programmierung unbestreitbar den Vorteil größerer Flexibilität. Der Nachteil der Software-Steuerung liegt dann jedoch in der Notwendigkeit von Zentralisierung, Datenübertragung und Rechner.

On-Line-Regelung

Während die On-Line-Steuerung gegenüber dem manuellen Eingriff den Vorteil einer Begrenzung von Regelschwankungen aufweist, bietet die On-Line-Regelung durch ständiges Nachführen des Istwertes hin zum Sollwert die Möglichkeit einer weiteren Minimierung von Regelschwankungen. Verzichtet man bei der Regelung auf eine kontinuierliche Betriebsdatenerfassung der chemischen Lösungsbestandteile, so ist die betreffende Regelung mit handelsüblichen Hardware-Reglern durchführbar. Die Behandlung dieser Thematik erfolgte bereits an anderer Stelle [5]. Häufig ist jedoch die Kenntnis der chemischen Inhaltsstoffe unabdingbar, so daß das in Abb. 2 dargestellte Nomogramm mit mathematischen Methoden in Funktionsgleichungen überführt werden muß. Diese Funktionsgleichungen können einerseits durch Matrix-Berechnung und andererseits durch Iteration (Näherung) ermittelt werden. Beide Fälle bilden die Kernstücke von Software-Regelungen, bei denen die entsprechenden Funktionsgleichungen mittels Computer zu verarbeiten sind.

Abb. 6 zeigt in Form eines Blockschaltbildes, wie der Rechner mit peripheren Geräten dabei kommunizieren muß: Durch Erfassung kontinuierlich meßbarer physikalischer Summenparameter im Produktionsprozeß erzeugt das betreffende Meßgerät Analogsignale. Diese werden ggfs. verstärkt und über einen Analog-Digital-Wandler dem Computer zugeführt, der die chemischen Lösungsbestandteile entsprechend dem programmierten Berechnungsalgorithmus ermittelt. Nach Vergleich mit vorgegebenen Sollwerten erfolgt über einen D/A-Wandler die Ansteuerung von Verbrauchern (Stellventile, Pumpen, Dosiereinrichtungen usw.), die ihrerseits den Produktionsprozeß beeinflussen. Da die jeweils eingesetzte Datenerfassungs-, Regelungs- und Ansteuerungs-Soft-

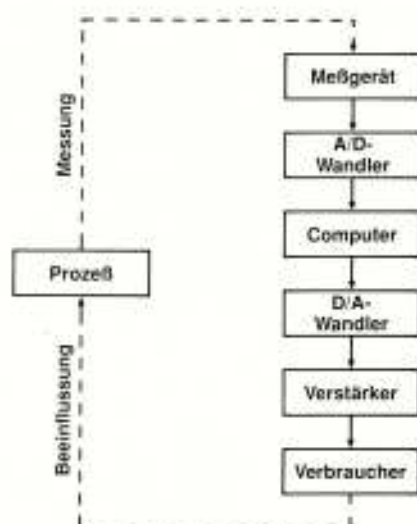


Abbildung 6

ware anlagenabhängig ist, soll sie hier nicht näher ausgeführt werden. Von Interesse hingegen ist – auf Grund ihrer Allgemeingültigkeit – die Erstellung der zur Programmierung des Computers benötigten Berechnungsalgorithmen. Wie schon früher erwähnt, lassen sich für das Beispiel die Zusammenhänge zwischen Dichte, Leitfähigkeit, Al-Anteil und H_3PO_4 -Gehalt in Form einer 2×2 -Matrix darstellen:

$$\text{Gl. 5} \quad \text{Leitfähigkeit} = X(1,1) \cdot \text{Säuregehalt} + X(1,2) \cdot \text{Metallanteil}$$

$$\text{Gl. 6} \quad \text{Dichte} = X(2,1) \cdot \text{Säuregehalt} + X(2,2) \cdot \text{Metallanteil}$$

Da nur selten alle die Mischung beeinflussenden Faktoren berücksichtigt werden können, hat sich empirisch gezeigt, daß diese 2×2 -Matrix häufig auf Grund von unzureichender Genauigkeit durch Erweiterung um einen Korrekturfaktor dem vorliegenden Meßbereich anzupassen ist:

$$\text{Gl. 7} \quad \text{Leitfähigkeit} = X(1,1) \cdot \text{Säure} + X(1,2) \cdot \text{Metall} + X(1,3) \cdot I$$

$$\text{Gl. 8} \quad \text{Dichte} = X(2,1) \cdot \text{Säure} + X(2,2) \cdot \text{Metall} + X(2,3) \cdot I$$

Mittels allgemeiner multilinearer Regressionsanalyse (Hinweise hierzu finden sich in [4]) ist diese Matrix lösbar. Für das Beispiel zeigt sich dann:

$$\text{Gl. 9} \quad \text{Leitfähigkeit (mS/cm)} = 0,395 \cdot H_3PO_4 \text{ (g/L)} - 4,1667 \cdot Al \text{ (g/L)} + 25,6667$$

$$\text{Gl. 10} \quad \text{Dichte (g/mL)} = 0,00048 \cdot H_3PO_4 \text{ (g/L)} + 0,0041331 \cdot Al \text{ (g/L)} + 1,01639$$

Durch die nun bekannten Koeffizienten dieses Gleichungssystems ist dessen Lösung nach dem Gauss-Jordan-Algorithmus möglich [6]. Wird damit ein Regelungsprogramm erstellt, so ist die Definitionsbereichsproblematik unbedingt zu berücksichtigen. Das unvollständige Listing 2 spiegelt den allgemeinen Lösungsweg nach Gauss-Jordan wider. Die für das Beispiel benötigten Ergänzungen der Zeilen 90, 100, 120, 150, 160 und 190 zeigt Tab. 3.

Empirisch wurde festgestellt, daß sich zahlreiche Metall/Säure- bzw. Metall/Alkali-3-Stoffgemische auf diese Weise behandeln lassen.

Für das Kernstück der zweiten On-Line-Regelung mittels Software gilt das oben Ausgeführte zum großen Teil. Anstelle der Lösung mittels allgemeiner multilinearer Regressionsanalyse und Gauss-Jordan-Algorithmus wird hierbei jedoch das Leitfähigkeits-Diagramm der Abb. 1 sowie dessen Dichte-Analogon durch verschiedene Arten der Regressionsanalyse (z. B. linear, quadratisch, ex-

Tabelle 3			
Meßbereich (g/l)	Koeffizienten	Abweichung (%)	Strings
H_3PO_4 200 ... 300 Al 5 ... 11	A(1,1) = 0,395 A(1,2) = -4,1667 A(1,3) = KAP - 25,6667 A(2,1) = 0,00048 A(2,2) = 0,0041331 A(2,3) = RHO - 1,01639	Al ± 8 $H_3PO_4 \pm 1,5$	AS = "H3PO4(g/l)" BS = "Al (g/l)"

ponentiell usw.) und durch Iteration näherungsweise gelöst. Da die detaillierte Ausarbeitung dieses Verfahrens mit den Daten des Beispiels den Rahmen dieses Beitrages sprengen würde, sei hier lediglich das Prinzip kurz erläutert. Geht man z. B. von der linearen Regression aus, so lassen sich für die Metallkonzentration C_{Me} und für die Lösungskonzentration ohne den Metall-Anteil C_{Lsg} folgende allgemeine Gleichungen aufstellen – wobei Dichte und Leitfähigkeit stellvertretend für beliebige andere physikalische Summenparameter verwendet werden:

$$\text{Gl. 11 } C_{Me} = \text{Dichte} \cdot F1 + F2$$

$$\text{Gl. 12 } C_{Lsg} = \text{Leitfähigkeit} \cdot F3 + F4$$

$$\text{Gl. 13 } C_{Me} = \text{Leitfähigkeit} \cdot F5 + F6$$

$$\text{Gl. 14 } C_{Lsg} = \text{Dichte} \cdot F7 + F8$$

Entsprechend dem Umfang der durchgeführten Messungen erhält man für jede dieser Gleichungsformen mehrere Einzelgleichungen, bei denen die Faktoren $F1$, $F2$, $F5$ und $F6$ jeweils Funktionen von C_{Lsg} (oder Konstanten) und die Faktoren $F3$, $F4$, $F7$ und $F8$ jeweils Funktionen von C_{Me} (bzw. ebenfalls Konstanten) bilden. Nachdem die diesbezüglichen Funktionsgleichungen – wiederum durch eine geeignete Art der Regressionsanalyse – bestimmt worden sind, können die Gleichungen 11 bis 14 gemeinsam iterativ gelöst werden. Die Iteration erweist sich immer dann als notwendig, wenn einer der physikalischen Summenparameter durch alle Lösungsbestandteile mehr oder weniger gleich stark beeinflusst wird. Hingegen kann die Iteration durch eine einfache Näherungsgleichung ersetzt werden, wenn jeder der physikalischen Summenparameter nur von jeweils einem Lösungsbestandteil abhängt. So läßt z. B. das Nomogramm aus Abb. 2 auf einen Blick erkennen, daß auf Grund von fehlenden Parallelitäten der Ablesegeraden mit Ordinate bzw. Abszisse die physikalischen Summenparameter im H_3PO_4 -Beispiel durch alle Lösungsbestandteile beeinflusst werden und somit die Iteration notwendig ist.

Obleich sich die Berechnung nach der Gauss-Jordan-Methode eher für quasi-lineare Zusammenhänge und die Näherung bzw. Iteration eher für nicht-lineare Zusam-

```

10 CLS: CLEAR: KEY OFF
20 REM
30 REM *** HAUPTPROGRAMM ***
40 REM
50 REM *** I N N A L T ***
60 REM
70 REM --- EINGABETEIL ---
80 DIM A(20,18)
90 AS=""
100 BS=""
110 N=0
120 A(1,1)= A(1,2)=
130 PRINT "LEITFÄHIGKEIT IN mS/cm ": INPUT KAF
140 IF KAF<=0 THEN GOTO 10
150 A(1,3)=
160 A(2,1)= A(2,2)=
170 PRINT "DICHTE IN g/cm^3": INPUT KRD
180 IF KRD<=0 THEN GOTO 10
190 A(2,3)=
200 FOR S=1 TO N
210 FOR T=1 TO N
220 IF A(T,S)<=0 THEN GOTO 240
230 NEXT T: PRINT "KONNE KENNZEICHNE LÖSUNG ": GOTO 240
240 REM VERTAUSCHEN VON GLEICHUNGEN
250 GOSUB 400
260 C=1/A(1,3)
270 REM DIVISION DER GLEICHUNGEN DURCH DIE DIAGONALELEMENTE
280 GOSUB 470
290 FOR T=1 TO N
300 IF T=0 THEN GOTO 340
310 C=A(T,3)
320 REM SUBTRAKTION DER EINSELGLEICHUNGEN VONEINANDER
330 GOSUB 530
340 NEXT T
350 NEXT S
360 REM LÖSUNGSAUSGABE
370 GOSUB 620
380 REM PROGRAMMWIEDERHOLUNG
390 GOTO 690
400 REM
410 REM SUBROUTINE VERTAUSCHEN VON GLEICHUNGEN
420 REM
430 FOR J=1 TO N+1
440 D=A(K1,0):A(K2,0)=A(T,1):A(T,1)=D
450 NEXT J
460 RETURN
470 REM
480 REM SUBROUTINE NORMIERUNG DER AKTUELLEN ZEILE
490 REM
500 FOR J=1 TO N+1
510 A(0,1)=C*A(K1,0):NEXT J
520 RETURN
530 REM
540 REM SUBROUTINE SUBTRAHIEREN DER C-FACHEN DER A-T-ZEILE
550 REM ZEILE VON DER T-ten ZEILE
560 REM
570 FOR J=1 TO N+1
580 A(T,1)=A(T,1)+C*A(K1,1)
590 NEXT J
600 RETURN
610 REM
620 REM SUBROUTINE AUSGABE DER LÖSUNGEN
630 REM
640 IF A(1,3)<=0 THEN A(1,3)=0
650 IF A(2,3)<=0 THEN A(2,3)=0
660 PRINT AS: " ":A(1,3)
670 PRINT BS: " ":A(2,3)
680 RETURN
690 REM
700 REM SUBROUTINE PROGRAMMWIEDERHOLUNG
710 REM
720 PRINT
730 PRINT "NOCHMAL Y (N) ":
740 INPUT AS
750 IF AS="Y" OR AS="JA" THEN GOTO 10
760 PRINT " --- ENDE ---"
770 END

```

Listing 2

menhänge eignet, kann nicht pauschal beurteilt werden, welches der beiden Verfahren zur On-Line-Regelung mittels Software brauchbarer ist. Dies hängt unter Berücksichtigung von erzielbarer und geforderter Genauigkeit, Rechenzeitbedarf und benötigtem Speicherplatz vom jeweiligen Einzelfall ab.

Stoffgemische höherer Komplexität

Es erscheint verlockend, die für das 3-Stoffgemisch $H_2O/H_3PO_4/Al$ dargestellten Zusammenhänge auf Gemische mit mehr als drei Substanzen übertragen zu können. Dies ist jedoch nur begrenzt möglich, da die Berechnungsalgorithmen nach Gauss-Jordan bzw. mittels Näherung immer zu Lösungen mit mehr oder

weniger großen Abweichungen führen werden – zumal der Aufwand für die Auswertung exponentiell zur Anzahl der beteiligten Parameter ansteigt. Somit kommt es bei steigender Komplexität zum Aufschaukeln von Fehlern. Die durch Berechnung ermittelten Daten werden, nachdem sie zeitweise zwar nicht mehr numerisch, jedoch tendenziell richtig waren, unbrauchbar. Um zu erklären, warum dies auftritt, muß die Problematik von einer anderen Seite her angegangen werden. Im angeführten Beispiel eines 3-Stoffgemisches kommt es durch Eintrag von Al zu einer Reaktion, die H_3PO_4 verbraucht und Wärmeenergie freisetzt. Diese Wärmeenergie beeinflusst die Temperatur der Mischung. Die Temperatur wiederum ist ausschlaggebend für die Reaktionskinetik – mit anderen Worten: Die in dem Gemisch ablaufenden Einzelvorgänge

sind durch Wechselwirkungen miteinander vernetzt. Es finden Rückkopplungen statt, welche die „gerichtete“ und damit höherwertige Bindungsenergie (der Physiker bezeichnet dies als einen Freiheitsgrad) in ungerichtete und damit „niederwertige“ Wärmeenergie (viele Freiheitsgrade) überführen, d. h., die mit dem Al und der H_3PO_4 von außen zugeführte Energie wird entsprechend dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik verteilt (dissipiert). Dissipative Strukturen und Rückkopplungen sind jedoch Kennzeichen eines komplexen Systems – es ist daher sinnvoll, Mehrstoffgemische unter diesem Aspekt zu betrachten. Nach Cramer [7] sind bei komplexen Systemen in der Biochemie die drei Kategorien „Subkritische Komplexität“, „Kritische Komplexität“ und „Fundamentale Komplexität“ unterscheidbar. Die Verwendung dieser Unterteilung ist in abgewandelter Form auch für Mehrstoffgemische in der On-Line-Meßtechnik sinnvoll:

A) **Subkritische Komplexität** – Empirisch ermittelt fallen in diesen Bereich meist 2- bis 6-Stoffgemische. Unter Berücksichtigung des Definitionsbereichs sowie der Genauigkeit des verwendeten Berechnungsalgorithmus ist die Vielfalt der Rückkopplungen hierbei soweit vereinfachbar, daß durch Anwendung mathematischer Gesetzmäßigkeiten „exakte“ Prognosen – d. h. deterministische Ergebnisse – möglich sind.

B) **Kritische Komplexität** – Hier sind der Prognostizierbarkeit zwar praktische, nicht jedoch grundsätzliche Grenzen gesetzt. Für die On-Line-Meßtechnik bedeutet dies, daß auf zuvor im Labor ermittelten Zusammenhängen basierende Berechnungen zwar tendenzielle, auf Grund von synergetischen Wirkungsketten jedoch keine numerisch richtigen Ergebnisse liefern [8]. Hierbei ist man häufig gezwungen, einen Zusammenhang in zahlreiche Teilprobleme zu untergliedern, von denen jedes für sich dann eine Berechnung im Sinne der Subkritischen Komplexität darstellt. Die einzelnen Algorithmen fügt man daraufhin zu einer Jacobimatrix [9] zusammen. In der Praxis haben sich für diesen Bereich erfahrungsgemäß Mehrstoffgemische mit 20 bis 50 beteiligten Parametern herauskristallisiert, wobei die

Ergebnisse der entsprechenden Berechnungen durch Computersimulation ermittelbar sind. Somit kann, obgleich die Berechnungsergebnisse numerisch von der Realität abweichen, durch geschickte On-Line-Beeinflussung frühzeitig einem „Kippen“ des Systems in einen unerwünschten, qualitativ neuen Zustand vorgebeugt werden.

C) **Fundamentale Komplexität** – Dieser Sparte gehören Mehrstoffgemische bzw. Systeme an, bei denen die Prognose grundsätzlich versagen muß, da die zur Beschreibung dieser Zusammenhänge benötigten Informationen so umfangreich wie das System selbst sind. Vereinfachungen im zulässigen Rahmen sind nicht möglich und die Lösungen der Berechnungsalgorithmen sind chaotisch. In der On-Line-Meßtechnik käme der Versuch zur Erfassung und Regelung eines solchen Systems dem Versuch gleich, das Verhalten einer gesamten Produktionsanlage unter Berücksichtigung aller Unwägbarkeiten und Zufälle vorabzurechnen zu wollen.

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß die Übergänge zwischen den einzelnen Kategorien fließend verlaufen – scharfe Trennungen sind nicht möglich, da jeder Einzelfall anders gelagert ist. Aus diesem Grunde wurde bisher auch immer wieder auf die eingeschränkte, alleinige Gültigkeit von im Labor ermittelten Zusammenhängen für den untersuchten Definitionsbereich verwiesen. Man kann sich diese Problematik leicht am folgenden Beispiel verdeutlichen: Viele Säuren zeigen in Abhängigkeit von der Konzentration ein Leitfähigkeitsmaximum durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindung. Bei Erhöhung der Konzentration kommt es dann zur Überlagerung mit interionischen Wechselwirkungen, und die Leitfähigkeit sinkt wieder. Hat man nun im Labor für niedrige Säurekonzentrationen die konzentrationsproportionale Leitfähigkeitszunahme untersucht und eine entsprechende Funktionsgleichung ermittelt, so ist diese im untersuchten Definitionsbereich gültig. Außerhalb dieses Bereiches jedoch tritt durch Überschreitung des Leitfähigkeitsmaximums das qualitativ neue Verhalten der sinkenden Leitfähigkeit auf – würde man hier die besagte

Funktionsgleichung verwenden, so erhielte man grundfalsche Ergebnisse.

Zusammenfassung

Am konkreten Beispiel eines Wasser-Phosphorsäure-Aluminium-Gemisches wurde aufgezeigt, wie Mehrstoffgemische durch Erfassung kontinuierlich meßbarer physikalischer Summenparameter unter Verwendung mathematischer Methoden On-Line analysierbar werden und damit Regelschwingungen minimierbar sind. Die Zusammenhänge zwischen physikalischen und chemischen Parametern sind dabei nomographisch darstellbar und können rechnerisch als Matrix oder Iteration behandelt werden, so daß physikalisch-chemische Messungen auf mathematische Grundlagen zurückführbar sind. Die daraus resultierenden On-Line-Steuerungen sowie -Regelungen sind vergleichsweise einfach zu realisieren, wobei jedoch auf die problematische Kontrolle von Stoffgemischen höherer Komplexität deutlich hingewiesen wurde. Es bleibt letztlich nur noch anzumerken, daß die benötigten Meßgeräte zur Erhöhung der Betriebssicherheit bei der On-Line-Anwendung u. U. redundant, d. h. in Form von parallelen gleichartigen Meßeinrichtungen, eingesetzt werden können – da kein Meßgerät eine unbegrenzte Lebensdauer aufweist, gibt hier die Kosten-Nutzen-Rechnung für den Störfall den Ausschlag [10].

Literaturhinweise

- [1] *K. Rommel*: Die kleine Leitfähigkeits-Fibel. Einführung in die Konduktometrie für Praktiker (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH Weilheim, 1980).
- [2] *J. Schuppan*: Anwendungen der Konduktometrie (Akademie-Verlag Berlin DDR, 1980).
- [3] *Bliefert/Dehms/Morawietz*: Praktische Nomographie (Verlag Chemie Weinheim, New York, 1. Auflage, 1976).
- [4] *Ebert/Ederer*: Computeranwendungen in der Chemie (Verlag

Chemie Weinheim, New York, 2. Auflage, 1985).

- [5] *Benz/Heinks/Starke*: Tabellenbuch Elektronik Nachrichtentechnik (Kohl und Noltemeyer Verlag/Frankfurter Fachverlag, 2. Auflage, 1980).
- [6] *E. Freuwört*: Sharp PC 1401 – Regressionsanalyse (Aus: CHIP 4/1988, S. 249, Vogel-Verlag, Würzburg).
- [7] *F. Cramer*: Chaos und Ordnung. Die komplexe Struktur des Lebendigen (Deutsche Verlags-Anstalt Stuttgart, 1988).

[8] *H. Haken*: Erfolgsgeheimnisse der Natur. Synergetik – Die Lehre vom Zusammenwirken (Verlag Ullstein, Frankfurt/M., Berlin, 1988).

[9] *O. Richter*: Simulation des Verhaltens ökologischer Systeme. Mathematische Methoden und Modelle (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1985).

[10] *J. R. Rooney*: Predict Reliability of Instrumentation (Aus: Hydrocarbon Processing 1/1983, S. 89-92, USA).

chen, beim derzeitigen Verbrauch den Bedarf Kanadas für 62 Jahre zu decken.

Bereits 1967 begann in Alberta die Great Canadian Oil Sands (Suncor), wenig später auch die Firma Syncruse mit der Planung von zwei Tagebauprojekten nördlich von Fort Murray. Bei gleichzeitiger Förderung von „konventionellem“ Öl ist der Anteil von „synthetischem“ Öl (gewonnen aus dem Teersand-Schwerstöl) aus Athabasca durch Erhöhung der Förderung von 3 Mio. t im Jahre 1975 auf 10,8 Mio. t im Jahre 1988 von 5% auf 10% gestiegen. Die beiden Anlagen beschäftigen derzeit rund 6500 Mitarbeiter; an dieser Entwicklung sind insgesamt jedoch 16 000 Beschäftigte beteiligt. Im September 1988 ist ein weiteres Tagebauprojekt gestartet worden, das OSLO-Projekt, für das 4,1 Mrd. Dollar Investitionen vorgesehen sind. Ab 1996 sollen hier 35 Jahre lang 4 Mio. t Schwerstöl pro Jahr produziert und 6270 Dauerarbeitsplätze neu geschaffen werden. (Erdöl und Kohle – Erdgas – Petrochemie 42, 98 [1989])

Athabasca-Schwerstölförderung

Nach den derzeitigen Kenntnissen beitragen die Vorräte an Schwerstöl (= Natural Bitumen) in den drei kanadischen Schwerstölsandgebieten Athabasca, Cold

Lake und Peace River 268 Mrd. m³, von denen 11,9 Mrd. m³ (= 4,4%) im Tagebau gewonnen werden könnten, falls nicht oberirdische Bauten und Anlagen die tatsächlich gewinnbare Ölmenge auf 5,3 Mrd. m³ (= 2%) verringern würden. Selbst diese Menge würde jedoch ausrei-



Die neuen IKA®-Laborreaktoren. Technik, auf die Sie gewartet haben: LR 250 und LR 1000

Luftfrei, Homogen, Hygienisch

IKA-Laborreaktoren sind leistungsfähige Kleinapparaturen zur Herstellung von Lotionen, Salben und Pasten im Labor- oder Apothekenmaßstab. Bei gleichzeitigem Rühren und Heizen bzw. Kühlen können Produkte unter Vakuum oder Inertgas dispergiert, emulgiert und homogenisiert werden. Das Nutzvolumen beträgt 75–250 ml beim LR 250, 300–1000 ml beim LR 1000.

Besondere Vorteile:

- Sauberes, reproduzierbares Arbeiten
- Kräftige Rührwerke für hohe Viskositäten
- Digitale Drehzahlanzeige
- Bewährtes Dispergiersystem ULTRA-TURRAX T 25
- Gefäßwand aus Borosilikatglas zum Beobachten des Verfahrensablaufes
- Schnell demontierbar zum Reinigen und Sterilisieren
- Normschliffaufnahmen NS 14/23 oder NS 29/32

IKA® denkt für seine Kunden

Fordern Sie Unterlagen an!

Janke & Kunkel GmbH & Co. KG
IKA® Labortechnik

Neumagenstraße 27
D-7813 Stauten
Telefon (0 76 33) 8 31-0
Teletex-Nr. (17) 76 33 17 – ikast
Telefax (0 76 33) 8 31-98

