

Die Automatisierung einer uralten Methode

Karl Heinz Koch, Dortmund

Als Dokimasie (Dokimastik) bezeichnet man seit alters her die Bestimmung von Gold in Erzen. Dieser Begriff leitet sich vom griechischen $\delta\omicron\kappa\iota\mu\alpha\sigma\iota\alpha$ (= Prüfung) ab und gilt im erweiterten Sinne für die Analyse edelmetallhaltiger Rohstoffe. Diese trockenchemische (dokimastische) Analyse der goldhaltigen Erze, die in einem Schmelzen der Probe mit einem bleihaltigen Aufschlussmittel, dem anschließenden Verdampfen des Bleis („Treibprozess“) und einer gravimetrischen Bestimmung des Goldanteils besteht, bestimmte mehrere Jahrhunderte dieses spezielle Gebiet der Analytik. Moderne Abbaumethoden auch von geringwertigen Lagerstätten sowie im weiteren Verlauf die zunehmende Bedeutung der Recyclingtechnik verlangten nach schnelleren, empfindlicheren und präziseren Bestimmungsmethoden. Als Indikationsverfahren fanden zunächst chemische und später vor allem spektroskopische Methoden Anwendung. Als großes Problem insbesondere bei einer schnellen, verfahrensorientierten Überwachung und Steuerung des bergmännischen Abbaus von gold- und edelmetallhaltigen Erzen blieb die zeit- und kostenaufwendige Probenauf- und Probenvorbereitung zunächst ungelöst. Erst die moderne Roboter- und Automationstechnik bietet die Möglichkeiten zu einer umfassenden Lösung dieser Aufgabe der Gold- und Edelmetallanalytik.

Geschichte und wirtschaftliche Bedeutung der Elemente Gold und Platin

Das **Gold** gehört zu den seltensten Elementen auf der Erde (Anteil in der Erdkruste etwa 4 Milligramm pro Tonne) und kommt meist gediegen, fast immer mit Silber legiert, vor. Die Verarbeitung des Goldes ist seit etwa 4000 vor Christus bekannt, während die ältesten, in größerer Zahl erhaltenen Objekte aus Gold den Königsgräbern von Ur (Mesopotamien; 2500 vor Christus) entstammen. Um 1350 vor Christus zogen

bereits die Griechen zur Erbeutung von Gold an die Küsten des Schwarzen Meeres. Schon früh spielte dieses Edelmetall eine wichtige Rolle als Münzmetall. Im Mittelalter lieferten Böhmen, die Karpatenländer und Kärnten bescheidene Goldmengen. Nach der Entdeckung Amerikas brachten die Spanier erstmals größere Goldwerte in ihren Besitz. Mit der Entdeckung neuer Lagerstätten in Kalifornien, Colorado, Alaska, Kanada, Australien und Südafrika in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts entstand eine fieberhafte Suche nach dem begehrten Metall („Goldrausch“). Die Amalgamation als Verfahren zur Goldgewinnung wird erstmals im 11. Jahrhundert erwähnt, während seit 1890 die Cyanid-Laugerei allgemeine Verbreitung fand.

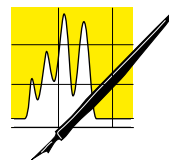
Das ursprünglich in Quarzgänge von Gebirgen unregelmäßig eingesprengte, metallische „Berggold“ wandert bei der Verwitterung in die Flusssande und wird dann als „Seifengold“ bezeichnet. Beim Berggold lohnte sich der Abbau erst, wenn das Gestein mindestens 5 Gramm pro Tonne Gold enthielt. In Kalifornien und Alaska werden dagegen schon Goldseifen mit 0,1 Gramm Gold je Kubikmeter Rohmaterial verarbeitet. Das größte Goldlager der Welt findet sich in 1000 bis 3000 Tiefe am Witwatersrand in Südafrika. Von wirtschaftlicher Bedeutung sind ferner die Lagerstätten in Colorado, Kalifornien, Alaska, Kanada, Australien, dem Ural-Gebiet, Brasilien und in Ländern Südasiens. Tabelle 1 zeigt die zeitliche Entwicklung der Gold-Produktion. Der Wert der jährlichen Goldproduktion liegt derzeit in der Größenordnung von etwa 25 Milliarden Euro. Ein großer Teil der jährlichen Erzeugung wird in Form von Goldmünzen und Goldbarren gehortet. Ein beträchtlicher Teil wandert in die Schmuckindustrie, ferner sind die Elektrotechnik und Elektronik sowie die Galvanotechnik beachtliche Abnehmer. Weiterhin sei die Verwendung in der Zahnmedizin (Dentallegierungen) und die Herstellung von Thermoelementen, elektrischen Kontakten, Reflektoren für Satelliten sowie die Verwendung von Blattgold für dekorative Zwecke beispielhaft erwähnt.

Platin war schon vor dem 15. Jahrhundert den Mayas in Mittelamerika bekannt und wurde mit Gold zu Schmuck verarbeitet. In Kolumbien wurde es 1736 entdeckt und um 1820 begann der Abbau im Ural. Der Platinanteil in der obersten Erdkruste wird auf $5 \cdot 10^{-7}$ Prozent geschätzt. Platin kommt zusammen mit anderen Platinmetallen entweder gediegen oder als Mineral vor. Bei den Vorkommen werden primäre und sekundäre Lagerstätten unterschieden; erstere



Der Autor

Professor Dr. Karl Heinz Koch, Honorarprofessor an der Technischen Universität Wien, ist nach jahrzehntelanger leitender Tätigkeit in der Stahlindustrie und der Mitarbeit in zahlreichen nationalen und internationalen Fachgremien derzeit Vorstandsmitglied der Gesellschaft zur Förderung der Spektrochemie und angewandten Spektroskopie e. V., Dortmund. Über 20 Jahre war K. H. Koch Mitherausgeber der CLB.



AUFSÄTZE

Jahr	Jährliche Bergbau- produktion von Gold in t	Jährliche Gold- gewinnung durch Recycling in t	Jährliche Bergbau- produktion von Platin in t	Jährliche Platin- gewinnung durch Recycling in t
um 1500	6			
um 1700	11			
um 1830	25		1,7*)	
um 1850	125			
1890			2,8*)	
um 1900	390			
1902			7,3*)	
1913	690		8,3	
1935	933		12,0	
1937	1130		11,9	
1988	1600	400	125	3

Tabelle 1: Welt
erzeugung von
Gold und Platin.
) Erzeugung in
Russland.

(Bergplatin) finden sich im Ural, Südafrika, Kanada und den USA, letztere (Platinseifen) werden in Kolumbien und in Russland gefördert. Die Entwicklung der Weltproduktion von Platin enthält Tabelle 1. Der Wert der jährlichen Weltproduktion von Platin beläuft sich derzeit auf rund 3 Milliarden Euro. Platin findet Verwendung für elektrische Kontakte, Heizleiter, Widerstandsthermometer, Schmuckwaren, medizinische Geräte, Dentalwerkstoffe und dient zur Herstellung verschiedener Laborgeräte, in feinverteilter Form ist es ein ausgezeichneter Katalysator für Hydrierungen, Dehydrierungen und Oxidationen. Platinlegierungen werden zur Herstellung von Hochtemperatur-Katalysatoren für die chemische Industrie, Permanentmagneten (Pt-Co-Leg.) und Eichmaßen (Urmeter, Urkilogramm) verwendet. Letztere bestehen aus Pt-Ir-Legierungen, die unempfindlich gegen Temperaturschwankungen sind. Ein großer Teil der jährlichen Erzeugung dient heute der Herstellung von Kraftfahrzeug-Abgaskatalysatoren.

Die Faszination, die die Edelmetalle, insbesondere das Gold, von Beginn an auf den Menschen ausgeübt haben, sowie deren wirtschaftliche Bedeutung waren

Abbildung 1: Probierofen nach G. Agricola [5]



von alters her die treibenden Kräfte für die Entwicklung möglichst zuverlässiger Prüfmethoden.

Die dokimastische Gold-Bestimmung im Altertum und im Mittelalter

Die Methoden der Goldprüfung, wie die Verfahren der Erz- und Metalluntersuchung waren im Altertum den technischen Prozessen der Metallgewinnung entlehnt. Denn da Mineralsäuren noch unbekannt waren, blieb nur die Möglichkeit, „trockenchemische“ Methoden anzuwenden. Der als Kupellation bezeichnete Schmelzprozess zur Abtrennung der edlen von unedlen Metallen ist eine sehr alte (quantitative) Methode, die schon im Alten Testament an mehreren Stellen erwähnt wird (Beispiel siehe [1]). Agartarchides, ein Schriftsteller aus dem 2. Jahrhundert vor Christus, hat als erster in einem Reisebericht über Ägypten ausführlich die Kupellationsverfahren unter Verwendung von Blei im Zusammenhang mit dem dortigen Goldbergbau geschildert. Auch Plinius der Ältere (23 – 79 nach Christus) beschreibt diese gravimetrische Trennmethode, bei der während des Schmelzprozesses die Verunreinigungen in das zugesetzte Blei übergehen [2]. Eine ausführliche Beschreibung der Dokimastie mit Blei als „Trennmittel“ findet sich ebenfalls bei Geber (Dschabir ibn Haijan) [3]. Das Prinzip dieser Methode besteht darin, dass das zu untersuchende Gut mit Blei und schlackenbildenden Stoffen (beispielsweise Glaspulver, Borax, Alaun) gemischt und anschließend in einem Tiegel erhitzt wird. Das in der Probe enthaltene Gold wird dabei von dem geschmolzenen Blei aufgenommen. Bei dem anschließenden starkem Erhitzen in einem „Probierofen“ (Abbildung

Abbildung 2:
Georg Agricola
(1494 - 1555)
Aus den „De re
metallica libri
XII“.



1) wird das Blei verflüchtigt („abgetrieben“) und es bleibt das Gold als Regulus zurück, der gewogen und aus dessen Masse auf den Metallanteil des Erzes geschlossen wird. Im 14. Jahrhundert war diese Methode allgemein verbreitet, so finden sich zum Beispiel genaue Hinweise auf die Ausführung der Bestimmung in einem Dekret König Philips VI. von Frankreich aus dem Jahre 1343 [4], das als erste Standardvorschrift für ein analytisches Verfahren gelten kann. Ferner ist zur gleichen Zeit die Verwendung von „Probiernadeln“ zur Prüfung der Reinheit des Goldes eine bekannte Technik, nachdem bereits in früheren Zeiten die Prüfung des gewonnenen Edelmetalls mit Hilfe eines „Probiersteins“ bekannt war. Unter „Probieren“ verstand (beziehungsweise versteht man auch noch heute) die quantitative Bestimmung einzelner wertvoller oder für die Verarbeitung wichtiger Bestandteile von Erzen und Erzeugnissen. Als „Probierkunst“ wird demzufolge diese spezielle besondere Kenntnisse und Fertigkeiten erfordernde Technik der Analytik bezeichnet.

Die letztgenannte Prüfmethode wird sehr eingehend von Georg Agricola (1494 – 1555), einem der

Num- mer der Nadel	Karat Silber	Karat Gold	Ag-Mas- se-anteil in % *)	Au-Mas- se-anteil in % *)
1	23	1	95,8	4,2
2	22	2	91,7	8,3
3	21	3	87,5	12,5
4	20	4	83,3	16,7
5	19	5	79,2	20,8
6	18	6	75,0	25,0
7	17	7	70,7	29,2
8	16	8	66,7	33,3
9	15	9	62,5	37,5
10	14	10	58,3	41,7
11	13	11	54,2	45,9
12	12	12	50,0	50,0
13	11	13	45,9	54,2
14	10	14	41,7	58,3
15	9	15	37,5	62,5
16	8	16	33,3	66,7
17	7	17	29,2	70,7
18	6	18	25,0	75,0
19	5	19	20,8	79,2
20	4	20	16,7	83,3
21	3	21	12,5	87,5
22	2	22	8,3	91,7
23	1	23	4,2	95,8
24	-	24 (reines Gold)	0,0	100,0

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung der Probiernadeln zur Prüfung von Gold-Silber-Legierungen.

*) Rundung auf 1 Dezimale

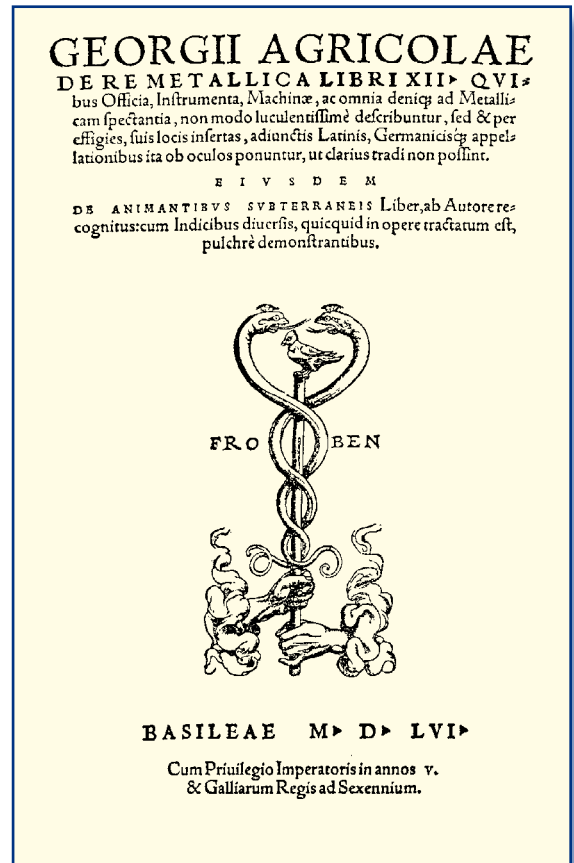
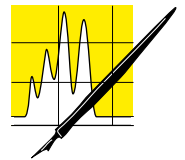


Abbildung 3: Titelblatt der in lateinischer Sprache geschriebenen „De re metallica libri XII“ (1556) [5].

berühmtesten Wissenschaftler seiner Zeit (Abbildung 2), der in seinem Hauptwerk De re metallica libri XII (Zwölf Bücher vom Berg- und Hüttenwesen, 1556) die bergmännischen und metallurgischen Kenntnisse seiner Epoche systematisch dargestellt hat (Abbildung 3) [5], beschrieben. Das genannte Werk ist die erste umfassende Abhandlung über den Bergbau und die Hüttenkunde und ist zugleich eines der ersten technologischen Bücher der Neuzeit, das bis ins 18. Jahrhundert das grundlegende Handbuch des Bergbaus und des Hüttenwesens geblieben ist. Nach Agricola bestand ein Satz aus 24 Probiernadeln, von denen beispielsweise 23 aus einer Silber-Gold-Legierung mit einem Goldanteil von 1 bis 23 Karat bestanden, während die letzte reinem Gold von 24 Karat entsprach (Abbildung 4). Die Prüfung des Goldes erfolgte auf einem Probierstein (geschliffener Basalt oder dunkler Kieselschiefer) in der Weise, dass neben den Abstrich der Probe die Striche der verschiedenen Nadeln gesetzt und diese dann mit dem ersteren verglichen wurden. Die festgestellte Übereinstimmung des Abriebbildes der Probe mit einer der 24 Probiernadeln lieferte das gewünschte „analytische“ Ergebnis (siehe Tabelle 2). Entsprechende Probiersätze gab es für Gold-Kupfer- und Gold-Silber-Kupfer-Legierungen.

Im 7. Buch seines Werkes befasst sich Agricola eingehend mit dem Probierwesen und beschreibt im



AUFSÄTZE

Literatur	Post [6]	Post [6]	Lunge-Berl [7]	Treadwell [8]
Angaben in g	Reiche Golderze	Ärmere Erze, Schlacken, Krätzen	Reiche Golderze	Golderze
Einwaage	50	500	30	30
Probierblei		500		
Bleiglätte (PbO)	100 - 120		150	80
Kohlepulver	6 - 8			1,5
Glas		125 - 250		
Flussmittel*)	70			
Soda	alternativ: 70		30	
Borax			30	5
NaHCO ₃				30

*) Gemisch aus 4 Teilen Soda, 4 Teilen Pottasche, 2 Teilen Kochsalz, 1 Teil Borax

Tabelle 3:
Beispiele von Aufschlussgemischen für die Untersuchung goldhaltiger Rohstoffe

Gegensatz zu älteren Quellen sehr genau und detailliert die verschiedenen Verfahren zur Untersuchung der unterschiedlichsten Erze. Zum Probieren von Golderzen gibt er in Abhängigkeit von ihrem Goldanteil und ihren Eigenschaften verschiedene Verfahren an, die er bis in alle Einzelheiten akribisch darstellt. Bei der von Agricola beschriebenen Kupellationsmethode wird das Erz, wie schon bei früheren Autoren zu lesen, mit Blei, eventuell aber unter Zusatz von "Salz" oder auch Bleiglätte sowie weiteren Zusätzen gemischt, danach wird dieses Gemisch in einem näher charakterisierten Tiegel geschmolzen. Der entstandene „König“ (Regulus) wird dem Schmelzgefäß entnommen, von Schlacke befreit und anschließend in einem Probierofen (siehe Abbildung 1) so lange erhitzt, bis das gesamte Blei abgetrieben ist und das Gold am Boden des Tiegels zurückbleibt.

Die Prüfung der erhaltenen Legierung kann beispielsweise auf einem Probierstein wie oben beschrieben erfolgen. Aber Agricola gibt auch noch weitere Methoden der Goldbestimmung an, wie die Amalgamation oder die Anwendung von Mineralsäuren zur Trennung der Edelmetalle. Mit der Kenntnis der Mineralsäuren Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure und der dadurch gegebenen Möglichkeiten die bei einem Treibprozess erhaltenen Silber- oder/und kupferhaltigen Goldlegierungen genauer zu untersuchen, begann im Mittelalter eine neue Phase der Edelmetallprüfung. Salpetersäure („Scheidewasser“) löst beispielsweise Silber und Kupfer, während Gold und Platin nicht angegriffen werden, während ein Gemisch aus konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Salzsäure auch den „König der Metalle“, das Gold, zu lösen imstande ist („Königswasser“). Diese Beobachtung wird bereits von Albertus Magnus (1193 – 1280) erwähnt und Paracelsus (1493 – 1541) kannte schon die Fällung des Silbers aus einer Lösung mit Hilfe eines Kupferdrahtes (Zementation), nachdem zuvor das Silber vom Gold mittels Salpetersäure getrennt worden war.

Die Analytik der Edelmetalle im vergangenen Jahrhundert

Der Blick in die im vorigen Jahrhundert erschienenen Lehr- und Handbücher zeigt, dass über die Jahrhunderte hinweg die Kupellation als Methode zur Edelmetallbestimmung ihre Bedeutung bis in die heutige Zeit behalten hat. So findet man in der 1908 in dritter Auflage erschienenen „Post's Chemisch-technischer Analyse“ [6] eine Vielzahl von Varianten der Tiegelschmelzmethode, die sich vor allem in dem Mischungsverhältnis von goldhaltigem Probematerial zum Anteil an Probierblei und der Art und den Masseanteilen der Zuschläge unterscheiden. Letztere richten sich nach dem Goldanteil in den zu untersuchenden Proben, beispielsweise von reichen Goldquarzen, ärmeren Erzen, Konzentraten oder Krätzen, wobei schwefel-, arsen- und antimonhaltige Erze einer besonderen Vorbehandlung bedürfen. Als Verschlackungsmittel werden je nach Art des goldhaltigen Ausgangsmaterials Glas, Soda, Pottasche, Borax und/oder Kochsalz verwendet. Die nach dem Schmelzprozess erhaltenen Bleikönige werden gereinigt und in einem Muffelofen abgetrieben. Ferner finden sich in der genannten Quelle detaillierte Beschreibungen für die nasse Aufbereitung von Proben mittels Salpetersäure, beispielsweise von Goldquarzen mit pyritischen

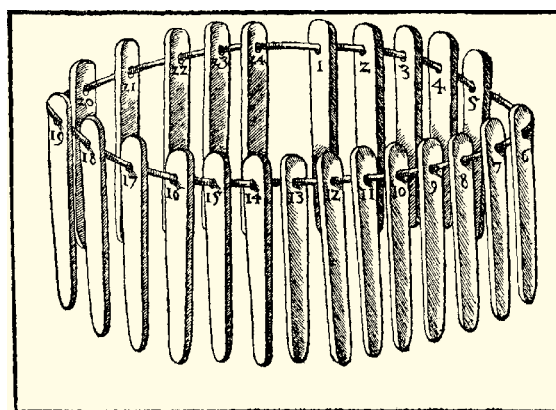


Abbildung 4: Satz Probieradeln [5].

Abbildung 5:
Elektroöfen für
den simultanen
Aufschluss von
drei Erzproben
bei 1200 Grad
Celsius.



Anteilen oder von schwefelhaltigen Hüttenprodukten, aber auch für die Scheidung von Gold und Silber. Bei der Untersuchung von goldhaltigen Legierungen, die ebenfalls eingehend beschrieben wird, ist das Schmelzen mit Blei und das anschließende Abtreiben das übliche Verfahren.

Für die Bestimmung des Platins wird gleichfalls ein „trockenes“ Verfahren angegeben, wobei das Erz mit einem Überschuss an Blei und eine dem Erz entsprechende gleiche Menge an Bleiglanz unter Zusatz von Borax geschmolzen wird. Der Zusatz von Bleiglanz dient dem Zweck, gegebenenfalls vorhandenes Eisen, das die Legierung des Bleis mit dem Platin verhindern würde, und Kupfer als Sulfid zu binden. Das Platin und die begleitenden Metalle Iridium, Palladium und Rhodium finden sich nach dem Schmelzprozess in dem Bleikönig, der von der Schlacke befreit und anschließend mit Salpetersäure behandelt wird. Durch weitere Verfahrensschritte, auf die nicht näher eingegangen werden soll, führt der Weg von dem erhaltenen Rohplatin zu dem gewünschten Platinanteil in der Erzprobe.

Umfangreiche Angaben zur Untersuchung von gold- und platinhaltigen Roh- und Werkstoffen finden

sich ferner in dem Handbuch „Lunge-Berl / Chemisch-technische Untersuchungsmethoden“, das 1922 in 7. Auflage erschien [7]. Neben der altbekannten Schmelzprobe mit anschließender Kupellation werden verschiedene „nasschemische“ Extraktionsverfahren, aber auch die elektrochemische Goldbestimmung, der allerdings nur wenig Bedeutung beigemessen wurde, beschrieben sowie die Untersuchung von galvanischen Bädern und von Goldlegierungen der verschiedensten Art ausführlich behandelt. Etwa zur gleichen Zeit wurde das Lehrbuch der Analytischen Chemie von F.P. Treadwell, das Generationen von Chemiestudenten beim Einstieg in die Kunst Analytik begleitet hat, in 8. Auflage herausgegeben [8], in dem nur die Kupellation als bewährte Methode zur Goldbestimmung in Erzen dargestellt wird. Diese wenigen Beispiele belegen, dass die dokimastische Analyse über mehr als vier Jahrhunderte keine grundsätzliche Änderung erfahren hat. Ein Vergleich der in neuerer Zeit verwendeten Aufschlussmittel zeigt sowohl untereinander weitgehende Übereinstimmung als auch gegenüber älteren Quellen keine wesentlichen Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung (Tabelle 3).

Zusammenfassend ist bei der Durchsicht der Verfahrensvorschriften festzustellen, dass sich die Menge und die Zusammensetzung der Flussmittel, wie bereits erwähnt, sowie deren Art der Zugabe nach dem Erztyp aber insbesondere auch nach den Erfahrungen des „Probierers“ richtete. Das vom Chemikerausschuss der GDMB herausgegebene Handbuch „Analyse der Metalle“ enthält eingehend geprüfte Verfahren für die Durchführung von Schieds- und Betriebsanalysen, die damit Normencharakter besitzen. In dem 1980 herausgegebenen ersten Ergänzungsband [9] wird als Standardverfahren zur Gesamtedelmetallbestimmung ebenfalls die Dokimasie beziehungsweise Kupellation beschrieben, wobei das Gold nach dem Scheiden mit Salpetersäure gravimetrisch und Platin und Palladium entweder fotometrisch oder atomabsorptionsspektrometrisch bestimmt werden.

Alle oben genannten Verfahren dienen der Durchführung von Einzelanalysen, wobei sich der erhebli-

Tabelle 4:
Ausgewählte
Geräte Merkmale
für die emissions-
spektrometrische
Edelmetallanalyse
[11]

Gerätemerkmal	Charakteristik
Gitteraufstellung	nach Paschen-Runge
Rowlandkreis	750 mm
Holographisches Gitter	1800, 2400 oder 3600 Striche/mm
Effektiver Wellenlängenbereich	160 – 800 nm
Eingangsspalt	10 µm
Ausgangsspalt	25, 50, 75 oder 150 µm
Anregung	HEPS (Vorfunkeln mit hoher Energie)
Analysenkanäle	Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir
Bestimmungsgrenze (LOD)	Au, Pt: 0,2 mg/kg Pd, Rh, Ru: 0,03 mg/kg Ir: 2,0 mg/kg



Abbildung 6: Trennung der Bleischmelze von der Schlackenphase in einem beheizten Separator-Tiegel, aus dessen Boden die Bleischmelze in eine gekühlte Stahkokille fließt.

che Zeitaufwand für eine Einzeluntersuchung durch die gleichzeitige Behandlung mehrerer Proben in größeren Aufschluss- und Ofeneinheiten verringern lässt. Den Forderungen moderner bergmännischer Abbaumethoden und der zunehmend bedeutender werdenden Recyclingtechnik kann diese „klassische“ Arbeitsweise natürlich nicht gerecht werden. Hier sind effiziente Methoden gefragt, die schnelle und präzise (quasi-)kontinuierliche Analysen ermöglichen.

Wege zur Automatisierung der Dokimasie

Zur Automatisierung der industriellen Edelmetallprozessanalytik müssen zwei Voraussetzungen erfüllt werden. Zum einen muss die Bestimmungsmethode automatisierbar sein und weitgehend wartungsfrei mit geringsten Personalaufwand durchgeführt werden können. Zum anderen ist das Problem der Automati-

Tabelle 5: Beispiele für die Präzision emissionsspektrometrischer Au- und Pt-Bestimmungen in homogenen Proben [11]

Bereich der Masseanteile in mg/kg	Au abs. Standardabweichung in mg/kg	Pt abs. Standardabweichung in mg/kg
0,1	0,015	
0,5	0,02	0,008
1,0	0,02	0,12
5,0	0,06	0,2
10,0	0,1	0,2

sierung der Probenauf- und Probenvorbereitung als dem zeitbestimmenden Verfahrensschritt im Hinblick auf die schnelle, prozessorientierte Überwachung und Steuerung des bergmännischen Abbaus edelmetallhaltiger Erze und von Recyclingprozessen zu lösen. Die erstgenannten Bedingungen einer rationellen, industriell einsetzbaren und automatisierbaren Analysenmethode erfüllt neben der Röntgenfluoreszenzspektrometrie die Funkenemissionsspektrometrie, die seit Jahrzehnten in den metallherstellenden Grundstoffindustrien wesentlich zur Optimierung der technischen Prozesse beigetragen hat [10]. Somit galt es, die dort gewonnenen Kenntnisse und Erfahrungen auf die in der Edelmetallgewinnung und –analytik gestellten Aufgaben zu übertragen. Bei der bekannten Tiegelschmelzmethode unter Zusatz von Blei resultiert, wie oben ausführlich beschrieben, ein Bleiregulus, der beispielsweise für die spektrometrische Analyse ohne den sehr zeitaufwendigen Verfahrensschritt der Kupellation direkt als Probe verwendet werden kann. Mit Hilfe eines automatisierten Spektrometers mit argongespültem Funkenstand (Gerätemerkmale siehe Tabelle 4) und einer dem jeweiligen Aufgabenkatalog angepassten analytischen und Kalibrations-Software ist die schnelle und präzise Analyse großer Probenserien möglich (Tabelle 5) [11].

Während für die automatische Analyse auf bewährte Prinzipien und Methoden zurückgegriffen werden konnte, mussten für die automatisierte Probenvorbereitung erst robuste und für die Analyse von großen Probenserien geeignete Systeme entwickelt werden. Die Erfolge beim Robotereinsatz in der industriellen Feststoffanalytik zur Einsparung von Personalkosten und zur Qualitätssicherung analytischer Arbeitsergebnisse [12] legten eine Anwendung dieser Technik in dem hier angesprochenen Bereich der Produktions- und Produktkontrolle nahe. Roboter sind besonders dann von Nutzen, wenn es sich um laufend durchzuführende Untersuchungen und um Serienanalysen handelt, die stets nach dem selben Verfahrensmuster ablaufen. Neben der Senkung des Personalaufwandes und einer verbesserten Qualitätssicherung der Arbeitsergebnisse bestehen die Vorteile in der Möglichkeit einer Erhöhung des Probendurchsatzes durch einen automatisierten 24-Stunden-Betrieb des Systems ohne zusätzlichen Personaleinsatz, die einfache Einbindung in einen Datenverbund zwischen Laboratorium und Produktionsbetrieb und den besseren Schutz der Mitarbeiter vor gefährlichen Arbeitsstoffen (hier Blei und Bleiverbindungen). Die täglich anfallenden Wartungsarbeiten und notwendigen Systemkontrollen sollten durch den analytischen Fachbereich nach Maßgabe der betrieblichen Gegebenheiten durchgeführt werden. Denn diese bedingen ein hohes Maß an analytischen Sachverstand sowie gegebenenfalls das Vorhandensein von Reservesystemen, die während der Wartungsarbeiten oder bei Störungen die analytischen Aufgaben übernehmen können.



Während für die Probenaufbereitung und Probenvorbereitung durch Brechen, Mahlen, Teilen, Trocknen, Mischen und Dosieren erprobte, automatisierbare Techniken zur Verfügung standen, mussten zur Verwirklichung einer durchgreifenden Rationalisierung des Untersuchungsablaufes für den ersten analytischen Verfahrensschritt, den Schmelzaufschluss, wiederholt nutzbare Tiegel entwickelt werden (Verwendbarkeit beispielsweise für > 15 Aufschlüsse), die eine Trennung von Metall- und Schlackenphase ohne manuellen Eingriff ermöglichen. Letzteres ist nach einer längeren Versuchsperiode schließlich gelungen und hat zu einer patentrechtlich geschützten Lösung geführt. Ferner waren für den automatisierten Roboterbetrieb geeignete Ofeneinheiten zu konzipieren sowie Aufschlussmittel zu finden, die kurze Aufschlusszeiten zulassen [13]. Erst nach Lösung dieser Aufgaben waren die Forderungen nach einer umfassenden Automatisierung aller Verfahrensschritte (automated fire assay process) zu erfüllen, die bei niedrigen Kosten und einem Minimum an Personalaufwand einen prozessorientierten Probendurchsatz (beispielsweise 60 Proben pro Stunde) ermöglichen. Die zentrale Einheit eines derartigen erstmalig realisierten Analysesystems bildet ein robuster Industrieroboter, der programmiert eine Vielzahl von Aggregaten ansteuert, um sämtliche Arbeitsvorgänge, wie die Probenzerkleinerung, das Mahlen und Teilen des Probegutes, das Wägen und die Zugabe des Aufschlussmittels, den Schmelzaufschluss (fire assay process) (Abbildung 5), die Trennung der Bleischmelze von der Schlackenphase (Abbildung 6), die Bereitstellung der Hilfsmittel, die Reinigung der Geräte, die Probencodierung und -rückstellung sowie den Probentransport zur Spektrometeranlage, aber auch den Datentransfer und die Datenverwaltung automatisch ausführen zu können [14]. Es wird erwartet, dass sich mit Systemen der beschriebenen Art die Personalkosten um rund 80 Prozent reduzieren lassen.

Fazit

Die Dokimasie ist eine der wenigen Methoden, vielleicht sogar die einzige Methode der Analytik, die die Jahrtausende praktisch unverändert überdauert hat und auch heute noch bei der Untersuchung edelmetallhaltiger Materialien zumindest als erster Schritt des analytischen Verfahrensablaufes von wesentlicher Bedeutung ist. Die einzige Änderung gegenüber der Methoden früherer Jahrhunderte, die eine gravimetrische Bestimmung zur Ermittlung des Gold- beziehungsweise Edelmetallanteiles vorsahen, besteht in neuerer Zeit in der Endbestimmung der in den zu untersuchenden Erzen, Krätzen, Legierungen oder Recyclingrückständen zu bestimmenden Anteile. Diese erfolgt heute mit Hilfe atomspektrometrischer Methoden, nachdem im vergangenen Jahrhundert neben einer verbesserten Gravimetrie die Fotome-

trie und die Atomabsorptionsspektrometrie eingesetzt wurden. Die zeit- und personalaufwendige dokimastische Probenvorbereitung wurde dabei zunächst nicht unter dem Gesichtspunkt einer durchgreifenden Automatisierung des Untersuchungsablaufes betrachtet. Erst der zunehmende wirtschaftliche Zwang zur Rationalisierung der Prüftätigkeiten in der Edelmetallbranche, analog zu dem in anderen Grundstoffindustrien, führte zu Forderungen nach effizienten apparativen Konzepten und damit zur Entwicklung von umfassenden computergestützten Robotersystemen. In Zusammenarbeit von Minenindustrie und Geräteherstellern entstanden Systeme, die die von den industriellen Nutzern gestellten Anforderungen zu erfüllen in der Lage sind.

Die Abbildungen 1 bis 4 wurden den *De re metallica libri XII* von G. Agricola entnommen. Die Abbildungen 5 und 6 stellte freundlicherweise die Maschinenfabrik Herzog GmbH & Co., Osnabrück, zur Verfügung, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

Literatur

- [1] Die Bibel, Altes Testament, Prophet Hesekiel, 22. Kap., Vers 18 – 22.
- [2] Plinius (der Ältere): *Naturalis historiae libri XXXIII*, 46.
- [3] E. Darmstaedter: *Die Alchemie des Geber*. Berlin 1922, 88.
- [4] F. Hofer: *Histoire de la chimie*. Paris 1866, Bd. 1, 499.
- [5] G. Agricola: *Zwölf Bücher vom Berg- und Hüttenwesen* (Vollständige Ausgabe nach dem lateinischen Original von 1556); Deutscher Taschenbuch Verlag GmbH & Co. KG, München 1977.
- [6] Post's *Chemisch-technische Analyse*, 3. Aufl., hrsg. v. B. Neumann, Bd. 1, Verlag F. Vieweg u. Sohn, Braunschweig, 1908.
- [7] Lunge-Berl *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden*, 7. Aufl., hrsg. v. E. Berl, 2. Bd., Springer Verlag, Berlin, 1922.
- [8] F.P. Treadwell: *Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie*, II. Bd., 8. Aufl., Verlag F. Deuticke, Leipzig/Wien 1919.
- [9] *Analyse der Metalle*, 1. Erg. Bd. zu den Bänden I Schiedsanalysen – II Betriebsanalysen, hrsg. v. Chemikerausschuss der GDMB, Clausthal-Zellerfeld, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1980.
- [10] K. Slickers: *Die automatische Atom-Emissions-Spektroanalyse*, Brühlsche Universitätsdruckerei, Gießen, 1992.
- [11] Firmenschrift: PGM Detector Lab M der Fa. Spectro Analytical Instruments GmbH & Co. KG, Boschstr. 10, D-47533 Kleve; E-Mail: info@spectro-al.com.
- [12] K.H. Koch: *GIT Fachz. Lab. 45* (2001), 1286.
- [13] P.K. Hofmeyr, B.F. Hohenstein, G.M. Cowan: *Vortrag SMA Mining Conference*, Elko NV, 24.-27. April 2001
- [14] Firmenschrift: *Maschinenfabrik Herzog GmbH & Co.*, Postfach 2329, 49013 Osnabrück; E-Mail: info@herzog.maschinenfabrik.de.