

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE KONINKLIJKE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Bladz.		Bladz.
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen.	845	Verenigingsnieuws	858
Prof. Dr. W. van Tongeren, Instrumentele methodes van analyse.		Mededelingen van het Secretariaat. — 113e Algemene Vergadering. — Agenda met begroting. — Examens voor Analyst. — Secties. — Chemische Kringen.	
Dr. H. de Bruyn, Fysisch chemische problemen bij de ontwikkeling van kern-energie-centrales. Naschrift.		Mededelingen van verschillende aard	863
Boekbesprekingen.	852	Wij ontvingen.	863
Ontvangen boeken.	857	Vraag en Aanbod.	864
Korte Economische Berichten.	857	Aangeboden betrekkingen.	864
Personalia.	857	Gevraagde betrekkingen.	864
		Agenda van vergaderingen	864

*Verhandelingen, Overzichten, Verslagen*Instrumentele methodes van analyse^{*)}

door W. van Tongeren

543

A survey of instrumental methods in analytical chemistry, with general remarks on some peculiarities of instrumentation.

Mijnheer de Voorzitter, Dames en Heren,

Hoewel wij, bezoekers van de algemene vergadering onzer vereniging, als chemici onder elkaar zijn, gaat individueel onze belangstelling nog wel in zeer verschillende richtingen en het is daarom niet slechts geoorloofd, maar ook wel degelijk noodzakelijk, er rekenschap van te geven, of het onderwerp van mijn voordracht belangwekkend genoeg is, om daarvoor de aandacht van een groter gehoor te vragen, temeer waar vanmiddag nog een onderdeel van de instrumentele analyse als specialistisch object voor de analytici onder U behandeld zal worden.

Men kan, geloof ik *grosso modo* wel zeggen, dat ons leven belangwekkender is naarmate het patroon van ons denken meer in wisselwerking staat met de omgeving, het moge nu gaan om een worsteling met mensen, met de natuur, met de materie of met problemen. Wij lezen met belangstelling de *mémoires* van iemand die — zij het passief — veel heeft onderhouden. Nog veel sterker worden wij geboeid door de levensbeschrijving en het werk van een figuur die, hetzij ten goede of ten kwade, zoals men zegt, zijn stempel heeft gedrukt op zijn omgeving, op zijn eigen tijd en vooral indien dit het geval was op een nog langere periode nadien.

Het is al niet anders gesteld met *problemen*, waar-

mede wij chemici te kampen hebben. Ook in onze beperkte natuurwetenschappelijke wereld is dus een probleem belangwekkender naarmate het ons denken en ons doen meer beïnvloedt. Laten wij dan mogen beginnen met vast te stellen, dat onder dit aspect bezien althans, het onderwerp van deze voordracht belangwekkend is voor de meesten van ons.

Toch, hoe belangrijk ook het dagelijks brood is, we spreken er maar zelden over, nl. dan alleen wanneer het uitzonderlijk goed of slecht is; meestal is het als onderwerp even afgezaagd als het weer, behalve misschien en hopelijk voor de bakkers. En ook in dit geval doet de vraag, of datgene wat belangrijk is, ook belangwekkend genoemd mag worden voor anderen dan de bakker, mij wroeging en spijt krijgen over de onvoorzichtigheid waarmede ik mij — wel niet zonder tegensputteren — door twee bestuursleden heb laten overhalen, om over dit onderwerp voor U te spreken.

Laten wij gezamenlijk trachten om manmoedig uit dit omvangrijke deeg, dat met een formidabele snelheid bezig is te rijzen, een niet te groot broodje te maken en te verorberen; indien U daarbij wilt bedenken, dat de broodjes voor Uw lunch in ieder geval reeds gebakken en wellicht al gesmeerd en belegd werden, dan weet U tevens, dat er een einde is, ook aan deze beproeving en dat boven de poort van dit gebouw terecht ontbreken de woorden: „Voi che entrate, lasciate ogni speranza”. Net als de studenten

*) Voordracht, gehouden op de 111e Algemene Vergadering der Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging op Woensdag 23 December 1953 te Amsterdam.

komen wij er weer uit, en zelfs veel sneller.

Plus que ça change, plus c'est la même chose: er is niets nieuws onder de zon, kan men met enige overdrijving wel zeggen. Ook onze studenten klagen nog steeds over de samenstelling hunner zoutmengsels, zoals ook wij in onze eigen studententijd allemaal reeds uitgemaakt hadden, dat het kwalitatieve analytische practicum afgeschaft diende te worden! De brouwsels der eerstaanwezende alchemisten op onze assistentenkamers werden alleen door de zeer groten (onder de docenten) vergeleken met de resultaten van ontploffingen in drogisterijen. De zeer groten deden dit trouwens ook slechts in hun meest verlichte ogenblikken, naar onze mening dus niet, terwijl zij over dit deel van het studieprogramma dachten, *indien* zij er al vaak over peinsden, het sprak immers vanzelf! Toegegeven moet worden, dat de docenten ook nu, althans over *dit* punt, nog geen slapeloze nachten hebben.

Met volkomen miskennen der goede bedoelingen van het practicum en nog niet doordrongen van de charmes van het werken op kleine schaal, hadden wij er toen al iets op gevonden. Als we groot werden, zouden we een analysemachine construeren, in de details waarvan we ons maar niet verdiepten. Eén ding stond vast: om de drijfkracht voor de werkzaamheden van dit nuttige instrument te leveren, waren zekere enkele liters oplossing van het monster nodig, die onder invloed van de zwaartekracht, op tijd de automatische pipetten met de vereiste reagentia zouden ledigen, en alle andere bewerkingen zouden verrichten of inleiden. Relais en electriciteit in het algemeen wilden wij in deze heksenketel liefst vermijden, maar in beginsel waren ze niet verboden. Dat *electronenbuizen* — toen nog in het stadium van *radiolampen* — bruikbaar zouden zijn, voor iets anders dan het maken van interessant, maar toen nog lelijk lawaai, wisten wij niet.

In alle ernst: U begrijpt dat ons Bestuur niet de bedoeling heeft, dat ik U een deel mijner verleden geworden wensdromen zou gaan vertellen. De werkelijkheid van het heden is trouwens veel mooier geworden dan we ons die 20 of 25 jaar geleden konden indenken, al heeft nog niet iedere student zijn automatische quantometer. Anders gezegd: een analytisch instrument levert nog geen instrumentele analyses af en daarmede zijn wij aan de probleemstelling van deze voordracht toe.

Indien men iets moet vertellen over instrumentele analyse, wordt men vanzelf geconfronteerd met de positie dezer groep van methodes in het geheel der analyse. M.a.w.: de vraag doet zich voor: welke (andere) categorieën bestaan er.

Men kan een stof vaak aan een of andere kenmerkende eigenschap *herkennen*: kristalvorm, kleur, zwaarte, geur, smaak, ja zelfs het gehoor kan een rol spelen, als men denkt aan het decrepiteren en ontploffen bij verhitting en aan het schreien van tin indien men het buigt. Wij zouden dit een determinatie naar habitus kunnen noemen en wij vatten daarmede het geheel der directe zintuigelijke indrukken samen, die we van een stof kunnen verkrijgen. Dit is stellig niet een universele methode. Op z'n best doet zij ons de samenstelling of de aard van een *hoofdbestanddeel* kennen. Daar het om *herkennen* gaat, moet *kennen* eraan voorafgaan. Deze methode vereist dus een uitgebreidere ervaring en bovendien de min of meer volstrekte zekerheid, dat men niet getapt heeft uit

een vaatje dat ergens buiten het gebied onzer ervaring staat opgeslagen! Zij was, en is nog wel in ere bij oudere chemici en mineralogen; elke jongere generatie is er doorgaans weinig over te spreken.

Indien men een blaaspijp als een soort verlengstuk van onze luchtpijp mag beschouwen, kan men de blaaspijpmethodes — gekenmerkt door hun betrekkelijk lage eisen aan chemicaliën — een plaats aanwijzen tussen de zo juist besproken groep en de gewone methodes van kwalitatieve en kwantitatieve analyse.

De groep der *biochemische methodes* berust op de werkzaamheid van levende organismen, of op hun reacties bij toediennig van bepaalde stoffen. Deze methodes pleegt men ook niet tot de analytische chemie te rekenen. Ik zal er alleen daarom al, evenals tot op zekere hoogte bij de specifiek organische reacties niet nader op ingaan, indien U me wilt toestaan, achter deze niet ongebruikelijke term, mijn bijna volstrekte onwetendheid te verbergen. Ik mag er echter misschien nog wel op wijzen, dat het vermoeden van sporen zink in de grond, door het optreden van *Viola calaminaria Lejeune* slechts een der eerst bekende indicaties voor het aanwezig zijn, of ontbreken, van een sporenelement is geweest en dat — ook in ons land — het onderzoek van dergelijke relaties aanleiding heeft gegeven tot fraaie micro-analytische onderzoekingen. Daarmede zijn wij echter — niet geheel ongemerkt of onbedoeld — van de biochemische methodes teruggekomen op het terrein van de zuiver chemische methodiek.

We houden dus nog over, de gebruikelijke chemische bepalingen en de groep van instrumentele analysemethoden. De eerstgenoemde afdeling wordt veelal aangeduid met de term: „klassieke analyse”, doch deze naam zal verlaten moeten worden, naarmate de instrumentele methodes meer gemeengoed worden. Daardoor zullen deze, of veeleer hun apostelen en adepten, over enige tijd ook al niet meer prat kunnen gaan op het adjectief „modern”; wellicht zal men dus in de toekomst roem oogsten met een neo-classicistische instrumentatie!

Wij zien dat van een zuivere tegenstelling in de naam geen sprake kan zijn, en daarmede hangt samen dat het niet eenvoudig is, om een bruikbare definitie te geven van het begrip instrumentele methodes.

Neemt men namelijk de term letterlijk, dan vallen er zonder twijfel enkele technieken uit, die beschouwd moeten worden als het prototype van nieuwere instrumentele methodes, terwijl men anderzijds bij de klassieke methodes wel degelijk instrumenten toepast.

Zou men daarentegen trachten als criterium voor klassieke chemische methodes zich te houden aan het afscheiden van een bestanddeel in de een of andere vorm, hetzij het gezochte zelf, of een verbinding, dan loopt men direct vast met de „klassieke” titreeranalyse enerzijds, terwijl men anderzijds bij enkele instrumentele methodes gelegenheid ziet voor scheidingen die men vroeger onmogelijk achtte of ten minste zeer bezwaarlijk. Dientengevolge werd zelfs winning van bepaalde producten in zuivere vorm mogelijk, op een voorheen ongekende schaal. Men denkt hierbij aan de chromatografie en verwante methodes, aan de massa-spectrografie en van de wat oudere methodes, aan de electrolyse op technische schaal. De verkregen scheidingen zijn zo reëel en perfect, dat men op preparatief gebied hierin machtige hulpmiddelen heeft gevonden, zoals voor de afscheiding van zuivere zou-

ten der zeldzame aardmetalen in adsorptie-kolommen.

Als verder, potentieel, kenmerk ter onderscheiding zou men kunnen overwegen, het feit dat de klassieke analyse bij uitstek op stoichiometrisch verlopende reacties en verhoudingen berust, de instrumentele methodiek daarentegen op eigenschappen en kenmerken die zich in getallen laten uitdrukken, zonder intrinsiek verband met stoichiometrische factoren. Men moet dan echter al spoedig constateren, dat op het eerste gebied enkele notoire uitzonderingen bestaan, terwijl bij sommige gemoderniseerde chemische bepalingen die men tegenwoordig ongaarne buiten de instrumentele methodes zal laten, de relatie met stoichiometrische processen onmiskenbaar is.

Een der meest bevredigende correlaties voor de naam „instrumentele methodes” is nog die, met de term fysische en fysisch-chemische methodes, al vervalt men zodoende wel in een wat lange naam. Men zou dus te maken hebben met analytische chemie niet, of slechts in geringe mate, berustend op uitsluitend chemische processen of eigenschappen.

Om evenwel de naam fysische of fysisch-chemische methodes te mogen reserveren voor de instrumentele analyse zou men bij de klassieke analyse een aantal bij uitstek fysische metingen moeten negeren om van de fysisch chemische basis der klassieke analyse geheel te zwijgen.

Uit het voorgaande is genoegzaam gebleken, dat nu eens het ene, dan weer een ander aspect op de voorgrond treedt bij vergelijking van beide groepen. Een overwegend bezwaar, schijnt mij dit niet te zijn; bij de term instrumentele analyse staat U allen toch wel een min of meer duidelijk omlijnd beeld voor ogen. Ik zou dus de kwesties van naamgeving en haarscherpe definitie verder willen laten rusten en ik stel U voor enkele andere aspecten de revue te laten passeren.

Zojuist werd reeds gewezen op het verband tussen stoichiometrie en de gebruikelijke chemische methodes. Juist waar aan dit verband niet geheel wordt voldaan, wordt er ijverig gespeurd naar de oorzaken van deze afwijking: een empirische factor bezorgt ons steeds wroeging, althans een onbehagelijk gevoel. Elke afwijking van vaste wetten doet nu eenmaal direct aan losbandigheid denken, omdat men de grootte van de afwijking terecht vaak een functie van toevallige omstandigheden acht.

De stoichiometrie danken wij, in nauw verband met het beginsel van het behoud der stof, aan *Lavoisier* en zijn tijdgenoten en men kan alleen al daarom zeggen dat het eerste begin van de wetenschappelijke theoretische chemie valt in het laatste deel der achttiende eeuw. Als wetenschappelijk stevig gefundeerde analytische methodes konden gravimetrie en titrimetrie eerst nadien uitgewerkt worden. Belangrijke onderdelen van de natuurkunde waren echter reeds veel vroeger bekend. In beginsel konden fysische analysemethodes eerder toegepast worden dan chemische, voorzover als niet de mogelijkheid van een intelligent begrip der resultaten, beperkt werd door de geringe kennis op chemisch gebied. Bovendien zijn tal van fysische methodes alleen in naam en in beginsel volledig onafhankelijk van de chemie; zodra het op de praktische uitvoering aankomt, is scheikunde niet alleen onontbeerlijk voor de interpretatie der resultaten, maar ook zeer nuttig om de mogelijkheden der instrumentele methodes vérgaand uit te buiten.

Inderdaad analyseerde men al voor de tijd van *Lavoisier* en wel in het bijzonder, om voor de hand

liggende redenen, op het gebied van de metallurgie. Wij zouden thans deze analysemethodes eerder tot het gebied van de docimasie rekenen, daar ze te beschouwen zijn als bereidingswijzen op kleine schaal van de gewenste zuivere metalen. Deze methodes waren reeds bekend aan *Georg Bauer*, vermaard geworden onder de naam *Agricola*. Hij beschreef ze in het beroemde werk „*De Re Metallica*”.

Bauer was een tijdgenoot van Karel de Vijfde. Al eerder, in de late Middeleeuwen, was de scheiding van zilver en goud met salpeterzuur in zwang gekomen. Daarvóór had men zich moeten behelpen met het langzame proces van het chlorerend roosten en verslakken van het zilver in edelmetaalalliages. Het is misschien niet zo verwonderlijk, dat deze prille bijdragen tot de analyse afkomstig zijn uit de kringen van mijnbouw en metallurgie. Door de aard van dit harde handwerk onder moeilijke omstandigheden, uitgevoerd in betrekkelijke zelfstandigheid en ver van het normale leven en bedrijf, waren de gildebroeders in dit vak sterk op zichzelf aangewezen en zij waren in sommige opzichten minder dogmatisch en kritischer van instelling dan hun tijdgenoten.

Tot de oudst bekende analytische bepalingen behoren evenwel enkele methodes die de kern in zich dragen van latere fysische onderzoekingswijzen en die daarom terecht hier vermelding verdienen. Als zodanig noem ik U in de eerste plaats het „toetsen” van edele metalen met lydiet of toetssteen, een zwart, uiterst fijnkorrelig kiezelgesteente. Het toetsen berust op de waarneming der streepkleur van het te onderzoeken alliage op dit materiaal en de vergelijking met de streepkleur van bekende legeringen.

In de tweede plaats denkt men direct aan de methode van *Archimedes* om, door meting van opwaartse druk of vloeistofverplaatsing, achter het volume van een massa stof te komen en daaruit de dichtheid te berekenen. Men zegt dat hij daarmee het goudgehalte van een koningskroon onderzocht en bedrog aantoonde; zijn leven vult een belangrijk deel van de derde eeuw voor *Christus*, en een in beginsel exacte fysische analysemethode bestaat dus al circa 2200 jaar. Terecht was *Archimedes* over deze ontdekking zeer enthousiast; het verhaal wil, dat hij deze hoofdwet der hydrostatica in het bad ontdekte en, onder het uitroepen van „*Eureka*”, ongekleed de straat opliep, zodoende uitdrukking gevende aan zijn blijdschap. Van een dergelijk enthousiasme voor onze wetenschap heeft men sindsdien niet meer gehoord!

De streepkleur bij het toetsen doet ons al enigszins aan colorimetrie denken. De bekende schrijver *Plinius*, die omkwam bij de uitbarsting van de *Vesuvius* op 24 Augustus van het jaar 79, beschrijft in zijn *Historia Naturalis* het aantonen van ijzer in water met galnotenextract en de verkleuring van rode wijn met alcalisch bronwater. Wij zien hieruit, dat zodra er maar enig intelligent begrip is voor natuurwetenschappelijke i.c. fysische en chemische verschijnselen de mogelijkheden van analytische bepalingen direct voor het grijpen liggen.

Een volgend aspect van fysische methodes, dat zich bij het onderwijs in deze gebieden telkens aan mij opdringt, is de geringe mate van feitenkennis die meestal voldoende is 1) voor het begrijpen van de essentie der uit te voeren handelingen, 2) voor het vermijden van de valstrikken waarvoor men zich daarbij dient te hoeden. In het algemeen volstaat logisch denken om bij een bepaalde methodiek door

te dringen tot de laatste consequenties en bijna altijd zijn instrumentele methodes te herleiden tot betrekkelijk eenvoudige fysische wetten, waarbij vergelijkbare, zo niet identieke, wiskundige formuleringen soms in geheel verschillende onderwerpen naar voren komen. Ik ben geneigd deze principiële eenvoud als een belangrijk voordeel van de instrumentele methodes te beschouwen. Hetzelfde is het geval met de grote eenheid van behandeling bij verscheidenheid van de uit te voeren onderzoekingen, waardoor alleen verschil optreedt bij de voorbehandeling, welke moet dienen om de gunstigste omstandigheden bij de uitvoering te waarborgen. Klaarblijkelijk is ook de klassieke physica aanschouwelijker dan de chemie en kennelijk daardoor heeft niet alleen de algemeen ontwikkelde mens, maar iedere intelligente mens meer direct inzicht in, en gevoel voor, natuurkundige verschijnselen, dan voor een chemisch gebeuren.

Men behoeft er nimmer voor terug te schrikken om aan iemand met gezond verstand, maar zonder kennis hoegenaamd van details der natuurwetenschap, de quintessens te vertellen van de meeste instrumentele analyses: ingewikkelde en onbegrijpelijke problemen doen zich daarbij niet voor. De meeste chemische methodes vereisen grondiger voorbereiding in dit opzicht. Dit brengt mede dat men, in weerwil van de complicaties van de uitvoering, bijna steeds in staat is het inzicht in de beginselen en in de voordelen ener instrumentele methode op te wekken bij hen, die men daarvoor wenst te interesseren. Dit geldt niet alleen voor vakgenoten of willekeurige belangstellenden, maar in het bijzonder ook voor een chef die over het invoeren van een nieuwe methode zijn financiële zegen uit moet spreken, of de hulpkrachten die — indien alles eenmaal goed loopt — de routine-bepalingen voor hun rekening zullen moeten nemen.

In deze grote aanschouwelijkheid van de beginselen der instrumentele analyse, zelfs voor buitenstaanders, is dus een belangrijk voordeel gelegen. Men zou verwachten, dat dit niet minder voor de scheikundigen zelf zou gelden en dat deze zich vol vreugde op de ontwikkeling der fysisch-chemische methodes zouden hebben geworpen. Niets is oorspronkelijk minder het geval geweest, hoewel de beginselen dus kant en klaar voor het grijpen lagen, zodra ze behoorden tot een bekend geworden gebied der natuurkunde. Als laatste redmiddel werd een instrumentele methode, of de physico-chemische voorganger daarvan, soms aangevaard. Maar steeds gebeurde dit met een slecht geweten en onder tal van verontschuldigungen voor de geringe wetenschappelijkheid, meestal wegens de daarmee gepaard gaande lage *absolute* nauwkeurigheid. Deze weerstanden werkten veelal minder sterk bij onderzoekers op andere gebieden der natuurwetenschap, met name ook bij de toepassingen in de techniek en in de medicijnen. In de chemie werden instrumentele methodes aanvankelijk toegepast, hetzij voor werk dat er niet zo op aan kwam, hetzij indien men er wel zijn toevlucht toe moest nemen om kleine hoeveelheden of kleine concentraties van een bestanddeel direct aan te tonen, dus feitelijk voor bravourestukjes (*Bunsen* berekende dat hij nog 0.0000003 mg natrium aan kon tonen met een spectroscopisch waargenomen vlamreactie). Bij lage gehalten, en zeker voor sporen, werkt de bijna gelijkblijvende *relatieve* nauwkeurigheid in het voordeel der instrumentele methode, zoals de ongeveer gelijkblijvende

absolute fout ten nadele geldt voor de klassieke methodes.

In dit verband kunnen wij nog even ingaan op bepaalde bijkomstige argumenten voor en tegen de toepassing van enerzijds klassieke chemische, anderzijds van instrumentele methodes. Het is dus een feit, dat men onder de beoefenaren der instrumentele analyse, niet slechts de analytici van professie en zoals vanzelf spreekt andere chemici aantreft, maar ook tal van niet-chemici. Indien physici hierin blijken geven van een zekere voorkeur, ligt dat voor de hand. Dat onderzoekers in het algemeen, aangetrokken worden door instrumentele methodes is echter een veelzeggend feit en het is ook gemakkelijk te verklaren. De klassieke analyse vergt immers van haar beoefenaren een vaardigheid die men slechts op de lange duur kan verwerven, die menigeen nimmer deelachtig wordt en die zelfs als men haar heeft verkregen, nog onderhouden moet worden. In deze opzichten staat de klassieke analyse nog dicht bij de kunst of, zo U wilt, bij de kunstnijverheid en het ambacht met alle voor- en nadelen van dien. Iedereen is daarentegen in staat op succesvolle wijze aan knopjes te draaien en meters af te lezen, taken die bovendien nog in ruime mate gemechaniseerd kunnen worden uitgevoerd. Dit zijn nog nobele of althans reële motieven, evenals het feit dat men zich rustig kan wijden aan hoger genoteerd staande geestelijke activiteit, terwijl het instrument zijn plicht doet. Als eis blijft gelden dat men bekend moet zijn met de chemische aspecten en de verdere probleemstelling. Gaat men de vrijgekomen tijd gebruiken voor minder nuttige doeleinden, dan kan men tegenover het instrument zijn slechte geweten gemakkelijk sussen, maar of men er zodoende op vooruit gaat, is de vraag! Herhaaldelijk ziet men ook bevestigd, en dat is dan een nog tamelijk onschuldig verschijnsel, dat *Nietzsche* terecht heeft opgemerkt: „Im echten Manne ist ein Kind versteckt; das will spielen“. Deze vreugde en trots over het nieuwe speelgoed is soms aandoenlijk om te zien. Geleidelijk gaat dit echter over, eerst in een mentaliteit van *l'art pour l'art*, nog niet zo verderfelijk voor een wetenschappelijk onderzoeker, al getuigt het niet van direct praktisch inzicht, en vervolgens in de minder prettige uitingen van bezits-snobisme, zoals *Huxley* het noemt, waarbij men een fraai bezit verkiest om het verhoogde prestige dat men ermede hoopt te verkrijgen. Dit heeft dan, wegens de zwakheden van de mens en de algemene ondeskundigheid op specialistisch wetenschappelijk gebied, een grote kans van slagen. Maar genoeg over deze onverkwikkelijke mogelijkheid der instrumentenmanie. Ons nuchtere land, dat op de penning ziet, ook als het niet noodzakelijk is, wordt daarom alleen al voor erge uitpattingen op het gebied der „gadgets“ behoeft!

De eerste wetenschap die natuurkundige i.c. optische methodes *consequent* te hulp riep bij haar onderzoek was de aardkunde. Reeds in 1816 ontwarde *Cordier* de samengestelde structuur van gesteenten als basalt door ze te poederen, de fragmenten te scheiden in een waterstroom — een tweede fysisch hulpmiddel, op nog onvolkomen wijze scheidend naar dichtheid — om ze vervolgens microscopisch te bezien. Door vergelijking met fragmenten van grotere, reeds geïdentificeerde, mineraal-individen van verschillende soorten, slaagde *Cordier* erin, de mineralogische samenstelling

van de basalt te bepalen en daarmee een benaderende chemische samenstelling.

De enorme ontwikkeling van het microscopische mineralogische onderzoek is echter te danken aan de toepassing van gepolariseerd licht op het onderzoek van dunne en daardoor in hoofdzaak doorzichtige coupes van gesteenten, de zgn. slijpplaatjes. Aan beide vindingen is de naam van *Nicol* verbonden, al was het *Talbot*, die in 1834 voor het eerst een polarisatiemicroscopie construeerde. Pas omtrent honderd jaar geleden wordt deze optische methode meer bekend door het werk van *H. C. Sorby*. De methode moest daartoe echter nog van deze geniale, maar enigszins wispelturige Engelsman overgaan op de degelijke en systematisch werkende Duitse petrografen *Zirkel*, *Rosenbusch* en *Czermak*. Het microscopisch onderzoek geeft sindsdien belangrijke aanwijzingen over de chemische samenstelling der individuele mineralen. Indien men dit door toepassing der methode van *Roswall* combineert met een meting der volumeverhoudingen doet dit ook, bij benadering, de samenstelling van het gesteente als zodanig kennen, vaak echter met voldoende benadering, omdat in het bijzonder de grofkorrelige gesteenten plaatselijk zeer sterk van samenstelling wisselen, zodat de variabiliteit van het gesteente ver uitgaat boven de grenzen die de nauwkeurigheid stelt. Door vergelijking met de eigenschappen van grotere massa's stof is het, bij microscopisch onderzoek, mogelijk eigenschappen te meten aan fragmenten te klein voor de normale methodes van onderzoek, of die men vroeger hiervoor te klein achtte. Dit levert een belangrijke verschuiving der onderste grens van onze waarneming: een fragment met afmetingen van ca. 0.1 mm is voor microscopische waarneming ruimschoots groot genoeg, doch het weegt, al naar de dichtheid, slechts enkele tot tientallen gamma's.

Naast gegevens van chemische aard worden er uiteraard ook tal van bijzonderheden over structuur en genese mede verkregen.

Het grootste struikelblok voor toepassing dezer optische determinatiemethodes bij chemische analyses vormen de mineralen uit isomorfe mengreeksen. Door het werk van *Fedorow*, *Nikitin* en hun volgelingen is het mogelijk gebleken, een correlatie op te stellen tussen de chemische samenstelling en de grootte en oriëntatie t.o.v. de kristallografische richtingen der optische constanten. De vereiste instrumenten werden geperfectioneerd door *Berek* en de methodiek o.a. in ons land door *Nieuwenkamp*.

Ik stap hiermede af van dit prille voorbeeld van gebruik ener fysische methode met een sterk analytische inslag door onderzoekers op een ander gebied der natuurwetenschap.

In beginsel kan elke fysische grootte die vatbaar is voor een nauwkeurige meting en die voor de te onderzoeken materie afhankelijk is van de samenstelling, gebruikt worden voor dit doel. De volgende opsomming van eigenschappen of methodes heeft generlei pretentie van volledigheid:

Dichtheid, hardheid, inwendige wrijving, elasticiteit, deformatie, diffusie.

Oplosbaarheid, dampdruk, vriespuntsverlaging, kookpuntsverhoging, dampdichtheid, smeltpunt, kookpunt, warmtegeleidingsvermogen, soortelijke warmte.

Diëlectrische constante, elektrische weerstand, afscheidingspotentiaal, c.q. normaal- of halverings-

potentiaal, magnetische eigenschappen, massaspectrometrie, electronenmicroscopie.

Radio-activiteit.

Röntgen-analyse.

Brekkingsindex, optische draaiing, dubbele breking, absorptie, fluorescentie, verstrooiing, emissiespectrografie.

Op het eerste gezicht: l'embarras du choix; bij nadere beschouwing valt het aantal mogelijkheden echter niet mee. Het zijn tenslotte maar weinig grootheden, die een zeer universele bruikbaarheid bezitten. Enkele hiervan lenen zich niet alleen voor analytisch gebruik, doch ook voor het uitvoeren van scheidingen op preparatieve schaal.

De bruikbaarheid ener fysische methode wordt bepaald door een aantal factoren. Evenals bij een gewone chemische methode stellen wij belang in de specificiteit, in de reproduceerbaarheid en in de juistheid van de resultaten. Van tal der hierboven aangeduide methodes kan de intrinsieke specificiteit niet hoog worden aangeslagen. Zo wordt de dichtheid ener oplossing door tal van stoffen op dezelfde wijze beïnvloed. Derhalve dient meestal de voorgeschiedenis, de te verwachten kwalitatieve samenstelling van een monster, reeds goed bekend te zijn, wil een dergelijke bepaling enige waarde hebben. Bij voorkeur zal men echter uitzien naar een zeer specifiek effect en het is duidelijk dat het beperkte palet der mogelijkheden de situatie niet al te gunstig maakt. Een verschijnsel is noodzakelijkerwijze minder bruikbaar voor algemene doeleinden naarmate het meer specifiek werkt en daar de keuze-mogelijkheden zeker niet onbeperkt zijn, betreft het hier buitenkansjes voor speciale gevallen. Dit vormt veelal de sterke zijde van biochemische methodes die, vooral op organische stoffen, soms zeer selectief werken.

De meest universele methodes zijn die, waarbij in belangrijke mate een variatie gebracht kan worden in de experimentele condities, indien daardoor tevens een specifieke verandering teweeg gebracht wordt in de gemeten grootte. Men kan denken aan een afhankelijkheid van de temperatuur of de druk, maar op de voorgrond treedt hier de frequentie van E.M. trillingen, in het bijzonder in het gebruikelijke optische gebied: ultraviolet—zichtbare spectrum—infrarood. Men voegt als het ware een nieuwe dimensie toe aan de mogelijkheid van de metingen. Vooral op dit terrein, dus bij optisch werk, maar ook soms op ander gebied, kan men door een geschikt gekozen chemische reactie de zo zeer gewenste specificiteit erin brengen, waardoor weliswaar de eigen belangrijkheid van de instrumentatie iets verkleind wordt, daar die wordt verlaagd tot de rang van een zuiver hulpmiddel bij de meting.

De betrekkelijke juistheid van een instrumentele methode is een element dat soms van minder belang is, omdat men toch meestal aangewezen is op vergelijkende bepalingen. De reproduceerbaarheid is daarentegen essentieel, mede in verband met de in totaal beschikbare variatiebreedte van de te onderzoeken eigenschap, in afhankelijkheid van de samenstelling. De aard en de grootte van de modificatie, die door wijziging van de samenstelling of concentratie gebracht wordt in de betrokken eigenschappen, is maatgevend voor de bereikbare resultaten. Soms treedt een slechts geringe wijziging op in een eigenschap, die voordien reeds aanwezig was. Men denke

bij voorbeeld aan de verandering in dichtheid of brekingsindex ener vloeistof waarin geringe hoeveelheden van een gas worden opgelost. De nauwkeurigheid zal in zo'n geval nimmer groot kunnen worden — zelfs bij extreme voorzorgen en ook indien men, bijv. door interferometrie, de breking zeer nauwkeurig kan meten — en wel omdat de *temperatuur* een zeer grote invloed heeft. Men doet dan beter, uit te zien naar een eigenschap waarin ondanks de geringe dichtheid van gassen minder kleine variaties optreden. Men zou het gas kunnen verdrijven uit de oplossing en het op tal van wijzen afzonderlijk kunnen onderzoeken, of door conductometrie indien de oplossing een groot geleidingsvermogen voor de electriciteit heeft, tegen een geringe waarde daarvan voor het zuivere oplosmiddel. Men moet er dus, zoals vanzelf spreekt, immer op uit zijn om sterke effecten op te sporen; doet men dit niet dan verkrijgt men vrij zeker onnauwkeurige resultaten, hetgeen te herleiden is tot de algemene onwenselijkheid van *verschilbepalingen* met relatief weinig uiteenlopende waarden!

Een zeer bijzonder voordeel van de instrumentele methodes is de mogelijkheid ener modificatie, van de tweeweg gebrachte wijziging, in een effect dat men beter kan meten dan het oorspronkelijke verschijnsel. De grote veelzijdigheid van elektrische meetmethodes treedt hierbij naar voren. De meeste metingen kunnen op zodanige wijze ingericht worden, dat veranderingen van weerstand, potentiaalverschil of stroomsterkte in een elektrische keten maatgevend zijn voor de te meten eigenschap, al zal dit niet steeds met voordeel gepaard gaan.

Hiermede — zij het niet alleen hiermede — kan men gemakkelijk een machtig beginsel invoeren, nl. dat van de verschilmeting. Door keuze van opstelling en schakeling zorgt men ervoor dat alleen de *verandering* ten opzichte van een gegeven uitgangstoestand gemeten wordt. Men meet bijv. niet direct de brekingsindex van oplossing en oplosmiddel, maar het verschil in brekingsindex van oplossing en oplosmiddel. Indien het te meten effect een verandering van een potentiaalverschil betreft, kiest men de opstelling zodanig, dat ter compensatie het oorspronkelijke potentiaalverschil *onveranderd* beschikbaar blijft: differentie-meting. Door continu de *mate* van verandering te meten verkrijgt men differentiaal-meting welke meestal dienstig is aan het vinden van een punt waar de verandering het snelst verloopt. Een enkele maal gebruikt men daarvoor het tweede differentiaalquotient. Het voordeel hiervan is dan niet alleen, dat men zich daarmee tevens vrij maakt van toevallige veranderingen in het punt van uitgang, (verloop van nulpunt, maar óók, dat men een gevoeliger meet-opstelling of meet-instrument kan gebruiken. Het totale meetbereik kan immers zodoende veel kleiner zijn en evenredig daarmee stijgt de gevoeligheid. Sommige effecten die werkelijk nihil zijn in afwezigheid van de te bepalen stof hebben deze compensatie in theorie niet nodig, al past men haar in de praktijk liever wel toe. Als voorbeeld kan genoemd worden de intensiteit van een spectraallijn, welke werkelijk nul is bij afwezigheid van de desbetreffende stof. Wegens de mogelijkheid van strooilicht, of verontreiniging van de gebruikte hulpmiddelen met het te bepalen element, zal men echter toch meestal een compensatie voor de „ondergrond” aanbrengen.

Een bijzondere wijze van uitvoering dezer compensatie is gegeven, indien de mogelijkheid bestaat om het waar te nemen verschijnsel te moduleren, d.w.d.z. periodiek van intensiteit te veranderen, zonder dat dit ook het geval is met de te compenseren achtergrond. De amplitudo van de intensiteitswisseling is dus evenredig met het te meten effect. Het totale verschijnsel wordt dan een constant effect, met daarop gesuperponeerd een periodieke verandering. Deze beide zijn electrisch gemakkelijk te scheiden, waarvoor men ze dus wel eerst in een elektrische stroom, of direct in een potentiaalverschil, moet omzetten. Dit voert ons tot het *volgende* voordeel van de instrumentele methodes: de mogelijkheid tot *versterking* van het gegeven verschijnsel, zelfs tot aan de grenzen van het theoretisch mogelijke of belangrijke. Deze mogelijkheid wordt bereikt door de transformatie tot een electrisch effect met daarop volgende versterking. In het pre-electronische tijdvak gebeurde dit wel met de dubbele galvanometeropstelling van *Moll*, waarbij een zwakke stroom een zeer geringe uitwijking van de lichtvlek van een galvanometer veroorzaakt. Deze door de grote stralingsenergie van de galvanometerlamp lichtsterke lichtvlek, valt op een thermo-element of -zuil. Bij een geringe verplaatsing van de lichtvlek is de verandering in thermostroom daarbij evenredig met de oorspronkelijke stroomsterkte in de eerste galvanometer. Met één trap versterking (waarvan men de grootte in de hand heeft door de keuze van de sterkte van de galvanometerbelichting) komt men al aan de theoretische grens van de versterking. Daarboven te gaan heeft geen zin, omdat verdere versterking de natuurlijke fluctuaties van de thermische elektronen-beweging evenveel versterkt, zodat het minimaal meetbare verschijnsel bepaald wordt door deze grens, nl. zodra de natuurlijke fluctuaties zichtbaar worden.

Nog veelvuldiger bruikbaar is de *electronische* versterking, welke bovendien een vrij robuuste constructie van de meetapparatuur in de hand werkt. Men zou, geloof ik, wel de stelling kunnen verdedigen, dat de belangrijkste afzonderlijke uitvinding voor de instrumentatie-techniek na de diode van *Edison* en *Fleming* de elektronenbuis (triode) van *Lee de Forest* is geweest, uiteraard gecompleteerd met de hele verdere ontwikkeling op electronisch gebied. Hier moge nog slechts opgemerkt worden, dat de versterking ver genoeg kan gaan om regelend te kunnen ingrijpen in het te onderzoeken verschijnsel, vandaar de mogelijkheid van automatische analyses en van het automatisch toezicht houden op een proces: het electronisch regelen. De bereikbare grote versterking moet uiteraard beheerst worden. Men kan gemakkelijk inzien dat het regelen de goede kant opgestuurd moet worden, opdat de regeling een optredende verandering niet versterkt. Treedt een dergelijke *terugkoppeling* op, hetzij in het electrische gedeelte of in de rest van de opstelling, dan slaat het geheel op hol. De juiste toestand wordt bereikt door een negatieve terugkoppeling of zoals men zegt: door het aanbrengen van tegenkoppeling. De aanwezigheid van een juist gedoseerde hoeveelheid tegenkoppeling in een meetopstelling bewerkstelligt een buitengewone verhoging van de stabiliteit. Zij wordt daarom tegenwoordig vrij algemeen toegepast.

Versterkers kunnen zeer gemakkelijk stabiel geconstrueerd worden indien ze alleen wisselspanningen

moeten versterken. Dit is een verdere reden van een zekere voorliefde voor het opzettelijk moduleren van een te meten verschijnsel, indien het niet reeds een eigen modulatie heeft, zoals bijv. het geval is bij de lichtemissie van een wisselspanningsvonk.

De electronica is een welhaast onuitputtelijk thema, reden genoeg om er niet verder op in te gaan.

Ik zou U willen vragen mij toe te staan de besproken aspecten van de instrumentele analyse zeer in het kort toe te lichten aan een enkele methode, waarvoor ik de colorimetrie en spectrofotometrie zou willen nemen.

We hebben eerder gezien, dat bij het begin onzer jaartelling al enkele rudimentaire colorimetrische kleurreacties bekend werden op ijzer en op alkalisch water. Daarmede in overeenstemming is, dat men gemakkelijk begrip wekt voor het beginsel van de colorimetrie. Indien de thee, de koffie en de whisky-soda wat licht van kleur zijn, komt al gauw de verdenking naar voren, dat het met de concentratie aan opwekkende bestanddelen niet al te best is gesteld. Hierin zit een *goed* en een *verkeerd* element. Het goede is de correlatie tussen de diepte der kleur en de concentratie van het *kleurende* bestanddeel. Wij drinken echter niet om de kleur: de denkfout is dus gelegen in het substitueren van de kleur voor de concentratie van het bestanddeel waar het eigenlijk om te doen is. Voor het doel van het inzicht is dit geen bezwaar. Integendeel, het wijst ons op de gevaren van de colorimetrie en in het algemeen op de gevaren van de instrumentele analyse. Voor wat betreft de colorimetrie vergelijk ik steeds de analyst, die geen rekening zou houden met de eigen kleur ener oplossing, of met een gekleurde verontreiniging, met de brave huismoeder die de levensduur van haar dure pak koffie tracht te rekken met toevoegingen van allerlei substanties die met koffie iets van de kleur gemeen hebben, maar verder dan ook niets. Als algemeen verschijnsel bij instrumentele analyse wijs ik op de mogelijkheid, dat men (mede) iets meet, dat niet in de bepaling thuis hoort en waarop men niet verdacht is.

Colorimetrie en spectrofotometrie maken gebruik van, en zij berusten ten dele op, de wetten der lichtabsorptie. Het aardige is dat men deze geheel „a priori” af kan leiden, indien men mag aannemen dat twee lichtbundels, die door eenzelfde medium gaan, elkaar niet beïnvloeden in de mate van absorptie. Deze veronderstelling is gerechtvaardigd, want het aantal materiedeeltjes, dat op elk moment bezig is de lichtquanten te absorberen en om te zetten, is voor alle normaal in aanmerking komende lichtsterkten slechts een uiterst geringe fractie van het totaal aanwezige aantal. Uit dit postulaat van de ongestoorde transmissie en absorptie van gelijktijdig reizende lichtbundels, leidt men met weinig moeite de wet af die door *Bouguer* reeds in 1728 werd behandeld in zijn „*Essai d'optique sur la gradation de la lumière*”, maar die meestal wordt genoemd naar *Lambert*, die in 1729 als eenjarige kleuter rondhuppelde. Even gemakkelijk brengt men de *concentratie* van oplossingen in de afleiding van deze wet. Men krijgt dan de ruim honderd jaar later, in 1852, vrijwel gelijktijdig door *Beer* en *Bernard* gevonden wet die men vaak toepast in de vorm van „Het product van lichtweg en concentratie is constant bij oplossingen, die een even sterke absorptie vertonen”. Zonder aanwijsbare reden wordt deze wet steeds naar *Beer* vernoemd, waarbij

mij dan, daar we hier toch ook met licht werken, immer de volgende paar regels uit de *Dreigroschen Oper* te binnen schieten:

Denn die Einen sind im Dunkeln
Und die Anderen sind im Licht
Und man siehet die im Lichte
Die im Dunkeln sieht man nicht.

Na deze filosofie over de onrechtvaardigheden des levens bedenke men, dat de *Wet van Beer* niet altijd opgaat. Ook daarvan vindt men echter een gereede en eenvoudige verklaring wanneer men inziet dat het niet om de totale *hoeveelheid* aanwezige stof gaat, maar om de *vorm* waarin deze voorkomt.

Men kan gemakkelijk beredeneren dat deze wetten quantitatief slechts opgaan voor monochromatisch licht. Desondanks leidt men met even weinig moeite af, dat men bij uitvoering der vergelijking met een identiek milieu van gelijke absorptie geen systematische fout begaat, door met wit licht te werken. Dat men de relatieve variatie in het meetbare effect bij een gegeven concentratie-verandering kan vergroten, door te werken met monochromatisch licht van de complementaire kleur der oplossing is een voorbeeld van het nut, en een toepassing van de aanwijzing, om steeds een zo uitgesproken mogelijk effect na te jagen. Men bereikt dan een kleiner onzekerheid van instelling en dus ook een kleinere *toevallige* fout.

Dat de geldigheid der *Wet van Beer* niet in het geding komt bij de meest eenvoudige colorimetrische bepalingen kan men gemakkelijk onthouden door er aan te denken dat de colorimeter van *Duboscq*, waarbij men met veranderlijke lichtweg en dus met verschillende concentraties kan werken, dateert van 1854, dus maar enkele jaren na de publicatie der *Wet van Beer*, met de bedoeling de toepassing dezer wet bij colorimetrische bepalingen te vergemakkelijken. Alleen de methodes die met een variabele lichtweg werken berusten, voor een *eenvoudige* uitwerking hunner waarnemingen, op de *Wet van Beer*. De meer simpele methodes kan men experimenteel gebruiken zonder zich om de geldigheid der wet van *Beer* te bekommeren. Hetzelfde geldt trouwens voor meer gecompliceerde methodes, waarbij men een ijkcurve kan opnemen.

Ik heb hiermede aan het voorbeeld van de colorimetrie de voordelen en de eenvoud der instrumentele methodes misschien wat breed uitgemeten en het is niet meer dan billijk de schaduwzijden daar tegenover te stellen.

Genoemd werden reeds de vrij grote mate van voorkennis die over monster, methode en hun combinatie moet bestaan. Naarmate de methode meer specifiek is, bestaat er wel minder kans op gevaren van deze zijde, maar men dient toch, steeds op zijn hoede te zijn voor onverwachte coïncidenties.

Verder heeft men te maken met min of meer gecompliceerde hulpmiddelen waaraan, bijna lettrijk, niets mag ontbreken. Vooral in het begin van het werken met een dergelijke methode bestaat er veel kans op storingen. Men dient dus zeer voorzichtig te zijn, eer men volkomen op instrumenteel verkregen resultaten gaat vertrouwen. Feitelijk is volledig vertrouwen nimmer gewenst en men moet op zijn *qui vive blijven* en steeds controle uitoefenen. Een voordeel is daarbij, dat men instrument en meetproces meestal kan splitsen in een aantal eenheden, die men stuk voor stuk aan de

tand kan voelen. Het is dus meestal wel tamelijk *overzichtelijk* werk en fouten kunnen gewoonlijk spoedig gelocaliseerd worden. Teneinde deze narigheden zoveel mogelijk te voorkomen, is het zaak om zeer goede onderdelen en constructies toe te passen met een grote marge van bedrijfszekerheid en nauwkeurigheid.

Het hangt dus van het probleem af, of men zich al deze moeite voor het, zonodig, ontwerpen en construeren, maar in ieder geval van het inwerken zal willen getroosten. Zijn de resultaten op andere wijze niet of slechts met te geringe nauwkeurigheid te verkrijgen dan is er geen keus; bestaan er aequivalente eenvoudiger oplossingen, dan hangt het vooral af van het *aantal* bepalingen dat men heeft uit te voeren en waarvoor men een bepaalde methodiek en een opstelling kan gebruiken, of het de moeite loont, daarvoor al deze voorbereidselen te treffen.

Aangezien een nadere demonstratie van het eerder

in het algemeen besprokene aan voorbeelden uit de colorimetrie en vooral de spectrofotometrie ons wel wat ver en vooral op teveel technische details zou voeren, zijn wij hiermede aan het einde gekomen van deze algemene beschouwingen over instrumentatie en „geïstrumenteerde analyse”. Vooral na de tweede wereldoorlog is in Nederland hard gewerkt op dit gebied, waarvoor ik U slechts behoef te wijzen op de tentoonstelling te Scheveningen ter gelegenheid van het halve eeuwfeest onzer vereniging.

Het is te hopen, dat men bij de verdere ontwikkeling der geïstrumenteerde methodes een vorm zal kunnen vinden, waarbij de samenwerking tussen physici en chemici nog verder bevorderd zal worden en waarbij alle belangstellenden door éné band verenigd kunnen worden. Met het uitspreken van deze wens zou ik mijn voordracht willen besluiten.