

Figure 4. Relationship between the Al_2O_3 content of a glass and the Al_2O_3 content of a sand.

the two sands is shown. Despite an increase of about 50% in the felspar usage the alkali content of the glass still remained lower. The change in figures from sand M to sand K was K_2O 0,40% to 0,05%, and Al_2O_3 0,60% to about 0,15%.

4. At another factory there was concern about a half-white glass i.e. about 0,2% iron made for a particular customer. Figure 4 shows quite nicely the relationship between the alumina content of the glass and the sand. The alumina content in this glass is made up using hydrated alumina. No changes were made in the alumina addition to the batch over this period of time.

All the instances just shown illustrate a positive effect and cause. In all cases there was a direct relationship between the raw material composition and the glass

composition. When such situations now arise positive action can be taken on a firm basis knowing that the cause of the change in the glass composition is in the raw materials and not in the batch plant operation.

The institution of regular analyses of glass and raw materials mainly brought about by the installation of X-ray fluorescence equipment, has focussed the attention on the compositions of the glasses that are made and it has also enabled us to set up better and more informed contact with suppliers, which also enables us to be much more sure about the consistency of the raw materials. When these do show some change there is now a warning and we are better placed to make conscious decisions about altering the glass compositions instead of simply allowing these to drift as in the past.

71-1494

DK 001.83:65.012.65:007:543:542:666.1.006:658.562:65.011.56

Entwicklungen in der Zusammenarbeit zwischen Hütten, Betrieben und Laboratorien

Von FRITZ HANS DÖRR, Mainz

(Vortrag auf dem Symposium „Silicatanalyse in der Glasindustrie“ am 13. und 14. Mai 1971 in Bremen)

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Jenaer Glaswerks Schott & Gen., Mainz)

(Eingegangen am 2. September 1971)

Es werden Konzepte für eine Verbesserung der Kooperation zwischen Betrieben und Laboratorien zur Diskussion gestellt, die die analytische Arbeit als Medium für aktuelle Beiträge zu einem gesamtgesellschaftlich konzipierten Informations-

system für die Hütten verstehen und Lösungswege für einen hochgradigen Automationsgrad der Betriebskontrollen projizieren.

Development of co-operation between works, management and laboratories

Concepts for improved co-operation between factory and laboratory over the use of analytical results in a comprehensive factory information system are discussed. Methods of

use to achieve a high degree of automation in factory control are suggested.

Développement d'une collaboration entre usines, entreprises et laboratoires

On discute de la possibilité d'améliorer la coopération entre entreprises et laboratoires en concevant le travail d'analyse comme une contribution à un système global

d'information. L'on avance des solutions qui permettraient d'atteindre un haut niveau d'automatisation dans le contrôle en usine.

Das Symposium befaßte sich mit den derzeitigen realen Möglichkeiten der Analytik. Sein Inhalt besteht zur Hälfte aus Beiträgen aus den instrumentellen Metho-

den. Damit wird eine Tendenz erkennbar, die im Zuge der Automation der Produktionslinien nicht verhindert werden kann und darf: die Automation der Analytik.

Ihr kommt die wesentliche und wichtige Aufgabe zu, die Analytik mit ihren verschiedenen Elementen aus einer Phase der Beschränkung auf die Erfassung seltener Ereignisse in eine Phase der Informationsverdichtung zu führen, die unbedingt vollzogen werden muß, wenn sie potentielle Möglichkeiten zur Qualitätssicherung und Ausbeuteerhöhung ausschöpfen und die Beherrschung immer größerer Massenflüsse erreichen soll. Diese allgemeine Zielsetzung setzt aber voraus, daß die analytischen Informationen in die Sprache der Hütten und Betriebe umgesetzt werden, damit dort eine verbesserte Transparenz der Prozeßparameter und ihrer Zusammenhänge mit der Zusammensetzung der Produkte erreicht wird. Man kann erwarten, daß die Hütten innerhalb ihrer Linienaufgaben dann zu einer besseren Kooperation mit den Laboratorien finden, weil damit das Verständnis für die andersartige Arbeitsmotivierung in den Labors verbessert wird. Gelingt es, diese Kommunikationsebene auszubauen, so dürfte es auch möglich sein, die potentiellen Führungsmöglichkeiten der Analytik so zu entwickeln, daß den Analytikern bessere Möglichkeiten zur Persönlichkeitsentfaltung und damit zur Leistungssteigerung offenstehen.

Sollen die Kommunikationszyklen verbessert werden, so müssen Hütten und Labors dafür sorgen, daß es zu ausgewogenen Aufwendungen für direkt produktive und kontrollierende Aufgaben kommt. Verbesserungen der Produktivität können nur nach einer Ist-Aufnahme der Fehlleistungen in beiden Ebenen erkannt werden. Soll das erreicht werden, so muß auf der Grundlage der Ist-Aufnahme der prozeßseitigen und analytischen Elemente eine Systematisierung der Kontrollmaßnahmen angestrebt werden. Wo immer möglich, muß ihre Versachlichung über die Nutzung rigoroser Prüfmethode der mathematischen Statistik an ebenbürtigen Informationsmatrices aus den Hütten und Labors vollzogen werden. Das läßt sich im Zuge der Erstellung neuer Produktionslinien im allgemeinen leichter erreichen als bei bereits laufenden Prozessen. Leider findet man heute gerade in der Glasindustrie noch häufig Ungleichgewichte bezüglich der Aufwendungen in den verschiedenen Informationsebenen, die sehr oft dazu führen, daß eine vergleichende Ist-Aufnahme unmöglich wird und damit beide Ebenen stagnieren (Bild 1).

Gerade in der derzeitigen Phase des rentabilitätsbezogenen Denkens, die durch die beginnende Marktübersättigung bedingt ist und das reine Umsatzdenken immer mehr verdrängen wird, sind Investitionen im Sektor der Einrichtungen zur Qualitätssicherung nicht zu umgehen, weil jede Industriesparte gezwungen wird,

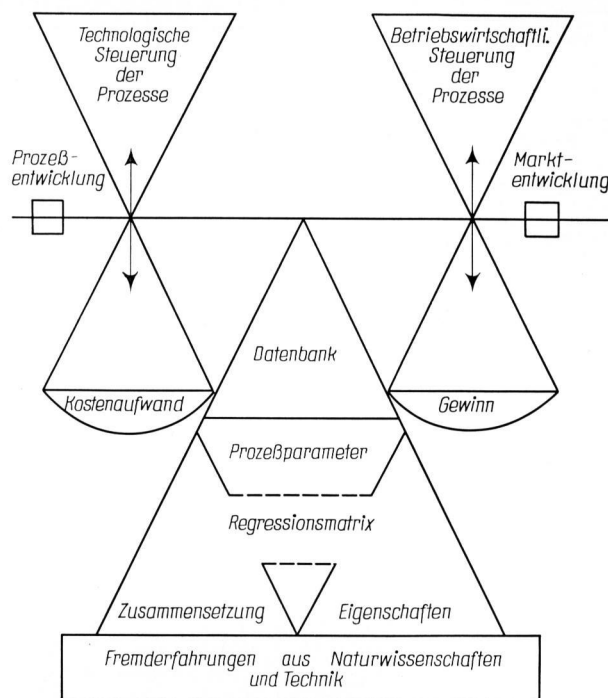


Bild 1. Basiskonzept.

ihre Produkte mit nur gerade noch absatzsichernden Eigenschaften auszustatten und Überfunktionen soweit wie möglich abzubauen. Die Glasindustrie ist diesen Entwicklungen ebenfalls unterworfen und muß dafür sorgen, daß ihre Produkte die Fehlleistungen der Zulieferer möglichst nicht übernehmen und potenzieren.

Man kann diese Entwicklungsphase somit als Konsolidierungsphase auffassen und die Zielsetzung dahingehend verallgemeinern, daß es darum geht, aus einer eingehenden systematischen Kenntnis der Zusammenhänge zwischen den Zusammensetzungen, Eigenschaften und Produktionsparametern ein solides Fundament für die Erkennung neuer Möglichkeiten zur Qualitätssteigerung und Kostensenkung, und wenn möglich auch für die Entwicklung neuer Produkte zu schaffen. Die Analytik greift in diesem Konzept an sehr vielen Stellen ein (Bild 2).

Ihre Automation um jeden Preis wäre ebenso unsinnig wie die alleinige Einrichtung komfortabler Kontroll- und Steuersysteme in den Produktionslinien (Tabelle 1). Eine Objektivierung der Aufgabenstellungen für die verschiedenen Funktionsgruppen in den Hütten und Labors ergibt sich i. a. nur dann, wenn die Prioritätsleiter der Maßnahmen miteinander erkannt und

Tabelle 1. Prioritäten in der Laborautomation

Elemente der Analytik	Probenahme u. Identifikation	Proben-vorbereitung	Analysen-ablauf	Meßwert-aufnahme	Auswertung und Korrektur	Protokoll-erstellung	Berechnung technischer Daten
Forschungslabor	u	u	w	w	n	n	n
Entw. Labor-Analytik	u	w	d	d	n	n	u
Entw. Labor-Eigensch.	u	w	w	w	w	n	n
Referenz-Analysen	u	w	w	w	w	n	n
Produktions-Überwachg.	d	d	d	d	d	d	d
On-Stream-Analytik	integriert	entfällt	d	d	d	d	d

d = dringlich n = notwendig w = wünschenswert u = unnötig

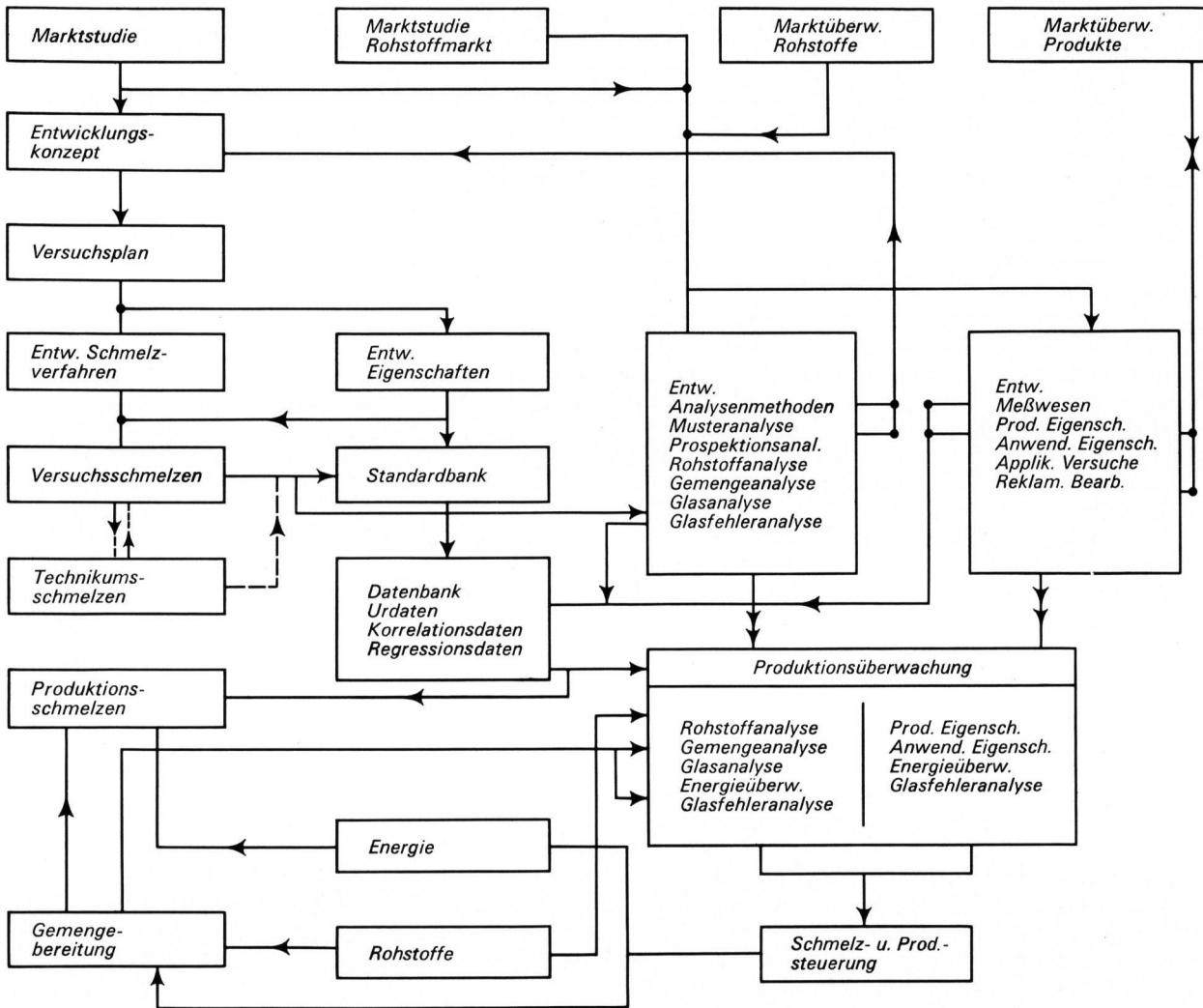


Bild 2. Ansatzpunkt der Analytik im Konzept zur Qualitätssteigerung, Kostensenkung und Produktentwicklung.

festgelegt wird und einige der derzeitigen linearen Aktionsfolgen zu Aktionszyklen zwischen den Hütten und Labors umgewandelt werden. So erscheint die Rationalisierung der Aufwendungen nur dann möglich, wenn schon bereits im Rahmen der Entwicklungsplanung die Grundlagen dafür gelegt werden. Für laufende Produktionslinien können Maßnahmen zur Qualitätssicherung nur dann optimiert werden, wenn zusätzlich zu den empirischen „Erfahrungen“ als Quellen für „systematisch erworbenes Wissen“ eine systematische quantitative Erfassung der komplexen Zusammenhänge erreicht wird (Bild 3). Auf dieser Basis kann dann ein Risikovergleich zwischen den Kostenrisiken für direkte produktive Aufwendungen und den Kontrollkostenrisiken durchgeführt werden, und es kann so verhindert werden, daß die Eigengesetzlichkeit der Kontrollaktionen durch eine willkürliche Budgetierung unterdrückt wird oder umgekehrt zu hohen Kontrollkostenrisiken entstehen. Das gilt auch dann, wenn, wie verbreitet angetroffen, die Kontrollkostenrisiken nur wenige Promille der Produktionskostenrisiken ausmachen, letztere in viele verschleierte Imponderabilien aus der Absatzsituation eingehüllt sind, trotzdem aber wie reelle Fakten behandelt werden. Es darf wohl als einigermaßen sicher gelten, daß die Analytiker, wenn

sie nicht auch als Interpreten für ihre primären Informationen auftreten und den Hütten mit den Eigenschaftswerten an Stelle der Analysenwerte die Argumente für die Prozeßsteuerung liefern, wohl kaum zur optimalen Entfaltung ihrer methodischen Möglichkeiten gelangen werden. Das wiederum dürfte zu einer Stagnation der Weiterentwicklung technischer und ästhetischer Funktionen der Produkte führen. Somit sind Entwicklungen innerhalb der Analytik notwendig, die eine möglichst geschlossene Erfassung der Permanenzen, Schwankungen und Tendenzen der Komponentenmatrix und ihre Umrechnung in korrespondierende Größen der Eigenschaftsmatrix der Produkte ermöglichen.

1. Verallgemeinerte Behandlung der Aufgabenstellung

Die Eigenschaften eines Produkts werden von seiner chemischen Zusammensetzung bestimmt. Ihre örtliche und zeitliche Homogenität werden modifiziert durch den Einfluß der Prozeßparameter. Bleibt die chemische Zusammensetzung im Prozeß konstant, so entfällt die Notwendigkeit, Prozeßparameter zu ändern. Somit stellen die Einstellung und Einhaltung der Zusammensetzung den ersten prozeßbestimmenden Schritt dar. Kennt man die Abhängigkeit der Eigenschaftsmatrix

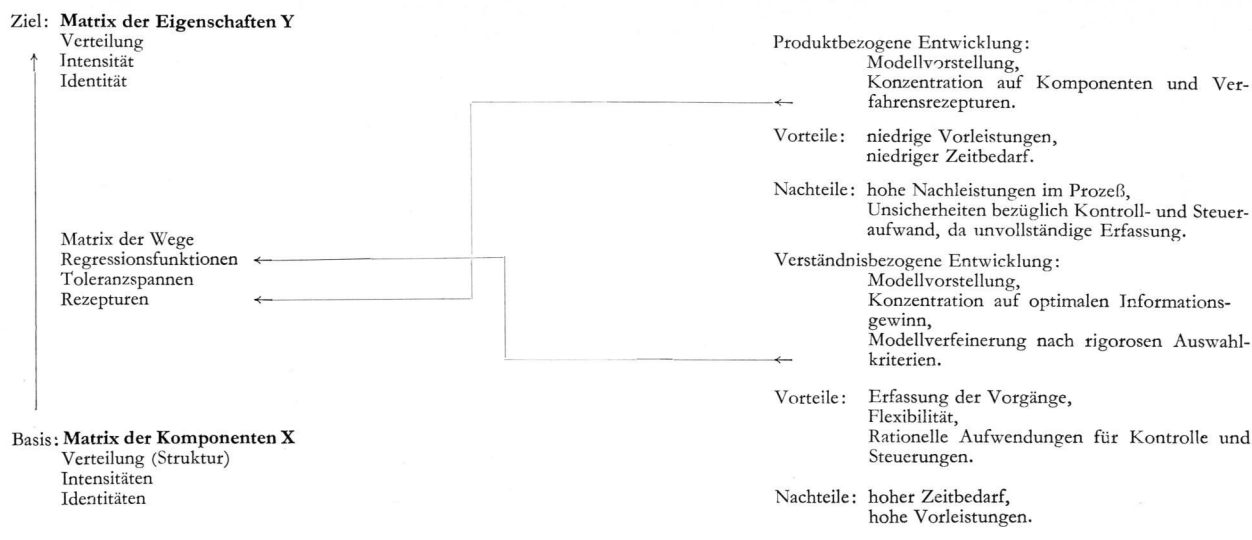


Bild 3. Extrema der Entwicklung.

von der Zusammensetzungsmatrix, so werden alle wesentlichen Parameter der Wege für die Einhaltung oder Wiedereinstellung der Eigenschaftsmatrix damit festgelegt.

Besteht eine bestimmte Zielsetzung bezüglich der Eigenschaftsmatrix etwa in Form von Toleranzschranken für alle Eigenschaftswerte, so wird diese darstellbar durch die Toleranzschranken für die Konzentrationen in der Komponentenmatrix. Letztere wird um so stärker eingeschränkt, je mehr Freiheitsgrade innerhalb der Eigenschaftsmatrix entfallen. Dabei wirken sich natürlich sowohl die Identitäten wie auch die Intensitäten und die Verteilungsgrade aus. Es dürfte daher zwar möglich sein, aus der Kenntnis der Zusammensetzung auf die Eigenschaftsmatrix zu schließen, umgekehrt ist das jedoch viel schwieriger. Somit hat die Feststellung der Abhängigkeit der Eigenschaften innerhalb eines aktuellen Feldes von Variationen der Komponentenmatrix, wie sie im Prozeß vorkommen kann, erste Priorität, wenn man später die Dynamik eines Prozesses beherrschen will. Die Produktentwicklung ist somit erst dann vollständig, wenn sie alle Zusammenhänge, wie sie im Prozeß auftreten, hinreichend beherrscht.

Bezeichnet man die Gemeinschaft der Konzentrations-, Eigenschafts- und Prozeßparameter-Matrices als Urdaten, so ist deren funktionelle Verknüpfung die Basis für alle Aktionen im Prozeß (Tabelle 2). Die rigorose Analyse der Verknüpfungen erfordert nach der Bereitstellung entsprechender Präparate, deren Analyse und Eigenschaftsmessungen und die Anwendung der Korrelationsanalyse und Regressionsanalyse. Als Ergebnisse dieser Auswertung erhält man mathematische Funktionen, die die Darstellung der Abhängigkeiten des Eigenschaftsfeldes von der Zusammensetzung ohne eine Bindung an die Zahl der Komponenten ermöglichen und somit höherwertige Entscheidungsmittel darstellen als die an drei Dimensionen gebundenen Darstellungsmittel räumlicher Grafiken. Diese Erkenntnis ist natürlich nicht grundsätzlich neu, wird allerdings leider nur sehr selten ausgenutzt, obwohl heute über die elektronische Datenverarbeitung erheblich bessere Möglich-

Tabelle 2. Konzept der Standard- und Datenbank für Urdaten

Zielsetzung: Berechnung der Glaseigenschaften aus der Glaszusammensetzung, Ermittlung der korrespondierenden Toleranzgrenzen für:

Zusammensetzung, Prozeßparameter, Eigenschaftsfeld

Maßnahmen:

1. Herstellung von Standardschmelzen
 - 1.1. Spezifikationen:

Volumen:	5 bis 10 l
Qualität:	schlieren- und blasenfrei aus techn. Rohstoffen
äußere Form:	Barren 15·15 cm
Oberflächen-ausbildung:	Prüfpolitur
 - 1.2. Variationsmatrix: Für n Komponenten mindestens 2 n + 2 Beispiele maximal n²
Schrittgröße: 3- bis 5mal die Standardstreuung im 95%-Niveau der Analysenmethode.
Lage der Variationsmatrix:
Nach Maßgabe von Vorversuchen aus dem Laborstadium Gleichverteilung um die Zusammensetzung mit Prioritätslage im Eigenschaftsfeld.
2. Untersuchung der Zusammensetzungs- und Eigenschaftsmatrizen
 - 2.1. Mindestens je sechs Gesamtanalysen pro Variante, Gasanalyse
 - 2.2. Messung der Eigenschaftswerte nach Prioritäten:
Eigenschaften Prozeßsicherung, funktionelle Eigenschaften, ästhetische Eigenschaften

Ergebnis: Urdatenmatrix

keiten bestehen als etwa zu OTTO SCHOTTS Zeiten, als derartige Prozeduren noch sehr mühsam (Tabelle 3) waren. Neu ist vielleicht, daß man bei reichlicher Ausstattung mit Urdaten sehr schnell ausreichende Überbestimmtheitsgrade erreicht, weil die Rechengänge über EDV-Mittel sehr rasch erledigt werden und damit auch gute Möglichkeiten gegeben sind, um die Verknüpfungsansätze zu variieren und eine optimale Anpassung der Verknüpfungsfunktionen an die Meßwerte zu erreichen.

Sind die Korrelationsfunktionen gut angepaßt, so ist die nächste Phase derartiger Aktivitäten die rechnerische Informationsverdichtung und Auslese. Variiert man die Konzentrationsmatrix in kleinen Schritten unter An-

Rohstoffanalyse:	Prospektionsanalysen, Musteranalysen, Eingangskontrolle, Ausgangskontrolle (Silo, Bunker). Ziel: Eignung der Rohstoffe, Wirkwerte (Durchschnittsmuster), Homogenität (Einzelmuster).
Gemengeanalyse:	Scherbenfreie Gemenge, Scherbenhaltige Gemenge. Ziel: Kontrolle Dosiervorgang, Kontrolle Mischvorgang.
Glasanalyse:	Analyse der Glaszusammensetzung an Durchschnittsmustern, Analysen an Einzelmustern aus produktiven Entnahmestellen, Analysen an Einzelmustern aus Kontrollentnahmestellen. Ziel: Kontrolle Mittelwerte: Streuungen über Ort der Entnahme und Zeit, Tendenzen über Ort der Entnahme und Zeit.
Prozeßoptimierung:	Berechnung von Glaseigenschaften aus der Analyse

Bild 4. Qualitäts- und Ausbeutesicherung durch die Analytik.

Tabelle 3. Konzept der Regressionsdatenbank

Zielsetzung:	Unterscheidung von stochastischen und systematischen Verknüpfungen, Quantifizierung funktioneller Zusammenhänge.
Maßnahmen:	1. Erstellung der Urdaten für Zusammensetzung, Eigenschaften 2. Korrelations- und Regressionsrechnung über EDVA Ergebnisse: Korrelationskoeffizienten und deren Streuung; Auswahl der Regressionskomponenten. Nach Prüfung verschiedener Regressionsmodelle: Regressionstypus mit Gütekriterien; Regressionsfunktionen für die Abhängigkeit der Eigenschaften von der Zusammensetzung; nach Informationsverdichtung durch Variation der Zusammensetzungsmatrix in kleineren Schritten über Rechnung; Ermittlung korrespondierender Toleranzspannen.
Auswahl der Prozeßmittel:	Auswahl der Kontrollmittel:
Rohstoffeinsatz ff. Material	Rohstoffkontrolle
Dosier- und Mischvorgang	Gemengekontrolle
direkte Homogenisierungsmaßnahmen	Glaskontrolle
Energieeinsatz	Zusammensetzung und Eigenschaften
Auswahl der Mittel zur Prozeßsteuerung:	
Anwendung, Ist-Aufnahme Prozeßdaten, Verfeinerung, Stabilisierung	
Endergebnis:	Qualitätssicherung, Ausbeutesteigerung, Kostensenkung

wendung der Regressionsfunktionen rechnerisch durch, so erhält man über die Interpolationswerte für die Eigenschaftsmatrix ein dichteres Netz von Informationen und kann aus diesem Netz die Zusammensetzungen auswählen, die bestimmte Schranken in der Eigenschaftsmatrix gewährleisten. Man erfährt also sehr genau, welche Konzentrationsschwankungen im Prozeß zulässig sind, und kann die verschiedenen Maßnahmen zur Prozeßkontrolle und Steuerung nach rein sachlichen Gesichtspunkten erwägen. Damit findet man bessere Möglichkeiten für die richtige Platzierung von produktiven und kontrollierenden Investitionen.

Andererseits stehen jetzt die Beziehungen bereit, nach denen aus der Analyse Eigenschaftswerte berechnet werden können und je nach Automationsgrad mehr oder weniger schnell als Argumente für direkte oder indirekte Korrekturen zur Verfügung stehen.

Man darf erwarten, daß der Aufwand für derartige Vorleistungen über die Einsparungen an Energie und Rohstoffkosten amortisiert werden kann. Man muß allerdings dabei zunächst möglichst viele Parameter erfassen, bevor man sich für Vernachlässigungen und Vereinfachungen entscheiden kann, und das ist in einigen Unternehmen wegen der hohen Kosten ein erheblicher Hinderungsgrund, derartig rigoros vorzugehen. Es muß jedoch damit gerechnet werden, daß im Rahmen der derzeitigen allgemeinen Kostensteigerungen Verzögerungen solcher Aktivitäten zu weiteren Kostensteigerungen führen und deshalb die zukünftige Durchführung solcher Projekte sicher nicht erleichtern werden.

2. Konzept für eine geschlossene Lösung der Betriebsanalysen

Auf der Basis der Verknüpfungsfunktionen sind alle entscheidenden Informationen für die Auslegung des analytischen Prüffeldes gegeben. Ein derartiges Konzept wird einige methodische Entwicklungen in der Analytik und im physikalischen Meßwesen provozieren und dabei wiederum die Prioritätsleiter innerhalb der Dispositionen für die analytische Ausrüstung bereitstellen. Nach dem Prinzip „Verhindern ist besser als Heilen“ wird man sich in der Reihenfolge: Prospektionsanalyse, Musteranalyse, Rohstoffanalyse, Gemengeanalyse, Glasanalyse danach fragen müssen, welche Maßnahmen den höchsten Nutzeffekt (Bild 4) besitzen. Da nun beim Schmelzprozeß eine Rückkoppelung über den Scherben Einsatz gegeben ist, liegen die Rohstoff- und die Glasanalyse zumindest in der gleichen Prioritätsebene. Es werden zwischen 20 und 60% Scherben eingesetzt. Somit sind die Scherben als der wichtigste und komplexeste Rohstoff anzusehen, und es ist mit der prophylaktischen Rohstoffanalyse allein nicht viel zu erreichen. Unter den Rohstoffen hat der Sand die größte Bedeutung. Die anderen Rohstoffe, die zum Glas nur mit maximal 20% beitragen, spielen zwar je nach dem Gemengesatz nur eine geringere anteilige Rolle, man kann aber erst aus den quantitativen Auswertungen entscheiden, wie genau man diese Rohstoffe erfassen muß.

Außerhalb solcher Störungen aus den Rohstoffen, deren Dosierung und der Gemengehomogenität ist mit Störungen aus dem Schmelzvorgang und dem Entnahmeprozess zu rechnen. Über die Effekte der Verstaubung, Verdampfung und Durchsatzänderungen sowie über den Angriff des feuerfesten Materials erfolgen Störungen mit niedriger Grundfrequenz, die von Störungen aus dem Feuerwechsel und dem Einlegerhythmus überlagert werden. Die Wannenkapazität und Konstruktion wirken als Dämpfungsglied und Frequenzwandler für diese Störquellen, die vor allem dann Ausfälle verursachen, wenn über die Rückkoppelungen durch den Scherben-Rücklauf Schwebungsmaxima und -minima in der Konzentrationsmatrix auftreten und Eigenschaftsmaxima und -minima hervorrufen, die formgebungsseitig Änderungen auslösen. Da die thermischen und zeitlichen Freiheitsgrade bei der Formgebung sehr eingeschränkt sind, ist dafür Sorge zu tragen, daß über die genaue

Einhaltung konstanter Bedingungen bezüglich der Schmelzzusammensetzung der Spielraum für die Formgebung möglichst breit ausfällt, was dann erreicht werden kann, wenn über den Ort und die Zeit konstante Viskositäten bereitgestellt werden. Nur wenn das erreicht wird, entstehen potentielle Möglichkeiten, um neben einer Amortisation der Kontrollkosten auch eine Gewinnsteigerung zu erzielen. Wesentlich ist dabei, daß die Dynamik des Prozesses erfaßt wird. Die Frequenz der Kontrollen muß dabei mindestens doppelt so groß sein wie die Frequenz der Störungen, wenn man die Ursachen finden und aussteuern möchte. On-Stream-Analysen sind beim Glas schwer zu realisieren, weil neben direkten methodischen Schwierigkeiten auch die Bedingungen der Schmelze mit großer Hitzeentfaltung den Einsatz instrumenteller Verfahren sehr erschweren. Wenn die Rohstoffe einmal Glas geworden sind, dann kann man diesen Massenstrom nicht erst so manipulieren, daß man geeignete Meßwertnehmer aufbringen kann. Sicher könnte man unter Anwendung radioaktiver Strahler zur Anregung und unter Verwendung hitzgeschützter Strahlungsdetektoren eine On-Stream-Teilanalyse erreichen. Bei Anwendung von Helium im Strahlengang wären dabei sogar die leichten Elemente erfassbar, jedoch dürften derartige Methoden nicht ausreichend präzise ausfallen, um mehr zu erreichen als etwa die schnelle Erkennung grober Fehler. Das gilt sicher auch für die Rohstoffanalyse, und man wird wohl nur innerhalb der diskontinuierlichen Analyse von Stichproben die eigentlichen Aufgaben erfüllen können.

Priorität innerhalb der Maßnahmen zur analytischen Erfassung der Dynamik ist die Erstellung geeigneter Organe zur Probenahme. Innerhalb der Rohstoffanalyse ist es sicher zweckmäßig, die Chancen für eine rechtzeitige Erfassung von Rohstoffschwankungen dadurch zu erhöhen, daß man die Entnahme von Durchschnittsproben in die Lieferantenebene verlagert, weil sich dort die Probenahme und Reduktion sehr viel eleganter lösen lassen als beim Ausladevorgang und die Analysenmuster mit aller Expertise der Lieferanten und Empfänger untersucht werden können. Der Empfänger kann dann, wenn er der homogenisierten Wirkung seiner Rohstoffanlagen oder Gemengemischern nicht traut, außer dieser Eingangskontrolle noch eine Entnahmekontrolle oder Gemengekontrolle anhängen. Die Entnahmekontrolle ist nur hinreichend motiviert, wenn die Rohstoffe über die Einwirkung der Atmosphärrillen oder der Fördermittel in ihrem Wirkwert verändert werden. Veränderungen durch den Abrieb von Fördermitteln werden nur über schlecht automatisierbare Methoden erkennbar. Sicherheiten werden dort nur durch eine sinngemäße Ausstattung der Förderanlagen erreicht; eine dynamische Kontrolle wäre zwar erstrebenswert, ist aber sehr aufwendig und erfordert oft mehr Zeit als innerhalb der Prozeßabläufe zur Verfügung steht. Gewisse Chancen bestehen allerdings dafür, wenn große Rohstoff-Zwischenlager existieren, die einen guten Zugang zu den verschiedenen Rohstoffpartien gewährleisten und so eingesetzt werden, daß eine nachträgliche Vermischung vermieden werden (Bild 5) kann.

Eine ausreichende Erfassungsdichte kann im allgemeinen nur über Durchschnittsproben erreicht werden, weil nur dabei die Chance besteht, aus dem tragenden Volumenelement ein Beispiel in die Analyse zu überführen. Die Reduktion der Stichprobe sollte zumindest nach der

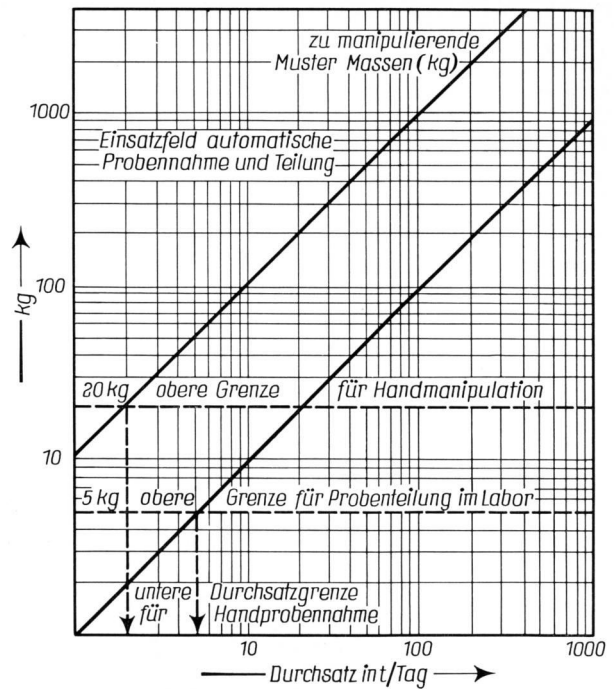


Bild 5. Probenahmetaktik. Endmuster 100 g, Erfassungswahrscheinlichkeit 1%.

10er-Abstufung erfolgen, und das ist bei Durchsätzen von 10 bis 500 t/24 h nur über die Anwendung mechanisierter Anordnungen zur Probenahme erreichbar, besonders dann, wenn Stückgut angeliefert wird und mit der Reduktion der Volumina auch eine Reduktion der Korngrößen notwendig ist. Die Erfassungswahrscheinlichkeit, die über handgezogene Einzelmuster erreichbar ist, ist dagegen nur sehr gering. Läßt man außer acht, daß eine Homogenisierung im Schmelzaggregat erfolgt, und bedenkt man, daß innerhalb der Anwendung der Produkte Schichten von einigen hundertstel Millimetern und Flächenelemente von einigen Quadratzentimetern entscheidende Bedeutung für die Funktion besitzen — in der Erzeugung und Anwendung —, so errechnet man Erfassungswahrscheinlichkeiten von 10^{-6} bis 10^{-8} %, auch wenn innerhalb der Analytik die schnellsten und höchstautomatisierbaren Verfahren eingesetzt werden. Man kann also alle Kontrollabsichten auf Grund dieser Überlegungen ad absurdum führen. Andererseits ergibt sich jedoch daraus, daß nur über die Verwirklichung von Totalitätsansprüchen bezüglich der Automation und des Einsatzes schnellster Verfahren die Kontrollziele angenähert erreicht werden können.

Die Gemengeanalyse hat innerhalb der Prioritätsleiter nur eine befristete Bedeutung und sollte deshalb, vor allem aber wegen ihrer methodisch gebundenen Aussagekraft, nicht als Hauptebene innerhalb der Prozeßkontrolle angestrebt werden. Man weiß nicht, welche Elemente der Gemengevolumina zu Inhomogenitäten im Glas führen und wird aus nachfolgenden Untersuchungen über die Glashomogenität auch nicht erfahren, ob die Prämissen bei der Probenahme von Gemengen richtig oder falsch waren, weil die systematischen und unsystematischen Einflüsse der Schmelzföhrung derartige Korrelationen verschleiern. Es ist sicher auch sehr schwierig, den Dosiervorgang analytisch zu kontrollieren, weil die Wägegenauigkeit oft höher ist als die in diesem Rahmen erreichbare Analysengenauigkeit.

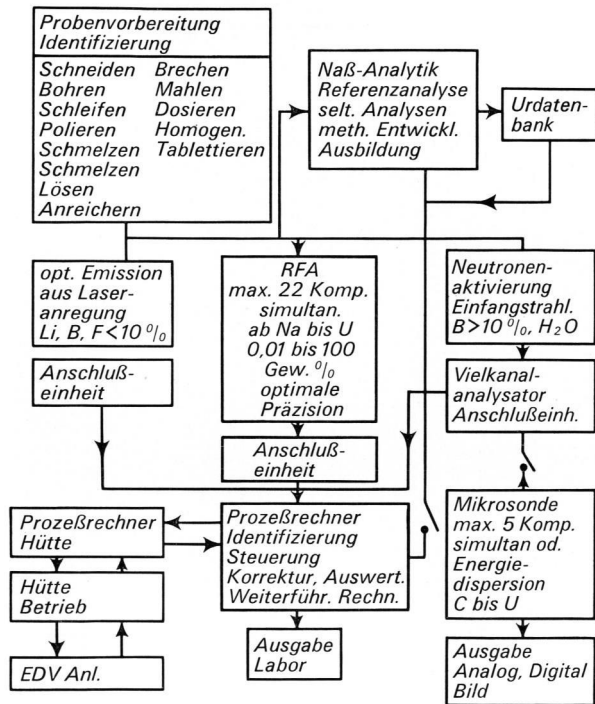


Bild 6. Konzept der instrumentellen Analytik (höchste Stufe). Zielsetzung: vollständige und \pm gleichzeitige Erfassung aller Glaskomponenten und der chemischen Identität von Glasfehlern.

Rohstoffanalysen können bei guter Konstanz der Bindungsverhältnisse der Rohstoffkomponenten in den Rohstoffen nach einfacher mechanischer Probenvorbereitung durchgeführt werden und sind somit hochgradig automatisierbar, wenn geeignete Maßnahmen zur mechanisierten Probenahme durchgesetzt werden können.

Die Glasanalyse muß unter folgender Zielsetzung konzipiert werden: Es muß über die Ist-Zusammensetzung, die als repräsentativer Mittelwert bekannt sein muß, die Rückkoppelung in die Gemengedosierung vollzogen werden. Über die Analyse der Steuerungen und Tendenzen zwischen den Einzelwerten für die Glaszusammensetzung, die innerhalb der Verweilzeiten der Gläser in den Wannen anfallen, sollten Kennziffern für die Homogenität bekannt werden, die in Korrelation mit den Wannenparametern deren Optimierung oder Anpassung an die Durchsatzbedingungen ermöglichen. Darüber hinaus sind Optimationen der Speiservorgänge nach einem intensiven Studium der Homogenität im Artikel und von Artikel zu Artikel denkbar. Bei der Auslegung derartiger Prüfungen muß eine besonders gute Kooperation zwischen den Hüttenorganen und Labors gegeben sein, weil derartige Untersuchungen nur dann erfolgreich verlaufen können, wenn meßtechnische und statistische Gesichtspunkte bei der Versuchsplanung optimal ausgenutzt werden. Schließlich sollte über die verarbeitungsseitige Nutzung von aus der Analyse berechneten Tendenzen für Eigenschaftswerte, vor allem die Viskositäten, eine verbesserte Anpassung der Fertigungsdispositionen an die jeweilige Glasqualität erreichbar sein. Zu Beginn solcher Arbeiten steht natürlich zunächst eine längerdauernde Ist-Aufnahme für den jeweiligen Prozeß mit aus der Analyse vieler Proben ständig verbesserten Mittelwerten und Streumaßen als

basierende Größen für die Erkennung feiner Variationen, ihre Zuordnung zu bestimmten Prozeßschritten und ihre Aussteuerung über Korrekturmaßnahmen.

Neben diesen allgemeinen Aktivitäten zur Erfassung der Dynamik im Schmelzprozeß ergeben sich Aufgaben innerhalb der Glasfehleranalyse, deren Ergebnisse insofern in den Prozeß eingreifen, als sie Argumente für die Kühlung von Wannenteilen, den Einsatz von Skimmern und nicht-produktiven Entnahmestellen, wie etwa Bodenabläufe und Überläufe, liefern, wenn die Glasfehler bestimmten Quellen zugeordnet werden können.

3. Verwirklichung der im Konzept behandelten Maßnahmen

Die Realisierung großer Durchsätze in der Analytik erfordert aus Zeitbedarfs- und Kostengründen Automationen in allen Ebenen. Sie fordert ferner eine Konzentration der analytischen Aufgaben in möglichst geschlossenen instrumentellen Lösungen, d. h. man muß Methoden einsetzen, die die Bestimmung möglichst vieler Komponenten, möglichst in einem Schritt und möglichst bei gleichem Zeitbedarf erlauben und, da auch die universellste Methode den Gesamtbedarf nicht ganz deckt, diese Methode durch flankierende Methoden ergänzen, die wiederum möglichst geschlossene Lösungen für den Rest der Aufgaben (Bild 6) gestatten.

Unter Berücksichtigung des derzeitigen Standes der Lösungsmöglichkeiten liegt der Einsatz der RFA-Mehrkanalespektrometer in der ersten Prioritätsebene. Wird er durch Methoden der Emissionsspektroskopie und der Neutronenaktivierungsanalyse ergänzt, so sind damit die besten verfügbaren Mittel für die Rohstoff- und Glaskontrolle auch aus der Sicht der Spezialglasherstellung eingesetzt. Da diese Methoden nicht direkt eichbar sind, kann ein solches System nur dann funktionieren, wenn entweder über Wägung eindeutig definierte Eichschmelzen zur Verfügung stehen, oder es muß über eine leistungsfähige Arbeitsgruppe für naßanalytische Referenzanalysen die analytische Grundlage für die Eichungen oder Kalibrierungen erreicht werden.

Hier liegt nun nach Meinung vieler Kollegen, die ein obiges Konzept bereits verwirklichen konnten oder planen, ein Haupthemmnis. Die guten potentiellen Möglichkeiten der instrumentellen Analytik bleiben leider deshalb noch immer science-fiction, weil Referenzanalysen nach naßanalytischen Verfahren nur selten den Genauigkeitsanforderungen entsprechen und für alle Komponenten Ergebnisse besserer statistischer Signifikanz, niedrigerer Querempfindlichkeit für Störungen aus der jeweiligen Matrix, noch etwa niedrigere Streubereiche liefern.

Deshalb wurden und werden oft sehr hohe Vorleistungen notwendig, wenn erst über methodische Entwicklung der Referenzverfahren und die mehrfache Analyse und Mittelwertbildung gerade nur hinreichende Vertrauensbereiche erreicht werden können, dabei aber nicht sichergestellt werden kann, ob systematische Fehler im Spiel sind, weil Parallelmethoden nicht zur Verfügung stehen.

Aus dieser Situation ergibt sich u. a. die Auflage für die Analysenausschüsse, die dort unternommenen Entwicklungen dahingehend abzuwandeln, daß an Stelle der Entwicklung von Analysenverfahren für bestimmte Gläser oder etwa die Normung der Methoden eine Ent-

wicklung Prioritäten erhält, die sich mit Methoden befaßt, die eine quereffektfreie Analyse bestimmter wichtiger Komponenten zulassen.

Innerhalb der Referenzanalysen ist der Zeitbedarf von untergeordneter Bedeutung, wenn sie nur möglichst genau ausfallen und durch die begleitende Matrix nicht beeinflußt werden.

Ein Kardinalbeispiel für derartige Aufgaben ist nach wie vor die Analyse des SiO_2 , dessen Abtrennung und Bestimmung in Abwesenheit von P_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 und höheren Anteilen von Al_2O_3 noch nicht als gelöst gelten können, weil bezüglich der Zusammensetzung der Rückstände bei der Rektifikation Unsicherheit besteht. Hier wäre eine Entwicklung angebracht, die weitgehendst unabhängig vom Analysengut funktionierende Trennungen mit nachfolgender Bestimmung des SiO_2 durch Gravimetrie anstrebt. Man kann diese Lücke sicher beliebig erweitern, wenn es um die sehr exakte Bestimmung höherer Gehalte von Komponenten mit 10 bis 15 Gew.-% innerhalb der Analyse von mehrkomponentigen Rohstoffen und Gläsern geht, denn die RFA legt vor allem für die Bestimmung der Hauptbestandteile potentielle Vertrauensbereiche von minimal $\pm 0,1$ bis $0,2\%$ der Konzentrationen vor, und die Vertrauensbereiche der „Referenzanalysen“ sollten, wenn sie dieser Bezeichnung entsprechen sollen, zumindest diesen Pegel gewährleisten. Er dürfte somit allenfalls über gravimetrische oder sehr exakte volumetrische Methoden erreichbar werden und kann nur sehr selten über die flankierenden Methoden der Naßanalytik, wie etwa Flammenfotometrie, Atomabsorptionsanalyse, Spektralfotometrie, gelingen, wenn deren Meßwertaufnahme über Analogwerte erfolgt. Gewisse günstige Entwicklungen wären sicher erreichbar, wenn über die Einrichtung von zeitlichen Integratoren innerhalb der Meßwertaufnahme die primäre Meßgenauigkeit für die analytischen Signale verbessert würde und damit eine verbesserte Entscheidungsebene für die methodische Entwicklung zur Verfügung stünde. Es bestehen u. a. Erfahrungen mit der Lösungsanalyse durch RFA, die auch dort Vertrauensbereiche von besser $\pm 0,5\%$ einer Intensität nachweisen, so daß bei mittleren Konzentrationen und für den Bereich der Elemente mit Ordnungszahlen über 15 hinreichende Nachweisempfindlichkeiten für Konzentrationsunterschiede möglich sind.

Weitere Vorteile für die flankierenden instrumentellen Verfahren der Referenzanalyse dürften dadurch entstehen, daß zur Meßwertkorrektur oder Anpassung an Stelle von speziellen Analysenrezepturen allgemein anwendbare rechnerische Korrekturen eingeführt werden. Diese dürften jedoch nur dann tragende Bedeutung erlangen, wenn die Geräte als Simultangeräte für mehrere Komponenten ausgelegt sind, somit die anregungsseitigen Schwankungen, die z. B. aus der Emissions- oder Absorptionsflamme oder dem Plasma brenner entstehen, für die damit bestimmten Komponenten ausgleichen und gleichzeitig alle für die Korrekturrechnung notwendigen Ausgangswerte ausgeben. Derartige apparative Lösungen wären über den Einsatz von Gittern oder Filtern als Dispersionsmittel innerhalb der Flammenfotometrie sicher erreichbar, wahrscheinlich auch bei der Spektralfotometrie.

Die hier angesprochenen Forderungen zeigen, daß man auf leistungsfähige naßanalytische Gruppen für die

Tabelle 4. Spezielle Anwendungen der RFA

Analyse von Pulvern:	Möglichkeiten zur Feststellung statistisch signifikanter Mittelwerte für große Volumina nach sachgemäßer Probenteilung.
Analyse von Glasmustern:	Bei hohem Durchsatz, 1. gute Möglichkeiten zur Feststellung signifikanter Mittelwerte; 2. da niedrige methodische Streuung und Erfassung kleiner Schichttiefen, Möglichkeiten zur Feststellung von Homogenitätskennziffern aus den Streuungen oder Spannweiten.
Prüfkriterien:	F-Test: S_G = Gesamtstreuung zwischen den Mustern, S_M = Methodische Streuung zwischen homogenen Standardmustern, $F = \frac{S_G^2}{S_M^2} \geq F^+(P/N_G, N_M)$ indiziert „Inhomogenität“ im Analysengut. Differenzierung „grobe“, „mittlere“ und „feine“ Inhomogenitäten durch Bewertung der F-Werte in Abhängigkeit von der erfaßten Schichttiefe = der erfaßten Komponente über K-, L- und M-Serie. Einschränkung: nur für \pm parallel schlierige Analysenmuster; nur für große Populationen mit $n_G > 20$; nur für Schichttiefenbereich von $> 5 \mu\text{m}$ bis etwa 2mm .

Erstellung der Vorleistungen für den Einsatz instrumenteller Verfahren angewiesen ist. Das sollte jedoch nicht so ausgelegt werden, daß über ihren Einsatz die Dynamik der Schmelzprozesse erfaßt werden könnte! Es sind andererseits auch Fälle bekannt, die eine Kalibrierung der RFA auf der Basis von Eichschmelzen erreichten und bezüglich des Nutzeffektes naßanalytischer Kontrollen solcher Standards große Zweifel hegen.

Für die Glassätze, die Li, B und kleine Mengen Fluor enthalten, und/oder für Gläser, die sehr farbarm hergestellt werden müssen und somit die Erfassung der färbenden Ionen im ppm-Bereich erfordern, liefert die RFA keine geschlossene Lösung. Unter den bereits bekannten flankierenden instrumentellen Methoden müßte man somit solche auswählen, die etwa die gleiche Zeitdauer für den Analysengang erfordern wie die RFA, damit die primären Meßwerte für die Korrektur und Auswerterechnungen gleichzeitig anfallen. Leider gibt es dafür noch keine kommerzielle Lösung. Eine gute potentielle Lösungsmöglichkeit wäre die Anwendung der Emissionsspektroskopie nach direkter Verdampfung der Analysensubstanz im kontinuierlichen Laserstrahl, die zumindest für Li-, B- und F-Gehalte $< 10\%$ ausreichende Präzision erreichen könnte. Da höhere B-Gehalte in Rohstoffen und Gläsern sehr oft angetroffen werden, bietet sich zusätzlich zur Emissionsspektroskopie allenfalls die Messung der Einfangsstrahlung nach Neutronenaktivierung der $\text{B}^{10} (n, \alpha, \gamma) \text{Li}^7$ -Reaktion an, wenn man ohne Aufschluß aus der Analysensubstanz arbeiten möchte.

Da man die Elemente zur Meßwertaufnahme für diese beiden flankierenden Methoden innerhalb der entsprechenden Elemente zur Aufnahme von Röntgenintensitäten integrieren kann, wäre mit dieser Kombination zumindest eine geschlossene Lösung für die Meßwertverarbeitung erreichbar. Bei Ausnutzung aller derzeitigen Möglichkeiten im Apparatebau wäre es jedoch u. U. auch möglich, den Anregungsstand und die Signalerzeugung für die RFA und die Emission zu integrieren, so daß über eine Modultechnik entweder eine oder beide Anregungsarten zugänglich würden.

Die Durchführung der B-Bestimmung über die oben genannte Reaktion erfordert die Anwendung einer intensiven Isotopenneutronenquelle und, wenn die Methode

Tabelle 5. Konzept zur Glasfehleranalyse

Zielsetzung:	Qualitäts- und Ausbeutesteigerung.
Maßnahmen:	Vorleistungen durch Ist-Aufnahme der Ursprungsstellen, Identifizierung und Zuordnung der Glasfehler zu den Ursprungsstellen.
Arbeitsfeld:	Entglasungen, Steinchen, Schlieren, Metallische Einschlüsse, Blasen, Oberflächenschichten.
Methoden zur instrumentellen Bearbeitung:	Mikroskopie, Interferenzmikroskopie, optische Spannungsanalyse; Röntgenstrukturverfahren, Pulvermethoden; Röntgenmikroanalyse, Mikrosonde, Ionensonde, Sekundärelektronenmikroskopie mit energie-dispersiven Röntgenspektrometern.
Gasanalyse nach Heißextraktion aus dem Glas und Blasenanalyse über Gaschromatografie.	

flexibel bleiben soll, eines Halbleiterdetektors mit nachgeschaltetem Vielkanalanalysator, dessen Ausgangssignale ähnlich verarbeitet werden können wie Röntgensignale (Tabelle 4).

Die Verwirklichung dieser Gesamtlösung erfordert, wenn die angestrebte Integration der gemeinsam nutzbaren Elemente nicht vollzogen werden kann, sehr hohe finanzielle Vorleistungen. Deshalb ist es wohl angebracht, schon in der Phase der Planung der Produktentwicklung und der späteren Erstellung der Datenbank wirkliche Sachentscheidungen zu erreichen, damit der Kontrollaufwand in wirtschaftlichen Grenzen bleibt. Erkennt man aus einer Bearbeitung der funktionellen Verknüpfungen zwischen den Analysendaten und Eigenschaften bereits die möglichen Vereinfachungen, so übrigt sich der Totalanspruch. Nachrüstungen zur Kontrolle bereits laufender Prozesse erfordern allerdings bereits im Rahmen der Ist-Aufnahme hohe analytische Kapazitäten, und es scheint deshalb auch dann sinnvoll, die Ist-Aufnahme der Zusammenhänge in die Ebene von Arbeiten im Sinne einer nachträglich erstellten Standard- und Datenbank zu verlegen, damit unnötige Aufwendungen vermieden werden.

In der Anwendungsebene der Glasfehlerdiagnose ist durch die Techniken der Mikrosondenanalyse nach Elektronen- oder Ionenanregung eine starke Verbesserung der Leistungsfähigkeit möglich geworden. Die Analyse kristalliner Einschlüsse, die wegen Materialmangel oder fehlender diagnostischer Grundlagen zumindest bei den Spezialgläsern über Röntgenbeugungsverfahren nicht immer befriedigende Möglichkeiten enthielt, konnte über die Mikrosondentechnik neue Dimensionen erschließen (Tabelle 5).

Auch die Schlierenanalyse, für die es nur für bestimmte Glastypen hervorragende diagnostische Techniken, wie etwa die Interferenzmikroskopie nach Ätzung nach LÖFFLER, gab, konnte nur über die Vorteile der direkten Konzentrationsbestimmung nach Abtastung mit einem feinen Elektronenstrahl unabhängig von aufwendigen Vorleistungen auf viele andere Glastypen erweitert werden, auch wenn die Nachweisempfindlichkeit für Konzentrationsunterschiede aus der LÖFFLERSchen Methode nicht unbedingt unterschritten wird. Auch diese Methode erlaubt jedoch leider bisher noch keine sicheren Aussagen über kleine Variationen im Li- und B-Gehalt. Sie müßte somit wohl über die Methode der Oberflächenanalyse nach Ionenabtragung und Massenspektrometrie der Ionen ergänzt werden, wenn der Totalitätsanspruch bestehen bleiben soll. Dann geräten die analytischen Aufwendungen aber in ein Stadium der Expansion, das nur noch von großen Firmengruppen finanziell verkraftet werden kann, weil dort die Anforderungen sehr vielseitig sind und eine ständige Kapazitätsauslastung erreichbar wird. Da solche Informationen jedoch u. U. einmal tragende technologische Bedeutung erlangen können, sollte die Glasindustrie bei der Plazierung von Mitteln zur Unterstützung von Instituten auch daran denken, daß eine Erschließung dieser methodischen Möglichkeiten für die Anwendung innerhalb akuter technologischer Probleme höhere Chancen für die „Amortisation der Spenden“ enthält als innerhalb reiner Grundlagenarbeiten.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, daß die Hauptentwicklungsprioritäten innerhalb der Erarbeitung besserer Referenzverfahren für die instrumentellen Methoden liegen sollten, daß man sich nach Vollzug solcher Aktivitäten vor allem um die Umsetzung der analytischen Informationen in die Sprache der Hütten bemühen muß, wenn man über die analytische Informationsverdichtung die Basis für eine weitgehende Automation der Prozeßkontrolle und Steuerung aufbauen und den Hütten damit die Kooperationsbereitschaft dokumentieren will. Dann kann man auch erwarten, daß sich die hohen Vorleistungen, die seit vielen Jahren zur Erarbeitung auch im statistischen Sinne repräsentativer Methoden aufgewendet werden mußten, auch in den Augen derer, die der Analytik fernstehen, amortisieren lassen. Die hier aufgezeigten Lösungswege sollten dabei unter den in naher Zukunft möglichen Wegen eingestuft werden.

71-1495

Der Autor dankt allen Kollegen aus den verschiedenen Bereichen der Glasindustrie dafür, daß sie dabei halfen, ein einigermaßen praktikables Konzept für eine Gesamtlösung zu entwerfen.

Referate

1b. Physikalische Chemie, Glasstruktur, Mineralogie

DK 539.143.43:546.881:666.113.881'24

Elektronenparamagnetische Resonanz des Vanadins in Gläsern des Vanadin-Tellurid-Systems. (Orig. russ.) E. A. ZAMOTRINSKAYA und N. P. KULYOMIN. — *Izv. VUZ Fiz. 12 (1969) Nr. 7, S. 143. 71-1479

DK 539.143.43:543.422.27:546.65:666.112.7
Untersuchung der paramagnetischen Empfindlichkeit von Seltenen Erden in Boratgläsern (A study of the

paramagnetic susceptibility of rare earth in borate glasses). (Orig. jap. mit engl. Zsfssg.) HIDEO TANIGAWA, MASATANE KADOTA und TSUTOMU UENO. — *Osaka Kogyo Gijutsu Shikenjo Kiho 20 (1969) Nr. 2, S. 8. 71-1480

DK 539.124.142:666.113.623'41:539.12.043

EPR-Spektren bestrahlter Calciumaluminatgläser (The EPR spectra of irradiated calcium aluminate glasses). V. M. YANISHEVSKII, T. A. SIDOROV und V. A. TYUL'KIN. — Inorg. Materials 5 (1969) Nr. 6, S. 987–988. (Amer. Übers. v. Izvest. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.)

Die Elektronenresonanzspektren von bestrahlten Calciumaluminatgläsern können als Überlagerung einer breiteren