

**Auswahl, Konzept und Optimierung  
einer analytischen Methode für die abfallspezifische Zuordnung  
in der Laborchemikalienrücknahme**

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieurs

genehmigte  
Dissertation

vorgelegt von  
Diplom-Ingenieur Alexander Henrich  
aus Groß-Gerau

Berichterstatter:	Prof. Dr. H.M. Ortner
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. K. Bächmann
Tag der Einreichung:	11.03.1999
Tag der mündlichen Prüfung:	03.05.1999

Darmstadt 1999

"Das erste Erfordernis für den  
Naturforscher ist, daß er neugierig sei.  
Er muß fähig sein, sich zu wundern,  
und versessen aufs Herausfinden."

Erwin Schrödinger

Für Angelika und Werner

Die vorliegende Arbeit wurde im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt, Fachgebiet Chemische Analytik, unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H.M. Ortner in der Zeit von Januar 1996 bis September 1998 angefertigt. Die Experimente wurden in der Abteilung Zentrale Reststoffwirtschaft der Fa. Merck unter Betreuung von Herrn Dr. H. Itzel durchgeführt.

# Danksagung

Ich danke

- Herrn Prof. Dr. H.M. Ortner, TU Darmstadt, und Herrn Dr. H. Itzel, Merck KGaA, für die Anregung zu dieser Arbeit und bei ihrer Durchführung.
- Herrn Dr. P. Hoffmann, TU Darmstadt, für seine Unterstützung sowie den anregenden und wertvollen Diskussionen zu dieser Arbeit.
- Herrn T. Greve, Merck KGaA, für seine großartige Diskussionsbereitschaft bei den multivariaten statistischen Berechnungen und der Ergebnisinterpretation.
- Frau Dr. H. Peters, MU Lübeck, Frau Dr. G. Kuchta, Merck KGaA, und Herrn Dr. E. Ross, Merck KGaA, für die freundliche Unterstützung und ihr Interesse an dieser Arbeit.
- Herrn Dr. Fiedler und seinen Mitarbeitern, Fa. GETAC Instrumentebau GmbH in Mainz, für den Aufbau der EDRFA-Apparatur.
- allen Mitarbeitern der Abteilung ZRW, Herrn Dr. V. Koch und seinen Mitarbeitern, Frau S. Ludat, Herrn H. Vieß, Herrn J. Stein, Herrn P. Matthes und Herrn M. Peth für den guten Service und ihre Hilfsbereitschaft bei der Fa. Merck KGaA.
- Herrn Dr. K. Beckenkamp und seinen Mitarbeitern, Merck KGaA, Herrn Dr. H. Weiler, Bruker Analytik GmbH in Karlsruhe, für die Durchführung der Raman- und NIR-Messungen.
- Herrn Baumgartner, Fa. Stoe und Cie in Darmstadt, für die Durchführung der XRD-Untersuchungen.
- Herrn Dr. H. Untenecker und seinen Mitarbeitern, Merck KGaA, für die Durchführung der EDRFA-Vorversuche.
- Herrn Dr. G. Heusser, Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg, für die Durchführung der EDRFA-Vorversuche mit  $\gamma$ -Strahlenquellen als Anregungsquellen.
- Herrn Dr. G. Sielaff u. seinen Mitarbeitern, Merck KGaA, Herrn F. Stoll, TÜV Hessen in Eschborn, Herrn T. Elster, Merck KGaA, und Herrn K. Anthes und seinen Mitarbeitern, Merck KGaA, für die gute Beratung bei der Konstruktion und dem Bau der Strahlenschutzvorrichtungen und Probenkammer.
- Frau V. Burdin für die durchgeführten Stabilitätsuntersuchungen.
- allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Chemische Analytik für ihr Interesse an dieser Arbeit und ihrer Diskussionsbereitschaft.
- Frau Prof. em. Dr. sc. I. Henrich, Potsdam, für ihr Interesse an dieser Arbeit.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Allgemeiner Teil</b>	<b>1</b>
1.1 Einleitung	1
1.2 Aufgabenstellung	3
1.3 Zusammenfassung der Ergebnisse	5
<b>2 Auswahl der analytischen Methode</b>	<b>11</b>
2.1 Einleitung	11
2.1.1 Begriffsdefinitionen	11
2.1.2 Verpackungsarten	12
2.2 Methodenauswahl	13
2.2.1 Nah-Infrarot-Spektroskopie (NIR)	14
2.2.1.1 NIR-Messung durch Glas- und PE-Verpackung	14
2.2.1.2 Unterscheidung ähnlicher Substanzen	15
2.2.1.3 Fazit aus den NIR-Versuchen	16
2.2.2 Ramanspektroskopie	16
2.2.2.1 Leistungsfähigkeit der Raman-Spektroskopie	18
2.2.2.2 Einfluß der Verpackungsdicke	18
2.2.2.3 Fazit aus den Raman-Versuchen	20
2.2.3 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)	20
2.2.3.1 Einfluß der Verpackung	21
2.2.3.2 Fazit aus den XRD-Versuchen	22
2.2.4 Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDRFA)	23
2.2.4.1 Einfluß der Verpackungsmaterialien	23
2.2.4.2 Fazit aus den EDRFA-Versuchen	24
2.3 Bewertung und Beurteilung der vier analytischen Methoden	24
<b>3 Konzept der EDRFA</b>	<b>27</b>
3.1 Meßposition	27
3.2 Auswahl der EDRFA-Anregungsquelle	29
3.2.1 Anregung mit einer Röntgenröhre	29
3.2.2 Anregung mit Radionuklidquellen	30
3.2.3 Vergleichende Gegenüberstellung der Anregungsquellen	32
3.2.4 Auswahl des Röntgenröhrenantikathodenmaterials	34
3.3 EDRFA-Meßgeometrie	35
3.4 Konstruktion der Probenkammer	36

<b>4 Optimierung der EDRFA</b>	<b>40</b>
4.1 Optimierung der EDRFA-Anregungsbedingungen	40
4.1.1 Auswahl des Filtermaterials	41
4.1.2 Optimierung der Anregungsbedingungen	42
4.2 Optimierung der Probenposition	46
4.3 Stabilitätsüberprüfung der optimierten EDRFA-Anlage	49
4.4 Optimierung der Auswertelektronik	57
4.4.1 Optimierung der Kanalanzahl	57
4.4.2 Versuche zur Spektrenglättung	59
4.4.3 Versuche zur Spektrenableitung	62
4.4.4 Kanal-Energie-Kalibration	62
4.5 Einfluß der Meßzeit auf die Peakidentifizierung	66
4.6 Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Geräteoptimierung	70
<b>5 Interpretation und Zuordnung der EDRFA-Spektren</b>	<b>71</b>
5.1 Abfallspezifische Zuordnung	71
5.1.1 Definition der Zuordnungsgruppen für die abfallspezifische Beurteilung	71
5.1.2 Einfluß der Verpackung auf die Zuordnungsgruppen	72
5.1.2.1 Einfluß der Verpackungswanddicke auf die Röntgenfluoreszenzliniendetektion	72
5.1.2.2 Einfluß der Verpackungswanddicke auf die Peakparameter	75
5.2 Versuche zur Unterteilung der Zuordnungsgruppen mit Hilfe physikalisch- chemischer Parameter	79
5.2.1 Einleitung	79
5.2.2 Für die Fragestellung relevante Wechselwirkungen zwischen Röntgenstrahlung und der Materie	79
5.2.3 Unterteilung der Ein-Element-Gruppe mit Hilfe der Matrixkorrektur	82
5.2.4 Unterteilung der Ein-Element-Gruppe und Kein-Element-Gruppe mit der Methode der mittleren Ordnungszahl	84
5.3 Der Einsatz multivariater statistischer Methoden zur Unterteilung der Zuordnungsgruppen	87
5.3.1 Multivariate statistische Anwendungen in der EDRFA	87
5.3.2 Einführung in die verwendeten multivariaten statistischen Methoden	88
5.3.2.1 Hauptkomponentenanalyse (PCA)	88
5.3.2.2 Regulierende Diskriminanzanalyse (RDA)	90
5.3.2.3 Zielsetzung für den Einsatz multivariater Verfahren in der EDRFA	91
5.3.3 Anwendung der PCA auf die EDRFA-Spektren der Ein-Element-Gruppe	92
5.3.3.1 Anwendung der PCA auf die Chrom-Gruppe	92

5.3.3.2	Anwendung der PCA auf die Eisen-Gruppe	97
5.3.3.3	Anwendung der PCA auf die Kupfer-Gruppe	102
5.3.3.4	Anwendung der PCA auf die Blei-Gruppe	107
5.3.3.5	Anwendung der PCA auf die Barium-Gruppe	112
5.3.3.6	Einfluß der physikalischen Parameter auf die Hauptkomponenten (HK) der Substanzen aus der Ein-Element-Gruppe	115
5.3.4	Anwendung der PCA auf die EDRFA-Spektren der Kein-Element-Gruppe	121
5.3.4.1	PCA-Untersuchungen an 20 Substanzen der Kein-Element-Gruppe	122
5.3.4.2	Einfluß der physikalischen Parameter auf die Hauptkomponenten (HK) der Substanzen aus der Kein-Element-Gruppe	125
5.3.4.3	Überlagerung im Streubereich der Kein-Element-Gruppe durch Substanzen der Ein-Element-Gruppe	128
5.3.5	Der Einsatz der RDA auf die EDRFA-Spektren	129
5.3.5.1	Anwendung der RDA auf die EDRFA-Spektren der Ein-Element-Gruppe	129
5.3.5.2	Anwendung der RDA auf die EDRFA-Spektren der Kein-Element-Gruppe	132
5.3.5.3	Validierung der RDA-Ergebnisse am Beispiel der Kein-Element-Gruppe	136
5.3.5.4	Fazit aus den RDA-Berechnungen	139
5.4	Einfluß der Meßzeit auf die multivariate statistische Auswertung	139
<b>6</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>143</b>
6.1	Methodenauswahl	143
6.2	Konzept der EDRFA-Apparatur	143
6.3	Optimierung der EDRFA-Apparatur	144
6.4	Interpretation und Zuordnung der EDRFA-Spektren	145
6.5	Unterteilung der Zuordnungsgruppen mit der Matrixkorrektur und der Methode der mittleren Ordnungszahl	146
6.6	Anwendung der PCA auf die EDRFA-Spektren	146
6.7	Anwendung der RDA auf die EDRFA-Spektren	148
6.8	Einfluß der Meßzeit	151
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>152</b>

## Verwendete Zeichen und Abkürzungen

$\theta$	Streuwinkel
$\varphi$	Winkel der Meßgeometrie
$\rho$	Dichte
$\pi_i$	Gruppenwahrscheinlichkeit (Objektanzahl innerhalb einer Gruppe/Objektgesamtanzahl)
$\mu$	Massenschwächungskoeffizient
CCD	<u>C</u> harged <u>C</u> oupled <u>D</u> evice Detector
det	Determinante
$d_i(x)$	Diskriminanzfunktion der i-ten Gruppe für Testobjekt x
E	Energie
EDRFA	<u>e</u> nergiedispersive <u>R</u> öntgen <u>f</u> luoreszenz <u>a</u> nalyse
$e_i$	Eigenwert des jeweiligen Elements in der i-ten Gruppe
F	Fläche
FT	Fourier-Transformation
FWHM	Peakhalbwertsbreite bei halber Höhe (engl.: <u>F</u> ull <u>W</u> idth at <u>H</u> alf <u>M</u> aximum)
GefStoffV	Gefahrstoffverordnung
HK	<u>H</u> aupt <u>k</u> omponente
$\bar{x}^i$	Mittelpunkt der i-ten Gruppe
IR	Infrarot
keV	Kiloelektronenvolt
Krw-/AbfG	Kreislaufwirtschafts- und Abfallvermeidungsgesetz
LDA	<u>L</u> ineare <u>D</u> iskriminanz <u>a</u> nalyse
M	molare Masse [g/mol]
NAA	<u>N</u> eutronen <u>a</u> ktivierungs <u>a</u> nalyse
Nd:YAG	Neodym-Yttrium-Aluminium-Garnet
NIR	<u>N</u> ah <u>i</u> n <u>f</u> ra <u>r</u> ot
NWG	Nachweisgrenze
OZ	Ordnungszahl
$\bar{OZ}$	mittlere Ordnungszahl
PCA	Hauptkomponentenanalyse (engl.: <u>P</u> rincipal <u>C</u> omponent <u>A</u> nalysis)
PE	Polyethylen
PSE	Periodensystem der Elemente
QDA	<u>Q</u> uadratische <u>D</u> iskriminanz <u>a</u> nalyse



$R^2$	Bestimmtheitsmaß
RDA	regulierende Diskriminanzanalyse (engl.: <u>R</u> egularized <u>D</u> iscriminant <u>A</u> nalysis)
ROI	Integrationsfenster (engl.: <u>R</u> egion <u>o</u> f <u>I</u> nterest)
s	Standardabweichung einer Stichprobe
S	Signal
S/N-Verhältnis	Signal-zu-Rausch-Verhältnis
$S^i$	Kovarianzmatrix der i-ten Gruppe
Si(Li)-Halbleiterdetektor	lithiumgedrifteter Silizium-Halbleiterdetektor
$\tau$	transponiert
var	Variable
$v_i$	Eigenvektor des jeweiligen Elements in der i-ten Gruppe
w	Elementmassenanteil
WDRFA	<u>w</u> ellenlängend <u>is</u> persive <u>R</u> öntgen <u>f</u> luoreszenz <u>a</u> nalyse
x	Testobjekt
$\bar{x}$	Mittelwert einer Stichprobe
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie (engl.: <u>X</u> - <u>R</u> ay- <u>D</u> iffraction)

# 1 Allgemeiner Teil

## 1.1 Einleitung

Das Kreislaufwirtschafts- und Abfallvermeidungsgesetz (Krw-/AbfG), seit 01.10.1996 in Kraft, nimmt Produzenten und Vertreiber gleichermaßen in die Pflicht, überzählige Laborchemikalien und gebrauchte Lösungsmittel in der Produktion wieder zu verwenden<sup>[1,2]</sup>. Dazu entwickelte die Fa. Merck ein Logistiksystem, in dem Chemikalien gemäß dem Krw-/AbfG zurückgenommen und verwertet werden. Ziel ist die sonderabfallfreie Chemieindustrie<sup>[3,4]</sup>. Der Weg gebrauchter Chemikalien zurück in die Produktion sowie die Beschreibung gebrauchter Chemikalien nach dem Krw-/AbfG werden in Prozeßketten abgebildet<sup>[5]</sup>.

Neben Lösungsmitteln nimmt die Fa. Merck auch Laborchemikalien zurück. Diese Chemikalien in Kleinpackungen sind durch ihre Verpackungsgröße von 0,05 bis 5 kg charakterisiert. Ihre Verwertung setzt eine besondere Logistik und Dokumentation voraus<sup>[1,3,6]</sup>. Weiterhin müssen die Chemikalien bestimmte Annahmebedingungen erfüllen<sup>[7]</sup>. Nach der Dokumentation und dem Ergebnis aus einer abfallspezifischen Zuordnung werden die Substanzen automatisch in ein Lager einsortiert. Ist von der Substanz eine bestimmte Menge im Lager vorhanden, werden die Substanzen aus dem Lager entnommen und zu einer Großcharge vereinigt. Nach einer Analytik, die eine Aussage über die Eignung der Großcharge für den Wiedereinsatz in der Produktion liefert, wird die geprüfte Großcharge in der Herstellung technischer Produkte eingesetzt.

Hierbei spielt die Gesetzgebung eine entscheidende Rolle. In Abb. 1.1 ist der Ist-Zustand der Prozeßkette Rücknahme von Chemikalien in Kleinpackungen und die Nomenklatur der Chemikalien nach dem Krw-/AbfG<sup>[8]</sup> ohne die abfallspezifische Zuordnung vereinfacht dargestellt. Erst nach der Analytik der Großcharge wird aus dem Abfall gemäß Krw-/AbfG vor dem Wiedereinsatz in der Produktion ein Produkt (s. Abb. 1.1).

Abfall darf nach dem Krw-/AbfG nicht länger als 180 Tage gelagert werden, sonst ist es illegale Lagerung von Abfall<sup>[9]</sup>. Nach der Dokumentation und dem Sortieren der Chemikalien wird aufgrund einer abfallspezifischen Zuordnung vor der Lagerung anhand ausgewählter Zuordnungskriterien nach der Begriffsdefinition des Krw-/AbfG aus dem Abfall Nichtabfall<sup>[10,11,12,13]</sup>. Nichtabfall unterliegt keiner zeitlich begrenzten Lagerung<sup>[9]</sup>. In Abb. 1.2 sind der Soll-Zustand der Prozeßkette mit integrierter abfallspezifischer Zuordnung (hellgraues Feld) und die Nomenklatur der Chemikalien nach dem Krw-/AbfG gezeigt.

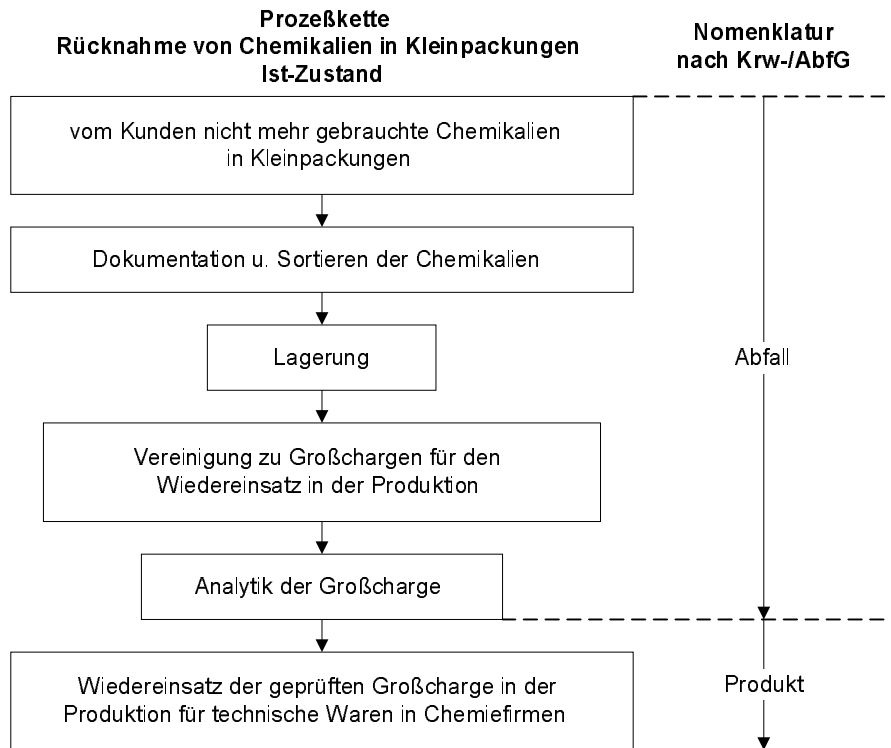


Abb. 1.1 Prozeßkette Rücknahme von Chemikalien in Kleinpackungen und Nomenklatur der Chemikalien nach dem Krw-/AbfG, Ist-Zustand

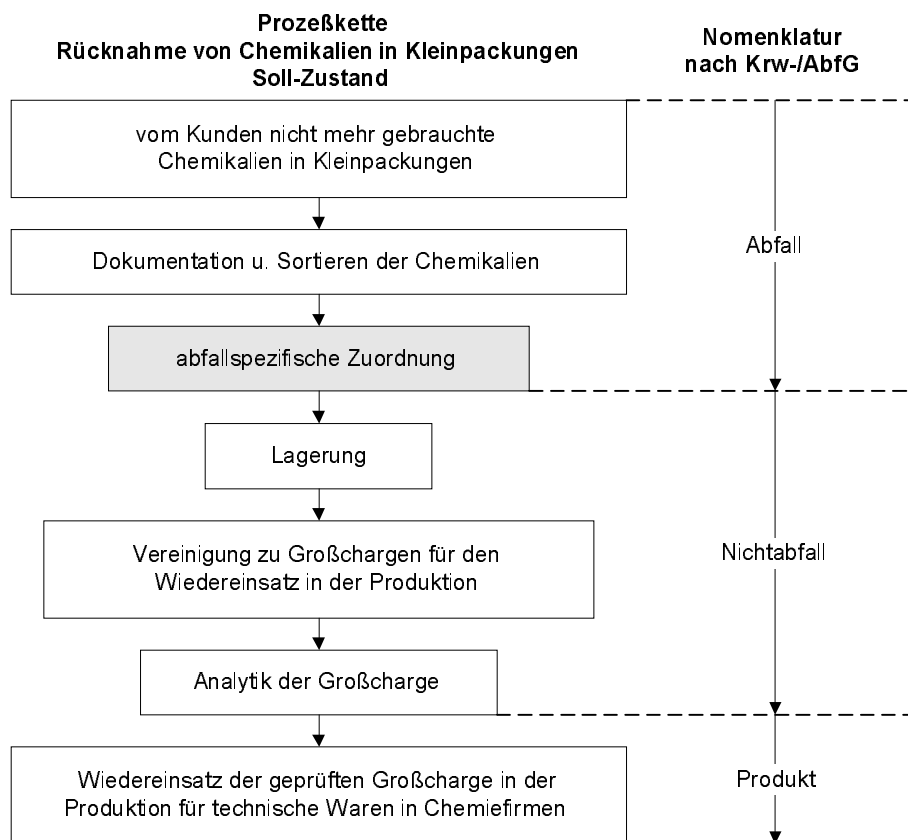


Abb. 1.2 Prozeßkette Rücknahme von Chemikalien in Kleinpackungen mit integrierter abfallspezifischer Zuordnung (grau unterlegtes Feld) und Nomenklatur der Chemikalien nach dem Krw-/AbfG, Soll-Zustand

Nach einer abfallspezifischen Zuordnung und Erfüllung von definierten Zuordnungskriterien entsteht aus Abfall Nichtabfall (s. Abb. 1.2). Diese abfallspezifische Zuordnung kann durch das gesamte analytische Spektrum vom einfachen visuellen Überblick (Farbe, Zustand der Verpackung) bis hin zur Ultraspurenanalytik (Untersuchung auf Dioxin, PCB oder Quecksilber) abgedeckt werden. Die angewandte Methode darf jedoch vor dem Gesetz nicht anfechtbar sein<sup>[8,9,10,11,12,13]</sup>. In der Prozeßkette Rücknahme von Chemikalien in Kleinpackungen ist im Ist-Zustand noch keine abfallspezifische Zuordnung in Form einer instrumentellen analytischen Methode vorhanden. Eine erste Kontrolle wird durch die Annahmebedingungen erreicht<sup>[7]</sup>. So nimmt die Fa. Merck nur Laborchemikalien in sauberen, unbeschädigten Originalverpackungen mit entsprechender Etikettierung zurück, die im eigenen Chemikaliensortiment vorhanden sind. Die abfallspezifische Zuordnung in der Prozeßkette Rücknahme von Chemikalien in Kleinpackungen muß folgende Frage plausibel beantworten können:

Ist die Chemikalie in der Verpackung mit der Substanz des Namens auf dem Verpackungsetikett identisch?

Die Gefahrstoffverordnung (GefStoffV)<sup>[14]</sup> sieht zwingend die Vermeidung der Gefährdung durch Chemikalien für Mensch und Umwelt vor, daher muß die analytische Methode eine abfallspezifische Zuordnung durch die ungeöffnete Verpackung erfüllen. Aus praktischen Gründen ergeben sich weitere Rahmenbedingungen für die analytische Identifizierung:

- abfallspezifische Zuordnung in einer kurzen Meßzeit,
- abfallspezifische Zuordnung soll für den späteren Routinebetrieb automatisierbar sein.

## 1.2 Aufgabenstellung

Entsprechend den oben genannten Bedingungen ergab sich die Aufgabenstellung, die sich in folgende Bereiche unterteilen läßt:

- Auswahl der analytischen Methode
- Konzept und Aufbau der ausgewählten analytischen Methode
- Optimierung der analytischen Methode
- Ermittlung der Grenzen der gewählten Methode

Die Rahmenbedingungen zur Bearbeitung und Untersuchung der vier Bereiche waren:

1. Der Schwerpunkt der zu untersuchenden Substanzen im Rahmen der Chemikalienrücknahme lag bei dieser Arbeit auf festen, anorganischen Verbindungen.

Die Analyse sollte im Hinblick auf die GefStoffV durch Glas- und Polyethylen- (PE-) Verpackungen erfolgen. Die Verpackungsdicke kann insbesondere bei Glas beträchtlich variieren. Das analytische Signal sollte von der Verpackungsart und Verpackungsdicke idealerweise unabhängig, nur gering beeinflussbar oder als Funktion der Verpackungsdicke korrigiert werden können, um eine zuverlässige analytische Information bei Messung durch die Verpackung zu erzielen.

Die in der Chemikalienrücknahme zu etablierende analytische Methode muß automatisierbar sein. D.h. sämtliche Schnittstellen zwischen der analytischen Methode, den Vorrichtungen zum Chemikalientransport und zum Datenaustausch sollten bei einer Konzepterstellung berücksichtigt werden.

Verschiedene Meßpositionen standen bei der Analyse durch die Verpackung zur Diskussion. Die Analyse der Substanz kann durch die Verpackungswand, den Verpackungsboden oder durch den Deckel der Verpackung erfolgen. Die Gefahr des Chemikalienaustritts ist bei der Analyse durch den Deckel bei umgedrehter Verpackung im Vergleich zu den beiden anderen Meßpositionen groß. Bei der Konzepterstellung sollten somit nur die Messung durch den Verpackungsboden und der Verpackungswand diskutiert werden.

2. Am Beispiel anorganischer, fester Substanzen sollte für eine automatisierbare, abfallspezifische Zuordnung in der Prozeßkette Rücknahme von Chemikalien in Kleinpackungen aus den instrumentell-analytischen Methoden

- energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse,
- Röntgenpulverdiffraktometrie,
- Nahinfrarot-Spektroskopie und
- Ramanspektroskopie

eine Methode im Hinblick auf die oben erwähnten Rahmenbedingungen ausgewählt, konzipiert und optimiert werden.

Nach Wahl der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (EDRFA) mußten die Optimierungsarbeiten unter Berücksichtigung der in den Verordnungen beschriebenen abfallspezifischen Zuordnung erfolgen. Am Beispiel von anorganischen Substanzen in PE-Verpackungen bedeutet das im Einzelnen:

Mit Hilfe der Röntgenröhre sollte eine möglichst große Anzahl an Elementen zur Röntgenfluoreszenz durch die Verpackung angeregt und anschließend detektiert werden können. Aufgrund der energieaufgelösten Detektion der Röntgenfluoreszenzlinien mußte ein gro-

ßer Energiebereich mit Hilfe von Primärstrahlfiltern, Röhrenhochspannung, Röhrenstromstärke und der Blende vor dem energieauflösenden Detektor optimiert werden.

Um eine automatische Arbeitsweise zu ermöglichen, mußte die EDRFA-Apparatur eine hohe Stabilität aufweisen. Die Meßwerte dürfen nicht durch Schwankungen der Röhrenintensität und der Detektorzählrohrbeute beeinflusst werden, um ein zuverlässiges Analyseergebnis zu erhalten.

Der energieauflösende Detektor und die dazugehörige Auswerteelektronik sollten unter Berücksichtigung des Speicherbedarfs der Spektren, der analytischen Information im Hinblick auf mathematische Bearbeitung der Spektren und der Kalibration, d.h. des Zusammenhangs zwischen der Kanalanzahl und der Energie optimiert werden.

3. Bei der Optimierung der auszuwählenden Methode ist auf einen großen zu analysierenden Bereich zu achten. Die analytische Methode sollte letztendlich nicht nur eine Substanz, sondern möglichst viele Substanzen erfassen.

Die Analysendauer sollte im Hinblick auf die Anzahl der zurückgenommenen Chemikalien in Kleinpackungen (Soll: max. 2000 Verpackungen/Tag) gering sein. Hier wurde als obere Grenze durch die Fa. Merck eine Meßzeit von  $\leq 30$  s vorgegeben.

4. Als eigenständige Aufgabe war die EDRFA-Spektrenauswertung und Spektreninterpretation zu betrachten. Zuerst mußte die Möglichkeit zur Verbesserung der abfallspezifischen Zuordnung von Substanzen bei Messung durch die Verpackung mit herkömmlichen EDRFA-Auswerteverfahren (qualitative und quantitative Bestimmung der Röntgenfluoreszenzlinien) untersucht werden. Anschließend sollten Versuche und Berechnungen zur Verbesserung der abfallspezifischen Zuordnung mit multivariaten, statistischen Verfahren durchgeführt werden. Zur Beurteilung der Grenzen des Verfahrens sollten die Leistungsfähigkeit dieser verschiedenen Auswerteverfahren verglichen werden.

### **1.3 Zusammenfassung der Ergebnisse**

1. Die vier Methoden
  - energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse,
  - Röntgenpulverdiffraktometrie,
  - Nahinfrarot-Spektroskopie und
  - Ramanspektroskopie

wurden im Hinblick auf ihren Einsatz bei der abfallspezifischen Zuordnung überprüft. Hierbei ergab sich, daß nur die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse unter Berücksichtigung der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Aufgabenstellung für eine abfallspezifische Zuordnung geeignet ist. Einzig mit der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse können im Vergleich der vier Methoden Substanzen durch Glas- und PE-Verpackungen analysiert werden (s. Kapitel 2).

2. Zur Ausstattung des energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalysensystems (EDRFA-Systems) wurde eine Röntgenröhre, ein Halbleiterdetektor und eine nachgeschaltete Auswerteelektronik ausgewählt. Das Konzept zum Aufbau der Anlage erfolgte unter dem Gesichtspunkt des Strahlenschutzes, der Automatisierbarkeit der Probenpositionierung (s. Kapitel 3), der Anlagensteuerung und der abfallspezifischen Zuordnung, d.h. dem Abgleich zwischen Verpackungsinhalt und Deklaration auf dem Verpackungsetikett.

Als Anregungsquelle wurde eine Röntgenröhre eingesetzt. Vorteil dieser Anregungsquelle ist der sichere Umgang unter Berücksichtigung des Strahlenschutzes gegenüber Radionuklidquellen. Die Röhre mit einer Silberantikathode besitzt im Vergleich zu den anderen gebräuchlichen Antikathodenmaterialien Molybdän und Wolfram den Vorteil, daß der durch die Ag-Primärstrahlung angeregte Energiebereich am größten ist.

Als energieauflösender Detektor wurde ein Si(Li)-Halbleiterdetektor gewählt. Er besitzt die beste Energieauflösung im Energiebereich von 3 bis 40 keV im Vergleich zu Proportionalzählern, Szintillationszählern, HPGe- oder Ge(Li)-Halbleiterdetektoren.

Die Meßgeometrie (eingeschlossener Winkel zwischen Primärstrahl, Probe und Detektor) wurde so ausgewählt, daß die Compton- und Rayleigh-Linien im EDRFA-Spektrum voneinander getrennt sind. Dies ist im Hinblick auf die spätere multivariate statistische Auswertung wichtig. Der gewählte Winkel wurde zu 60° festgelegt.

Der Streuuntergrund in der Probenkammer wurde durch den Einsatz von Materialien, deren Ordnungszahl vom Inneren der Probenkammer nach außen hin zunehmen (Sandwich-Aufbau), niedrig gehalten.

Beim Aufbau des EDRFA-Systems wurden die Schnittstellen für die Vorrichtungen zum Substanztransport, für die Positionierung der Probe in der Probenkammer und des Datenaustauschs zwischen der EDRFA und dem Dokumentationsprozeß berücksichtigt.

3. Die Optimierung der Betriebsparameter (Anregungsbedingungen, Stabilität der Anlage, Auswertelektronik) erfolgte unter dem Aspekt, daß die Elementlinien sowie die Compton- und Rayleigh-Streulinien im gesamten Energiebereich von 3 bis 40 keV in Abhängigkeit der Probenposition gleichermaßen gut angeregt und detektiert werden konnten (s. Kapitel 4). Die Betriebsdaten zur Erfüllung dieser Forderungen sind:

Röhrenhochspannung	45 kV
Röhrenstromstärke	4 mA
Primärstrahlkollimatordurchmesser	2 mm
Primärstrahlfiltermaterial	Ag
Primärstrahlfilterdicke	0,12 mm
Detektorblendenmaterial	Al
Detektorblendenöffnung	3 mm
Detektorzeitkonstante	2 $\mu$ s
Probenposition vor der EDRFA-Meßöffnung	10/0 (in mm, s. Abb. 4.7)

4. Zur Optimierung des Auswerteverfahrens der Spektren und korrekten Interpretation der Ergebnisse für die abfallspezifische Zuordnung erfolgten die Messungen immer in demselben PE-Gefäß, um den Einfluß der Verpackung konstant zu halten. Bei der abfallspezifischen Zuordnung werden die anorganischen Substanzen anhand ihrer EDRFA-Spektren in verschiedene Gruppen eingeteilt:

4.1 Substanzen, die Röntgenfluoreszenzsignale mehrerer Elemente im durch die Verpackung aufgenommenen Spektrum zeigen, werden der Mehr-Element-Gruppe zugeordnet. Aufgrund der großen analytischen Information ist die richtige Zuordnung in dieser Gruppe sehr wahrscheinlich und erfolgt mit Hilfe der herkömmlichen EDRFA-Auswertung.

4.2 Substanzen, die Röntgenfluoreszenzlinien von einem Element im durch die Verpackung gemessenen Spektrum zeigen, werden in die dem Element entsprechende Gruppe eingeordnet. Nur die Aussage, daß die Substanz dieses Element enthält, ist somit möglich. Eine weitere Beurteilung der Substanz ist mit Hilfe der herkömmlichen EDRFA-Auswertung nicht möglich.

Mit Hilfe der Hauptkomponentenanalyse (engl.: Principal Component Analysis, PCA) konnten ausgewählte Substanzen aus einer Ein-Element-Gruppe, die mit herkömmlicher EDRFA-Auswertung nicht zu identifizieren sind, in einem neuen Datenraum, der durch die Hauptkomponenten (HK) beschrieben wird, unterschieden werden. Durch



die kombinierte Auswertung von Fluoreszenzlinien, Compton- und Rayleigh-Streubereich wurde mit der PCA eine optimale Trennung der Substanzen erreicht. Von den in der Arbeit untersuchten physikalischen Parametern war für die Ein-Element-Gruppe ein Zusammenhang zwischen der ersten HK und den beiden physikalischen Parametern mittlere Ordnungszahl ( $\overline{OZ}$ ) und Massenschwächungskoeffizient ( $\mu$ ) zu erkennen.

Eine Unterscheidung von Substanzen der Ein-Element-Gruppen Chrom und Eisen war mit Hilfe der Regulierenden Diskriminanzanalyse (engl.: Regularized Discriminance Analysis, RDA) möglich. Die Art der Variablen (entweder die Spektralbereiche oder die ersten HK aus der PCA), die für die RDA-Auswertung eingesetzt wurden, beeinflusste die berechnete Klassifizierung in diesen Meßreihen nicht maßgeblich.

- 4.3 Substanzen, die keine Röntgenfluoreszenzlinien in den durch die Verpackung aufgenommenen Spektren zeigen, werden der Kein-Element-Gruppe zugeordnet. Eine weitere Unterteilung dieser großen Gruppe ist mit der herkömmlichen EDRFA-Auswertung aufgrund fehlender Röntgenfluoreszenzlinien nicht möglich. Dadurch ist keine Zuordnung des Spektrums zum Substanzetikett gegeben.

Am Beispiel ausgewählter Substanzen aus der Kein-Element-Gruppe wurde eine Auftrennung in dem durch die HK beschriebenen Datenraum mit der PCA erreicht. Eine optimale Trennung wurde durch die Auswertung des Compton- und Rayleigh-Streubereichs erzielt. Von den untersuchten physikalischen Parametern der Substanzen aus der Kein-Element-Gruppe war ein Zusammenhang zwischen der ersten HK und den beiden physikalischen Parametern der mittleren Ordnungszahl ( $\overline{OZ}$ ) und dem Massenschwächungskoeffizient ( $\mu$ ) zu erkennen.

Ausgewählte Substanzen der Kein-Element-Gruppe wurden mit Hilfe des entsprechenden RDA-Modells klassifiziert. Die Wahl der Variablen (entweder des Compton- und Rayleigh-Streubereichs oder die ersten HK aus der PCA) beeinflusste die berechnete Klassifizierung nicht maßgeblich.

Bei der Validierung der RDA am Beispiel der Kein-Element-Gruppe, bestehend aus einem Lerndatensatz und drei voneinander unabhängigen Testdatensätzen, ergaben sich zwei Erkenntnisse:

Die RDA-Klassifizierung war reproduzierbar und der Einsatz des Compton- und Rayleigh-Streubereichs anstelle der ersten HK als Variable ergab für die Klassifizierung dieses Datensatzes ein geringeres Falschklassifizierungsrisiko.

Die Meßzeit für die abfallspezifische Zuordnung darf aufgrund der statistischen Unsicherheit und der damit verbundenen Zuordnungssicherheit nicht kleiner als 20 s sein.

Zusammenfassend kann eine erste Abschätzung für die eindeutige Zuordnung von festen anorganischen Substanzen nach abfallspezifischen Kriterien (in %) gegeben werden:

Zuordnungsgruppen	Zuordnung nach abfallspezifischen Kriterien möglich (bezogen auf feste anorganische Substanzen)
Mehr-Element-Gruppe (Zuordnung mit herkömmlicher EDRFA-Auswertung)	ca. 3%
Ein-Element-Gruppe (Zuordnung mit herkömmlicher EDRFA-Auswertung)	ca. 20%
Ein-Element-Gruppe (Zuordnung mit RDA-Modell)	ca. 22%
Kein-Element-Gruppe (Zuordnung mit herkömmlicher EDRFA-Auswertung)	0%
Kein-Element-Gruppe (Zuordnung mit RDA-Modell)	ca. 35%
Summe:	ca. 80%

Die prozentualen Angaben wurden aus den Ergebnissen der multivariaten Berechnungen abgeschätzt. Die Wahrscheinlichkeit der Falschklassifizierung wird mit einer größeren Anzahl an Substanzen zunehmen.

Mit steigender Ordnungszahl der Probe nehmen die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen sowie die Compton- und Rayleigh-Streuintensitäten ab. Dadurch verringert sich die substanzspezifische Information bei der Wechselwirkung zwischen Röntgenstrahlung und Probe. In der PCA ist dieser Zusammenhang zwischen Eindringtiefe, Compton- und Rayleigh-Streuintensität und der  $\overline{OZ}$  zu erkennen. Je größer die Ausdehnung der HK für eine Gruppierung von Substanzen

der gleichen  $\overline{OZ}$  im Score-Plot, um so geringer ist die Eindringtiefe sowie die Compton- und Rayleigh-Streuintensität der Röntgenstrahlung in der Probe. Substanzen der Ein-Element-Gruppe mit hohem  $\overline{OZ}$  werden dadurch im Score-Plot schlechter aufgetrennt.

Eine automatisierbare abfallspezifische Zuordnung von anorganischen Substanzen durch dasselbe PE-Probengefäß in ein entwickeltes Zuordnungsschema ist mit Hilfe der EDRFA in Kombination mit der RDA möglich. Die aus diesen Experimenten gewonnenen neuen Erkenntnisse und die damit verbundenen Fragen müssen im Rahmen weiterer Untersuchungen beantwortet werden:

- Können ähnliche Ergebnisse mit größeren Datensätzen erzielt werden und ist das Auswerteverfahren automatisierbar?
- Welche physikalischen Parameter sind für eine Unterscheidung von Substanzen verantwortlich?
- Welchen Einfluß üben die unterschiedlichen Verpackungswanddicken auf die Klassifizierung aus?
- Können diese Einflüsse in Form von Korrekturfaktoren quantifiziert werden?

## 6 Ergebnisse und Diskussion

Diese Arbeit beschäftigte sich mit der Auswahl, mit dem Konzept und der Optimierung einer analytischen Methode für die abfallspezifische Zuordnung von zurückgenommenen Laborchemikalien in Kleinpackungen. Die gesetzlichen Rahmenbedingungen erfordern eine automatisierbare, analytische Methode, die Substanzen durch die ungeöffnete Verpackung schnell und abfallspezifisch zuordnet.

### 6.1 Methodenauswahl

Die analytischen Methoden NIR, Ramanspektroskopie, XRD und EDRFA wurden in ersten Vorversuchen bezüglich ihres Einsatzes in der Analyse von anorganischen, festen Substanzen durch die PE- und Glasverpackung und ihrer Analysendauer untersucht. Bei diesen vier Methoden handelt es sich um eine Vorabauswahl, resultierend aus Überlegungen, welche Methode für diese Aufgabenstellung geeignet sein kann. So kommen z.B. die wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (WDRFA), die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) oder die UV/VIS-Fluoreszenzspektroskopie zusätzlich in Betracht. Diese Methoden scheiden aber aufgrund des Zeitfaktors (WDRFA), des großen baulichen Aufwands und den Strahlenschutzbestimmungen (NAA) oder wegen zu großer Verpackungseinflüsse (UV/VIS-Fluoreszenz) aus.

Mit der XRD wird kein analytisch brauchbares Signal durch beide Verpackungsarten erhalten. Somit scheidet diese Methode aus. Auch die Ramanspektroskopie ist aufgrund des starken Einflusses der Glasverpackung und der Wanddicke auf die Ramanspektren sowie des Defizits, durch die PE-Verpackung zu messen, nicht für diese Fragestellung geeignet. Bei der NIR ist eine Analyse durch die PE-Verpackung nicht möglich, womit diese Methode aufgrund des hohen Anteils an PE-Verpackungen ebenfalls ausscheidet (vgl. Kapitel 2). Mit der EDRFA ist im Gegensatz zu den anderen drei untersuchten Methoden eine Analyse durch beide Verpackungsarten möglich.

### 6.2 Konzept der EDRFA-Apparatur

Für die Aufgabenstellung und die dazugehörigen Untersuchungen wurde eine EDRFA mit folgenden Leistungsmerkmalen ausgewählt und aufgebaut:

- Voraussetzung ist die EDRFA-Analyse durch die Verpackungswand aufgrund der ebenen Fläche im Vergleich zum gewölbten Verpackungsboden (vgl. Abschnitt 3.1).

- Als Anregungsquelle wird eine Ag-Röntgenröhre wegen der größeren Variationsmöglichkeiten (Strahlungsintensität und anzuregender Energiebereich) und der einfacheren Realisierung des Strahlenschutzes im Vergleich zu Radionuklidquellen eingesetzt. Die Ag-Antikathode besitzt im Vergleich zu den anderen Antikathodenmaterialien Molybdän und Wolfram bei einer Hochspannung von 50 kV den größten durch die Primärstrahlung angelegten Energiebereich (vgl. Abschnitt 3.2).
- Das EDRFA-Spektrum wird mit einem Si(Li)-Halbleiterdetektor aufgenommen, um die größtmögliche Linienauflösung und somit den geringsten Informationsverlust im EDRFA-Spektrum im Vergleich zu anderen Detektoren im Energiebereich bis 40 keV zu gewährleisten.
- Der durch die Röntgenröhre, die Probe und den Detektor eingeschlossenen Winkel (Meßgeometrie) kann aufgrund der Abmessungen der Bauteile zwischen 0 und 90° liegen (vgl. Abschnitt 3.3). Der Winkel zwischen der Röhre, der Probe und dem Detektor sollte idealerweise 0° betragen, dann ist der Abstand zwischen der Compton- und Rayleigh-Streulinie am größten. Von baulicher Seite wurde ein Winkel von 60° realisiert.
- Aufgrund von Strahlenschutzbestimmungen wurde eine Probenkammer konstruiert, die aus den Materialien Al, Cu, Pb und V2A-Stahl besteht (Reihenfolge: von innen nach außen). Materialien mit aufsteigender OZ nach außen hin reduzieren den Streuuntergrund und weisen eine effektivere Strahlungsabsorption als reines Blei auf. Die Röntgenstrahlung wird dadurch nicht unmittelbar mit einem Material hoher OZ abgeschirmt, wodurch ein hoher Streuuntergrund entstehen würde. Die an Materialien hoher OZ entstehende Streustrahlung wird in den Materialien niedriger OZ absorbiert.

### 6.3 Optimierung der EDRFA-Apparatur

Neben der Optimierung der Anregungsbedingungen für eine EDRFA war die Stabilität der EDRFA-Anlage wichtig. Der Röhrenstrom war bei Wahl der niedrigen Stromstärke von 2 mA instabil, was zu starken Schwankungen der Peakfläche und letztendlich zu nicht reproduzierbaren Auswertungen der EDRFA-Ergebnisse führte. Die Optimierung vor den Stabilitätsüberprüfungen und die Korrekturen danach ergaben für den weiteren stabilen EDRFA-Betrieb die Meßbedingungen:

Röhrenhochspannung	45 kV
Röhrenstromstärke	4 mA
Primärstrahlkollimatordurchmesser	2 mm
Primärstrahlfiltermaterial	Ag

Primärstrahlfilterdicke	0,12 mm
Detektorblendenmaterial	Al
Detektorblendenöffnung	3 mm
Detektorzeitkonstante	2 $\mu$ s

Durch diese Anregungsbedingungen wurde eine konstante Anregung der Fluoreszenzlinien über den gesamten Spektralbereich von 3 bis 40 keV erzielt.

Nach der Optimierung der EDRFA-Anregungsbedingungen wurde der Einfluß der Probenposition auf die Spektrenqualität und die Optimierungsmöglichkeiten der Spektrenauswertung und –bearbeitung untersucht. Für den weiteren Betrieb bezüglich der Probenposition und Spektrenbearbeitung ergaben sich folgende Erkenntnisse (vgl. Kapitel 4):

- Die Verpackung wird direkt an die Probenkammerwand (y-Achsen-Koordinate: 0 und 10 mm rechts vom Detektor (x-Achsen-Koordinate: 10) positioniert, um sowohl für Glas- als auch für PE-Verpackung ein optimales S/N-Verhältnis zu erreichen (s. Abb. 4.7).
- Die Spektren werden mit einer Kanalanzahl von 1024 Kanälen aufgenommen. Die Kanal-Energie-Kalibration erfolgt über ein Polynom 3. Grades.
- Die Spektren werden weder geglättet noch zur weiteren Bearbeitung differenziert.

## 6.4 Interpretation und Zuordnung der EDRFA-Spektren

In Abschnitt 5.1 wurden die Zuordnungsgruppen für die EDRFA als abfallspezifische Zuordnung nach den gesetzlichen Grundlagen definiert. Sämtliche anorganische Substanzen lassen sich in eine der drei definierten Zuordnungsgruppen einordnen (s. Abschnitt 5.1.1).

Eine abfallspezifische Zuordnung von Substanzen durch die ungeöffnete PE-Verpackung ist möglich.

Eine auf Peakparametern basierende Elementidentifizierung in der EDRFA setzt eine genaue Kenntnis über die Verpackung und ihrer Meßposition voraus. Niederenergetische Röntgenfluoreszenzsignale werden durch variierende Verpackungswanddicken besonders stark beeinflusst. Das kann zu Falschzuordnungen führen. Um gleiche Analysenbedingungen zu erreichen, muß sichergestellt sein, daß immer dieselbe Verpackungsseite vor dem Detektor positioniert ist. In dieser Arbeit wurden die von der Verpackungswanddicke unabhängigen Peakparameter ermittelt. Neben der Peakposition, der FWHM, dem S/N-Verhältnis ist das Peakflächenverhältnis

$\text{Fläche}_{K\alpha}/(\text{Fläche}_{K\alpha} + \text{Fläche}_{K\beta})$  unabhängig von der Verpackungswanddicke (vgl. Abschnitt 5.1.2).

## 6.5 Unterteilung der Zuordnungsgruppen mit der Matrixkorrektur und der Methode der mittleren Ordnungszahl

Die Matrixkorrektur mit Hilfe des Compton-Streupeaks wird in der herkömmlichen EDRFA-Auswertung zur Standardisierung angewendet. Eine allgemeingültige Anwendung der Matrixkorrektur auf die durch die Verpackung gemessenen Elementlinien der Ein-Element-Gruppen ist aufgrund der großen Meßwertstreuung und des nicht vorhandenen linearen Zusammenhanges zwischen dem Elementmassengewichtsanteil und der korrigierten Peakfläche bei einzelnen Ordnungszahlen (z.B. Eisen) durch die Verpackung nicht möglich (vgl. Abschnitt 5.2.3).

Die Auftragung der  $\overline{OZ}$  gegen das Rayleigh-/Compton-Verhältnis ergibt nach der Literatur<sup>[141]</sup> einen linearen Verlauf. Dieser Verlauf wird in dieser Arbeit für die Elemente im unteren  $\overline{OZ}$ -Bereich von 6 bis 14 bestätigt, zeigt jedoch sehr große Meßwertstreuungen. Im  $\overline{OZ}$ -Bereich von 14 bis 29 und von 32 bis 82 ist eine Zuordnung des Rayleigh-/Compton-Streupeakverhältnisses zu ihrer Substanz über die  $\overline{OZ}$  aufgrund der geringen Steigung im Vergleich zur großen Meßwertstreuung nicht mehr realisierbar (vgl. Abschnitt 5.2.3). Hier spielt der Einfluß der Verpackung auf den Compton- und Rayleigh-Streubereich eine in späteren Arbeiten noch zu untersuchende Rolle.

## 6.6 Anwendung der PCA auf die EDRFA-Spektren

Durch Projektion der EDRFA-Spektren von Substanzen in einem durch die HK beschriebenen neuen Datenraum wird die eigentliche analytische Information vom Fehler (z.B. Rauschen) separiert. Mit Hilfe dieser Darstellungsform lassen sich aufgrund der für die PCA erkennbaren spektralen Unterschiede Gruppen und Ausreißer erkennen. Dies ist mit der herkömmlichen EDRFA-Auswertung (Bestimmung und Bearbeitung der Fluoreszenzlinien und ihre anschließende Zuordnung zu einer Elementkonzentration) nicht erkennbar und darstellbar.

Einzelne Verbindungen aus den Ein-Element-Gruppen Chrom, Eisen, Kupfer, Barium und Blei wurden mit der PCA untersucht. Sie wurden in dem durch die HK aufgespannten neuen Datenraum voneinander unterschieden. Die optimale Auftrennung der einzelnen Gruppen bei

ausgewählten Substanzen der Kein-Element-Gruppe wurde durch die alleinige Verwendung des Compton- und Rayleigh-Streubereichs in der PCA erreicht. Die Auftragung der Variablen (= Spektralbereich) gegen die Loadings der einzelnen HK bestätigte diesen Sachverhalt.

Aus den Loading-Plots für die Kombination aus Fluoreszenzlinien, Compton- und Rayleigh-Streubereich der Chrom-, Eisen-, Kupfer- und Bleiverbindungen ist zu erkennen, daß mit steigender  $\overline{OZ}$  der Einfluß der Fluoreszenzlinien auf die Loadings der zweiten HK abnimmt.

Die Bariumverbindungen werden durch die Kombination der K-Fluoreszenzlinien, Compton- und Rayleigh-Streubereiche nicht aufgetrennt. Die Auftrennung der Bariumverbindungen im neuen Koordinatenraum wird durch die Fluoreszenzlinien des Strontiums, das als Verunreinigungen in den Bariumverbindungen vorliegt, hervorgerufen.

In einem ersten Versuch wurde der Einfluß verschiedener physikalisch-chemischer Substanz-eigenschaften (molaren Masse, physikalischen Dichte, mittlere Ordnungszahl und Massenschwächungskoeffizient) auf die ersten zwei HK für die Ein-Element-Gruppen und der Kein-Element-Gruppe untersucht. Bei allen Meßreihen war ein Zusammenhang sowohl zwischen der mittleren Ordnungszahl als auch zwischen dem Massenschwächungskoeffizient und der ersten HK zu erkennen. Der lineare Fit der beiden Funktionen  $HK\ 1 = f(\overline{OZ})$  und  $HK\ 1 = f(\mu)$  für die Verbindungen der Chromgruppe und der logarithmische Fit der beiden Funktionen  $HK\ 1 = f(\overline{OZ})$  und  $HK\ 1 = f(\mu)$  für die Substanzen der Kein-Element-Gruppe zeigten bei dem Zusammenhang  $HK\ 1 = f(\mu)$  ein höheres Bestimmtheitsmaß. Der Einfluß auf HK 1 wird somit besser durch den Massenschwächungskoeffizienten beschrieben.

Hier ist letztendlich noch weiterer Klärungsbedarf notwendig, denn die  $\overline{OZ}$  und der Massenschwächungskoeffizient decken nicht das komplette, durch die PCA beschriebene Modell ab. Im Rahmen weiterer Untersuchungen ist der Einfluß anderer physikalisch-chemischer Eigenschaften, wie z.B. der Partikelgröße, der Schüttdichte und dem Kristallwassergehalt auf die HK zu untersuchen. Diese Ergebnisse sind zu quantifizieren, d.h. Zusammenhänge in Form von Funktionen und Abhängigkeiten mathematisch zu beschreiben. Der Einfluß der unterschiedlichen Verpackungsarten und -wanddicken sind ebenfalls zu berücksichtigen und in Form von ermittelten Korrekturfaktoren in das Modell mit einzubeziehen.

Die Mehr-Element-Gruppen wurden aufgrund der hohen analytischen Information aus den Fluoreszenzsignalen und der geringen Unsicherheit der analytischen Aussage mit der herkömmlichen EDRFA-Auswertung (s. Abschnitt 5.2.1) und nicht mit der PCA untersucht. Bei einigen EDRFA-Spektren von Substanzen der Mehr-Element-Gruppe ist die eindeutige Inter-



pretation von Substanzen nicht möglich (z.B.  $\text{HgI}_2$  und  $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$ ). In diesem Fall bleibt die praktische Relevanz dieser Unterscheidung, d.h. Wiedereinsatz dieser beiden Substanzen in der Produktion, abzuwarten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß

im Vergleich zur herkömmlichen EDRFA-Auswertung die spektralen Unterschiede der durch die Verpackung aufgenommenen EDRFA-Spektren von den ausgewählten Substanzen aus den Ein-Element-Gruppen und der Kein-Element-Gruppe für die PCA groß genug ist, um die Substanzspektren in dem durch die HK aufgespannten neuen Datenraum aufzutrennen.

## 6.7 Anwendung der RDA auf die EDRFA-Spektren

Aus den verschiedenen Klassifizierungsalgorithmen wurde die RDA für diese Aufgabenstellung ausgewählt. Aufgrund der Datenmatrixform (spärlich besetzte Matrices) war eine Klassifizierung mit anderen Klassifizierungsmethoden (QDA, LDA) mathematisch nicht lösbar.

Durch die Verpackung aufgenommene EDRFA-Spektren sind mit Hilfe der dafür ermittelten RDA-Modelle voneinander unterscheidbar, wenn die Spektren für die RDA erkennbare spektrale Unterschiede aufweisen. Für die ausgewählten Substanzspektren der Ein-Element-Gruppen Chrom und Eisen ist eine Zuordnung der Substanzen zu einer zuvor definierten Klasse mit dem Spektralbereich (Fluoreszenzlinien-, Compton- und Rayleigh-Streubereich) und mit den signifikanten HK aus der PCA als Variablen möglich. Für die Eisen-Gruppe ist die Klassifizierung mit dem Spektralbereich nach dem Falschklassifizierungsrisiko sogar besser (berechnet durch eine interne Kreuzvalidierung des Eisen-Datensatzes).

Die Klassifizierung der ausgewählten Substanzspektren der Kein-Element-Gruppe ist mit deren RDA-Modellen möglich. Trotz des geringeren Falschklassifizierungsrisikos durch Verwendung der signifikanten HK als Variablen ist die Anzahl der eindeutig klassifizierten Substanzen für beide Variablenarten (Spektralbereich und HK) gleich (ermittelt durch einen Testdatensatz).

Die Validierung des RDA-Modells für den Kein-Element-Gruppe-Lerndatensatz mit einem Testdatensatz, zusammengesetzt aus drei voneinander unabhängig aufgenommenen Meßreihen zeigt, daß die Klassifizierung mit der RDA reproduzierbar ist. Für die Validierung des RDA-Modells unter Verwendung des Compton- und Rayleigh-Streubereichs als Variablen wurden von den 20 Substanzen 17 eindeutig zugeordnet. Hingegen werden mit den ersten

signifikanten HK als Variablen 15 von 20 Substanzen eindeutig zugeordnet. Das wird durch das geringere Falschklassifizierungsrisiko für den Spektralbereich als Variablen bestätigt.

Die Klassifizierung der Substanzspektren mit Hilfe des RDA-Modells steht noch am Anfang der Untersuchungen. Im Rahmen weiterer Arbeiten ist diese Klassifizierungsmethode ebenfalls mathematisch zu beschreiben und zu optimieren, z.B. Definitionen von anderen Gruppen, die auf physikalischen Parameter basieren bzw. in denen die physikalischen Parameter und Korrekturfaktoren für die verschiedenen Verpackungswanddicken berücksichtigt werden. Weiterhin ist die Methode mit einer größeren Anzahl an Daten auf ihre Funktionsfähigkeit zu prüfen. Zusammenfassend gilt, daß

mit RDA-Modellen die durch die Verpackung aufgenommenen EDRFA-Spektren von Substanzen aus den Ein-Element-Gruppen und der Kein-Element-Gruppe zu klassifizieren und zu unterscheiden sind.

Anhand der bisher erhaltenen Ergebnisse aus den PCA-Berechnungen, der Klassifizierung mit RDA-Modellen und aus der herkömmlichen EDRFA-Auswertung kann eine erste Abschätzung für die eindeutige Zuordnung von festen anorganischen Substanzen nach abfallspezifischen Kriterien (in %) gegeben werden. Grundlage sind die anorganischen Verbindungen (in PE-Verpackungen) des Merck-Chemikalienkatalogs<sup>[17]</sup>.

Element	Anzahl untersuchter Verbindungen	Anzahl zugeordneter Verbindungen	Anteil an richtigen Zuordnungen [%]	Anzahl der Verbindungen im Chemikalienkatalog <sup>[17]</sup> (in PE-Verpackungen)
NH <sub>4</sub>	3	3	100	20
Li	3	3	100	12
Be	1	1	100	3
B	1	1	100	4
Na	5	5	100	42
Mg	2	2	100	14
K	5	4	80	41
Ca	3	2	67	13
Cr	5	5	100	7
Fe	7	5	71	9
Cu	5	4	80	11
Ba	4	3 <sup>1)</sup>	75	10
Pb	4	4	100	14

<sup>1)</sup> Auftrennung der Bariumverbindungen über die Strontium-Fluoreszenzlinien

Zuordnungsgruppen	Zuordnung nach abfallspezifischen Kriterien möglich (bezogen auf feste anorganische Substanzen)
Mehr-Element-Gruppe (Zuordnung mit herkömmlicher EDRFA- Auswertung)	ca. 3%
Ein-Element-Gruppe (Zuordnung mit herkömmlicher EDRFA- Auswertung)	ca. 20%
Ein-Element-Gruppe (Zuordnung mit RDA-Modell)	ca. 22%
Kein-Element-Gruppe (Zuordnung mit herkömmlicher EDRFA- Auswertung)	0%
Kein-Element-Gruppe (Zuordnung mit RDA-Modell)	ca. 35%
Summe:	ca. 80%

Aus den ersten Abschätzungen können nach bisherigem Kenntnisstand ca. 80% der anorganischen Substanzen eindeutig im Rahmen der abfallspezifischen Zuordnung mit den jeweiligen PCA-Berechnungen unterschieden und mit den RDA-Modellen klassifiziert werden. Die prozentualen Angaben wurden aus den Ergebnissen der multivariaten Berechnungen abgeschätzt. Die Wahrscheinlichkeit der Falschklassifizierung wird mit einer größeren Anzahl an Substanzen zunehmen.

Mit steigender Ordnungszahl der Probe nehmen die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen sowie die Compton- und Rayleigh-Streuintensitäten ab. Dadurch verringert sich die substanzspezifische Information bei der Wechselwirkung zwischen Röntgenstrahlung und Probe. In der PCA ist dieser Zusammenhang zwischen Eindringtiefe, Compton- und Rayleigh-Streuintensität und der  $\overline{OZ}$  zu erkennen. Je größer die Ausdehnung der HK für eine Gruppierung von Substanzen der gleichen  $\overline{OZ}$  im Score-Plot, um so geringer ist die Eindringtiefe sowie die Compton- und Rayleigh-Streuintensität der Röntgenstrahlung in der Probe. Substanzen der Ein-Element-Gruppe mit hohem  $\overline{OZ}$  werden dadurch im Score-Plot schlechter aufgetrennt.

## 6.8 Einfluß der Meßzeit

Die Meßzeit soll nach Vorgaben der Fa. Merck kleiner 30 s sein. Versuche zur Auswahl der geeigneten Meßzeit wurden anhand der Elementlinienidentifizierung (vgl. Abschnitt 4.5) sowie der Auflösung und Lage einzelner Substanzen im durch die HK erhaltenen neuen Datenraum (vgl. Abschnitt 5.4) durchgeführt. Beide Versuchsreihen zeigen, daß Meßzeiten kleiner 20 s keine statistisch abgesicherten Resultate erbringen. Die Meßunsicherheit ist dabei zu groß.

Somit wurde die Forderung der Fa. Merck erfüllt und eine Meßzeit kleiner 30 s, nämlich eine Verringerung auf 20 s, für diese Aufgabenstellung realisiert. Diese Verringerung der Meßzeit erlaubt einen höheren Durchsatz an zu analysierenden Substanzen, was eine effektivere Nutzung und Auslastung des Logistikkonzepts bei der Rücknahme von Laborchemikalien bewirkt.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] "Wohin mit den nicht mehr einsetzbaren Chemikalien" *Standort Chemie* **1994** 12/1, 10
- [2] "Zurück in die Produktion" *Chemieproduktion* **Dez. 1995**, 30-32
- [3] Müller, D., "Sonderabfallfreie Chemie – Eine Vision" *GIT Laborfachzeitschrift* **1996** 40, 1158-1161
- [4] Müller, D., "Kreislaufwirtschaft im Chemiebereich" *CAV* **1997** 3, 62-64
- [5] Itzel, H., "Designlenkung und Projektkoordination" *QM-Handbuch ZRW - Verfahrens-anweisung* - **23.07.1997**, Fa. Merck
- [6] "Rückführung von Laborchemikalien via Internet" *Europa Chemie*, **1997** 10, 92-93
- [7] *Retrologistik® Dokumentation* **1996**
- [8] *Kreislaufwirtschafts- und Abfallvermeidungsgesetz (Krw-/AbfG)* **1994** (BGBl. I, 1354)
- [9] *Verordnung Nr. 259/93 des Rates zur Überwachung und Kontrolle der Verbringung von Abfällen in der, in die und aus der Europäischen Gemeinschaft* **1993** (ABl. L 30, 1)
- [10] *Verordnung zur Einführung des Europäischen Abfallkatalogs (EAK-Verordnung)* **1996** (BGBl. I 1428)
- [11] *Verordnung zur Bestimmung von besonders überwachungsbedürftigen Abfällen (BestbÜAbfV)* **1996** (BGBl. I 1366)
- [12] *Verordnung zur Bestimmung von überwachungsbedürftigen Abfällen zur Verwertung (BestbÜAbfV)* **1996** (BGBl. I 1377)
- [13] *Zweite allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA Abfall)* **1991** (GMBl. S. 139, ber. 496)
- [14] *Verordnung zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (GefStoffV)* **1993** (BGBl. I 1782)
- [15] Koch, K.H., *Industrielle Prozeßanalytik* **1997** Springer Verlag, Berlin
- [16] Nichols, G.D., *On-line Process Analyzers* **1988** John Wiley & Sons, New-York
- [17] *Reagenzien, Chemikalien Diagnostika* **1996** Merck-Katalog
- [18] Molt, K., "Grundlagen und Anwendungen der modernen NIR-Spektroskopie, Teil 1: Spektroskopische und chemometrische Grundlagen" *GIT Fachz. Lab.* **1992** 2, 107-113
- [19] Liekmeier, W., *Angewandte UV-Spektroskopie* **1984** 12, 4-20 (Schulungsunterlagen v. Perkin Elmer)
- [20] Falbe, J.; Regitz, M., *Römpp Chemie Lexikon* **1989** 9. Auflage Bd. 3, Thieme Verlag Stuttgart
- [21] Cameron, D.G.; Casal, H.L., "Transforming a spectrometer into an analyzer" *Proc. Annu. ISA Anal. Div. Symp.* **1994** 27, 29-34
- [22] Doyle, W.M., "Near - IR and mid-IR process analysis - a critical comparison" *Proc. Control Qual.* **1992** 2, 11 ff.

- [23] Molt, K., "Grundlagen und Anwendungen der modernen NIR-Spektroskopie, Teil 2: Anwendungen" *GIT Fachz. Lab.*, **1992** 4, 353-362
- [24] McDermott, L.P., "Approaches to applying near infrared spectroscopy on-line" *Adv. Instrum. Control* **1990** 45, 669-677
- [25] Workman, J.Jr., "A review of process near infrared spectroscopy: 1980-1994" *J. Near Infrared Spectrosc.* **1993** 14, 221-245
- [26] Xanthos, M.; Patel, S.H., "Recent developments in in-line spectroscopy/microscopy for monitoring extrusion processes" *Adv. Polym. Technol.* **1995** 142, 151-157
- [27] Patel, S.H.; Todd, D.B.; Xanthos, M., "Recent developments in online analytical techniques applicable to the polymer industry" *Annu. Tech. Conf. - Soc. Plast. Eng.* **1994** 52nd Vol. 2, 2214-2219
- [28] Molt, K.; Ihlbrock, D., "Principles and applications of quality control by near infrared spectroscopy using the example of polymer additives" *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994** 348, 523-529
- [29] Brown, G.K., "On-line polymeric measurements in real-time with NIR spectroscopy" *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1992** 1681, 304-306
- [30] Hansen, M.G., "A review of on-line monitoring of polymeric processes by infrared spectrophotometry" *Annu. Tech. Conf. - Soc. Plast. Eng.* **1991** 49, 840-841
- [31] Mercer, P.G., "Measurement and control of barrier layers" *Tappi J.* **1990** 7311, 195-203
- [32] Espinosa, A.; Lambert, D.; Valleur, M., "Use NIR technology to optimize plant operations" *Hydrocarbon Process., Int. Ed.* **1995** 742, 86-89, 91-92
- [33] Lambert, D.; Descales, B.; Llinas, J.R.; Espinosa, A; Osta, S.; Sanchez, M.; Martens, A., "On-line NIR monitoring and optimisation for refining and petrochemical processes" *Analisis* **1995** 23, M9-M13
- [34] Benson, I.B., "The characteristics and scope of continuous online near infrared measurement" *Spectrosc. Eur.* **1995** 76, 18, 20-24
- [35] Swientek, R.J., "Sensor technology in the food industry - composition analysis moves from the lab to the plant floor" *Adv. Instrum. Control* **1991** 461, 341-346
- [36] Blanco, M.; Coello, J.; Iturragia, H.; Maspoch, S.; Betran, E., "Analysis of cotton-polyester yarns by near-infrared reflectance spectroscopy" *Analyst (Cambridge, UK)* **1994** 119, 1779-85
- [37] Hammond, R.P., "Practical and successful online near - infrared applications" *Process Control Qual.* **1997** 94, 117-121
- [38] Doyle, W.M., "Near - IR and mid-IR process analysis - a critical comparison" *Adv. Instrum. Control* **1995**, 50. 2, 209-25
- [39] Boulou, J.C., "Fiber optics and quality control in the near IR" *Spectra Anal.* **1994** 23176, 39-42

- [40] Siesler, H.W., "Vibrational spectroscopy of polymers. Analysis, physics, and process control" *Adv. Chem. Ser.* **1993** 236, 41-87
- [41] Grevesmuehl, B.; Kradjel, C.; Kellner, H., "Designing optimized industrial process analyzers for closed loop control" *J. Autom. Chem.* **1991** 134, 139-142
- [42] Otto, M., *Chemometrie -Statistik und Computereinsatz in der Analytik-* **1997** VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim
- [43] Falbe, J.; Regitz, M., *Römpf Chemie Lexikon* **1989** 9. Auflage Bd. 5, Thieme Verlag Stuttgart
- [44] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* **1991** Georg Thieme Verlag Stuttgart
- [45] Nguyen Q.D.; Jouan, M., "The Raman laser fiber optics RLFO method and its applications" *Sens. Actuators, B* **1993** B111-3, 147-160
- [46] Pelletier, M.J., "Raman spectroscopy outside the laboratory" *Proc. Annu. ISA Anal. Div. Symp.* **1998** 31, 63-72
- [47] Garrison, A.A., "Online analysis of chemical composition using an FT-Raman spectrometer in the near-IR" *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1992** 1681, 291-293
- [48] Kerchel, S.W.; Roberts, M.J.; Garrison, A.A., "Recent advances in the development of a fiber-optic based instrument for on-line Raman analysis" *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1990** 1336, 144-151
- [49] Keller, S.; Löchte, T.; Dippel, B.; Schrader, B. "Quality control of food with near-infrared-excited Raman spectroscopy" *B. Fresenius' J. Anal. Chem.* **1993** 3466-9, 863-867
- [50] Adler, B.; Dobers, S.; Will, J., "A 2 and 3 dimensional structure search to solve spectroscopic problems in industry" *J. Mol. Struct.* **1990** 217, 297-306
- [51] Lombardi, D.R.; Wang, C.; Sun, B.; Fountain, A.W.; Vickers, T.J.; Mann, C.K.; Reich, F.R.; Douglas, J.G.; Crawford, B.A.; Kohlasch, F.L., "Quantitative and qualitative analysis of some inorganic compounds by Raman spectroscopy" *Appl. Spectrosc.* **1994** 48, 875-883
- [52] Adar, F.; Geiger, R.; Noonan, J. "Raman process analyzers allow rapid online control" *J., InTech* **1997** 447, 57-59
- [53] Andrews, J., "Raman spectroscopy moves on-line" *Spectrosc. Eur.* **1995** 71, 8,10-13
- [54] Allred, C.D.; McCreery, R.L., "Near-infra-red Raman spectroscopy of liquids and solids with a fibre-optic sample, diode laser and charge-coupled device detector" *Appl. Spectrosc.* **1990** 44, 1229-1231
- [55] Hietala, M.; Kalnicky, D.J., "Applications of on-line XRF and XRD analysis techniques to industrial process control" *Adv. X-Ray Anal.* **1989** 32, 49-57
- [56] Varmola, K., "Development towards an integrated on-stream analyzer system for the mineral industry" *Nucl. Tech. Explor. Exploit. Energy Miner. Resour., Proc. Int. Symp.* **1991** Meeting Date, 135-49 Publisher: IAEA, Vienna, Austria

- [57] Cooper, H.R., "Advances in on-line particulate composition analysis" *Powder Technol.* **1992** 691, 93-99
- [58] Wolny, M., "Hg<sub>1-x</sub>CdxTe/Cd<sub>1-y</sub>ZnyTe characterization: from basic studies to online methods" *Mater. Sci. Eng., B* **1997** B441-3, 252-259
- [59] Allmann, R., *Röntgenpulverdiffraktometrie* **1994**, Sven von Loga-Verlag, Köln
- [60] Baumgärtel, L.; Finsterwalder, L., "In-Line Instrumentierung bei der Wiederaufarbeitung von bestrahlten Kernbrennstoffen" *Kerntechnik* **1970** 12, 347 ff.
- [61] Ertel, D.; Horn, G., "Analytik im Purex-Prozeß" *Atomkernenergie-Kerntechnik* **1985** 46, 89 ff.
- [62] Groll, P., "Inline-Instrumente und Laborautomaten für die Prozeßkontrolle des Purex-Prozesses" *Atomkernenergie-Kerntechnik* **1985** 46, 94 ff.
- [63] Wenli, L.; Ascenzo, G.D.; Curini, R.; Gasparini, G.M.; Casarci, M.; Mattia, B.; Traverso, D.M.; Bellisario, F., "Study of online analysis using energy dispersive x - ray fluorescence spectrometry for controlling lanthanum and neodymium extraction" *Anal. Chim. Acta* **1998** 3622-3, 253-260
- [64] Anderson, D., "Procedures to minimize iron losses to steel plant waste gas cleaning systems" *Comm. Eur. Communities, [Rep.] EUR* **1998**, 1-29, 31-65, 69
- [65] Connolly, D.; Walker, C., "Online measurement of sub-ppb levels of metals using X-ray fluorescence" *Ultrapure Water* **1998** 153, 53-58
- [66] Graham, S.; Papp, B., "Petrochemical applications of Courier online analyzers" *Addit. Pet. Refin. Pet. Prod. Formulation Pract., Proc.* **1997**, 42-45
- [67] Yamashita, S.; Shimizu, T., "High sensitivity online sulfur analyzer for oil refineries" *Adv. Instrum. Control* **1996** 51Pt. 1, 23-32
- [68] Overman, A.R.; Fleming, R.R., "Energy dispersive X - ray fluorescence as a quality control tool for the analysis of fire retardants" *Tomorrow's Trends Fire Retard. Regul., Test., Appl. Curr. Technol., Fire Retard. Chem. Assoc., [Fall Conf.]* **1996**, 111-115
- [69] Berner, K., "Quality assurance and measurement techniques in the manufacture of steel sheets" *Semin. Zerstoerungsfreie Materialcharakt.* **1996**, 11-31 Publisher: Deutsche Gesellschaft fuer Zerstoerungsfreie Pruefung, Berlin, Germany
- [70] Casarci, M.; Bellisario, F.; Gasparini, G.M.; Li, L.W.; Mattia, B.; Traverso, D.M., "The control of a solvent extraction process by means of an online stream EDXRF analytical system" *Value Adding Solvent Extr., [Pap. ISEC'96]* **1996** 2, 1121-1126
- [71] Collatuzo, P.; Rouse, H.; Delabac, G., "Utilisation d'un analyseur en ligne par fluorescence X pour le contrôle de qualité dans une exploitation de dolomie" *Mines Carriers: Tech.* **1995** 1-2, 42-46
- [72] Davidson, R.A.; Walker, E.B.; Barrow, C.R.; Davidson, C.F., "On-line radioisotope XRF analysis of Copper, Arsenic and Sulfur in Copper electrolyte purification solutions" *Appl. Spectrosc.* **1994** 48, 796-800



- [73] Matsumoto, Y.; Fujino, N.; Shibuya, A.; Nakase, I.; Koizumi, A., "On-line analyzers for nickel-zinc alloy electroplated steel sheet" *Sumitomo Search* **1990** 42, 9-16
- [74] Langheinrich, A.P.; Forster, J.W., "Application of radioisotope nondispersive X-ray spectrometry to the analysis of Molybdenum" *Adv. X-Ray Anal.* **1968** 11, 284 ff.
- [75] Ellis, A.T.; Potts, P.J.; Holmes, M.; Oliver, G.J.; Strelci, C.; Wobrauschek, P., "Atomic spectrometry update- x - ray fluorescence spectrometry" *J. Anal. At. Spectrom.* **1997** 1211, 461R-490R
- [76] Ellis, A.T.; Potts, P.J.; Holmes, M.; Oliver, G.L.; Strelci, C.; Wobrauschek, P., "Atomic spectrometry update - X - ray fluorescence spectrometry" *J. Anal. At. Spectrom.* **1996** 1111, 409R-442R
- [77] Price, B.J.; Ellis, A.T., "Multidispersive XRF: an improved concept in spectrometer design for quality control analysis" *Am. Lab. (Shelton, Conn.)* **1996** 28, 20, 22-4
- [78] Price, B.J., "Quality control analysis using XRF spectrometers" *World Cem.* **1994** 25, 54, 56-7, 120, 129
- [79] Gunning, G.R., "Applications of ED-XRF technology to on-line analysis" *Adv. X-Ray Anal.* **1993** 36, 105-109
- [80] Jordanov, J.; Tsanov, T.; Stefanov, R.; Yordanov, N.; Ortner, H.M.; Wiharitz, P.; Jenul, R., "Problems of automated qualitative X-ray fluorescence analysis" *X-Ray Spectrom.* **1993** 22, 97-102
- [81] Watson, W., "Energy dispersive X-ray fluorescence process analyzer for on-line elemental analysis" *Am. Lab.* **1990** 40, 42-43
- [82] Lundan, A., "On-line-Röntgenanalysatoren" *Chem.-Anlagen Verfahren* **1989** 22, 18,21
- [83] Harding, A.R., "Process control applications of the Peltier cooled lithium-drifted silicon detector based EDXRF spectrometer" *Adv. X-Ray Anal.* **1989** 32, 31-37
- [84] Weakliem, J.H.; Kalnicky, D.J., "Application of EDXRF analysis to continuous industrial process monitoring" *Adv. X-Ray Anal.* **1987** 30, 303-307
- [85] Donhoffer, D.K., "On-Stream-Analyse mittels energie-dispersiver Röntgenfluoreszenz" *Atomkernenergie Kerntechnik* **1984** 44, 266-268
- [86] Carr-Brion, K.G., "On-stream energy dispersive X-ray analysers" *X-Ray Spectrom.* **1973** 2, 63-67
- [87] Erhardt, H. (Hrsg), *Röntgenfluoreszenzanalyse, Anwendung in Betriebslaboratorien* **1989** 2. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo
- [88] Hahn-Weinheimer, P.; Hirner, A; Weber-Diefenbach, K., *Röntgenfluoreszenzanalytische Methoden: Grundlagen und praktische Anwendungen der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)* **1995** Vieweg Verlag, Braunschweig, Wiesbaden
- [89] Valkovic, V.; Markowicz, A.; Haselberger, N., "Review of recent applications of radioisotope excited X-ray fluorescence" *X-Ray-Spectrom.* **1993** 22, 199-207

- [90] Foucher, J.P., "Industrial measurement and analysis by low energy gamma-radiation" *Analisis* **1993** 21, 20-22
- [91] Hoffmann, P., "Application of radionuclide sources for excitation in energy-dispersive X-ray fluorescence analysis" *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1986** 323, 801-806
- [92] Sadasivan, S.; Varma, R.K.; Mishra, U.C., "Tube-excited energy-dispersive X-ray fluorescence system for environmental applications" *Indian J. Technol.* **1983** 21, 225-258
- [93] LaBrecque, J.J., "Radioisotope induced X-ray fluorescence" *Progress in Analytical Atomic Spectroscopy (UK)* **1981** 4, 191-217
- [94] van Alfthan, C.; Rautala, P., "Applications of a new multielement portable X-ray spectrometer to material analysis" *Adv. X-Ray Anal.* **1980** 23, 27-36
- [95] Spatz, R.; Lieser, K.H., "Kritischer Vergleich des Meßbereichs und der Nachweisgrenzen für die energiedisperse Röntgenfluoreszenzanalyse mit Röhrenanregung (Sekundärtarget) und mit Radionuklidanregung ( $^{109}\text{Cd}$  und  $^{241}\text{Am}$ ) am Beispiel von Pulverschüttproben auf Kieselgelbasis" *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1977** 319, 732-734
- [96] Herbert, A.J.; Street, K.Jr., "Nondispersive Soft X-ray fluorescence spectrometer for quantitative analysis of the major elements in rocks and minerals" *Anal. Chem.* **1974** 46, 203-207
- [97] Porter, D.E., "High intensity excitation sources for X-ray energy spectroscopy" *X-Ray Spectrom.* **1973** 3, 85 ff.
- [98] Dyer, G.R.; Gedcke, D.A.; Harris, T.R., "Fluorescence Analysis using an Si(Li) X-ray energy analysis system with low-power X-ray tubes and radioisotopes" *Adv. X-Ray Anal.* **1972** 15, 228 ff.
- [99] Jenkins, R.; de Vries, J.L., "Isotope excitation in on-stream analysis" *Can. Spectry* **1971** 16, 54 ff.
- [100] Górski, L., "Röntgenfluoreszenzanalyse mit radioaktiven Röntgenquellen und  $\gamma$ -Szintillations-Spektrometern" *Kernenergie* **1963** 12, 710-713
- [101] Szabo, J.L.; Simon, A.C.; Junca, R., "Non-destructive analysis of Uranium and/or Plutonium using X-ray (K- or L-band) fluorescence excited by sealed sources or X-ray tubes" *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **1994** 353, 668-671
- [102] Hoffmann, P.; Pilz, N.; Lieser, K.H., "Online determination of actinids by energy-dispersive XRF induced by gamma-emitting radionuclides" *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **1989** 132, 121-129
- [103] Pilz, N.; Hoffmann, P.; Lieser, K.H.; Dams, W.; Nelges, K.H., "Non-destructive determination of Plutonium in nuclear fuel rods and pellets" *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1989** 335, 695-697
- [104] Pilz, N.; Hoffmann, P.; Lieser, K.H., "In-line determination of heavy elements by gamma ray-induced energy-dispersive K-line XRF" *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **1989** 130, 141-153

- [105] Arıkan, P.; Özmen, A., "Application of Compton scattering normalization method to the analysis of uranium ore" *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1987** *108*, 327-336
- [106] Efe, N.; Akman, S.; Arıkan, P., "Determination of rare-earth elements and thorium in bitumite ore by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry" *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1987** *117*, 1-9
- [107] Pilz, N.; Hoffmann, P.; Lieser, K.H.; Gavrides, S.G., "Determination of Thorium and Uranium in air filters by XRF analysis using excitation of K-lines by radionuclides" *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1987** *329*, 581-583
- [108] Pilz, N.; Hoffmann, P.; Lieser, K.H., "On-line determination of heavy elements by energy-dispersive XRF induced by  $\gamma$ -emitting radionuclides" *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1987** *327*, 13
- [109] LaBrecque, J.J.; Rosales, P.A.; Mejías, G., "Simultaneous determination of lanthanides by radioisotope X-ray fluorescence spectrometry based on characteristic K-radiation" *Anal. Chim. Acta* **1986** *188*, 9-14
- [110] Andrew, G.; Taylor, B.L., "The measurement of Pu and U in reprocessing plant solutions by tube excited K X-ray fluorescence" *J. Radioanal. Chem.* **1981** *62*, 135 ff.
- [111] Kumpulainen, H., "Uranium analysis by K X-rays from geological samples" *J. Radioanal. Chem.* **1980** *59*, 635 ff.
- [112] Pella, P.A.; Baeckmann, A.V., "The X-ray spectrometric determination of uranium and plutonium in solutions of spent nuclear fuels" *Anal. Chim. Acta* **1969** *47*, 431-438
- [113] Camp, D.C.; Ruhter, W.D., "Nondestructive, energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of actinide stream concentrations from reprocessed nuclear fuel" *Adv. X-Ray Anal.* **1980** *23*, 163-176
- [114] Arıkan, P.; Alkan, I., "Radioactive ore analysis by optimized radioisotope X-ray fluorescence technique" *J. Radioanal. Chem.* **1981** *67*, 403 ff.
- [115] Hofmann, T.; Hoffmann, P.; Lieser, K.H., "Online determination of actinids by energy-dispersive XRF induced by gamma-emitting radionuclides" *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1987** *109*, 419-437
- [116] Hoffmann, P.; Hofmann, T.; Pilz, N.; Lieser, K.H., "Bestimmung von Actiniden durch Röntgenfluoreszenzanalyse, angeregt durch  $\gamma$ -Strahler" *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1985** *320*, 652
- [117] Hofmann, T.; Hoffmann, P.; Lieser, K.H., "In-line determination of Uranium, Plutonium and Neptunium in process streams by energy-dispersive X-ray fluorescence analysis (EDXRF)" *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1984** *82*, 201-204
- [118] *Isotrak-Nuclea Data*, Amersham International plc. **1995** *Section 4*, 38-49
- [119] Atkins, P.W., *Physikalische Chemie* **1990** *2. korr. Auflage*, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim
- [120] Hoffmann, P., *Instrumental Chemical Analysis - Vorlesungsskript - 1995* *1. Auflage*

- [121] *RöV*, **1987**
- [122] *DIN 54 113 November 1995 Teil 1 - 3*
- [123] Nachtigal, D., *Physikalische Grundlagen für Dosimetrie und Strahlenschutz* **1971** Karl Thiemig Verlag München
- [124] Elfman, M.; Homman, N.P.O.; Kristiansson, P., "Development of an anti-Compton shield for a lithium-drifted silicon detector employed in PIXE analysis" *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **1995** B95, 122-126
- [125] Vane, R.A.; Stewart, W.D., "The effective use of filters with direct excitation of EDXRF" *Adv. X-Ray Anal.* **1980** 23, 231-239
- [126] Spatz, R.; Lieser, K.H., "Optimization of a spectrometer for energy-dispersive X-ray fluorescence analysis bei X-ray tubes in combination with secondary targets for multielement determination" *X-Ray Spectrom.* **1979** 8, 110-113
- [127] Gedcke, D.A.; Elad, E., "An intercomparison of trace element excitation methods for energy-dispersive fluorescence analyzers" *X-Ray Spectrom.* **1977** 6, 21-29
- [128] *MCDWIN<sup>®</sup> Users manual 20.03.1997 Version 1.5*, Fast Com Tec, D - 82041 Oberhaching
- [129] Kleiner, J., "Statistische Qualitätssicherung im analytischen Labor" *Laborpraxis* **1997** 12, 34-37
- [130] *DIN 32 645 1994*
- [131] Weinbruch, S., *Anwendung statistischer Methoden in der Materialwissenschaft* **1993** (Vorlesungsskript)
- [132] Gellert, W.; Küstner, H.; Hellwich, M.; Kästner, H., *Kleine Enzyklopädie der Mathematik* **1986** 13. Auflage, VEB Bibliographisches Institut Leipzig
- [133] Compton, A.H.; Allison, S.K., *X-rays in Theory and Experiment* **1935** 2nd ed., D. Van Nostrand, Princeton, N.J.
- [134] Jenkins, R.; Gould, R.W.; Gedcke, D., *Quantitative X-ray spectrometry* **1981** 10th ed., Marcel Dekker Inc. New York, Basel
- [135] Davisson, C.M. (ed. K. Siegbahn, North-Holland Publ. & Co., Amsterdam), "Interactions of  $\gamma$ -radiation with matter" *Alpha- beta- and gamma-ray spectroscopy* **1965** 1, 37 ff.
- [136] Zschornak, G., *Atomdaten für die Röntgenspektralanalyse* **1989** 432-465, Springer-Verlag, Berlin
- [137] Spatz, R., "Anwendung der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse als Multielement-Methode für die Spurenelementbestimmung in silikatischen Proben" *Dissertation* **1978** Darmstadt
- [138] George, R.; Schiek, M., "Application limits in using back-scattered radiation for matrix correction in X-ray fluorescence analysis" *J. Radioanal.-Nucl. Chem.* **1983** 79, 233-243
- [139] Szegedi, S.; Tun, K.M.; Ibrahim, S.M., "Determination of ash content in coals by gamma reflection method" *J. Radioanal.-Nucl. Chem.* **1996** 213, 403-409

- [140] Confalonieri, L.; Crippa, R.; Milazzo, M.; "Experimental approach to analysis of binary alloys by Rayleigh - Compton back-scatter ratio method" *Appl. Radiat. Isot.* **1987** *38*, 139-142
- [141] Kunzendorf, H., "Quick Determination of the average atomic number Z by X-ray scattering" *Nuclear Instruments and methods* **1972** *99*, 611-612
- [142] Lindgren, F.; Sjostrom, M.; Berglind, R.; Nyberg, B., "Modeling of the biological activity for a set of ceramic fiber materials: a QSAR study" *Environ. Res.* **1996** *54*, 299-310
- [143] Swerts, J.; Aerts, A.; De Biscop, N.; Adams, F.; Van Espen, P., "Age determination of Chinese porcelain by X-ray fluorescence and multivariate analysis" *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **1994** *22*, 97-105
- [144] Urbanski, P., "Principal component and partial least squares regression in the calibration of nucleonic gages" *Appl. Radiat. Isot.* **1994** *456*, 659-67
- [145] Eggert, F.; Scholz, W., "A rapid deconvolution method based on the Bayesian Theorem applied to Energy Dispersive X-Ray Emission Analysis" *Phys. stat. sol. (a)* **1985** *88*, K 123-K 125
- [146] Blaffert, T., "Computer-assisted multicomponent spectral analysis with Fuzzy data sets" *Anal. Chim. Acta* **1984** *161*, 135-148
- [147] Marageter, E.; Wegscheider, W.; Müller, K., "A novel method for nonlinear least-squares in analysis of energy-dispersive x-ray spectra" *Nucl. Instr. & Methods in Physics Research* **1984** *B 1*, 137-145
- [148] Goulding, F.S.; Jaklenc, J.M.; Jarrett, B.V.; Landis, D.A., "Detector background and sensitivity of semiconductor X-ray fluorescence spectrometers" *Adv. X-Ray Anal.* **1972** *15*, 470 ff.
- [149] Koch, S.; Jugelt, P.; Schmiedl, H.-D., "Energiedispersive Röntgenspektrometrie und ihr Einsatz zur Elementanalyse von Mikrobereichen" *Wiss. Zeitschr. d. TU Dresden* **1976** *25*, 159-167
- [150] Kunzendorf, H.; Wollenberg, H.A., "Determination of rare-earth elements in rocks by isotopeexcited x-ray fluorescence spectrometry" *Nucl. Instr. and Methods* **1970** *87*, 197-203
- [151] Mariscotti, M.A., "A method for automatic identification of peaks in the presence of background and its application to spectrum analysis" *Nucl. Instr. and Methods* **1967** *50*, 309-320
- [152] Blanco, M.; Coello, J.; Iturragia, H.; MasPOCH, S.; Betran, E., "Analysis of cotton-polyester yarns by near-infrared reflectance spectroscopy" *Analyst (Cambridge, UK)* **1994** *119*, 1779-85
- [153] Peters, D.C.; Shearer, J., "Applications of FT-NIR spectroscopy to process monitoring" *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1993** *2069*, 42-9

- [154] Brown, S.D.; "On-line polymeric measurements in real-time with NIR spectroscopy" *Appl. Spectrosc.* **1995** *49*, 14A-32A)
- [155] Beebe, K.R.; Kowalski, B.R., "An introduction to multivariate calibration and analysis" *Anal. Chem.* **1987** *59*, 1007A-1017A
- [156] Frank, I.E.; Todeschini, R., *The data analysis handbook* **1994**, Elsevier, Amsterdam
- [157] Massart, D.L.; Vandeginste, B.G.M.; Deming S.N.; Michotte, Y.; Kaufman, L., *Chemometrics; a textbook* **1988** Elsevier, Amsterdam
- [158] Cancilla, D.A.; Fang, X., "Evaluation and quality control of environmental analytical data from Niagara River using multiple chemometric methods" *J. Great Lakes Res.* **1996** *22*, 241-253
- [159] Henrion, R.; Rassmann, U.; Henrion, G., "Chemometric analysis of the behavior of trace element concentrations in tungsten wire production" *Anal. Chim. Acta* **1990** *241*, 147-151
- [160] Pyle, S.M.; Necerino, J.M.; Deming, S.N.; Palasota, J.A.; Palasota, J.M.; Miller, E.L.; Hillman, D.C.; Kuharic, C.A.; Cole, W.H.; Fitzpatrick, P.M.; Watson, M.A.; Nichols, K.D., "Comparison of AAS ICP, AES, PSA and XRF in determining lead and cadmium in soil" *Environ. Sci. Technol.*, **1996** *30* 204-213
- [161] Miranda, J.; Andrade, E.; Lopez-Suarez, A.; Ledesma, R.; Cahill, T.A.; Wakabayashi, P.H., "A receptor model for atmospheric aerosols from a southwestern site in Mexico City" *Atmos. Environ.* **1996** *30*20, 3471-3479
- [162] Hiraoka, Y., "A possible approach to soil discrimination using X-ray fluorescence analysis" *J. Forensic Sci.* **1994** *39*, 1381-1392
- [163] Sawhney, K.J.S.; Lodha, G.S.; Singh, B.R., "Minor and trace element estimation in bauxites using energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry" *Nucl. Geophys.* **1989** *32*, 125-30
- [164] Kolata, D.R.; Frost, J.K.; Huff, W.D., "K-bentonites of the Ordovician Decorah Subgroup, Upper Mississippi Valley: correlation by chemical fingerprinting" *Gov. Rep. Announce. Index U. S.* **1986** *86*(18), Abstr. No. 640,504
- [165] Swanson, M.T.; Sclar, C.B., "Multivariate discrimination of geochemical signatures in sphalerite concentrates from discrete ore bodies of the Balmat-Edwards district, St. Lawrence Co., New York" *Proc. Quadrenn. IAGOD Symp.*, 6th **1984**, *Volume 1*, 525-532
- [166] Selinus, O., "Factor and discriminant analysis to lithochemical prospecting in an area of central Sweden" *J. Geochem. Explor.* **1983** *191-3*, 619-642
- [167] Hutchison, R.I.; Skinner, D.L.; Bowes, D.R., "Discriminant trace-element analysis of strata in the Witwatersrand System" *J. Int. Assoc. Math. Geol.* **1976** *84*, 413-427
- [168] Yen, F.-S.; Goodwin, J.H., "Correlation of tuff layers in the Green River Formation, Utah using biotite compositions" *J. Sediment. Petrol.* **1976** *462*, 345-354
- [169] Remola, J.A.; Larrechi, M.S.; Rius, F.X., "Chemometric characterization of 5th century A.D. amphora-producing centres in the Mediterranean" *Talanta* **1993** *40*, 1749-1757

- [170] Yap, C.T., "Multivariate analysis of trace elements for XRF studies for classification according to origin" *Appl. Spectrosc.* **1992** *46*, 843-847
- [171] Yap, C.T., "EDXRF studies of the Nanking Cargo with principal-component analysis of trace elements" *Appl. Spectrosc.* **1991** *45*, 584-587
- [172] Yap, C.T.; Vijayakumar, V., "Principal component analysis of trace elements from EDXRF (energy-dispersive XRF) studies" *Appl. Spectrosc.* **1990** *44*, 1080-1083
- [173] Rius, F.X.; Larrechi, M.S.; Benet, C.; Subias, E.; Massart, D.L.; Thielemans, A., "Application of multivariate techniques to data from Spanish glass objects from the Roman area" *Anal. Chim. Acta* **1989** *225*, 69-81
- [174] Hughes, M.J.; Hall, J.A., "X - ray fluorescence analysis of late Roman and Sassanian silver plate" *J. Archaeol. Sci.* **1979** *64*, 321-344
- [175] Benninghoff, L.; von Czarnowski, D.; Denkhau, E.; Lemke, K., "Analysis of human tissues by total reflection x - ray fluorescence . Application of chemometrics for diagnostic cancer recognition" *Spectrochim. Acta, Part B* **1997** *52B7*, 1039-1046
- [176] Drake, E.N., II; Sky-Peck, H.H., "Discriminant analysis of trace element distribution in normal and malignant human tissues" *Cancer Res.* **1989** *4915*, 4210-4215
- [177] Majcen, N.; Xavier, R.F.; Zpan, J., "Linear and non-linear multivariate analysis in the quality control of industrial titanium dioxide white pigment" *Anal. Chim. Acta* **1997** *348*, 87-100
- [178] Haswell, S.J.; Walmsley, A.D., "Multivariate data visualization methods based on multi-elemental analysis of wines and coffees using total reflection X - ray fluorescence analysis" *J. Anal. At. Spectrom.* **1998** *132*, 131-134
- [179] Vekemans, B.; Janssens, K.; Vincze, L.; Aerts, A.; Adams, F.; Hertogen, J., "Automated segmentation of  $\mu$ -XRF image sets" *X-Ray Spectrom.* **1997** *266*, 333-346
- [180] Issahary, D.; Pelly, I., "Phosphate beneficiation by calcination. Prediction of phosphorus pentoxide in the product, mining and plant control" *Int. J. Miner. Process.* **1985** *153*, 219-30
- [181] Magallanes, J.F.; Vazquez, C. "Automatic Classification of Steels by Processing Energy-Dispersive X-ray Spectra with Artificial Neural Networks" *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1998** *384*, 605-609
- [182] Nineta, M.; Rius, X.F.; Zupan, Jure, Z., "Linear and non-linear multivariate analysis in the quality control of industrial titanium dioxide white pigment" *Anal. Chim. Acta* **1997** *3481-3*, 87-100
- [183] Molt, K.; Schramm, R., "Application of factor analysis in EDXRF" *Fresenius J. Anal. Chem.* **1997** *359*, 61-66
- [184] Esbensen, K.; Schönkopf, S.; Midtgaard, T., *Multivariate Analysis in Practice* **1994** Wennbergs Trykkeri AS, Trondheim

- [185] Einax, J., *Chemometrics in environmental analysis* **1997** VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim
- [186] Henrion, R.; Henrion, G., *Multivariate Datenanalyse* **1994** Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York
- [187] Baldovin, A.; Wen, W.; Massart, D.L.; Turello, A., "Regularized discriminant analysis RDA - Modeling for the binary discrimination between pollution types" *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **1997** *381*, 25-37
- [188] Mallet, Y.; Coomans, D.; de Vel, O., "Recent developments in discriminant analysis on high dimensional spectral data" *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **1996** *352*, 157-173
- [189] Wu, W.; Mallet, Y.; Walczak, B.; Penninckx, W.; Massart, D.L.; Heuerding, S.; Erni, F., "Comparison of regularized discriminant analysis, linear discriminant analysis and quadratic discriminant analysis, applied to NIR data" *Anal. Chim. Acta* **1996** *3293*, 257-265
- [190] Wu, W.; Massart, D.L. "Regularized nearest neighbor classification method for pattern recognition of near infrared spectra" *Anal. Chim. Acta* **1997** *3491-3*, 253-261
- [191] Frank, I.E.; Friedman, J.H., "Classification: oldtimers and newcomers" *J. Chemom.* **1989** *33*, 463-75
- [192] Friedman, J.H., "Regularized Discriminant Analysis" *J. Am. Stat. Assoc.* **1989** *84*, 165-175
- [193] Johnson, R.A.; Wichern, D.W., *Applied Multivariate Statistical Analysis* **1982** Prentice Hall, New Jersey
- [194] *SCAN<sup>®</sup> Reference Manual (Release 1 for Windows<sup>®</sup>)* **1995**



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name	Alexander Henrich
Geburtsdatum und Ort	16.09.1970 in Groß-Gerau
Eltern	Angelika Henrich, geb. Bremsteller und Werner Henrich
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

## Schulischer Werdegang

1977 – 1981	Grundschule Groß-Gerau/Dornheim
1981 – 1987	Gesamtschule Groß-Gerau
1987 – 1990	Berufliches Gymnasium Wiesbaden mit Abschluß der Allgemeinen Hochschulreife und abgeschlossener Ausbildung zum Chemisch-technischen Assistenten
1990 – 1991	Zivildienst beim Amt für Umweltschutz in Groß-Gerau

## Studium

1991 – 1996	Technische Hochschule Darmstadt, Diplomstudiengang Chemie; Diplomarbeit unter Leitung von Prof. Dr. H.M. Ortner mit dem Titel: "Optimierung und erste Messungen an einem neuartigen Fluoreszenz-Extinktions-Spektrometer, dessen Meßprinzip auf der Kombination zweier Fluoreszenzarten basiert"
1996 – 1999	Doktorarbeit an der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr. H.M. Ortner und der Fa. Merck KGaA unter Leitung von Dr. H. Itzel mit dem Titel "Auswahl, Konzept und Optimierung einer analytischen Methode für die abfallspezifische Zuordnung in der Laborchemikalienrücknahme"

Alexander Henrich  
Alte Darmstädter Str. 5

64521 Groß-Gerau

Groß-Gerau, 9. März 1999

### **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Alexander Henrich', written in a cursive style.