

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 γ -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

1 Allgemeiner Teil	1
1.1 Einleitung	1
1.2 Aufgabenstellung	3
1.3 Zusammenfassung der Ergebnisse	5
2 Auswahl der analytischen Methode	11
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
3 Konzept der EDRFA	27
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

4 Optimierung der EDRFA	40
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
5 Interpretation und Zuordnung der EDRFA-Spektren	71
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
6	Ergebnisse und Diskussion	143
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
7	Literaturverzeichnis	152

Verwendete Zeichen und Abkürzungen

θ	Streuwinkel
φ	Winkel der Meßgeometrie
ρ	Dichte
π_i	Gruppenwahrscheinlichkeit (Objektanzahl innerhalb einer Gruppe/Objektgesamtanzahl)
μ	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> nergied <u>i</u> spersive <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> nfrarot
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
τ	transponiert
var	Variable
v_i	Eigenvektor des jeweiligen Elements in der i-ten Gruppe
w	Elementmassenanteil
WDRFA	<u>w</u> ellenlängend <u>i</u> spersive <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^[1,2]. Dazu entwickelte die Fa. Merck ein Logistiksystem, in dem Chemikalien gemäß dem Krw-/AbfG zurückgenommen und verwertet werden. Ziel ist die sonderabfallfreie Chemieindustrie^[3,4]. Der Weg gebrauchter Chemikalien zurück in die Produktion sowie die Beschreibung gebrauchter Chemikalien nach dem Krw-/AbfG werden in Prozeßketten abgebildet^[5].

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^[1,3,6]. Weiterhin müssen die Chemikalien bestimmte Annahmebedingungen erfüllen^[7]. 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^[8] 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^[9]. 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^[10,11,12,13]. Nichtabfall unterliegt keiner zeitlich begrenzten Lagerung^[9]. 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.

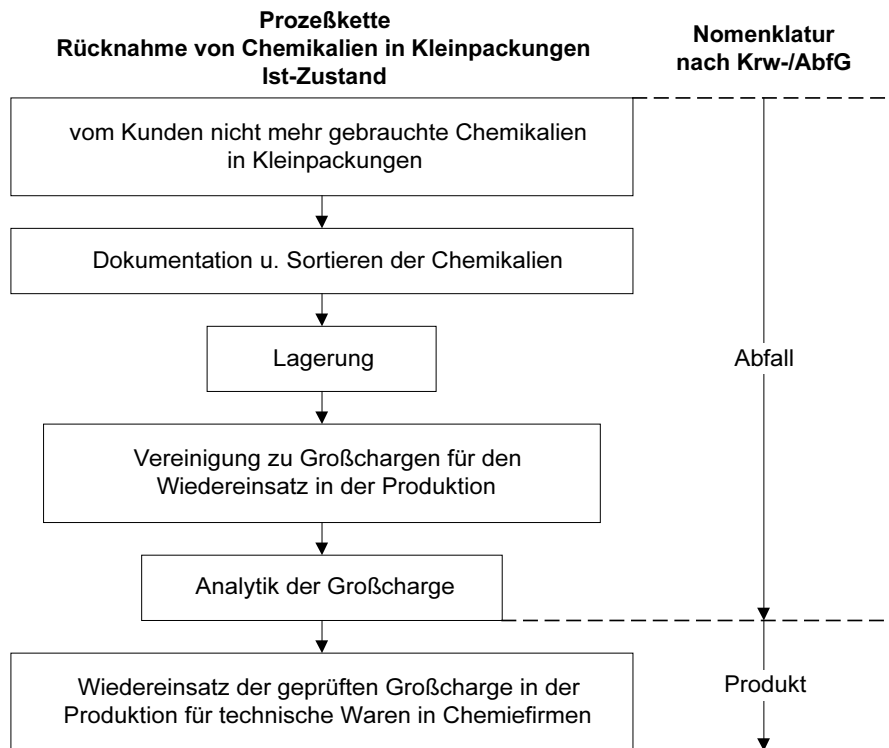


Abb. 1.1 Prozeßkette Rücknahme von Chemikalien in Kleinpackungen und Nomenklatur der Chemikalien nach dem Krw-/AbfG, Ist-Zustand

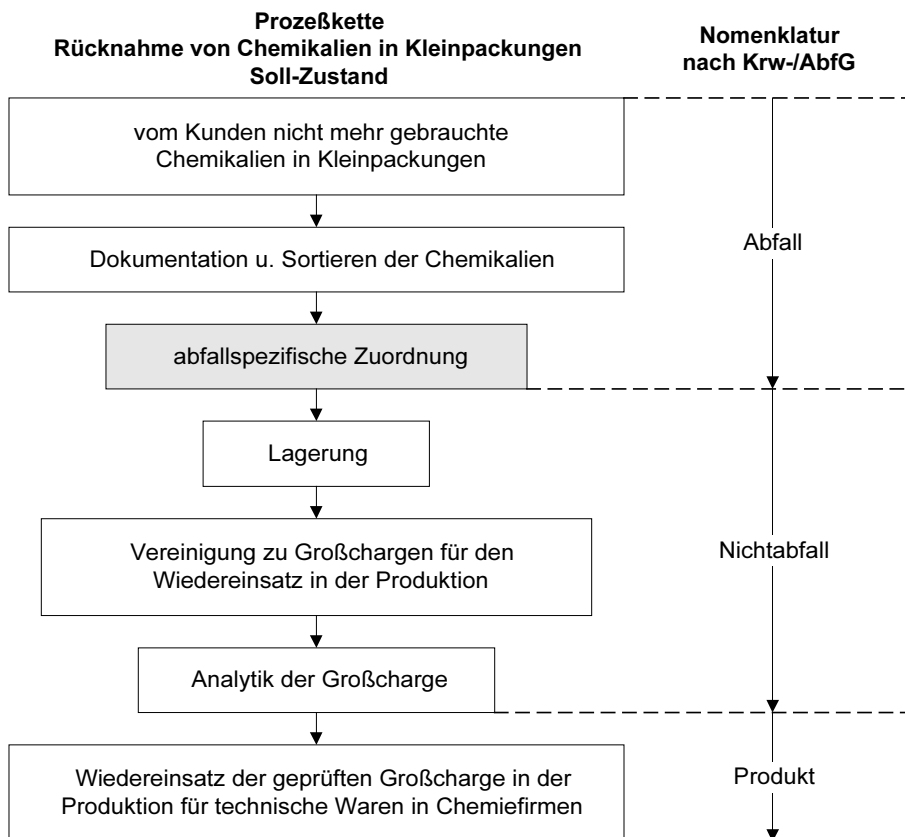


Abb. 1.2 Prozeßkette Rücknahme von Chemikalien in Kleinpackungen mit integrierter abfallspezifischer Zuordnung (grau unterlegtes Feld) und Nomenklatur der Chemikalien nach dem Krw-/AbfG, Soll-Zustand

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^[8,9,10,11,12,13]. 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^[7]. 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)^[14] 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 Detektorzählausbeute 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 ≤ 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 Auswertelektronik 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 μ 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 (μ) zu erkennen.

Eine Unterscheidung von Substanzen der Ein-Element-Gruppen Chrom und Eisen war mit Hilfe der Regulierenden Diskriminanzanalyse (engl.: Regularized Discriminace 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 (μ) 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?