

2 Auswahl der analytischen Methode

2.1 Einleitung

2.1.1 Begriffsdefinitionen

Die Vorgehensweise zur Auswahl einer analytischen Methode in der abfallspezifischen Zuordnung ist identisch mit der Vorgehensweise in der Prozeßanalytik. Die Frage: Wie wird gemessen? definiert sich über die nachstehend erklärten Begriffe^[15,16]:

In-line-Analytik	Untersuchung des gesamten Produktionsflusses ohne Probenahme
On-line-Analytik	Untersuchung im Produktionsfluß ohne Probenahme. Die Untersuchung erfolgt kontinuierlich oder diskontinuierlich an einem "Bypass"
Off-line-Analytik	Diskontinuierliche Untersuchung entnommener und analysierter Proben ohne direkte Anbindung an das Prozeßgeschehen
At-line-Analytik	Diskontinuierliche Untersuchung entnommener und analysierter Proben ohne direkte Anbindung an das Prozeßgeschehen in Prozeßnähe

In Abb. 2.1 sind die vier Analytikbegriffe anschaulich dargestellt. Nach den in Abschnitt 1.2 beschriebenen Anforderungen und der beschriebenen Begriffsdefinition unterschiedlicher analytischer Strategien soll die zu installierende Methode In-line und noninvasiv messen, d.h. eine Analyse des gesamten Produktionsflusses, zerstörungsfrei und durch die ungeöffneten Verpackungen.

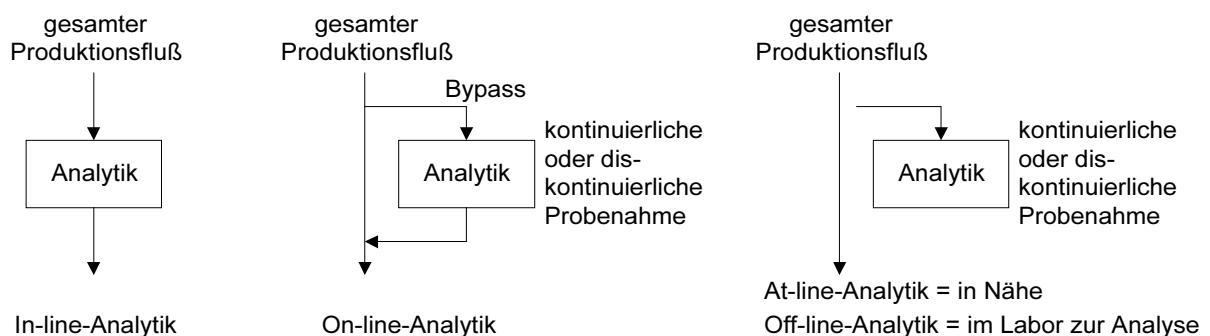


Abb. 2.1 Schematische Darstellung der einzelnen prozeßanalytischen Lösungen

2.1.2 Verpackungsarten

Die Substanzen kommen in unterschiedlichen Verpackungen zurück. Nach einer Statistik der Fa. Merck^[17] sind das die Verpackungsarten PE, Glas, Blech und Karton. Abb. 2.2 zeigt die statistische Verteilung der Verpackungsmaterialien von Packungen mit einem Inhalt von 0,05 bis 5 kg. Aus der statistischen Verteilung der Verpackungsarten sollen Blech- und Kartonverpackungen mit etwa 3,5% am Gesamtverpackungsanteil vernachlässigt werden. Somit wird eine erste Anforderung an die auszuwählende analytische Methode gestellt:

Das analytische Signal muß durch PE- und Glasverpackungen detektierbar sein.

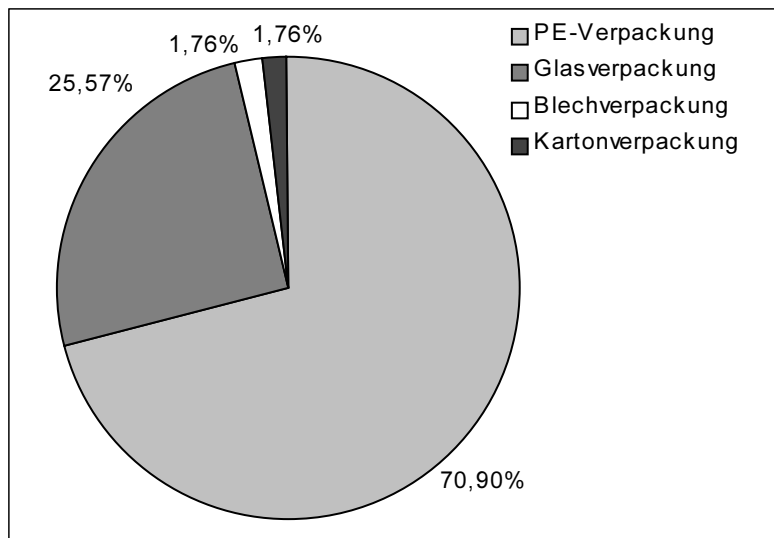


Abb. 2.2 Statistische Verteilung der unterschiedlichen Verpackungsarten (Kleinpäckungen 0,05 bis 5 kg) für anorganische Substanzen der Fa. Merck

Hierbei ist die Dicke der PE- und Glasverpackungen zu berücksichtigen. Am Beispiel einer runden Glasverpackung (Chargen-Nr.: 7/10108/0224, Inhalt: 224 ml) wurde in 90°-Schritten die Dicke der Verpackungswand mit einem Schichtdickenmeßgerät (Fa. Schneider, Modell-Nr.: 5684, Meßbereich: 0 - 12 cm, $\pm 0,2$ cm) bestimmt. Aufgrund der deutlichen Unterschiede in der Wanddicke wurden Glasverpackungen für diesen Versuch verwendet. Die Messungen wurden an sechs Glasflaschen (Abstand Boden – Meßposition: 2 cm) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 2.3 dargestellt.

Aus Abb. 2.3 läßt sich das in der Aufgabenstellung beschriebene Auswahlkriterium für die analytische Methode ablesen:

Das analytische Signal soll unabhängig von der Verpackungswanddicke sein bzw. der Einfluß der Verpackungswanddicke auf das analytische Signal soll korrigierbar sein.

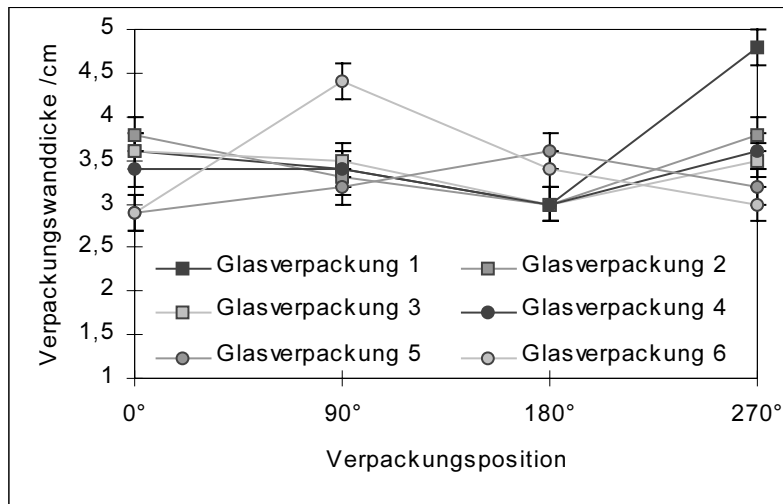


Abb. 2.3 Variation der Verpackungswanddicke in Abhängigkeit von der Probenposition einer Glasverpackung (sechs runde Glasverpackungen Chargen-Nr.: 7/10108/0224, 224 ml), jeweils um 90° gedreht, in 2 cm Höhe vom Boden

2.2 Methodenauswahl

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das oben genannte Anforderungsprofil für vier analytische Methoden im Hinblick auf deren Einsatz in der abfallspezifischen Zuordnung überprüft. Bei diesen vier Methoden handelte es sich um

- Nah-Infrarot-Spektroskopie (NIR),
- Raman-Spektroskopie (Raman),
- Röntgenpulverdiffraktometrie (engl.: X-Ray-Diffraction, XRD) und
- energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDRFA).

Diese vier Methoden waren eine Vorabauswahl, resultierend aus Überlegungen, welche Methode für diese Aufgabenstellung geeignet sein kann. So kamen z.B. die wellenlängendisper-sive Röntgenfluoreszenzanalyse (WDRFA), die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) oder die UV/VIS-Fluoreszenzspektroskopie zusätzlich in Betracht. Diese Methoden wurden jedoch aufgrund der langen Analysendauer (WDRFA), des großen baulichen Aufwands und den Strahlenschutzbestimmungen (NAA) oder wegen zu großen Verpackungseinflüssen (UV/VIS-Fluoreszenz) von Beginn an ausgeschlossen. Die Auswahl innerhalb der vier Methoden erfolgte an folgenden Parametern:

- Analyse durch die PE-Verpackung,
- Analyse durch die Glasverpackung,
- Einfluß der Verpackungswanddicke auf das Meßsignal und
- Analysendauer.

2.2.1 Nah-Infrarot-Spektroskopie (NIR)

Die NIR-Spektroskopie ist eine schwingungsspektroskopische Methode. Molekülschwingungen werden durch elektromagnetische Strahlung im mittleren IR-Bereich angeregt und detektiert. Das NIR-Spektrum zeigt hauptsächlich die Oberschwingungen einzelner Atome in den Molekülen, die durch die Mehrfachanregung entstehen^[18,19,20]. Diese Methode besitzt ihre Stärken in der Erkennung von funktionellen Gruppen in der organischen Chemie. In den letzten Jahren lassen sich aufgrund der verbesserten Gerätetechnik und den multivariaten Kalibrations- und Auswerteverfahren ebenso organische Substanzen ohne funktionelle Gruppen (Alkane) und teilweise anorganische Substanzen mit IR-aktiven Molekülgruppen identifizieren.

Die Nah-Infrarot-Spektroskopie (NIR) erlangte in den letzten Jahren einen großen Bekanntheitsgrad, wenn es um Lösungen prozeßanalytischer Fragestellungen ging^[21,22,23,24,25]. Besonders in der Kunststoffindustrie^[26,27,28,29,30,31], Petrochemie^[32,33], Lebensmittelindustrie^[34,35] und in der Textilindustrie^[36] etablierte sich die NIR als On-line-Analytik. Die Leistungsfähigkeit der NIR und ihr damit verbundener universeller Einsatz beruht einerseits auf apparativen Verbesserungen^[37,38,39,40,41] und auf den multivariaten Kalibrations- und Auswerteverfahren^[18,28], die ohne den heutigen Stand der Rechnertechnologie sehr schwer realisierbar wären.

Gemessen wurde mit einem FT-NIR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell Vector 22/N. Jedes Spektrum einer Probe wurde 16 mal gemessen und akkumuliert. Das entspricht einer Meßzeit von ca. 8 s. Die NIR-Meßsonde wurde ohne Abstand direkt an die Verpackungswand ange-setzt.

2.2.1.1 NIR-Messung durch Glas- und PE-Verpackung

Die Möglichkeit, mit einer NIR-Sonde Substanzen durch eine Glas- bzw. PE-Verpackung zu identifizieren, wurde am Beispiel der Benzoesäure untersucht. In Abb. 2.4 ist das NIR-Spektrum der unverpackten Benzoesäure, dem NIR-Differenzspektrum der Benzoesäure, gemessen durch die Braunglasverpackung, und dem Spektrum der leeren Braunglasverpackung sowie dem NIR-Differenzspektrum der Benzoesäure, gemessen in einer weißen PE-Verpackung, und dem Spektrum der leeren PE-Verpackung gegenüber gestellt. Beide Differenzspektren sollten die chemische Information der Benzoesäure durch die zwei Verpackungsarten zeigen.

Abb. 2.4 NIR-Spektrum der unverpackten Benzoesäure, NIR-Differenzspektrum der Benzoesäure durch die Braunglasverpackung und der leeren Braunglasverpackung, NIR-Differenzspektrum der Benzoesäure in einer weißen PE-Verpackung und der leeren PE-Verpackung

Im Wellenzahlenbereich von $4000 - 9000 \text{ cm}^{-1}$ ist die Ähnlichkeit zwischen dem NIR-Spektrum der unverpackten Benzoesäure (Spektrum 1) und dem NIR-Differenzspektrum der Benzoesäure durch die Braunglasverpackung und der leeren Braunglasverpackung (Spektrum 2) zu erkennen. Eine Ähnlichkeit zwischen der unverpackten Benzoesäure und dem NIR-Differenzspektrum der Benzoesäure in einer weißen PE-Verpackung und der leeren PE-Verpackung (Spektrum 3) ist aus dieser Abb. nicht zu erkennen. Durch Glasverpackungen ist demnach im Gegensatz zu PE-Verpackungen eine NIR-Messung möglich.

2.2.1.2 Unterscheidung ähnlicher Substanzen

Der Einfluß der Verpackungswanddicke wurde am Beispiel von 1- und 2-Naphthol (unterschiedliche Glasverpackungen) untersucht. Die Spektren wurden mit Hilfe der Auswertesoftware OPUS® der Fa. Bruker normiert und mit einer Clusteranalyse auf ihre Unterscheidbarkeit geprüft. In einer Clusteranalyse können sämtliche Meßdaten (angegebener Wellenlängenbereich und die dazugehörigen Absorptionseinheiten) aller angegebenen Substanzen verglichen

und auf Unterschiede berechnet werden. Ein Dendrogramm ist die graphische Darstellung der Clusteranalyse, in der die Abstände der einzelnen Gruppen zueinander aufgetragen sind. Darin werden die einzelnen Gruppen gegen die Heterogenität (Unterscheidbarkeit/Abstand der Gruppen zueinander) aufgetragen. Die Berechnung der Heterogenität erfolgte mit dem Ward-Algorithmus^[42]. In diesem Algorithmus wird die Gruppierung der einzelnen Klassen zueinander über den quadrierten Abstand der Gruppen ermittelt.

In Abb. 2.5 ist das Dendrogramm der Clusteranalyse für die Spektren von 1- und 2-Naphtol in unterschiedlichen Glasverpackungen für den Wellenzahlenbereich von 4007 - 6502 cm^{-1} dargestellt. Deutlich sind zwei Gruppen mit einer Heterogenität von ca. 3,5 Einheiten zu erkennen. Die Heterogenität von ca. 0,2 innerhalb einer Gruppe ist das Maß für die Gruppenstreuung. Für 1-Naphthol und 2-Naphthol ist die Gruppenheterogenität ca. 0,2 Einheiten. Daraus ergibt sich für die Gesamtunterscheidbarkeit beider Gruppen ein Wert von ca. 3,3 Einheiten, d.h. eine Sicherheit von ca. 91%.

2.2.1.3 Fazit aus den NIR-Versuchen

Die NIR-Spektroskopie ist für die Schnellbestimmung von Substanzen durch die PE-Verpackung nicht geeignet. Eine Messung dauert je nach Geräteeinstellung zwischen 5 s und 5 min.

Organische und anorganische Substanzen^[23,25,18] lassen sich mit Hilfe der NIR-Spektroskopie durch Glasverpackungen unterscheiden. Das gilt auch für strukturell ähnliche Substanzen wie im Dendrogramm in Abb. 2.5 für 1- und 2-Naphthol zu erkennen ist.

2.2.2 Ramanspektroskopie

Monochromatische Strahlung wird auf die Substanz fokussiert. Die auf die Probe treffende Strahlung wird elastisch (kohärent, Rayleigh-Strahlung) gestreut. Die inelastische Streustrahlung ist die Raman-Strahlung, die auf die Schwingung und Rotation des Moleküls zurückzuführen ist. Der Informationsgehalt der Ramanlinien wird für die Konstitutionsaufklärung von Molekülen verwendet^[43,44]. Hauptsächlich symmetrische, unpolare oder wenig polare Substanzen lassen sich mit Raman-Spektroskopie sehr gut charakterisieren.

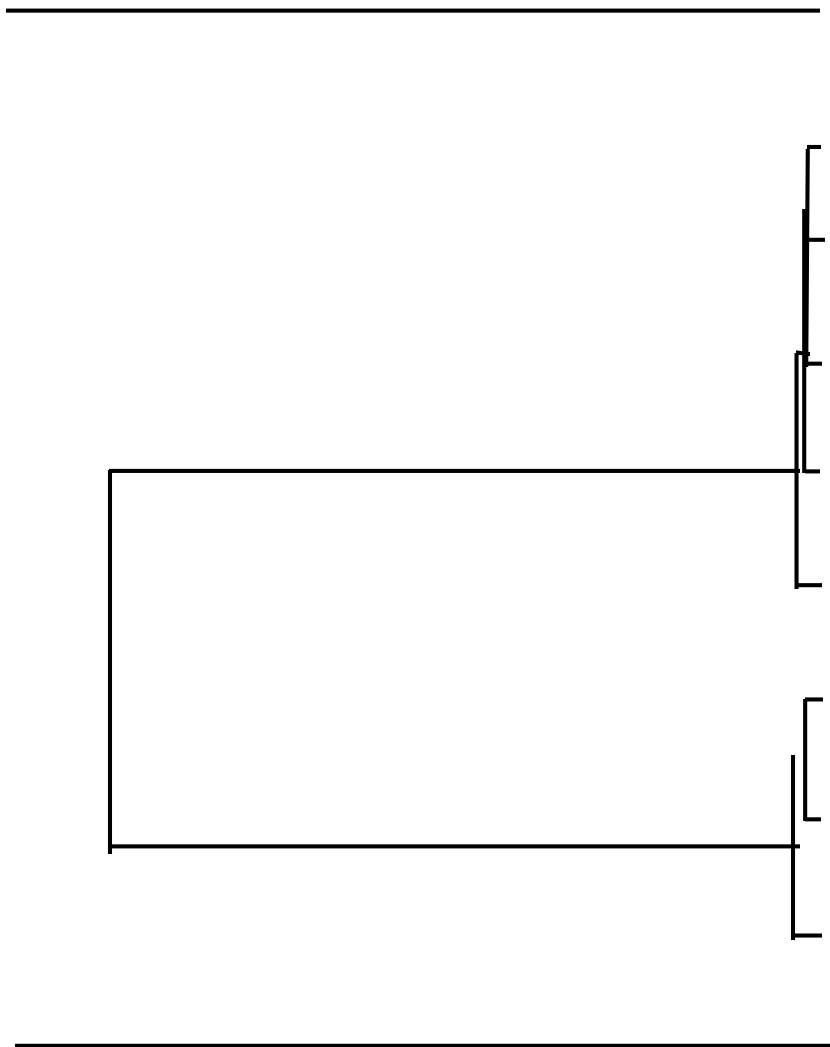


Abb. 2.5 Dendrogramm der Clusteranalyse für die Spektren von 1- und 2-Naphtol in unterschiedlichen Glasverpackungen für den Wellenzahlenbereich von $4007 - 6502 \text{ cm}^{-1}$

In ersten Versuchen wurden Aussagen zur Leistungsfähigkeit der Methode am Beispiel ausgewählter Substanzen und zum Einfluß der Verpackungswanddicke auf das Spektrum gesucht.

Die Ramanspektroskopie ist wie die NIR-Spektroskopie in der Prozeßkontrolle weit verbreitet^[45,46]. Anwendung findet die Ramanspektroskopie in der Überwachung von Reaktionsprozessen^[47,48], in der Lebensmittelanalyse^[49], in der Strukturaufklärung^[50] und in der qualitativen und quantitativen Analyse von organischen und anorganischen Verbindungen^[51]. Die Anregung für eine Vielzahl von Anwendungen in der Prozeßkontrolle erfolgt im NIR^[52]. Die Detek-

tion und Auswertung der Raman-Strahlung erfolgt z.B. über neue Detektionsmöglichkeiten (CCD)^[53] und die Fourier-Transformationstechnik (FT)^[47,48,54].

2.2.2.1 Leistungsfähigkeit der Raman-Spektroskopie

Die Messungen wurden an einem Raman-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell RFS 100, durchgeführt. Ammoniumeisen(III)sulfat ($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$), Natriumcarbonat (Na_2CO_3), Chrom(III)-chlorid (CrCl_3) und Calciumfluorid (CaF_2) wurden in 5 ml Braunglasprobenflaschen untersucht. Die Anregung sämtlicher Proben erfolgte mit einem Nd:YAG-Laser (Laserleistung: 1500 mW) im NIR-Bereich. Die Akkumulationszahl (Aufsummierung der einzelnen Spektren pro Messung) betrug 50, was einer Meßzeit von ca. 1 min entsprach. Aufgrund der gleichen Anregung wie in der NIR-Spektroskopie wurde kein Analysensignal durch die PE-Verpackung erhalten. Die Leistungsstärke der Ramanspektroskopie ist am Beispiel des $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (Abb. 2.6), des Na_2CO_3 (Abb. 2.7) und des CaF_2 (Abb. 2.8) gezeigt.

Der Vergleich zwischen der $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ -Probe und der Referenz ist eindeutig (s. Abb. 2.6). Alle Ramanbanden der Probe lassen sich den Ramanbanden der Referenz zuordnen. Eine sichere Zuordnung der einzelnen Ramanbanden ist somit möglich.

Laut Etikett ist die Natriumcarbonatprobe wasserfrei. Es handelte sich aber um eine angebrochene Verpackung. Somit sind das Referenzspektrum des wasserfreien Na_2CO_3 und die gemessene Probe nicht identisch. Durch das Öffnen der Verpackung hat das wasserfreie Na_2CO_3 Kristallwasser aufgenommen. Dies ist an der Schulter der Ramanbande bei 1050 cm^{-1} zu erkennen (s. Abb. 2.7)

Als Vertreter einer schwach ramanaktiven Substanz wurde CaF_2 gemessen (Abb. 2.8). Neben der CaF_2 -Ramanbande bei 321 cm^{-1} sind die breiten SiO_2 - u. Fe_2O_3 -Banden der Braunglasverpackung bei 1912 cm^{-1} , 1094 cm^{-1} und 450 cm^{-1} in der CaF_2 Probe zu erkennen.

2.2.2.2 Einfluß der Verpackungsdicke

Die Ramanspektren der $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ -Referenzprobe (in 5 g Braunglasverpackung) und von $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ in einer 50 g Braunglasverpackung (Originalflasche) bei verschiedenen Meßpositionen wurden verglichen (Abb. 2.9). Eine sichere Identifizierung der Substanzlinien ist aufgrund der Überlagerung durch die starken Fluoreszenzbanden der 50 g Braunglasverpackung nicht möglich. Die stark ausgeprägte Ramanbande der Referenzprobe bei 1000 cm^{-1} ist bei der

Probe in der 50 g Verpackung nicht mehr vorhanden. Die Streuung der Meßsignale variiert im Wellenzahlenbereich von 3500 bis 2250 cm^{-1} sehr stark.

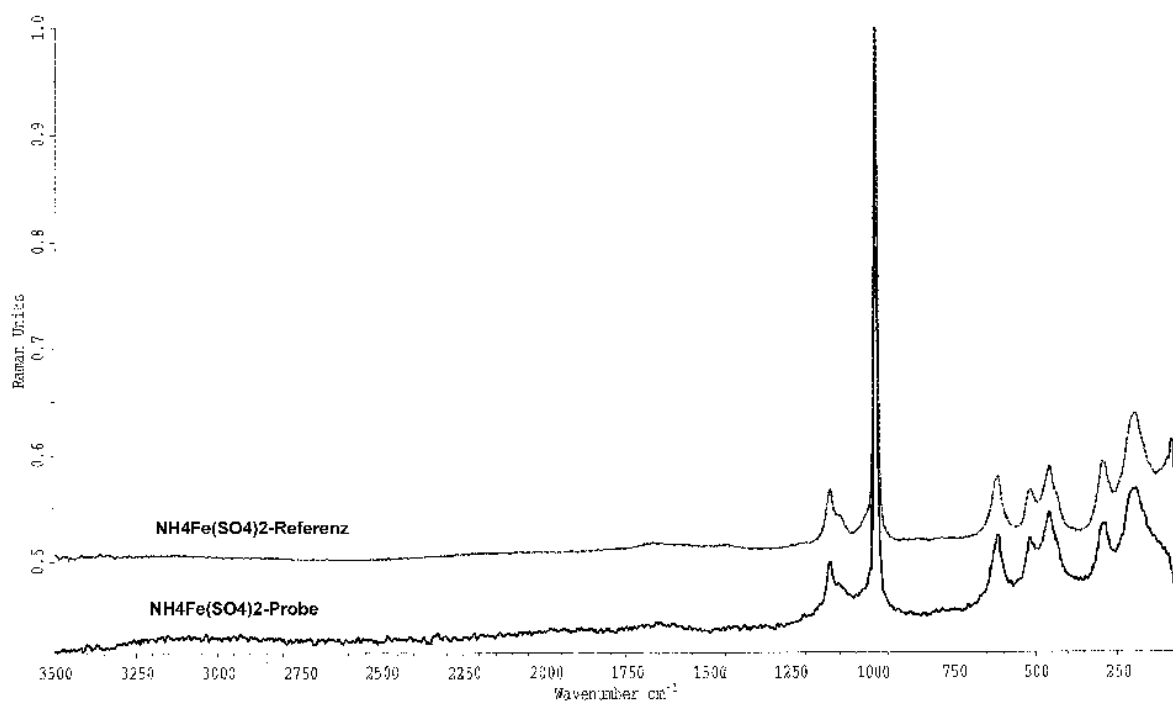


Abb. 2.6 Ramanspektrum des $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ in einer 5 ml Braunglasverpackung und der Referenz

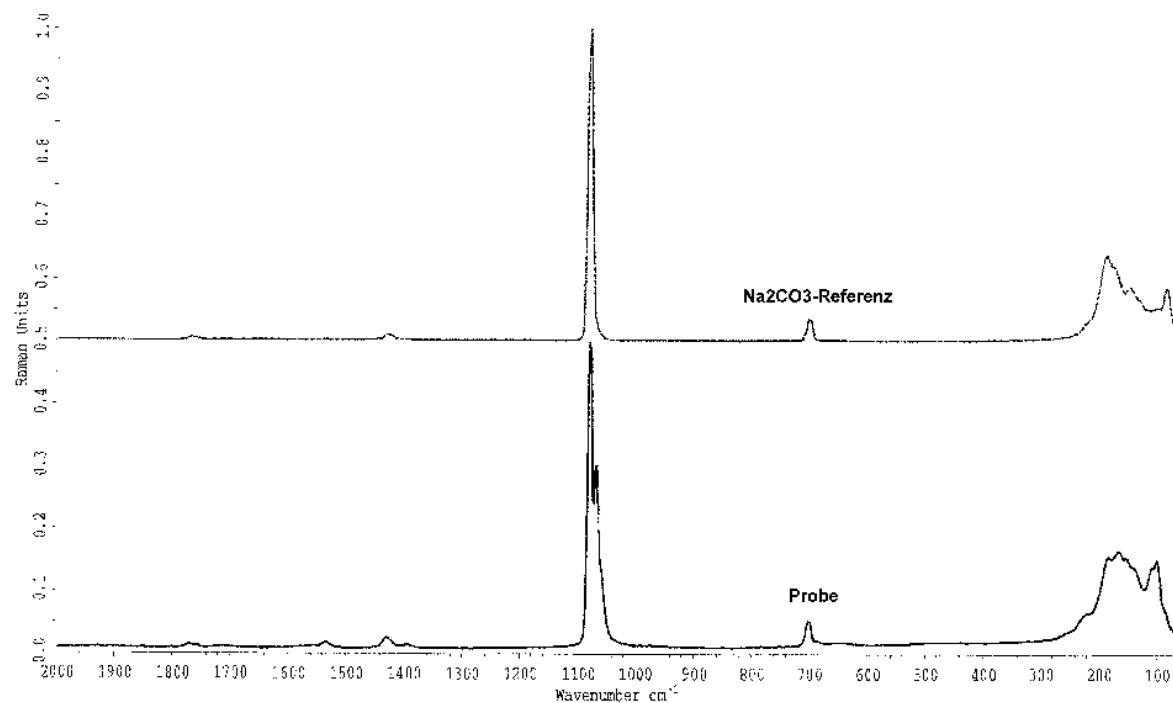


Abb. 2.7 Ramanspektrum des Na_2CO_3 in einer 5 ml Braunglasverpackung und der Referenz

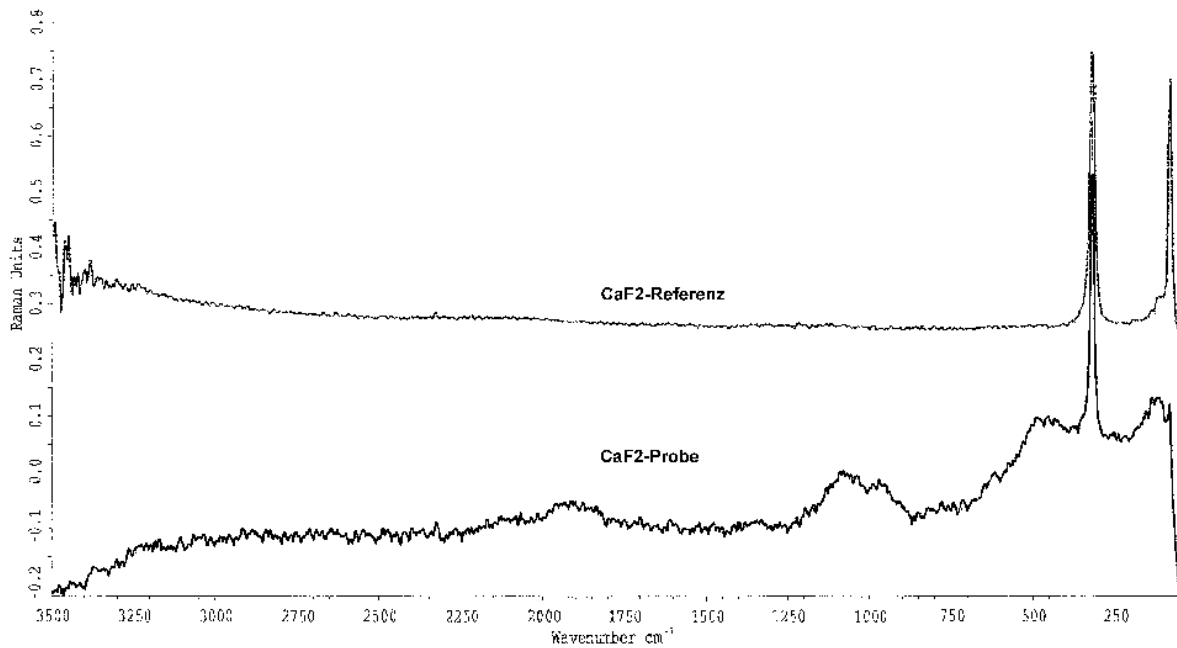


Abb. 2.8 Ramanspektrum des CaF_2 in einer 5 ml Braunglasverpackung und der Referenz

2.2.2.3 Fazit aus den Raman-Versuchen

Glasverpackungen sind stark fluoreszierend, so daß die durch die Glasverpackung erhaltene chemische Information über die Verbindung vom Untergrundspektrum der Verpackung überlagert wird.

Die verschiedenen Braunglasverpackungen (am Bsp. von $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$) haben einen großen Einfluß auf die Qualität der Ramanspektren. Ramanspektroskopie von Substanzen durch die ungeöffnete Verpackung im Rahmen der abfallspezifischen Zuordnung ist aufgrund dieses starken Einflusses nicht geeignet. Es wäre mit häufigen Falschzuordnungen zu rechnen.

2.2.3 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Die Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) als analytische Methode in der Prozeßkontrolle ist im Gegensatz zu den beiden vorher genannten Methoden nicht sehr verbreitet. Die Anwendungsgebiete der XRD als On-line-Analysenmethode liegen vorwiegend in der Mineralogie^[55,56] und in der Partikelanalyse^[57,58].

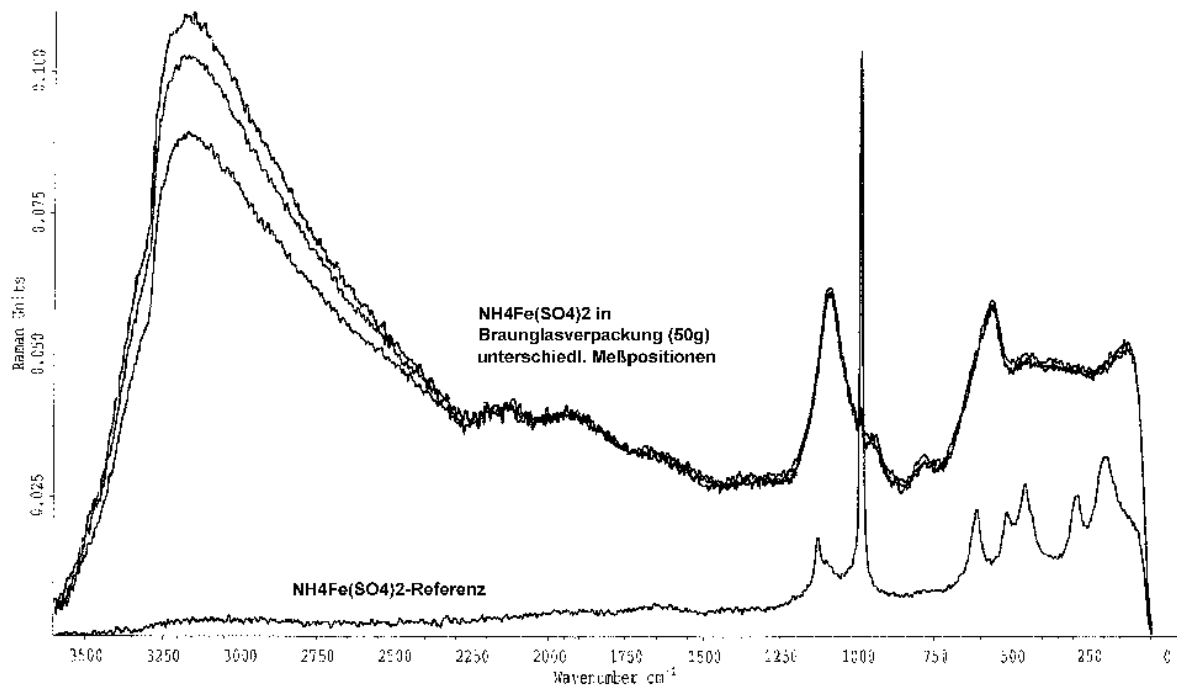


Abb. 2.9 Ramanspektrum des $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ in einer 5 g und in einer 50 g Braunglasverpackung)

Die Diffraktometrie beruht auf der Beugung (Diffraktion) der Röntgenstrahlen an den Elektronen der Gitteratome in Kristallen und der Interferenz der gebeugten Röntgenstrahlen. Aufgrund der Information über die räumliche Anordnung der Atome in der kristallinen Verbindung (Struktur) lassen sich diese Verbindungen charakterisieren. Das Debye-Scherrer-Verfahren ist die gebräuchlichste Methode. Hierbei werden feine Pulver (Korngröße $< 0,1$ mm) in zylindrische Röhrchen (Durchmesser: ca. 0,5 mm) gegeben und mit monochromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt. Die durch Beugung und Interferenz der Röntgenstrahlung erhaltenen Reflexe (abhängig von der geometrischen Anordnung und des Glanzwinkels, d.h. des Winkels, unter dem die monochromatische Röntgenstrahlung auf die Probe trifft) sind für untersuchte kristalline Verbindungen charakteristisch^[20,59].

2.2.3.1 Einfluß der Verpackung

In ersten Versuchen war die Möglichkeit einer XRD-Analyse durch PE-Verpackungen zu untersuchen. Dazu wurde ein Pulverdiffraktogramm einer PE-Verpackung (weiß, 100 mg) mit und ohne KCl aufgenommen. Anschließend erstreckte sich die XRD-Untersuchung auf KCl in einem Meßröhrchen mit und ohne Probenvorbereitung (gemörsert). Die Diffraktogramme sind in Abb. 2.10 dargestellt. Sie wurden unter folgenden Meßbedingungen aufgenommen:

Röhrenantikathodenmaterial	Mo
Röhrenstrom	40 kV
Röhrenspannung	40 mA
Kollimatoren u. Filter	keine
Meßbereich	8° - 25°
Meßbereichsschritte	341

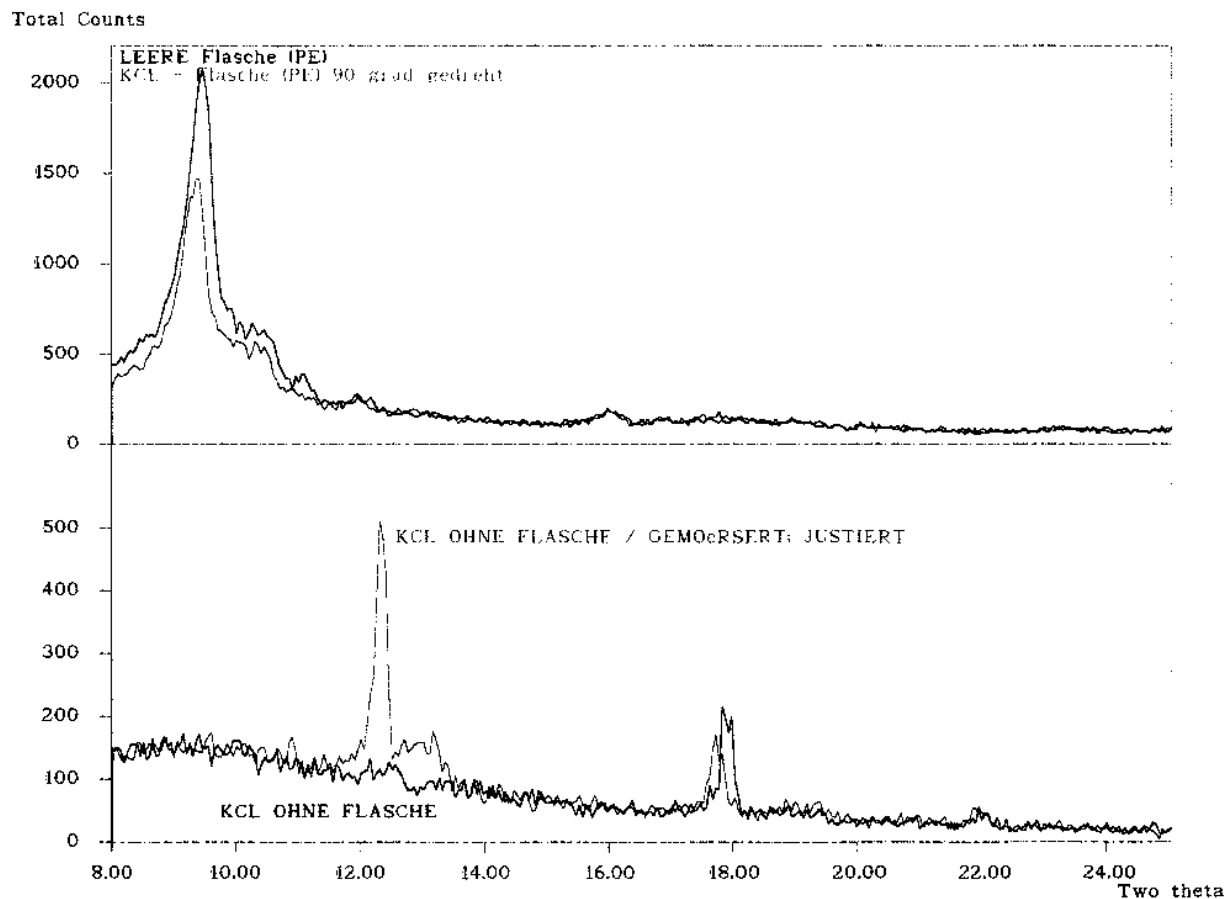


Abb. 2.10 Röntgendiffraktogramme von KCl in einer PE-Flasche und der leeren PE-Flasche (oberes Diffraktogramm), sowie von KCl ohne Probenvorbereitung und KCl mit Probenvorbereitung (ohne PE-Verpackung) (unteres Diffraktogramm)

2.2.3.2 Fazit aus den XRD-Versuchen

Die Diffraktogramme der leeren PE-Verpackung und von KCl in der PE-Verpackung zeigen keine Reflexe, die dem KCl zugeordnet werden können. Selbst der intensive KCl-Reflex (bei 12,9 2θ) ist nur bei der präparierten Probe im Meßröhrchen zu sehen. Grund hierfür ist die Vorzugsorientierung von Kristallen. Die Kristalle sind nicht statistisch verteilt, sondern richten sich nach einiger Zeit in eine bestimmte Richtung aus. Dadurch werden nicht alle Reflexe detektiert^[59].

Eine schnelle abfallspezifische Zuordnung von zurückgenommenen Substanzen mit der XRD durch die Verpackung ist aufgrund der nicht detektierbaren Reflexe, ungenauer Positionierung der Verpackung, Vorzugsorientierung der Kristalle und der schlechten Reproduzierbarkeit nicht möglich.

2.2.4 Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDRFA)

In der Literatur sind viele Beispiele für den Einsatz der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) für die On-line-Analytik aufgeführt. Der Anwendungsbereich reicht von der On-line-Kontrolle in der Kernindustrie^[60,61,62] bis hin zur Kontrolle von flüssigen und festen Stoffströmen in Industrieprozessen^[63,64,65,66,67,68,69,70,71,72,73,74]. Die Instrumentierung und Ausstattung der RFA-Apparaturen wird der jeweiligen analytischen Fragestellung angepaßt^[75,76,77,78,79,80,81,82,83,84,85,86]. Aufgrund der Schnelligkeit durch die simultane Bestimmung mehrerer Elemente wird hauptsächlich die energiedispersive RFA (EDRFA) für On-line-analytische Fragestellungen eingesetzt.

Trifft Röntgenstrahlung auf eine Substanz, werden Elektronen aus kernnahen Elektronenschalen eines Atoms entfernt. Die dabei entstehenden Elektronenlücken werden durch Elektronen aus den äußeren Schalen aufgefüllt. Bei dem Übergang der Elektronen aus den äußeren zu den inneren Schalen werden Röntgenquanten bestimmter Energie emittiert. Die Energie dieses emittierten Röntgenfluoreszenzquanten ist charakteristisch für das Atom und die Übergangsart des Elektrons. Durch Detektion der Röntgenfluoreszenzquanten können in der Substanz enthaltene Atome charakterisiert werden^[43,87,88].

2.2.4.1 Einfluß der Verpackungsmaterialien

Die erste Versuchsreihe beschäftigte sich mit der EDRFA-Identifizierung von Atomen durch PE- und Glasverpackungen. Dazu wurde ein Multielementstandard (bestehend aus den Elementen Mo, Ag, In, Sb, I, Ba, Ce, Ne, Sm, Gd, Dy, Yb) hergestellt und in einer PE-Verpackung (PE, weiß, 152 ml, Chargen-Nr.: 751 509 0152) und einer Glasverpackung (Glas, braun, 224 ml, Chargen-Nr.: 7 108 0224) mit einer EDRFA der Fa. Oxford, Modell ED 2000, durch die Verpackungswand gemessen. Die EDRFA-Meßbedingungen für die Elementanalyse durch die unterschiedlichen Verpackungsarten sind:

Antikathodenmaterial	Ag
Hochspannung	50 kV
Geometrie (Primärstrahl – Probe – Detektor)	90°
Primärstrahlfilter	keiner
Meßzeit	30 s

Die Stromstärke wurde bei diesem Gerät über die Totzeit reguliert. Die Totzeit ist die Zeit zwischen dem eingegangenen, registrierten Impuls bis zur erneuten Meßbereitschaft des Detektors und seiner Elektronik. Sie ist von Oxford so eingestellt, daß sie im Bereich $45 \pm 2\%$ der Meßzeit liegt. In Abb. 2.11 sind die EDRFA-Spektren der leeren PE-Verpackung und des Multielementstandards in der PE-Verpackung dargestellt. Die EDRFA-Spektren der leeren Glasverpackung und des Multielementstandards in der Glasverpackung sind in Abb. 2.12 zu sehen.

2.2.4.2 Fazit aus den EDRFA-Versuchen

Durch PE-Verpackungen lassen sich mit der EDRFA Elemente detektieren, deren Röntgenfluoreszenzlinien im Energiebereich von ca. 5 bis 37 keV liegen. Elemente, deren Röntgenfluoreszenzlinien im Energiebereich von ca. 20 bis 37 keV liegen, werden durch die Glasverpackung detektiert.

Ein Einsatz der EDRFA als schnelle abfallspezifische Zuordnung in der Rücknahme von Chemikalien ist nach diesen Vorversuchen möglich.

2.3 Bewertung und Beurteilung der vier analytischen Methoden

Ein Vergleich der vier Methoden nach den bisherigen Versuchen im Hinblick auf die Anforderungskriterien ist in Tabelle 2.1 aufgeführt. Die Anforderungen, d.h. was mit der Methode detektiert wird, die Analyse durch die PE-Verpackung, die Analyse durch die Glasverpackung und die Meßzeit sind in der ersten Spalte der Tabelle aufgeführt.

Mit der EDRFA war im Gegensatz zu den anderen drei untersuchten Methoden eine Analyse durch beide Verpackungsarten möglich (Tabelle 2.1). Mit der XRD wurde weder durch die PE- noch durch die Glasverpackung ein analytisch brauchbares Analysensignal gemessen. Somit scheidet diese Methode aus. Die Ramanspektroskopie scheidet aufgrund des starken Einflusses

ses der Glasverpackung und der Wanddicke auf die Ramanspektren, sowie des Defizits, nicht durch die PE-Verpackung zu messen, aus. Bei der NIR ist eine Analyse durch die PE-Verpackung nicht möglich. Aufgrund des hohen PE-Verpackungsanteils von etwa 71% (s. Abb. 2.2) kann auch diese Methode nicht in der abfallspezifischen Zuordnung für anorganische Verbindungen eingesetzt werden.

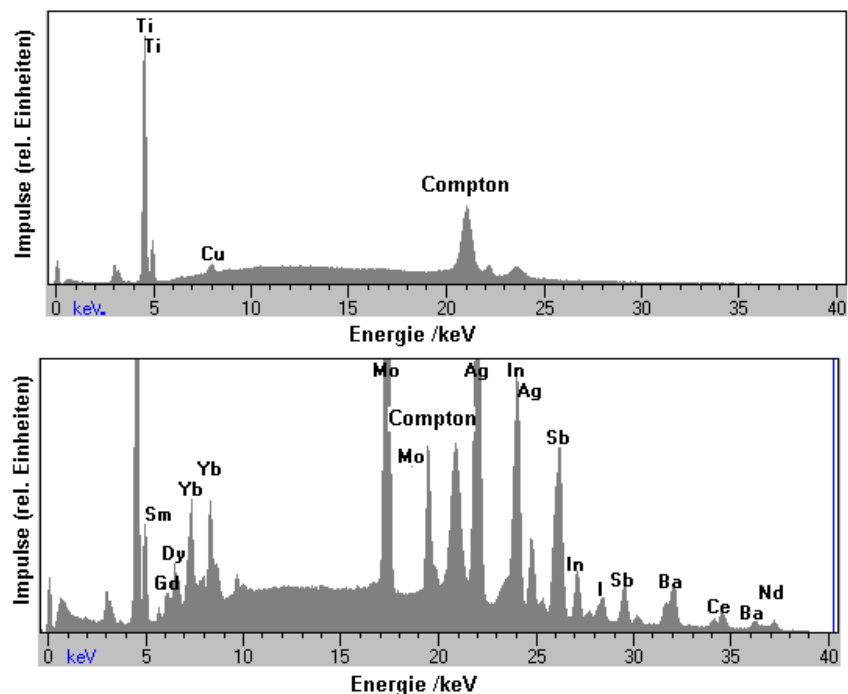


Abb. 2.11 Vergleich der EDRFA-Spektren der leeren PE-Verpackung (oberes Spektrum) und des Multielementstandards in der PE-Verpackung, Totzeit: 43%

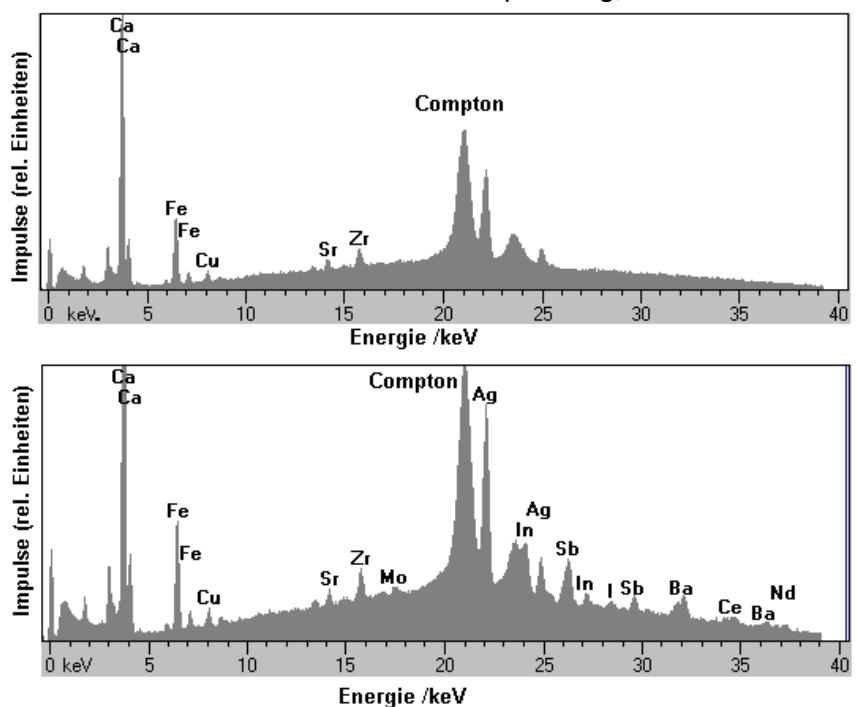


Abb. 2.12 Vergleich der EDRFA-Spektren der leeren Glasverpackung (oberes Spektrum) und des Multielementstandards in der Glasverpackung, Totzeit: 48%

Tabelle 2.1 Bewertung der vier analytischen Methoden nach den bisherigen Versuchen im Hinblick auf die Anforderungskriterien aus Abschnitt 2.1.2:

Anforderungskriterien	Raman- spektroskopie	NIR	XRD	EDRFA
mit der Methode detektierbar	symmetrische, unpolare und schwach polare Verbindungen	funktionelle Gruppen	Phasen	Elemente
Analyse durch PE- Verpackung	nein	nein	nein	ja
Analyse durch Glas- Verpackung	ja	ja	nein	ja
Meßzeit /s	10 bis 120	10 bis 60	30 bis 600	10 bis 60

Die EDRFA kann demnach als analytische Methode aufgrund der Möglichkeit der Analyse von Elementen durch die PE- und Glasverpackung als auch der kurzen Analysendauer von ca. 30 s in der abfallspezifischen Zuordnung von zurückgenommenen Chemikalien in Kleinpakungen eingesetzt werden.