5 Interpretation und Zuordnung der EDRFA-Spektren

5.1 Abfallspezifische Zuordnung

Die rechtlichen Grundlagen[8,9,10,11,12,13,14] bedeuten für die abfallspezifische Zuordnung von zurückgenommenen Substanzen (s. Abschnitt 1.2) folgendes:

- Die abfallspezifische Zuordnung mit der EDRFA erfolgt durch die ungeöffnete Verpackung.
- Die mit der EDRFA untersuchte Substanz wird in Zuordnungsgruppen (Erläuterung s. Abschnitt 5.1.1) eingeordnet.

5.1.1 Definition der Zuordnungsgruppen für die abfallspezifische Beurteilung

Die röntgenfluoreszenzanalytischen Messungen von Verbindungen in ihren Verpackungen[17] führen zu einer Unterteilung der Substanzen in drei Zuordnungsgruppen:

Zuordnungsgruppe 1	Mit der EDRFA detektierbare Fluoreszenzlinien für mehrere Elemente aus der Substanz (Mehr-Element-Gruppe)
Zuordnungsgruppe 2	Mit der EDRFA detektierbare Fluoreszenzlinien für ein Element aus der Substanz (Ein-Element-Gruppe)
Zuordnungsgruppe 3	Keine mit der EDRFA detektierbare Fluoreszenzlinie aus der Substanz (Kein-Element-Gruppe)

In die Mehr-Element-Gruppen werden Substanzen anhand Röntgenfluoreszenzlinien mehrerer Elemente, die durch die Verpackung detektiert werden, zugeordnet. Die Ein-Element-Gruppen sind der Oberbegriff für die Substanzen, in denen die Röntgenfluoreszenzlinien eines Elements durch die Verpackung detektiert werden. In die Kein-Element-Gruppe werden die Substanzen, deren Röntgenfluoreszenzlinien der Elemente nicht durch die Verpackung detektiert werden können, eingeordnet.

Die statistische Verteilung der Substanzen ohne Rücksicht auf die Verpackung (Glas und PE)[17] in die drei beschriebenen Zuordnungsgruppen ist in Abb. 5.1 dargestellt. Das Fließschema der drei Zuordnungsgruppen am Beispiel der EDRFA von Substanzen in PE-Verpackungen ist in Abb. 5.2 gezeigt. Die für die Zuordnungsgruppen ausschlaggebende Eigenschaft ist die OZ der Elemente in den Substanzen. Enthält eine Substanz in einer PE-Verpackung nur Elemente mit der OZ < 22, muß diese Substanz der Kein-Element-Gruppe

zugeordnet werden. Andererseits wird eine Substanz mit ein oder mehreren Elementen mit einer OZ > 22 den Ein-Element-Gruppen bzw. Mehr-Element-Gruppen zugeordnet (s. Abschnitt 3.2).

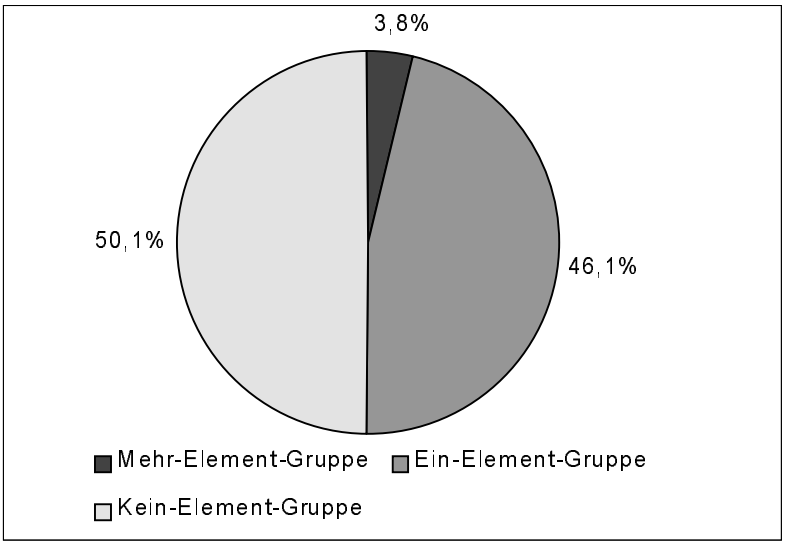


Abb. 5.1 Statistische Verteilung sämtlicher Substanzen[17] ohne Rücksicht auf die Verpakkung (Glas und PE) in die drei definierten Zuordnungsgruppen

5.1.2 Einfluß der Verpackung auf die Zuordnungsgruppen

5.1.2.1 Einfluß der Verpackungswanddicke auf die Röntgenfluoreszenzlinien-detektion

Die Wanddicken der Verpackungen variieren (s. Abschnitt 2.1.2), wie aus der Querschnittsskizze für die eckigen PE- und der runden Glasverpackung in Abb. 5.3 ersichtlich ist. Die PE-Verpackung zeigt an zwei Seiten eine herstellungsbedingte Naht und somit eine Wanddickenvergrößerung. Die Glaswanddicke ist aufgrund des Herstellungsprozesses nicht gleichmäßig (Schmelznaht und unterschiedliche Wanddickenbereiche).

Dieser Sachverhalt wirkt sich auf die EDRFA der Elemente aus, deren Röntgenfluoreszenzlinienintensität schwach ist. Am Beispiel von Cr in PE (Abb. 5.4) und Mo in Glas (Abb. 5.5) wurden die EDRFA-Spektren bei unterschiedlichen Probenpositionen und einer Meßzeit von 30 s aufgenommen. Die Wanddicke variierte so stark, daß die Fluoreszenzlinien in der dickeren Verpackungswand vollständig absorbiert wurden und somit nicht mehr detektierbar waren.

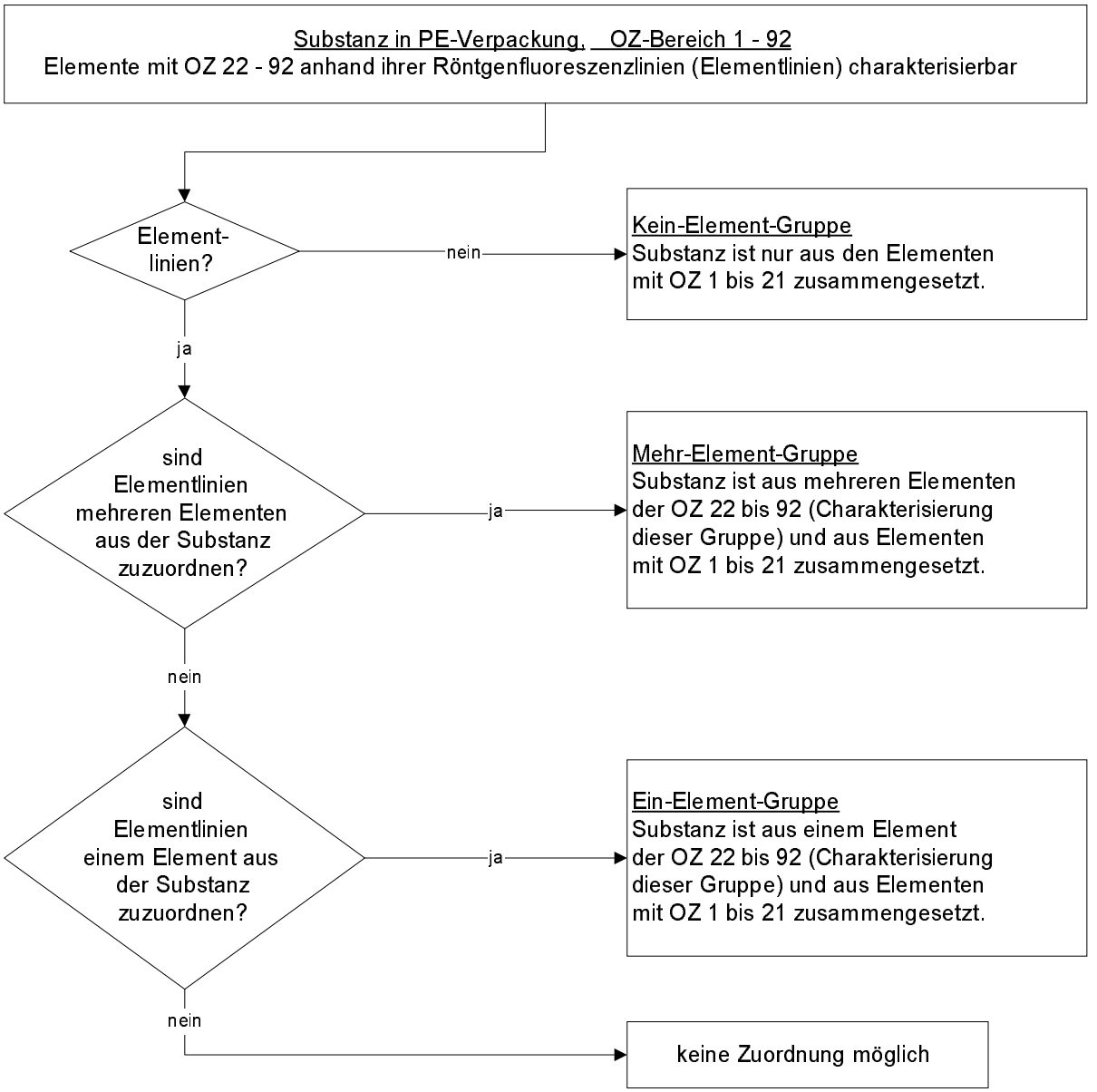


Abb. 5.2 Fließschema der Gruppenzuordnung am Beispiel der EDRFA von Substanzen in PE-Verpackungen über die Ordnungszahlen der Elemente in den Substanzen

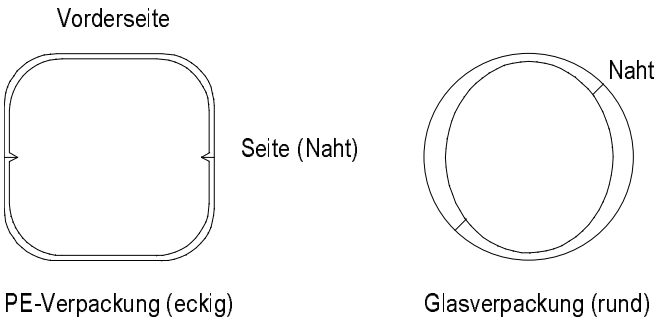


Abb. 5.3 Querschnitt einer eckigen PE-Verpackung (links) und einer runden Glasverpakkung (rechts)

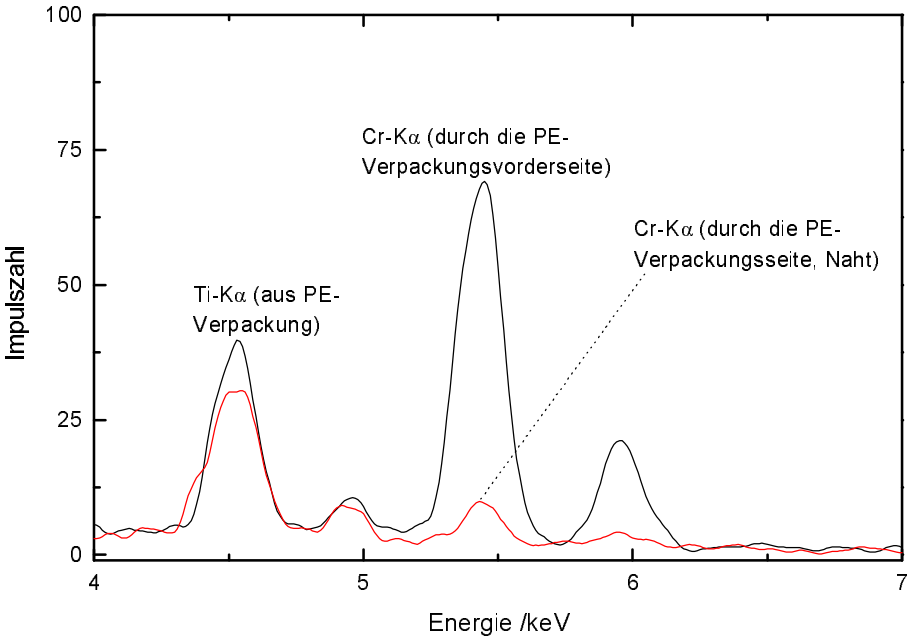


Abb. 5.4 EDRFA-Spektrenausschnitt (4 bis 7 keV) von Cr ($K_2Cr_2O_7$ in einer weißen 452 ml PE-Verpackung), gemessen durch die glatte Verpackungsvorderseite und durch die Naht. Strom: 2 mA, Spannung: 45 kV, 0,12 mm Ag-Primärstrahlfilter, 3 mm Detektorblende

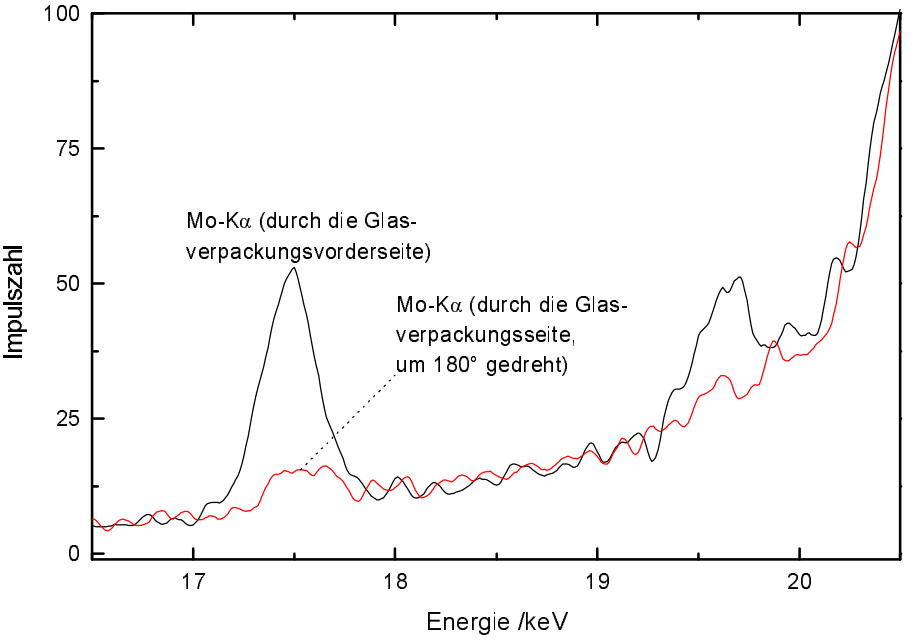


Abb. 5.5 EDRFA-Spektrenausschnitt (16,5 bis 20,5 keV) von Mo (MoS_2 in einer braunen 560 ml Glasverpackung), gemessen durch die Verpackungsvorderseite und um 180° gedreht), Strom: 2 mA, Spannung: 45 kV, 0,12 mm Ag-Primärstrahlfilter, 3 mm Detektorblende

5.1.2.2 Einfluß der Verpackungswanddicke auf die Peakparameter

Aus den Erkenntnissen des vorherigen Abschnitts werden für die Zuordnung von der Verpakkungswanddicke unabhängige Peakparameter bestimmt. Die zu untersuchenden Peakparameter sind Peakposition, Peakhalbwertsbreite, Peakfläche, S/N-Verhältnis der Elementpeaks und das Verhältnis der Elementpeaks zueinander (bezogen auf die Elementliniengesamtfläche) (Abb. 5.6). Das Verhältnis der Kα- zur Kβ-Linie ist ca. 80 : 20. Das Verhältnis der Lα- zur Lβ- und zur Lγ-Linie ist ca. 45 : 45 : 10[120].

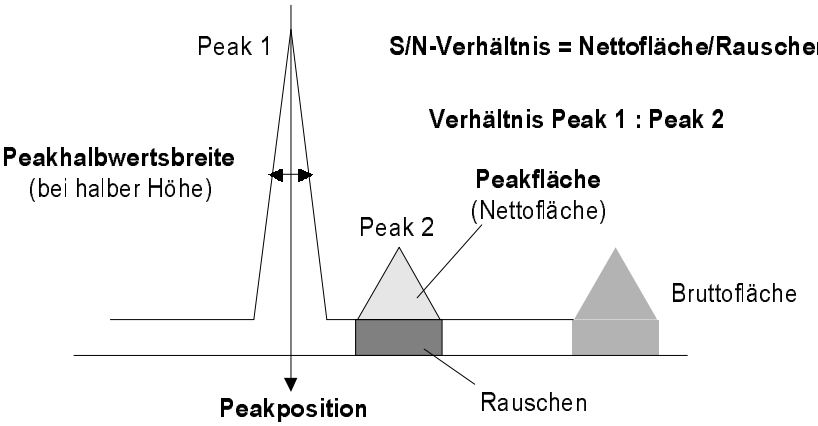


Abb. 5.6 Darstellung der Peakparameter (die untersuchten Peakparameter sind fett gedruckt)

Am Beispiel von $FeSO_4x7H_2O$ in verschiedenen weißen PE-Verpackungen (152 ml, 611 ml, 750 ml, 1801 ml u. 6003 ml) werden die einzelnen Peakparameter gegen die Verpackungsgröße aufgetragen (Abb. 5.7 bis Abb. 5.12). Die Messung erfolgte durch die Verpackungsvorderseite und dauerte 30 s.

Aus den Abb. 5.7 bis Abb. 5.12. geht deutlich hervor, daß die Peakposition, FWHM, das S/N-Verhältnis und das Peakflächenverhältnis, d.h. $Fläche_{K\alpha}/(Fläche_{K\alpha} + Fläche_{K\beta})$, von der Verpackungswanddicke unabhängig sind. Die Peakfläche ist dagegen von der Verpackungswanddicke abhängig. Je dicker die Verpackung, um so größer ist die Absorption der Röntgenfluoreszenzquanten in der Verpackungswand. Aus Abb. 5.9 ist zu erkennen, daß die höheren Peakflächen für die Verpackungsgrößen 611 ml und 750 ml offensichtlich auf dünnere Wanddicken im Vergleich zu anderen Verpackungsgrößen zurückzuführen sind. Dies wird durch den Herstellungsprozeß der PE-Verpackung verursacht. PE-Verpackungen bis 1000 ml werden mit der gleichen Menge an PE, aber in unterschiedlichen Formen hergestellt. Dadurch ist letztendlich die geringere Wandstärke bei den Verpackungsgrößen 611 ml und 750 ml zu erklären. Ein weiterer Einfluß auf die hohen Zählraten kann durch eine andere Geometrie für die 611 ml und 750 ml Verpackung im Vergleich zu den anderen Verpackungen aufgeführt werden (stärkere

Krümmung der Verpackungswand). In Tabelle 5.1 sind die Einflüsse der Verpackungswanddicke auf die einzelnen Peakparameter zusammenfassend aufgeführt.

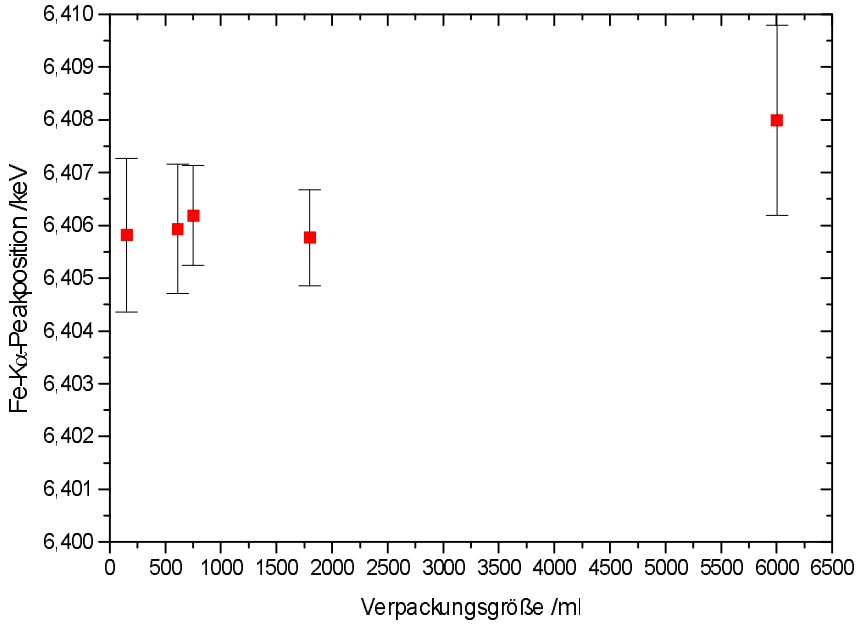


Abb. 5.7 Fe-Kα-Peakposition (Substanz: $FeSO_4x7H_2O$) in Abhängigkeit von der Verpakkungsgröße (PE, weiß, 152 ml, 611 ml, 750 ml, 1801 ml u. 6003 ml), Strom: 2 mA, Spannung: 45 kV, 0,12 mm Ag-Primärstrahlfilter, 3 mm Detektorblende

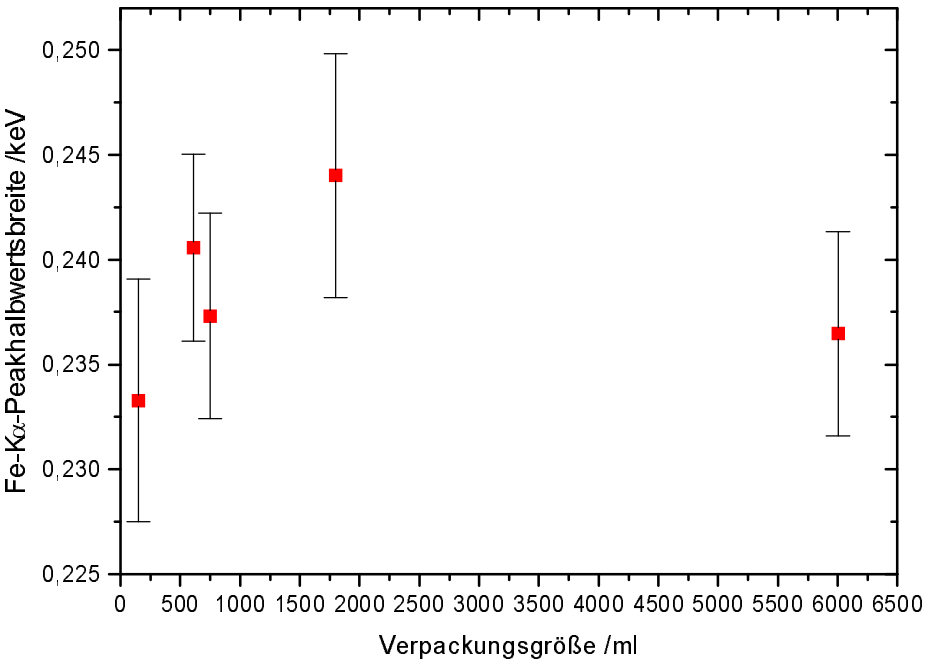


Abb. 5.8 Fe-Kα-Peakhalbwertsbreite (Substanz: $FeSO_4x7H_2O$) in Abhängigkeit von der Verpackungsgröße (PE, weiß, 152 ml, 611 ml, 750 ml, 1801 ml u. 6003 ml), Strom: 2 mA, Spannung: 45 kV, 0,12 mm Ag-Primärstrahlfilter, 3 mm Detektorblende

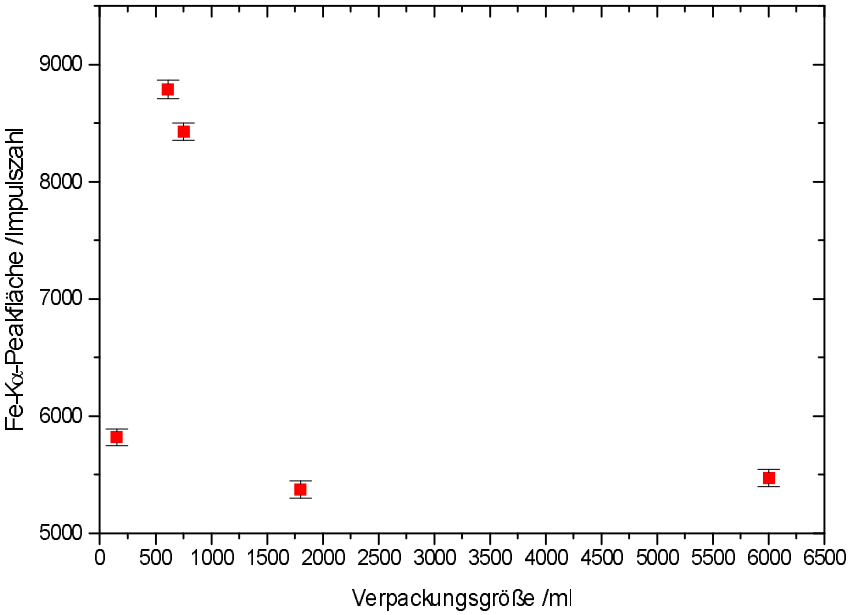


Abb. 5.9 Fe-Kα-Peakfläche (Substanz: $FeSO_4x7H_2O$) in Abhängigkeit von der Verpakkungsgröße (PE, weiß, 152 ml, 611 ml, 750 ml, 1801 ml u. 6003 ml), Strom: 2 mA, Spannung: 45 kV, 0,12 mm Ag-Primärstrahlfilter, 3 mm Detektorblende

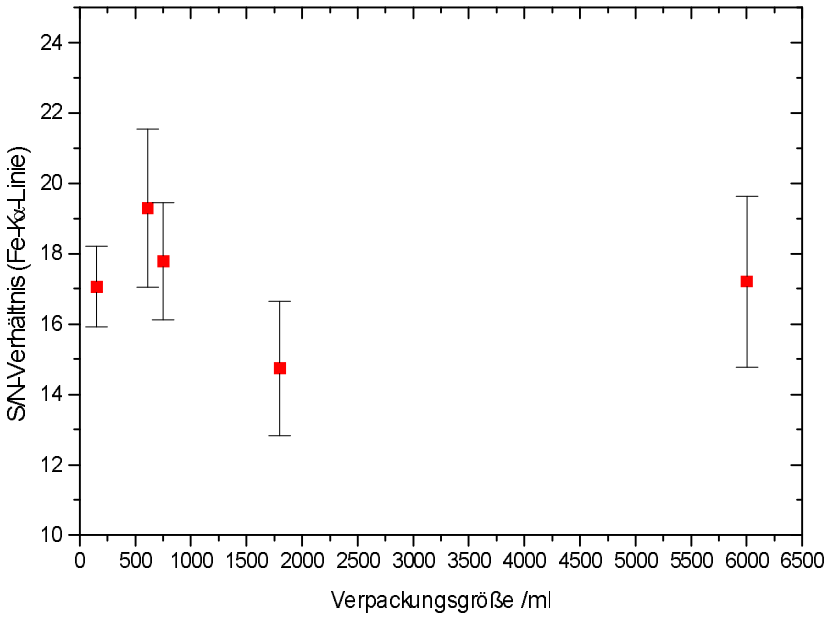


Abb. 5.10 S/N-Verhältnis der Fe-Kα-Linie (Substanz: $FeSO_4x7H_2O$) in Abhängigkeit von der Verpackungsgröße (PE, weiß, 152 ml, 611 ml, 750 ml, 1801 ml u. 6003 ml), Strom: 2 mA, Spannung: 45 kV, 0,12 mm Ag-Primärstrahlfilter, 3 mm Detektorblende

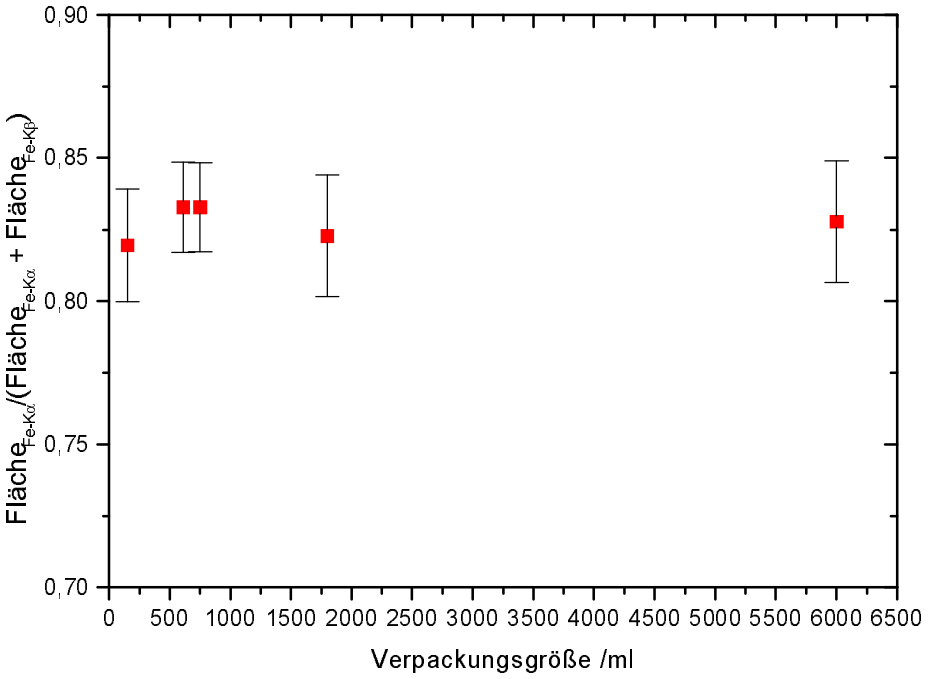


Abb. 5.11 Fläche$_{K\alpha}$/(Fläche$_{K\alpha}$ + Fläche$_{K\beta}$), Substanz: $FeSO_4x7H_2O$, in Abhängigkeit von der Verpackungsgröße (PE, weiß, 152 ml, 611 ml, 750 ml, 1801 ml u. 6003 ml), Strom: 2 mA, Spannung: 45 kV, 0,12 mm Ag-Primärstrahlfilter, 3 mm Detektorblende

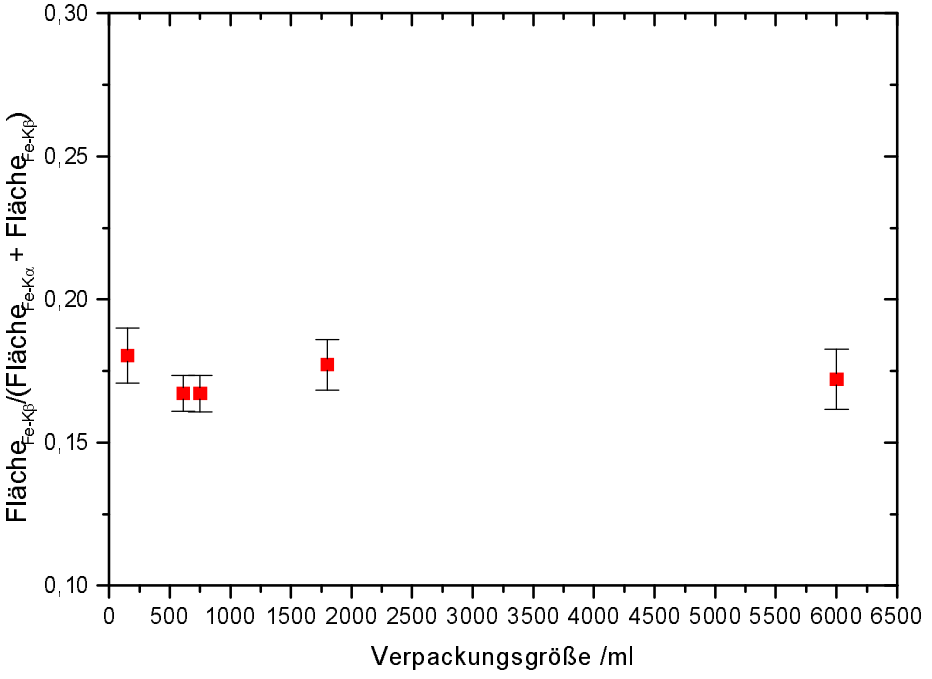


Abb. 5.12 Fläche$_{K\beta}$/(Fläche$_{K\alpha}$ + Fläche$_{K\beta}$), Substanz: $FeSO_4x7H_2O$, in Abhängigkeit von der Verpackungsgröße (PE, weiß, 152 ml, 611 ml, 750 ml, 1801 ml u. 6003 ml), Strom: 2 mA, Spannung: 45 kV, 0,12 mm Ag-Primärstrahlfilter, 3 mm Detektorblende

Tabelle 5.1 Zusammenfassung der von der Verpackungswanddicke abhängigen Peakparameter der Meßreihen aus den Abb. 5.7 bis Abb. 5.12

Peakparameter	unabhängig	abhängig
Peakposition	**x**	-
Peakhalbwertsbreite	**x**	-
Peakfläche	-	**x**
S/N-Verhältnis	**x**	-
Peakflächenverhältnis	**x**	-

5.2 Versuche zur Unterteilung der Zuordnungsgruppen mit Hilfe physikalisch-chemischer Parameter

5.2.1 Einleitung

3,8% der zurückgenommenen Substanzen werden aufgrund ihrer EDRFA-Signale im Spektrum in die Mehr-Element-Gruppe eingeordnet. Aufgrund der hohen analytischen Information, d.h. mehr als ein Element ist mit der EDRFA durch die Verpackung detektierbar, ist für diese Gruppe die Zuordnung des EDRFA-Spektrums zum Substanzetikett ausreichend und wurde deswegen nicht mit den folgenden beschriebenen Methoden untersucht. 46,1% der zurückgenommenen Substanzen können der Ein-Element-Gruppe und 50,1% der Kein-Element-Gruppe zugeordnet werden. Eine weitere Unterteilung in mehrere Zuordnungsgruppen wurde angestrebt. Die Versuche dazu erfolgten mit der

- Matrixkorrektur (mit dem Comptonstreupeak für die Ein-Element-Gruppe) und
- der Methode der mittleren Ordungszahl (für die Ein-Element- und Kein-Element-Gruppen).

5.2.2 Für die Fragestellung relevante Wechselwirkungen zwischen Röntgenstrahlung und der Materie

Die Aufteilung der verschiedenen Wechselwirkungen der Röntgenstrahlung mit dem Probenmaterial ist von verschiedenen Faktoren abhängig:

- Primärstrahlungsenergie,
- Art der Primärstrahlung (monochromatische oder polychromatische Röntgenstrahlung),
- Meßgeometrie,
- Mittlere Ordnungszahl,

- Eigenschaften der Probe: mittlere Ordnungszahl, Massenschwächungskoeffizient, Dichte, Struktur der Materie, Korngröße u.a.

Der Zusammenhang zwischen den Wechselwirkungen der Röntgenstrahlen mit dem Probenmaterial und den Materialeigenschaften (z.B. Elektronenzahl und –dichte, Materialdichte, Partikelgröße, Kristallwassergehalt, etc.) ist seit langem bekannt[133,134,135]. Bei diesen Wechselwirkungen sind Ähnlichkeiten zur sichtbaren Strahlung zu erkennen, allerdings spielen die unterschiedlichen Energien eine große Rolle. Röntgenstrahlung wird ebenfalls beim Übergang von einer zur anderen Materie gebrochen und reflektiert. Der Anteil und der Effekt der Brechung sind aber sehr gering. Wichtiger sind die Wechselwirkungen bei der Röntgenstrahlenschwächung beim Durchgang durch das Probenmaterial. Das Schwächungsgesetz für Röntgenstrahlung (s. Gl. 5.1, x = Schichtdicke, I = Strahlungsintensität, μ = Massenschwächungskoeffizient) gleicht dem Lambert-Beer-Gesetz[44], das die Schwächung und die damit verbundenen Wechselwirkungen des Lichts beim Durchgang durch das Probenmaterial beschreibt.

Gl. 5.1 $$I = I_0 \times e^{-(\mu x)}$$

Der Unterschied zu dem Lambert-Beer-Gesetz liegt in dem Massenschwächungskoeffizienten (μ). Im Lambert-Beer-Gesetz werden die Wechselwirkungen des Lichts mit einer ausgewählten Komponente (d.h. Verbindung) in dem Probenmaterial betrachtet, während im Schwächungsgesetz für Röntgenstrahlung die Wechselwirkungen der Röntgenstrahlung mit allen Komponenten (d.h. Atome) in dem Probenmaterial berücksichtigt werden müssen. Der Massenschwächungskoeffizient einer Verbindung $A_aB_bC_c$ wurde nach Gl. 5.2 in Abhängigkeit der entsprechenden Energie berechnet[136].

Gl. 5.2 $$\mu(E)_{AaBbCc} = \frac{a\mu(E)_A M_A + b\mu(E)_B M_B + c\mu(E)_C M_C}{M_{AaBbCc}}$$

Die Wechselwirkung der Röntgenstrahlen mit Materie führt zu den hier untersuchten zwei Meßeffekten:

- Durch Photo- und Compton-Effekt wird charakteristische Röntgenfluoreszenzstrahlung der Probenelemente erzeugt und
- an Probenelementatomen wird Röntgenstrahlung gestreut (elastische und inelastische Streuung von Röntgenstrahlung an Elektronen, s. Abb. 5.13).

Im Massenschwächungskoeffizient sind die Absorptions- und Streueffekte berücksichtigt. Mit zunehmender Ordnungszahl nimmt der Absorptionsanteil bei konstanter Primärstrahlenergie zu und der Streuanteil ab.

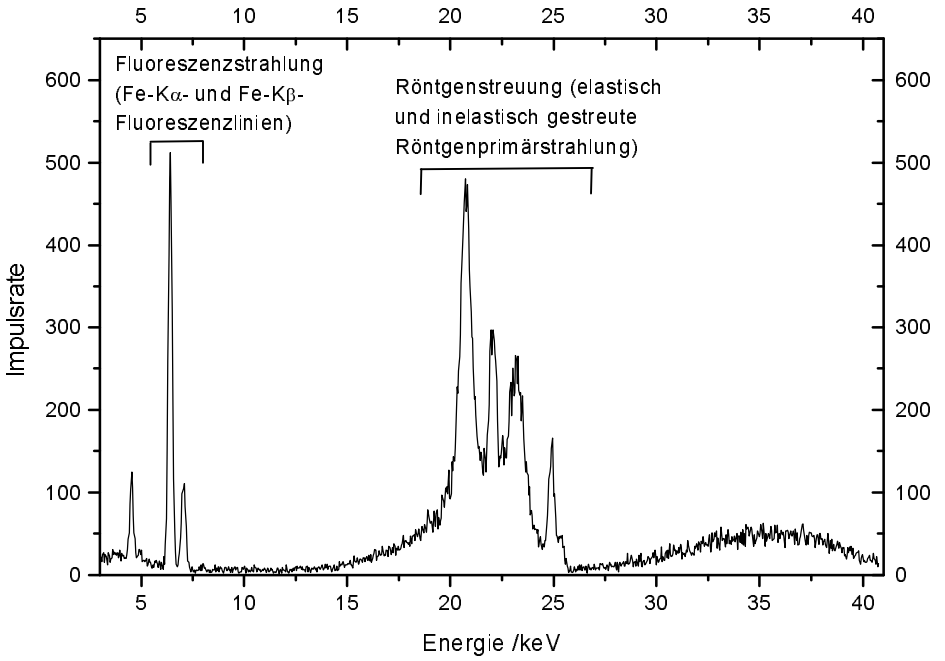


Abb. 5.13 EDRFA-Spektrum von $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2x6H_2O$ (PE-Verpackung, weiß, 80 ml) Meßzeit: 30 s, Strom: 4 mA, Spannung: 45 kV, 0,12 mm Ag-Primärstrahlfilter, 3 mm Detektorblende, beschriftet sind die vom Probenmaterial erzeugten Signalbereiche

Die photoelektrische Wechselwirkung entsteht in folgender Reihenfolge (beschrieben am Beispiel der K-Schale):

- Ein Röntgenquant trifft auf ein Elektron z.B. der K-Schale und überträgt seine gesamte Energie, die größer als die Bindungsenergie des Elektrons ist, auf das Elektron.
- Das Elektron wird mit der Röntgenprimärenergie, vermindert um die K-Elektronenbindungsenergie, aus der K-Schale herausgeschlagen (= Photoelektron).
- Die Lücke in der K-Schale wird durch ein Elektron aus z.B. der L-Schale gefüllt. Hierbei wird ein Röntgenquant (= Röntgenfluoreszenz) mit dem Energiebetrag der K-Elektronenbindungsenergie vermindert um die L-Elektronenbindungsenergie freigesetzt.
- Das Röntgenquant kann durch einen inneren Photoeffekt wiederum ein Elektron freimachen (Auger-Elektron).

Die Erzeugung von Röntgenfluoreszenzquanten und Auger-Elektronen sind gegenläufige Vorgänge. Die Anzahl der emittierten Auger-Elektronen nimmt mit größer werdender Ordnungszahl ab[87,88].

Die Röntgenprimärstrahlung wird an den Elektronen der Probe gestreut, d.h. sie ändert ihre Richtung. Besitzt die gestreute Röntgenstrahlung dieselbe Energie wie die einfallende Primärstrahlung, wird von elastischer (kohärenter) Streuung (Rayleigh-Streuung) gesprochen. Inelastische (inkohärente) Streuung (Compton-Streuung) entsteht, wenn die Primärstrahlung bei

der Wechselwirkung mit dem Elektron einer Energieänderung unterliegt. Die Höhe der Energieänderung ist von dem Streuwinkel (s. Abschnitt 3.3) abhängig.

Spatz[137] untersuchte in seiner Arbeit den Einsatz der Compton- und Rayleigh-Streulinien zur Lösung analytischer Fragestellungen, wie z.B. die Matrixkorrektur. Die Intensität und Verteilung der Compton- und Rayleigh-Streustrahlung und ihre Verwendung in der EDRFA sind von verschiedenen Faktoren und Eigenschaften abhängig:

- Auflösung der Compton- und Rayleigh-Streulinien im EDRFA-Spektrum (vgl. Abschnitt 3.3)
- Die Intensität der Streustrahlung hängt von der OZ der Matrix ab. Elemente mit hoher OZ verschieben das Intensitätsverhältnis von Compton- zu Rayleigh-Streuung nach kleineren Werten.
- Die Intensitäten der Compton- und Rayleigh-Streulinien nehmen mit größer werdenden Massenschwächungskoeffizienten ab.
- Die Schichtdicke der Probe beeinflußt die Intensität der Compton- und Rayleigh-Streustrahlung. Eine substanzspezifische Aussage mit der Compton- und Rayleigh-Streustrahlung kann nur bei unendlicher Schichtdicke der Probe erhalten werden.
- Je größer die Schüttdichte einer Substanz ist, um so größer sind die Intensitäten der Compton- und Rayleigh-Streulinien.

5.2.3 Unterteilung der Ein-Element-Gruppe mit Hilfe der Matrixkorrektur

Die Comptonstreuung wird in vielen Anwendungen zur Korrektur von Unterschieden der Dichte und der Körnung von Proben- und Standardmaterial eingesetzt[63,87,138]. Das Intensitätsverhältnis von Röntgenfluoreszenzlinie und Comptonstreupeak ist konstant und somit unabhängig von kleinen Unterschieden der Probenmatrix. Diese Matrixkorrektur wird zur Gehaltsbestimmung von Elementen verwendet. Der Zusammenhang zwischen dem Intensitätsverhältnis (Röntgenfluoreszenzlinie/Comptonstreupeak) und der Konzentration, u.a. auch dem Elementmassengewichtsanteil (Massenanteil) ist linear. Die Matrixkorrektur wird auf die weitere Unterteilung der Ein-Element-Gruppen am Beispiel verschiedener Verbindungen der drei Elemente Chrom, Eisen und Barium (Tabelle 5.2) in derselben PE-Verpackung (weiß, 80 ml), um Verpackungseinflüsse konstant zu halten, angewendet (10 Wiederholungsmessungen, Meßzeit: 30 s). Der Massenanteil eines Elements in der Substanz wird nach Gl. 5.3 berechnet (M = molare Masse /g/mol).

$$\text{Gl. 5.3} \qquad w_{Element} = \frac{M_{Element}}{M_{Substanz}}$$

Tabelle 5.2 Molare Masse, Elementmassenanteil der Substanzen aus den drei Zuordnungsgruppen Chrom, Eisen und Barium

Zuordnungsgruppe	Substanz	M /g/mol	w
Chrom	$KCr(SO_4)_2x12H_2O$	499,41	0,10
	$K_2Cr_2O_7$	294,19	0,18
	$CrCl_3x6H_2O$	266,45	0,20
	$(NH_4)_2CrO_4$	152,07	0,34
	Cr_2O_3	151,99	0,34
Eisen	$FeSO_4x7H_2O$	278,02	0,20
	$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2x6H_2O$	392,14	0,14
	$K_4[Fe(CN)_6]x3H_2O$	422,39	0,13
	$K_3[Fe(CN)_6]$	329,26	0,17
	$FeCl_3x6H_2O$	270,3	0,21
	Fe_2O_3	159,69	0,35
	Fe	55,85	1
Barium	$Ba(CH_3COO)_2$	255,43	0,54
	$BaCl_2x2H_2O$	244,28	0,56
	$BaSO_4$	233,4	0,59
	$BaCO_3$	197,35	0,7

In Abb. 5.14 ist das Element-Kα-/Compton-Intensitätsverhältnis (Nettoflächen) der Substanzen der drei Zuordnungsgruppen Chrom, Eisen und Barium in Abhängigkeit vom Elementmassenanteil aufgetragen. Die Flächen der Elementlinien und des Compton-Streupeaks wurden mit der Auswertesoftware MCDWIN® bestimmt, indem die zu integrierenden Fenster am Anfang und Ende des jeweiligen Peaks gesetzt wurden (ermittelt durch die 1. Ableitung des Spektrums).

Mit Hilfe des Bestimmtheitsmaßes (R^2) wird die Varianz (Streuung der Meßwerte) bei einer linearen Regression zwischen den y- und x-Werten angegeben[131]. In diesem Fall wird mit R^2 die Varianz zwischen dem Intensitätsverhältnis der Element- und Comptonlinie und dem Elementmassenanteil beschrieben. In Tabelle 5.3 sind die drei Zuordnungsgruppen, die Anzahl der untersuchten Substanzen und dessen Bestimmtheitsmaß aus der linearen Regression dargestellt. Das Maß für die Sortierung nach den verschiedenen Matrices ist die Ordnungszahl (OZ) des mit der EDRFA detektierbaren Elements.

Die Matrixkorrektur kann durch die Verpackung nicht für alle Element-Gruppen angewendet werden. Diese Aussage wird durch das Bestimmtheitsmaß für die lineare Regression der drei ausgewählten Gruppen (Tabelle 5.3) bestätigt. Die sieben Eisenverbindungen zeigen keinen

erkennbaren linearen Zusammenhang zwischen dem Elementmassenanteil und der mit der Comptonfläche korrigierten Elementlinie. Hingegen sind diese Zusammenhänge bei den Chrom- und Barium-Verbindungen zu erkennen.

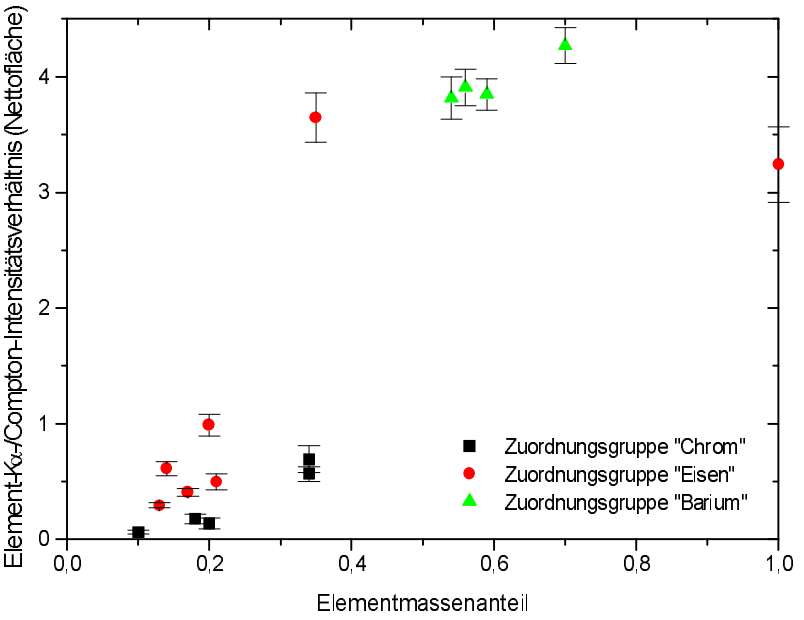


Abb. 5.14 Element-Kα-/Compton-Intensitätsverhältnis (Nettoflächen) in Abhängigkeit vom Elementmassenanteil der in Tabelle 5.2 beschriebenen Substanzen

Tabelle 5.3 Auflistung der drei Zuordnungsgruppen, die Anzahl der untersuchten Substanzen und ihr Bestimmtheitsmaß aus der linearen Regression (ermittelt aus der Auftragung des Intensitätsverhältnisses der Element- und Comptonlinie gegen den Elementmassenanteil).

Zuordnungsgruppe	Substanzanzahl	Bestimmtheitsmaß, R^2
Chrom	5	0,932
Eisen	7	0,545
Barium	4	0,910

5.2.4 Unterteilung der Ein-Element-Gruppe und Kein-Element-Gruppe mit der Methode der mittleren Ordnungszahl

In der Literatur wird ein linearer Zusammenhang zwischen dem Intensitätsverhältnis der Rayleigh- und Compton-Streustrahlung (Rayleigh-/Compton-Intensitätsverhältnis) und der mittleren Ordnungszahl einer Verbindung beschrieben[139,140,141]. Die mittlere Ordnungszahl einer Substanz $A_aB_bC_c$ ist über Gl. 5.4 definiert[141]. Hierbei sind M die molare Masse, OZ die Ordnungszahl sowie a, b, und c die stöchiometrischen Faktoren des jeweiligen Elements.

Gl. 5.4 $$\overline{OZ}_{AaBbCc} = \frac{OZ_A \times a \times M_A + OZ_B \times b \times M_B + OZ_C \times c \times M_C}{M_{AaBbCc}}$$

Die Abhängigkeit der Rayleigh-/Compton-Intensitätsverhältnisse von der mittleren OZ ($\overline{OZ}$) wurde in zwei Meßreihen auf ihre Anwendbarkeit hin untersucht (verwendete Substanzen: s. Tabelle 5.4). Die Untersuchungen (10 Messungen) erfolgten in jeweils der gleichen PE-Verpackung, um Streueinflüsse der Verpackung konstant zu halten (weiß, 80 ml) und bei einer Meßzeit von 30 s. Das Rayleigh-/Compton-Intensitätsverhältnis der Substanzen ist in Abb. 5.15 (Meßreihe 1) und in Abb. 5.16 (Meßreihe 2) gegen deren $\overline{OZ}$ aufgetragen. Die Integrationsgrenzen im Spektrum wurden mit der 1. Ableitung (s. Abschnitt 5.2.3) bestimmt.

Ein linearer Zusammenhang zwischen dem Rayleigh-Compton-Intensitätsverhältnis und der $\overline{OZ}$ ist für die beiden Meßreihen nur im unteren $\overline{OZ}$-Bereich von 6 bis 14 zu erkennen. Der Gesamtverlauf des Intensitätsverhältnisses in Abhängigkeit von der $\overline{OZ}$ ist nicht linear. Der gesamte $\overline{OZ}$-Bereich von 6 bis 82 wurde in drei Bereiche ($\overline{OZ}$-Bereich 1: 6 bis 14, $\overline{OZ}$-Bereich 2: 14 bis 29 und $\overline{OZ}$-Bereich 3. 32 bis 82) unterteilt. Die Steigung und R^2 wurden aus der linearen Regression für diese drei Bereiche berechnet (s. Tabelle 5.5).

Tabelle 5.4 Verwendete Substanzen der zwei Meßreihen für die Untersuchung des Zusammenhangs zwischen dem Rayleigh-/Compton-Intensitätsverhältnis und der mittleren Ordungszahl ($\overline{OZ}$) (nach aufsteigender $\overline{OZ}$ sortiert)

Meßreihe 1			Meßreihe 2		
Substanz	M /g/mol	$\overline{OZ}$	Substanz	M /g/mol	$\overline{OZ}$
Li_2CO_3	73,86	6,734	$Ba(CH_3COO)_2$	255,43	32,263
$Li_2SO_4xH_2O$	127,92	9,353	$BaSO_4$	233,40	36,792
Na_2SO_4	142,04	10,776	$BaCO_3$	197,35	41,278
KH_2PO_4	136,09	12,647	$BaCl_2x2H_2O$	244,28	52,282
$CuSO_4x5H_2O$	249,69	14,09	$Pb(CH_3COO)_2x3H_2O$	379,33	47,943
LiCl	42,39	14,708	$Pb(NO_3)_2$	331,23	54,207
$CuCO_3xCu(OH)_2$	221,12	19,9	$PbCl_2$	278,12	65,424
$CuCl_2x2H_2O$	170,48	20,907	Pb	207,19	82
CuO	79,55	24,76			
Cu	63,55	29			

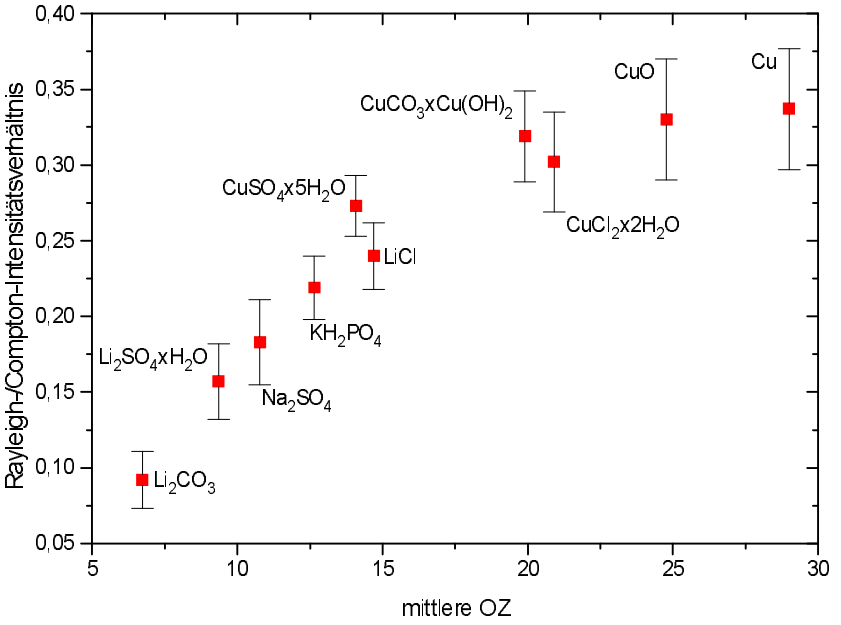


Abb. 5.15 Rayleigh-/Compton-Intensitätsverhältnis in Abhängigkeit von der mittleren Ordnungszahl (Meßreihe 1, Tabelle 5.4), Strom: 2 mA, Spannung: 45 kV, 0,12 mm Ag-Primärstrahlfilter, 3 mm Detektorblende, 10 Wiederholungsmessungen

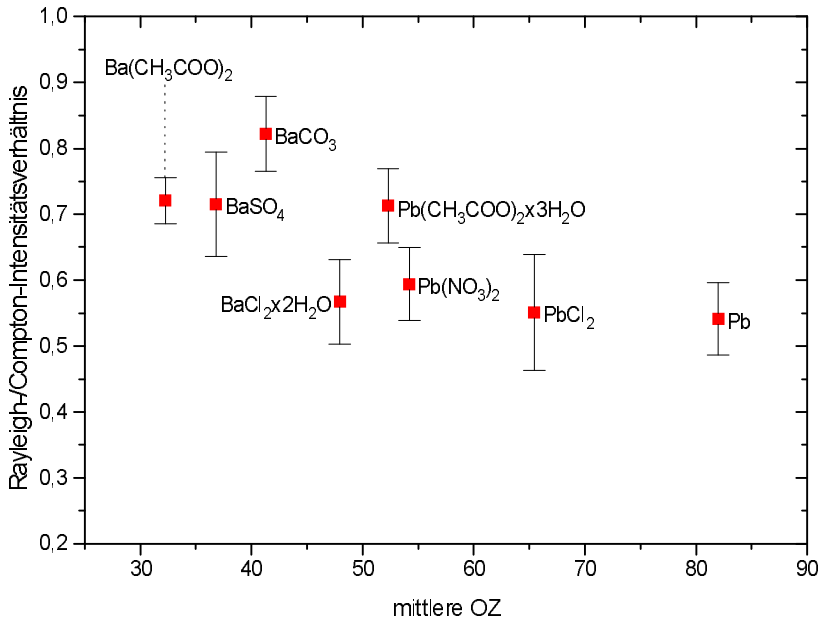


Abb. 5.16 Rayleigh-/Compton-Intensitätsverhältnis in Abhängigkeit von der mittleren Ordnungszahl (Meßreihe 2, Tabelle 5.4), Strom: 2 mA, Spannung: 45 kV, 0,12 mm Ag-Primärstrahlfilter, 3 mm Detektorblende, 10 Wiederholungsmessungen

Die Methode der $\overline{OZ}$ ist zur weiteren Unterteilung von Zuordnungsgruppen im $\overline{OZ}$-Bereich von 15 bis 82 aufgrund der Nichtlinearität und der nicht eindeutigen Zuordnung (Abb. 5.15,

Abb. 5.16 und Tabelle 5.5) nicht möglich. Eine weitere Unterteilung der Gruppen für den unteren $\overline{OZ}$-Bereich von 6 bis 14 ist wegen der großen Meßwertstreuung nicht geeignet. Die Nichtlinearität kann unter anderem auf die Informationstiefe der Substanz zurückgeführt werden. Die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung ist bei Verbindungen mit großen $\overline{OZ}$ geringer. Eine Dichtekorrektur der $\overline{OZ}$ wurde analog den Literaturstellen nicht durchgeführt.

Tabelle 5.5 Anzahl der Substanzen, Steigung und R^2 für die drei $\overline{OZ}$-Bereiche

$\overline{OZ}$-Bereich	Substanzanzahl	Steigung	R^2 (Steigung)
6 bis 14	5	0,024	0,987
14 bis 29	5	0,006	0,785
32 bis 82	8	-0,05	0,54

5.3 Der Einsatz multivariater statistischer Methoden zur Unterteilung der Zuordnungsgruppen

5.3.1 Multivariate statistische Anwendungen in der EDRFA

Die Bestandteile einer herkömmlichen EDRFA-Auswertung, d.h. Identifizierung, Bearbeitung, Berechnung und Quantifizierung (z.B. mit der Matrixkorrektur über den Comptonstreupeak) der Röntgenfluoreszenzlinien[142,143,144,145,146,147,148,149,150,151] lassen sich aufgrund der in den Abschnitten 5.1 und 5.2 beschriebenen Ergebnisse nicht auf die durch die Verpackung aufgenommenen EDRFA-Spektren anwenden. Für die Kein-Element-Gruppe versagt die herkömmliche EDRFA-Auswertung aufgrund fehlender Röntgenfluoreszenzlinien.

Zwischen verschiedenen Eigenschaften einer Substanz (z.B. $\overline{OZ}$, Massenschwächungskoeffizient, physikalische Dichte, Schüttdichte, Körnung, Kristallwasser, d.h. letztendlich die Elektronendichte) und der durch sie erzeugten elastischen und inelastischen Röntgenstreuung im EDRFA-Spektrum besteht ein Zusammenhang. Die in Abschnitt 5.2 besprochenen Methoden können aufgrund von großen Meßwertstreuungen und der fehlenden Kenntnis aller beeinflussenden Parameter für einige Zuordnungsgruppen nicht für eine weitere Unterteilung angewendet werden.

Bei anderen analytischen Verfahren, deren Spektren sich einer direkten Auswertung entziehen, werden Verfahren der multivariaten Statistik erfolgreich eingesetzt[18,28]. Die Leistungsfähigkeit der NIR-Spektroskopie beispielsweise basiert zum großen Teil auf dem Einsatz von

chemometrischen Methoden zur Unterscheidung und Quantifizierung sehr ähnlicher Spektren unterschiedlicher Substanzen[152,153,154,155]. Auf durch mehrere Variable beeinflußten Daten (= multivariat) werden multivariate statistische Berechnungen angewendet[156,157]. In der Umweltanalyse[158], in der Produktion[159] und im Vergleich von Meßergebnissen, die durch verschiedene analytische Methoden erhalten wurden[160], spielen multivariate statistische Verfahren eine große Rolle.

In der EDRFA kommen die multivariaten statistischen Verfahren nach der Spektrenbearbeitung mit der herkömmlichen EDRFA-Auswertung zum Einsatz. Vor allem in der Geologie und Mineralogie[161,162,163,164,165,166,167,168], in der Archäometrie[169,170,171,172,173,174], in der Medizin[175,176] sowie in der Substanzüberwachung und Prozeßkontrolle[177,178,179,180,181,182] werden die Elementgehalte den Fragestellungen mit Hilfe dieser Berechnungsmethoden zugeordnet. Bis auf eine Arbeit über den Schwefelgehalt in festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen[183], die bei der multivariaten Spektrenauswertung die Comptonstreuung berücksichtigt, ist nach bisherigen Literaturrecherchen (Stand September 1998) nichts über die direkte Anwendung multivariater statistischer Methoden auf die EDRFA-Spektren bekannt.

Der Einsatz multivariater statistischer Verfahren zur Bearbeitung der EDRFA-Spektren wurde getestet, wobei Antworten auf folgende Fragen von Bedeutung waren:

- Sind die durch die Verpackung gemessenen EDRFA-Spektren, die mit herkömmlicher EDRFA-Auswertung nicht charakterisierbar sind, mit multivariaten statistischen Methoden zu unterscheiden?
- Wenn die EDRFA-Spektren zu unterscheiden sind, können sie klassifiziert, d.h. der Substanz zugeordnet werden, wenn die Klassen stabil sind?

Die Beantwortung der beiden Fragen erfolgte durch Auswertung der EDRFA-Spektren mit der Hauptkomponentenanalyse (engl.: Principal Component Analysis, PCA) und der Regulierenden Diskriminanzanalyse (engl.: Regularized Discriminant Analysis, RDA).

5.3.2 Einführung in die verwendeten multivariaten statistischen Methoden

5.3.2.1 Hauptkomponentenanalyse (PCA)

Die PCA ist ein Verfahren zur Projektion multivariater Daten vom ursprünglichen in ein neues Koordinatensystem. Die neuen Koordinaten (Hauptkomponenten, HK) besitzen folgende Eigenschaften:

- Sie beschreiben jeweils die maximale Varianz des Datensatzes in dem neuen PCA-Modell im Vergleich zum ursprünglichen Datensatz, d.h. von der vorherigen HK noch nicht erklärte Varianz.
- Sie sind zueinander orthogonal.

Aus beiden Eigenschaften ergibt sich eine lineare Unabhängigkeit der HK voneinander. Das Rauschen weist im Vergleich zu den Meßwerten keine Vorzugsrichtung im Datenraum auf. Deshalb kann die erste Eigenschaft der PCA zur Trennung des eigentlichen Datensatzinhalts von Fremdeinflüssen, z.B. Rauschen, eingesetzt werden. Die damit zusammenhängende Reduktion der Variablenzahl führt zu einer einfacheren Übersicht der Daten und des zwischen ihnen bestehenden Zusammenhangs, d.h. mit der hauptkomponentenbasierten Darstellung werden gruppierte Daten einfacher erkennbar (s. Abb. 5.18)[42,184,185,186].

Die mit der PCA zu untersuchenden Daten sind in einer Matrix organisiert. In einer Zeile befindet sich jeweils ein Objekt (z.B. ein EDRFA-Spektrum einer Substanz) mit den Werten seiner Variablen (aufeinander folgende Energien = EDRFA-Spektrum). Das Ergebnis der PCA ist die Zerlegung der Datenmatrix in zwei Matrices mit folgenden Eigenschaften:

Loadings	Sie sind die Faktoren der Linearkombination der ursprünglichen Variablen zur entsprechenden HK. Sie stellen damit das Verhältnis der Variablen zu den entsprechenden HK dar.
Scores	Sie sind die Koordinaten der Objekte bezüglich der HK. Sie stellen damit eine Projektion dar.

Als graphische Darstellung wird der Loading- und Score-Plot erhalten. Im Loading-Plot wird das Verhältnis der ursprünglichen Variablen zu den HK dargestellt. Die Loadings als Funktion der HK zeigen, welche Variablen einen großen oder welche einen geringen Einfluß auf die HK besitzen (s. Abb. 5.17). Im Score-Plot werden die Objekte der Datenmatrix in den neuen Datenraum, der durch die HK aufgespannt wird, z.B. HK 1 gegen HK 2, projiziert (s Abb. 5.18). In dieser Darstellung lassen sich Gruppierungen, Unterschiede und Ausreißer einzelner Objekte im neuen Datenraum feststellen[42,186].

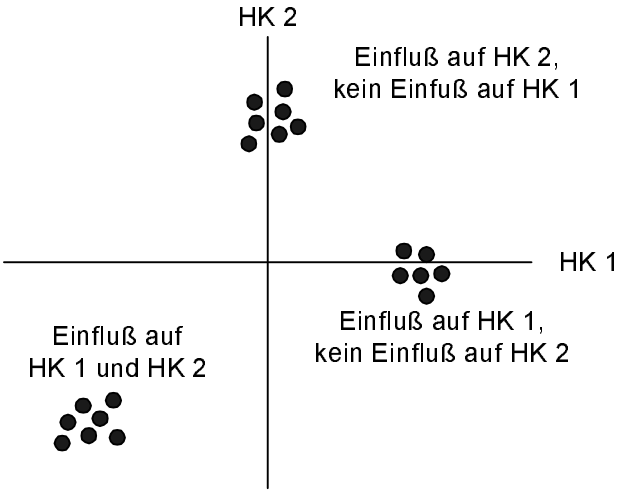


Abb. 5.17 Loading-Plot: Einfluß der Variablen auf die einzelnen HK

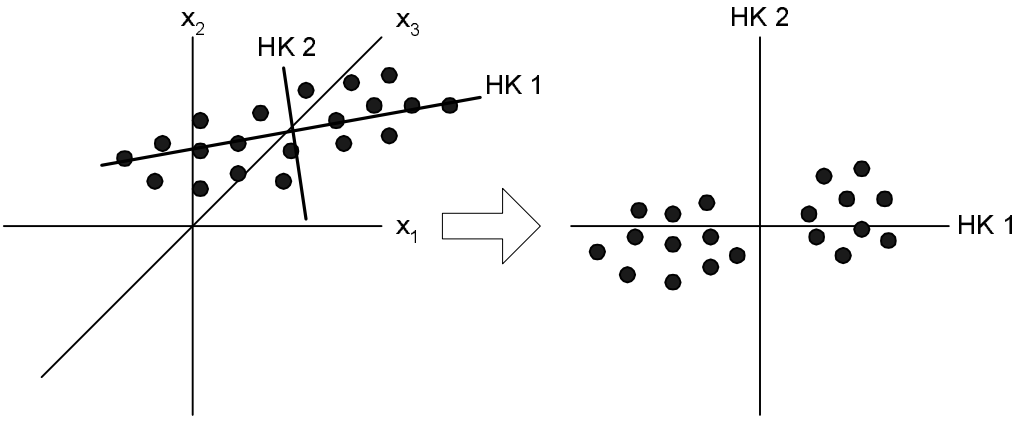


Abb. 5.18 links: Schematische Darstellung der Funktion der PCA (Projektion)
rechts: Score-Plot (projizierte Daten im neuen Raum)

5.3.2.2 Regulierende Diskriminanzanalyse (RDA)

In einer Klassifikation[186] erfolgt die Zuordnung von Objekten (= Substanzen) zu vorher festgelegten Gruppen auf mathematischem Weg in zwei Schritten:

- Definition der Parameter für die Klassen. Dies erfolgt mit klassenspezifischen Lerndatensätzen. Als Parameter werden der Klassenmittelpunkt und die Streuung der Objekte um den Mittelpunkt bestimmt.
- Zuordnung von klassifizierenden Objekten nach der Klassifizierungsregel in Gl. 5.5, indem das Minimum der Diskriminanzfunktion für ein Objekt x einer Gruppe i, $d_i(x)$, gesucht wird[186,187,188,189,190,191,192,193]. Hierbei sind $\bar{x}_i$ der Klassenmittelpunkt der Gruppe i, $\mathbf{S}_i$ die Kovarianzmatrix der Gruppe i und π_i die Gruppenwahrscheinlichkeit (Objektanzahl innerhalb einer Gruppe/Objektgesamtanzahl).

Gl. 5.5 $$d_i(x) = \min [(x - \bar{x}_i)^T \mathbf{S}_i^{-1} (x - \bar{x}_i) + \ln \det \mathbf{S}_i - 2 \ln \pi_i]$$

Die PCA ist in diesem Sinne keine klassifizierende Methode, obwohl im Score-Plot Gruppierungen erkannt werden können[42,186]. Ist die Zahl der Variablen größer als die Zahl der Objekte, wie es bei den EDRFA-Meßreihen der Fall ist, schwankt der Wert der Kovarianzmatrix sehr stark bei kleinen Meßwertänderungen. Um diesen Effekt zu umgehen, entwickelte Friedman die RDA als Erweiterung bereits existierender Klassifizierungsverfahren[192]. In einem Methodenvergleich wurde die Überlegenheit der RDA nachgewiesen[189,191].

5.3.2.3 Zielsetzung für den Einsatz multivariater Verfahren in der EDRFA

Der in den vorangegangenen Abschnitten des 5. Kapitels erwähnte Zusammenhang zwischen der von der Substanz verursachten Compton- und Rayleigh-Streustrahlung, Röntgenfluoreszenzstrahlung und der Probensubstanz wird mit Hilfe der PCA und RDA folgende Annahme überprüft:

> Informationen über die Substanz, wie z.B. physikalische Dichte, Schüttdichte, Körnung, Kristallwassergehalt, Elementkonzentrationen, molare Masse etc., die sich zum Teil durch die $\overline{OZ}$ und dem Massenschwächungskoeffizienten beschreiben lassen, sind im Röntgenfluoreszenzlinien-, Compton- und Rayleigh-Streubereich vorhanden. Die durch die Verpackung aufgenommenen EDRFA-Spektren von Substanzen sind mit der herkömmlichen Spektrenauswertung (Identifizierung und Quantifizierung von Elementen anhand matrixkorrigierter Elementlinien) aufgrund fehlender Elementlinien und der großen Meßwertstreuung nicht unterscheidbar. Mit Hilfe der PCA ist zu untersuchen, ob die spektralen Unterschiede im Elementlinien-, Compton- und Rayleigh-Streubereich der Spektren groß genug für das Erkennen von einzelnen Gruppen ist und ob es Zusammenhänge zwischen den HK und den physikalischen Parametern (physikalische Dichte, molare Masse, $\overline{OZ}$, Massenschwächungskoeffizient) gibt. Im zweiten Schritt wird die mögliche Klassifizierung der Substanzen mit der RDA aufgrund der spektralen Unterschiede geprüft.

Die Unterscheidung von verschiedenen Substanzen mit multivariaten statistischen Verfahren wurde in derselben PE-Verpackung (weiß, 80 ml) untersucht, um Verpackungseinflüsse (z.B. verschiedene Verpackungschargen, unterschiedliche Wanddicken) auf die EDRFA-Spektren konstant zu halten. Voraussetzung war eine ausreichende Stabilität der EDRFA-Anlage, die durch Wiederholungsmessungen abgesichert wurde. Falls nicht anders beschrieben, wurden

die EDRFA-Messungen durch die Verpackungsvorderseite durchgeführt (10 Messungen). Die molare Masse, physikalische Dichte, $\overline{OZ}$ und Massenschwächungskoeffizient in Abhängigkeit der Primärstrahlenergie (μ), waren als physikalische Parameter vorhanden. Die Durchführung der multivariaten statistischen Berechnungen erfolgte mit den Softwarepaketen SIMCA-P®, Version 7.01 der Firma Umetri AB und SCAN for Windows®, Version 1.1 der Firma Minitab.

5.3.3. Anwendung der PCA auf die EDRFA-Spektren der Ein-Element-Gruppe

Zur Anwendung der PCA auf die Spektren der Ein-Element-Gruppe wurde nicht das gesamte EDRFA-Spektrum eingesetzt. Wie aus Abschnitt 5.3.2.3 hervorgeht, ist die substanzspezifische Information des Spektrums in dem Fluoreszenzlinienbereich der Elemente und in dem Compton- und Rayleigh-Streubereich enthalten. Die Grenzen der mit der PCA und später der RDA untersuchten Spektralbereiche wurden mit Hilfe der 1. Ableitung des Spektrums der entsprechenden Ein-Element-Gruppe bestimmt (s. Abschnitt 5.2.3). Die Substanzen wurden in derselben PE-Verpackung (weiß, 80 ml) untersucht. Die Meßbedingungen sind in Abschnitt 5.3.2.3 beschrieben.

5.3.3.1 Anwendung der PCA auf die Chrom-Gruppe

Die Spektren der Chromverbindungen aus Tabelle 5.6 (aufsteigend sortiert nach der $\overline{OZ}$) wurden mit Hilfe der PCA untersucht. Die drei Spektralbereiche (Chrom-Fluoreszenzlinien, Compton- und Rayleigh-Streubereich sowie die Kombination aus Fluoreszenzlinien, Compton- und Rayleigh-Streubereich) und die durch die ersten drei HK beschriebene Varianz des entsprechenden Datensatzes sind in Abb. 5.19 dargestellt.

Die beschriebene Varianz ist für den Chrom-Fluoreszenzlinienbereich am größten. Das ist auf das große S/N-Verhältnis der Fluoreszenzlinien im Vergleich zu dem geringeren S/N-Verhältnis der Compton- und Rayleigh-Streulinien zurückzuführen. In den Loading-Plots in Abb. 5.20 bis Abb. 5.22 sind die Spektralbereiche gezeigt, die die größten Loadings bezüglich erster und zweiter HK aufweisen.

Tabelle 5.6 Untersuchte Substanzen aus der Gruppe Chrom und ihre physikalischen Daten

Substanz	M /g/mol	Dichte /g/cm^3	$\overline{OZ}$	$\mu_{(22,162keV)}$ /cm^2/g
$KCr(SO_4)_2x12H_2O$	499,41	1,83	11,215	3,105
$(NH_4)_2CrO_4$	152,07	1,86	12,153	5,433
$CrCl_3x6H_2O$	266,45	2,76	14,397	5,368
$K_2Cr_2O_7$	294,19	2,69	16,579	7,647
Cr_2O_3	151,99	5,21	18,947	10,502

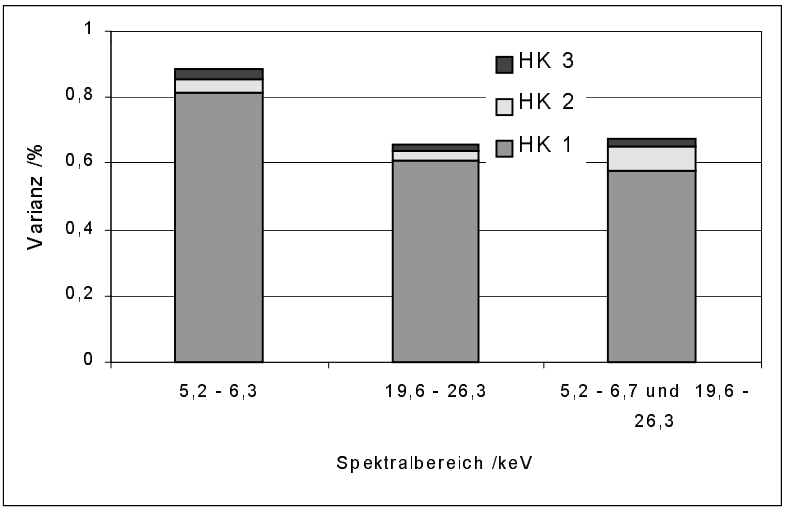
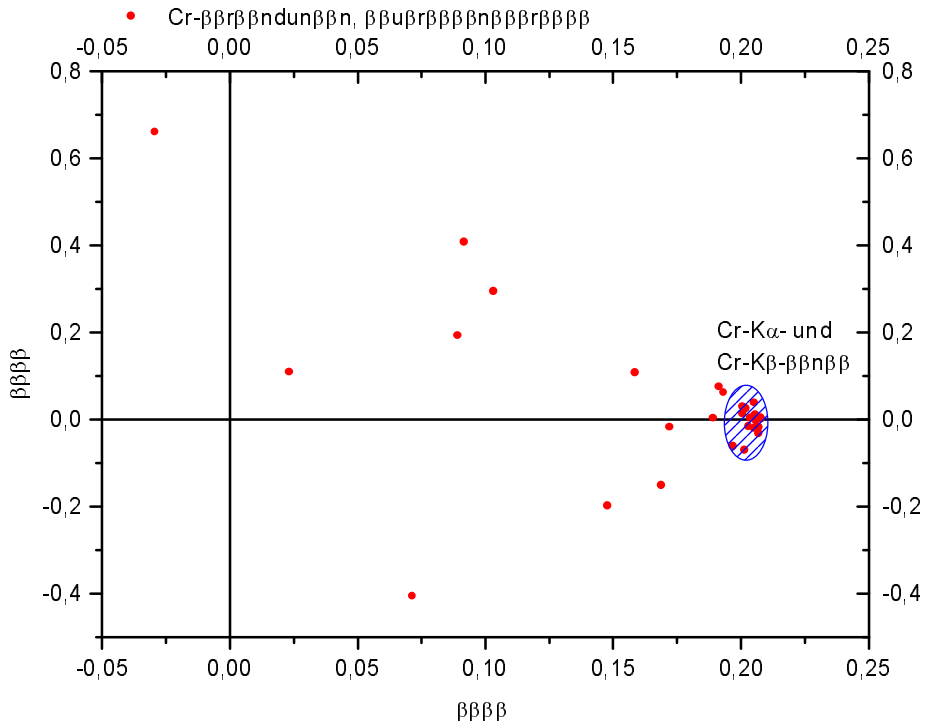


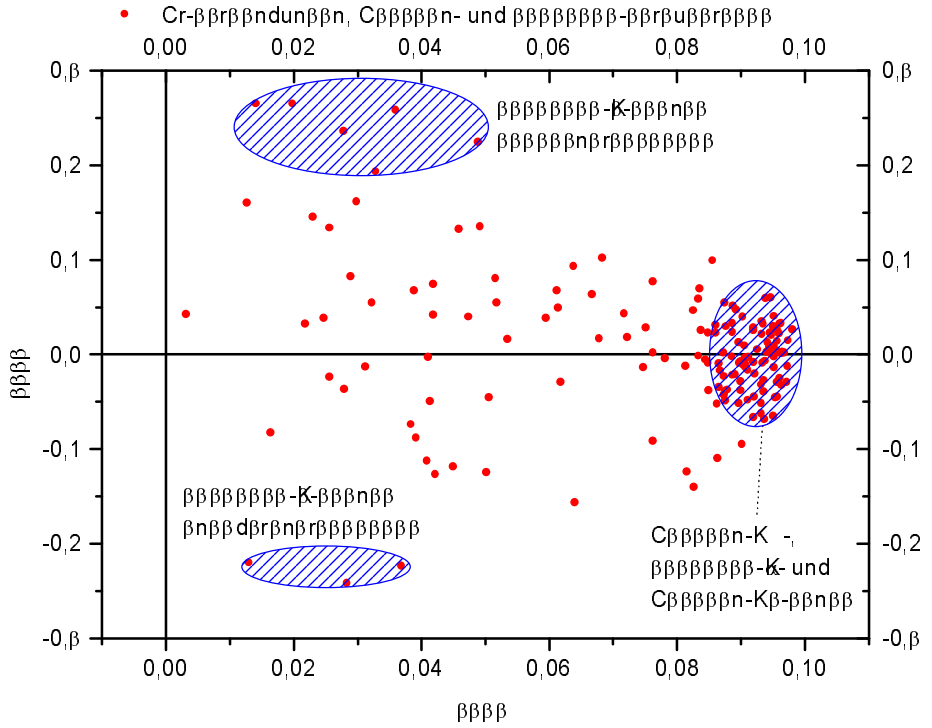
Abb. 5.19 Darstellung der durch die ersten drei HK beschriebene Varianz für die oben aufgeführten drei Spektralbereiche der fünf Chromverbindungen, berechnet mit der Software SIMCA-P®, Meßzeit: 20 s

Nach Auswertung der Variablen, die die höchsten Loadings entlang der ersten und zweiten HK aufweisen, ergeben sich für die drei Spektralbereiche folgende Erkenntnisse:

Fluoreszenzbereich	Die Chrom-Fluoreszenzlinien werden die Substanzen im Score-Plot ausschließlich in Richtung der HK 1 auftrennen (s. Abb. 5.20).
Compton- und Rayleigh-Streubereich	Die Compton-Kα-, Rayleigh-Kα- und Compton-Kβ-Linien sind für die Auftrennung der Substanzen in Richtung der HK 1 verantwortlich, während die Flanken der Rayleigh-Kβ-Linie eine Auftrennung der Substanzen in positive und negative Richtungen der HK 2 bewirkt (s. Abb. 5.21).
Kombination der beiden Spektralbereiche	Der Fluoreszenzlinienbereich ist dafür verantwortlich, daß die Substanzen in positive Richtung der HK 2 und negative Richtung der HK 2 aufgetrennt werden, während die Compton-Kα-, Rayleigh-Kα- und Compton-Kβ-Linien eine Auftrennung zum positiven Achsenabschnitt der HK 1 bewirken (s. Abb. 5.22).



ββββββββ ββ ββββββββββββββββββββββ ββββββββ βββββββββββββββββββββββββββββββ ββββββββββ βββ ββββββββ ββββ βββββββββ βββ ββββ βββββ βββββββββββββββββββββ βββββββββββ ββββ ββββ βββββββββ ββββββββ β



ββββββββ ββ ββββββββββββββ ββββ βββββββββββ βββββββββ ββββ βββββββββ ββββββββββ ββββ βββββββββββ βββββββββββββββββββββββββββββββ

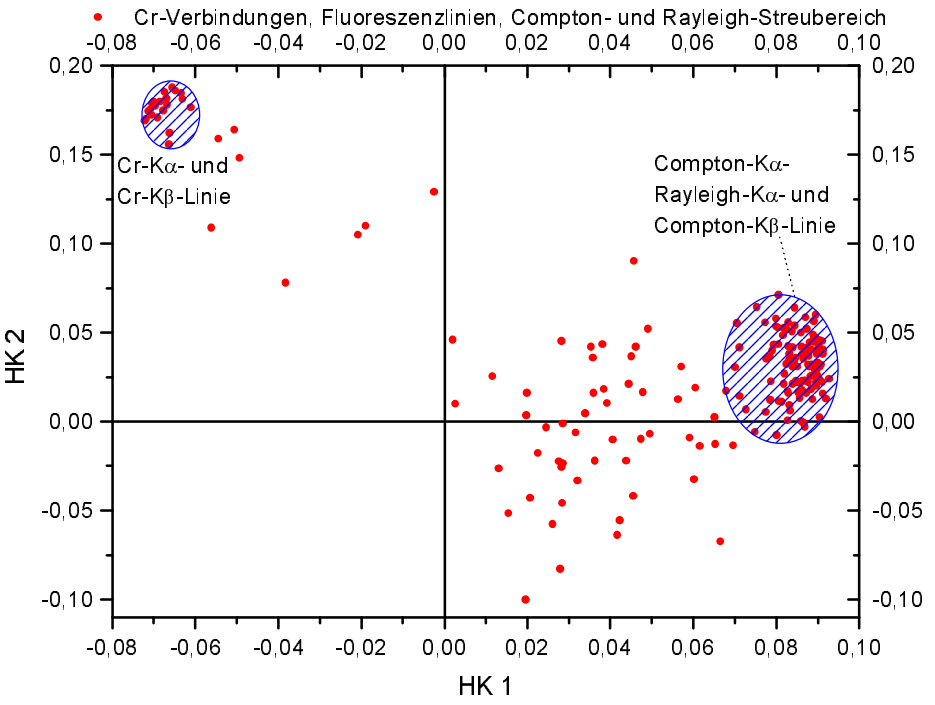


Abb. 5.22 Loading-Plot der Variablen (Inhalt der Kanäle für Fluoreszenzlinien, Compton- und Rayleigh-Streubereich) für die erste und zweite HK der fünf Chromverbindungen, berechnet mit der Software SIMCA-P®

Der Einfluß dieser Variablen auf die ersten zwei HK wird sich in den Score-Plots auf die Lage der Substanzen in dem durch die ersten zwei HK aufgespannten neuen Datenraum auswirken. In Abb. 5.23 bis Abb. 5.25 sind die Score-Plots der Chromverbindungen in Abhängigkeit ihrer Spektralbereiche gezeigt.

Fluoreszenzbereich	Die fünf Chromverbindungen sind in vier Gruppen in Richtung der ersten HK aufgetrennt (s. Abb. 5.23).
Compton- und Rayleigh-Streubereich	Die fünf Chromverbindungen sind in fünf Gruppen hauptsächlich in Richtung der HK 1 und gering in Richtung der HK 2 aufgetrennt (s. Abb. 5.24).
Kombination der beiden Spektralbereiche	Die fünf Chromverbindungen sind in fünf Gruppen in Richtung der ersten (große Auftrennung) und zweiten HK (kleine Auftrennung) aufgetrennt (s. Abb. 5.25). Hier bewirkt die Kombination der Spektralbereiche, die die größten substanzspezifischen Informationen enthalten, eine hohe Auftrennung der Substanzen im Score-Plot.

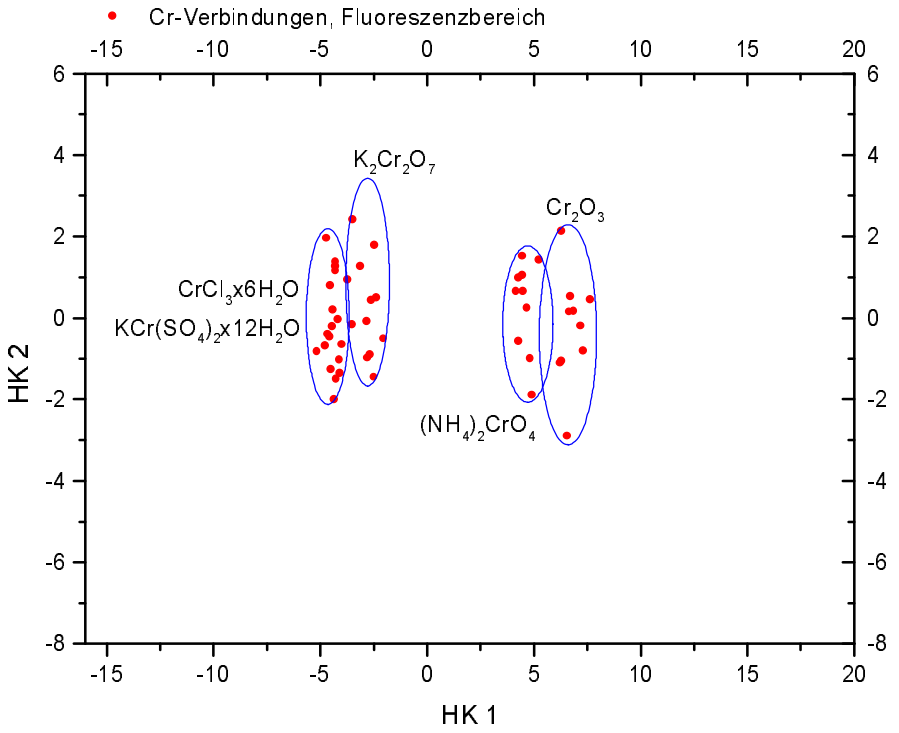


Abb. 5.23 Score-Plot der fünf Chromverbindungen aus Tabelle 5.6, berechnet mit der Software SIMCA-P®, Meßzeit: 20 s, Spektralbereich: Chrom-Fluoreszenzlinien

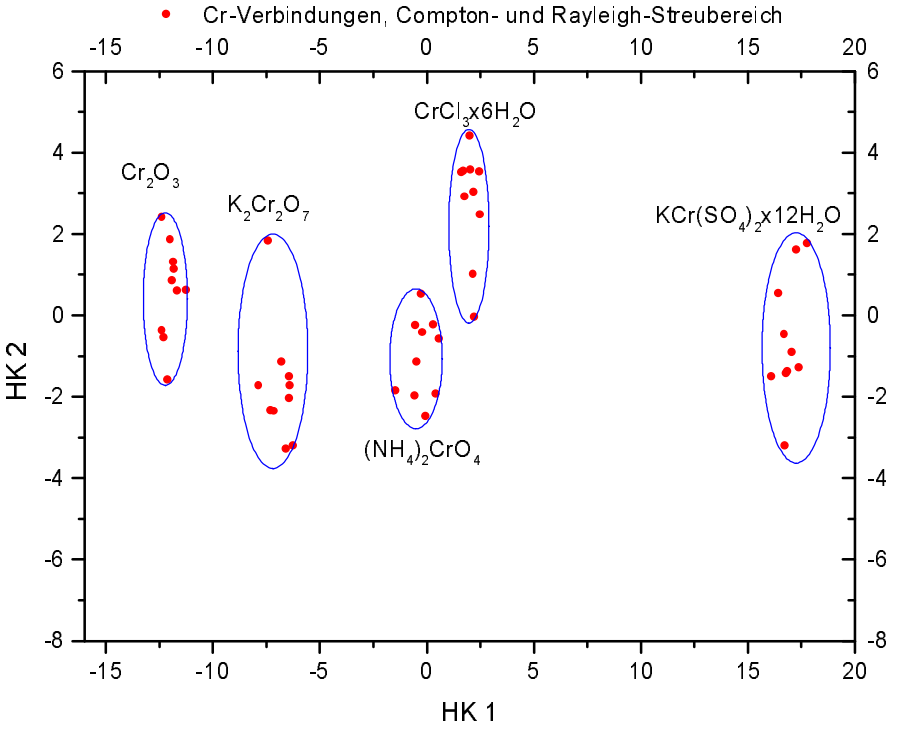


Abb. 5.24 Score-Plot der fünf Chromverbindungen aus Tabelle 5.6, berechnet mit der Software SIMCA-P®, Meßzeit: 20 s, Spektralbereich: Compton- und Rayleigh-Streubereiche

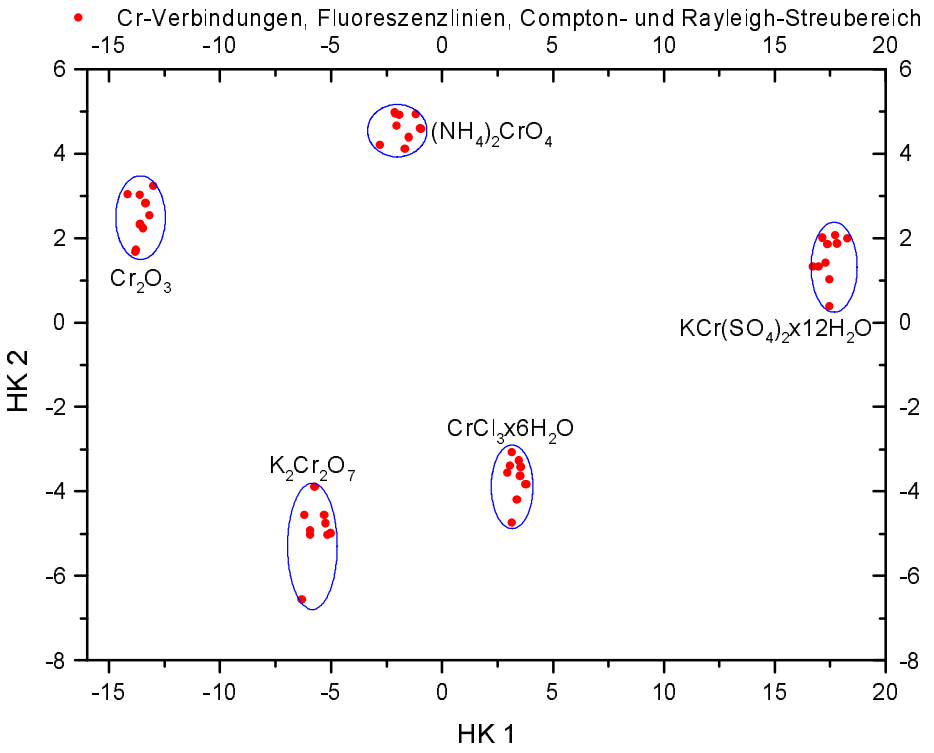


Abb. 5.25 Score-Plot der fünf Chromverbindungen aus Tabelle 5.6, berechnet mit der Software SIMCA-P®, Meßzeit: 20 s, Spektralbereich: Chrom-Fluoreszenzlinien, Compton- und Rayleigh-Streubereiche

5.3.3.2 Anwendung der PCA auf die Eisen-Gruppe

Die Spektren der Eisenverbindungen aus Tabelle 5.7 (aufsteigend sortiert nach der $\overline{OZ}$) wurden mit Hilfe der PCA untersucht. Die drei Spektralbereiche (Eisen-Fluoreszenzlinien, Compton- und Rayleigh-Streubereich sowie die Kombination aus Fluoreszenzlinien, Compton- und Rayleigh-Streubereich) und die durch die ersten drei HK beschriebene Varianz des entsprechenden Datensatzes sind in Abb. 5.26 dargestellt.

Die beschriebene Varianz ist für den Eisen-Fluoreszenzlinienbereich im Vergleich zu den anderen Spektralbereichen groß. Das ist auf das große S/N-Verhältnis der Fluoreszenzlinien im Vergleich zu dem geringeren S/N-Verhältnis der Compton- und Rayleigh-Streulinien zurückzuführen. In den Loading-Plots in Abb. 5.27 bis Abb. 5.29 sind die Spektralbereiche gezeigt, die die größten Loadings bezüglich erster und zweiter HK aufweisen.

Tabelle 5.7 Untersuchte Substanzen aus der Gruppe Eisen und ihre physikalischen Daten

Substanz	M /g/mol	Dichte /g/cm^3	$\overline{OZ}$	$\mu_{(22,162keV)}$ /cm^2/g
$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2x6H_2O$	392,14	1,86	11,440	3,321
$FeSO_4x7H_2O$	278,02	1,89	12,183	4,570
$K_4[Fe(CN)_6]x3H_2O$	422,39	1,85	13,812	5,094
$K_3[Fe(CN)_6]$	329,26	1,894	14,279	6,101
$FeCl_3x6H_2O$	270,3	2,804	14,947	6,215
Fe_2O_3	159,69	5,52	20,591	13,125
Fe	55,85	7,87	26	18,467

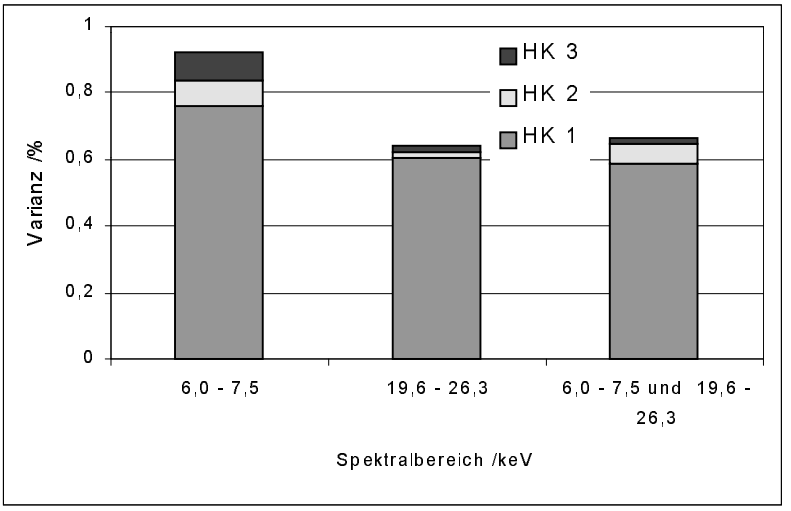


Abb. 5.26 Darstellung der durch die ersten drei HK beschriebene Varianz für die oben aufgeführten Spektralbereiche der sieben Eisenverbindungen, berechnet mit der Software SIMCA-P®, Meßzeit: 20 s

Nach Auswertung der Variablen, die die höchsten Loadings entlang der ersten und zweiten HK aufweisen, ergeben sich für die drei Spektralbereiche folgende Erkenntnisse:

Fluoreszenzbereich	Die Eisen-Fluoreszenzlinien werden die Substanzen im Score-Plot ausschließlich in Richtung der HK 1 auftrennen (s. Abb. 5.27).
Compton- und Rayleigh-Streubereich	Die Compton-Kα-, Rayleigh-Kα- und Compton-Kβ-Linien sind für die Auftrennung der Substanzen zu hohen positiven Werten der HK 1 verantwortlich, während die hochenergetische Flanke der Rayleigh-Kβ-Linie eine Auftrennung der Substanzen zu positiven als auch negativen Richtungen der HK 2 bewirkt (s. Abb. 5.28).

Kombination der beiden Spektralbereiche	Der Fluoreszenzlinienbereich ist dafür verantwortlich, daß die Substanzen zu hohen positiven Werten der HK 2 und zu hohen negativen Werten der HK 2 aufgetrennt werden, während die Compton-Kα-, Rayleigh-Kα- und Compton-Kβ-Linien eine Auftrennung zum positiven Achsenabschnitt der HK 1 bewirken (s. Abb. 5.29).

Der Einfluß dieser Variablen auf die ersten zwei HK wird sich in den Score-Plots auf die Lage der Substanzen in dem durch die ersten zwei HK aufgespannten neuen Datenraum auswirken. In Abb. 5.30 bis Abb. 5.32 sind die Score-Plots der Eisenverbindungen in Abhängigkeit ihrer Spektralbereiche gezeigt.

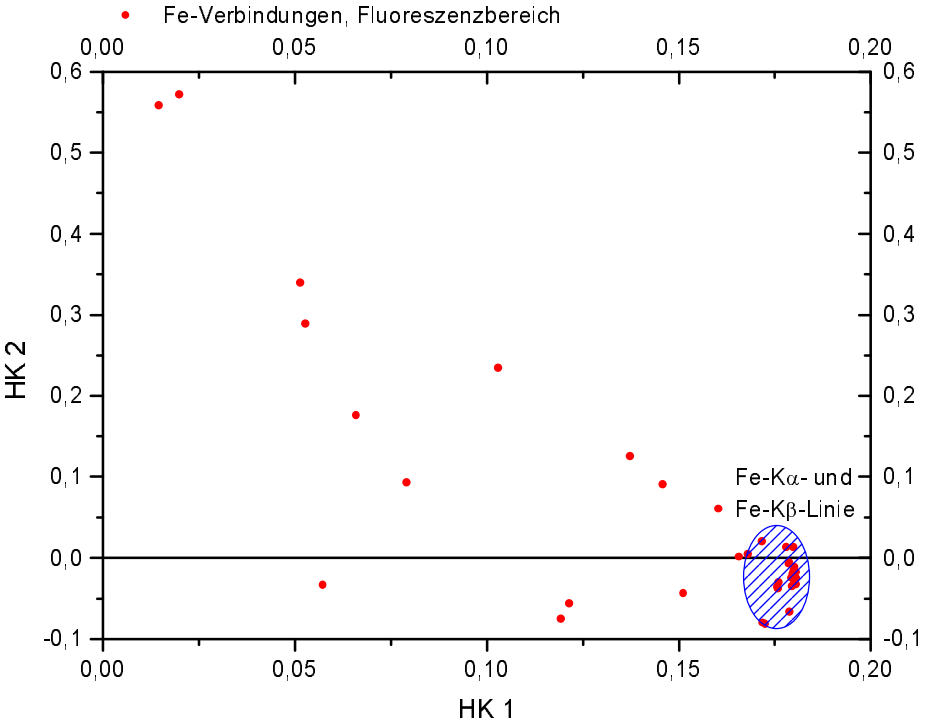


Abb. 5.27 Loading-Plot der Variablen (Inhalt der Kanäle im Fluoreszenzlinienbereich) für die erste und zweite HK der sieben Eisenverbindungen, berechnet mit der Software SIMCA-P®

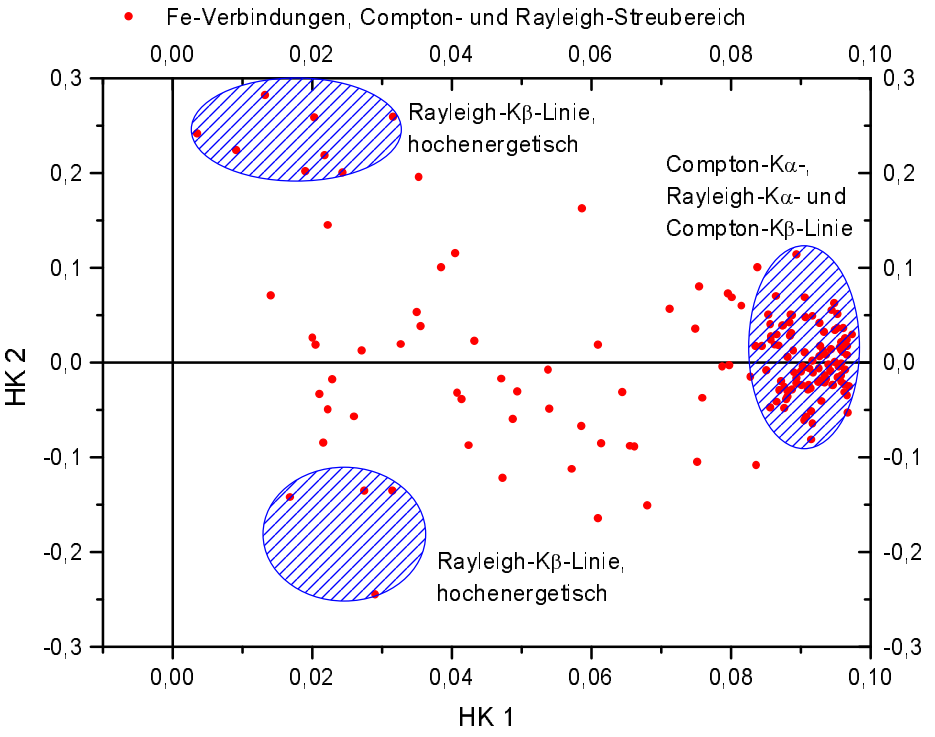


Abb. 5.28 Loading-Plot der Variablen (Inhalt der Kanäle im Compton- und Rayleigh-Streubereich) für die erste und zweite HK der sieben Eisenverbindungen, berechnet mit der Software SIMCA-P®

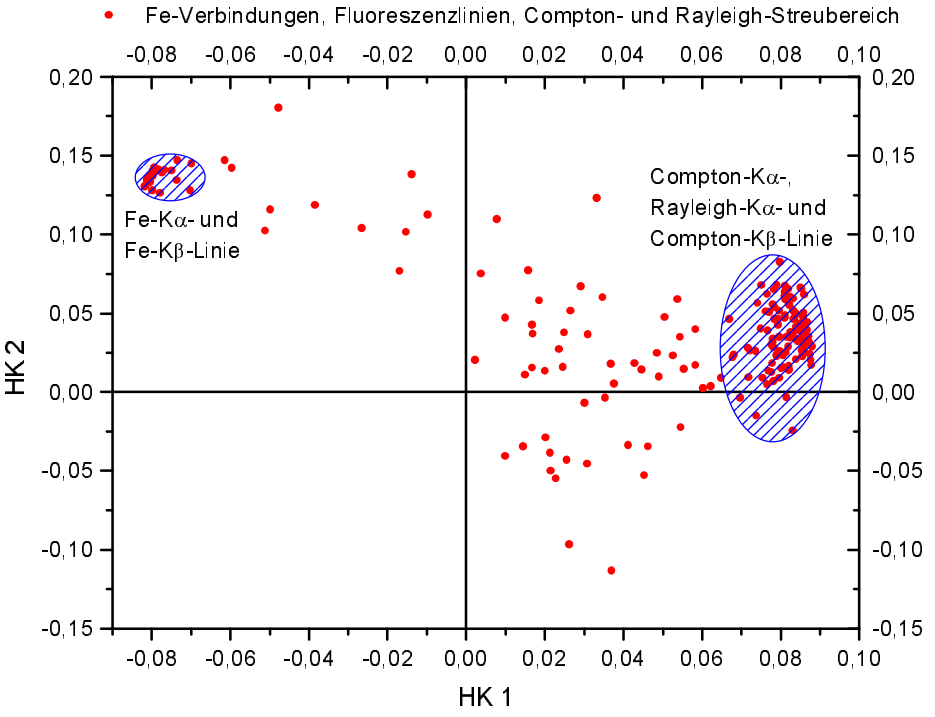


Abb. 5.29 Loading-Plot der Variablen (Inhalt der Kanäle für Fluoreszenzlinien, Compton- und Rayleigh-Streubereich) für die erste und zweite HK der sieben Eisenverbindungen, berechnet mit der Software SIMCA-P®

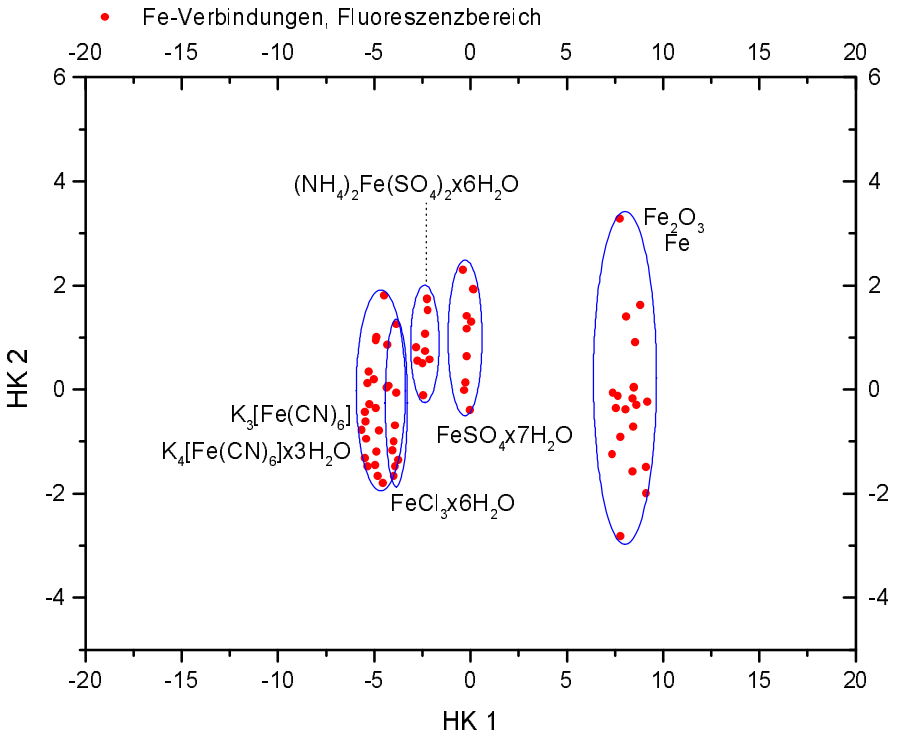


Abb. 5.30 Score-Plot der sieben Eisenverbindungen aus Tabelle 5.7, berechnet mit der Software SIMCA-P®, Meßzeit: 20 s, Spektralbereich: Eisen-Fluoreszenzlinien

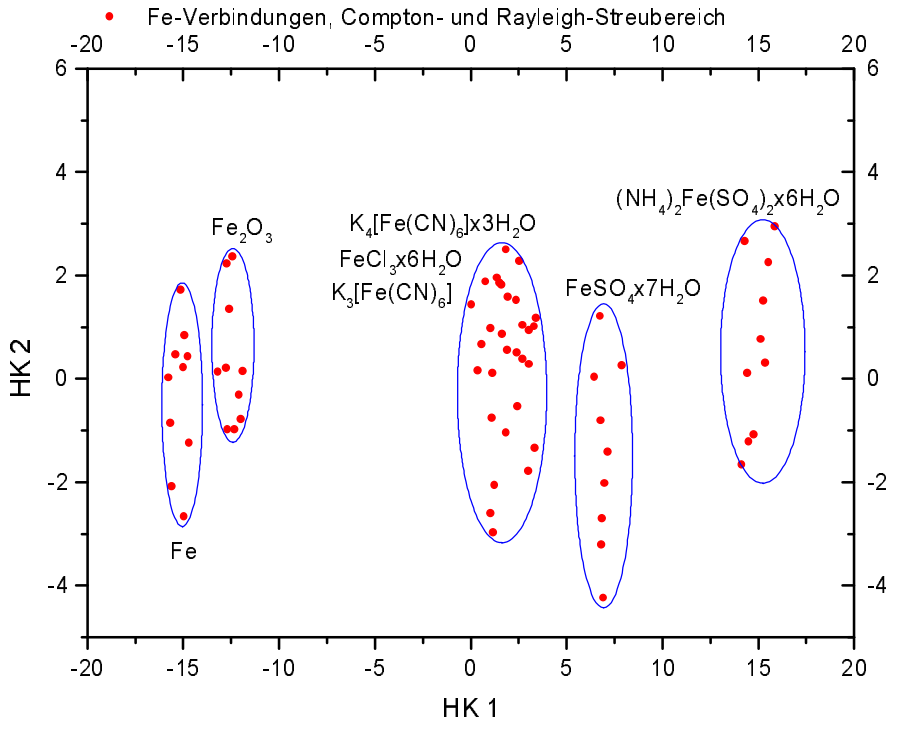


Abb. 5.31 Score-Plot der sieben Eisenverbindungen aus Tabelle 5.7, berechnet mit der Software SIMCA-P®, Meßzeit: 20 s, Spektralbereich: Compton- und Rayleigh-Streubereiche

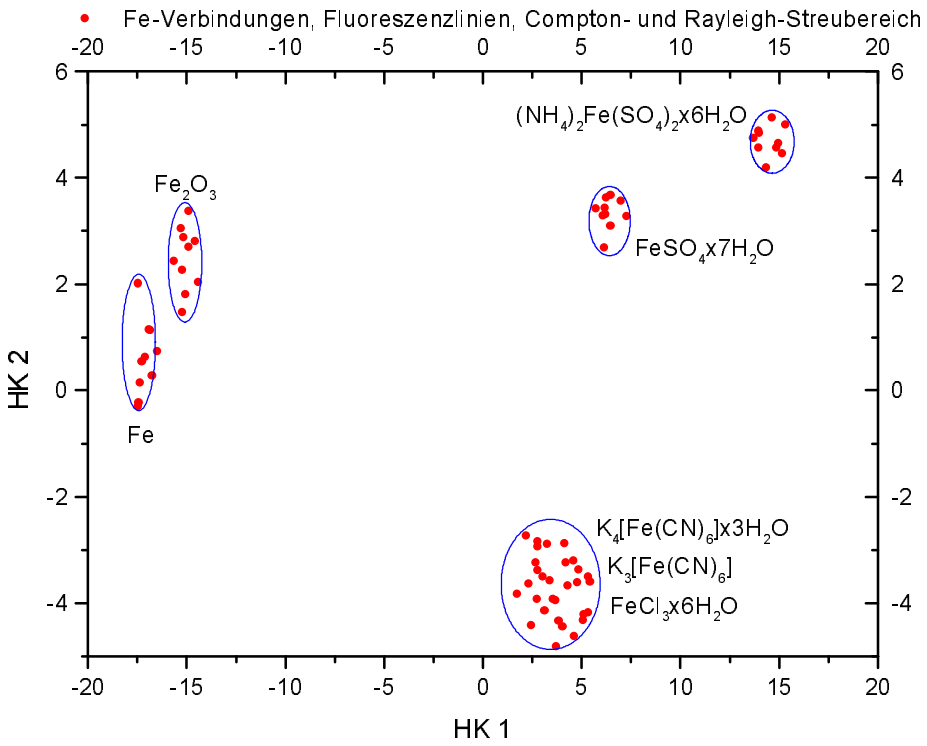


Abb. 5.32 Score-Plot der sieben Eisenverbindungen aus Tabelle 5.7, berechnet mit der Software SIMCA-P®, Meßzeit: 20 s, Spektralbereich: Eisen-Fluoreszenzlinien, Compton- und Rayleigh-Streubereiche

Fluoreszenzbereich	Die sieben Eisenverbindungen sind in fünf Gruppen in Richtung der ersten HK aufgetrennt (s. Abb. 5.30). Zwei Gruppen sind teilweise überlagert.
Compton- und Rayleigh-Streubereich	Die Auftrennung der sieben Eisenverbindungen zu fünf Gruppen ist in Richtung der HK 1 groß, in Richtung der HK 2 gering (s. Abb. 5.31).
Kombination der beiden Spektralbereiche	Die sieben Eisenverbindungen sind in fünf Gruppen in Richtung der ersten und zweiten HK aufgetrennt (s. Abb. 5.32). Hier bewirkt die Kombination der Spektralbereiche, die die größten substanzspezifischen Informationen enthalten, eine hohe Auftrennung im Score-Plot.

5.3.3.3 Anwendung der PCA auf die Kupfer-Gruppe

Die Spektren der Kupferverbindungen aus Tabelle 5.4 wurden mit Hilfe der PCA untersucht. Die drei Spektralbereiche (Kupfer-Fluoreszenzlinien, Compton- und Rayleigh-Streubereich sowie die Kombination aus Fluoreszenzlinien, Compton- und Rayleigh-Streubereich) und die

durch die ersten drei HK beschriebene Varianz des entsprechenden Datensatzes sind in Abb. 5.33 dargestellt.

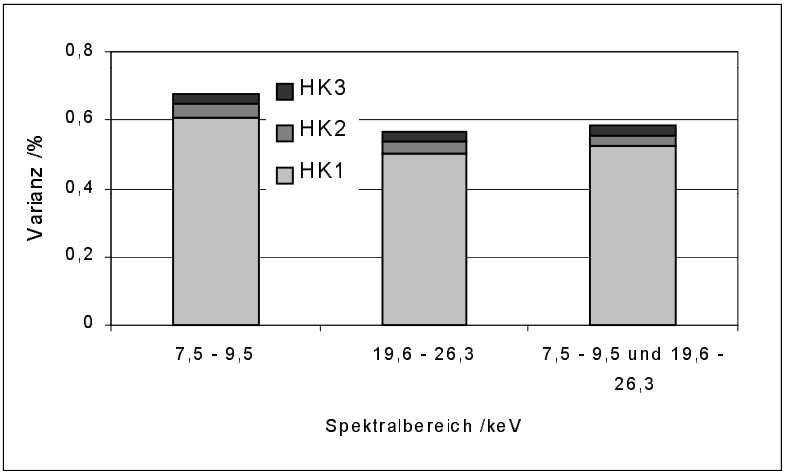


Abb. 5.33 Darstellung der durch die ersten drei HK beschriebene Varianz für die oben aufgeführten Spektralbereiche der fünf Kupferverbindungen, berechnet mit der Software SIMCA-P®, Meßzeit: 30 s

Die beschriebene Varianz ist für den Kupfer-Fluoreszenzlinienbereich am größten. Das ist auf das große S/N-Verhältnis der Fluoreszenzlinien im Vergleich zu dem geringeren S/N-Verhältnis der Compton- und Rayleigh-Streulinien zurückzuführen. In den Loading-Plots Abb. 5.34 bis Abb. 5.36 sind die Spektralbereiche gezeigt, die die größten Loadings bezüglich erster und zweiter HK aufweisen. Nach Auswertung der Variablen, die die höchsten Loadings entlang der ersten und zweiten HK aufweisen, ergeben sich für die drei Spektralbereiche folgende Erkenntnisse:

Fluoreszenzbereich	Die Kupfer-Fluoreszenzlinien werden die Substanzen im Score-Plot ausschließlich in Richtung der HK 1 auftrennen (s. Abb. 5.34).
Compton- und Rayleigh-Streubereich	Die Compton-Kα-, Rayleigh-Kα- und Compton-Kβ-Linien sind für die Auftrennung der Substanzen in Richtung der HK 1 verantwortlich (s. Abb. 5.35).
Kombination der beiden Spektralbereiche	Der Fluoreszenzlinienbereich ist dafür verantwortlich, daß die Substanzen in positive Richtung der HK 1 aufgetrennt werden. Die Compton-Kα-, Rayleigh-Kα- und Compton-Kβ-Linien bewirken eine Trennung in negativer Richtung der HK 1 (s. Abb. 5.36).

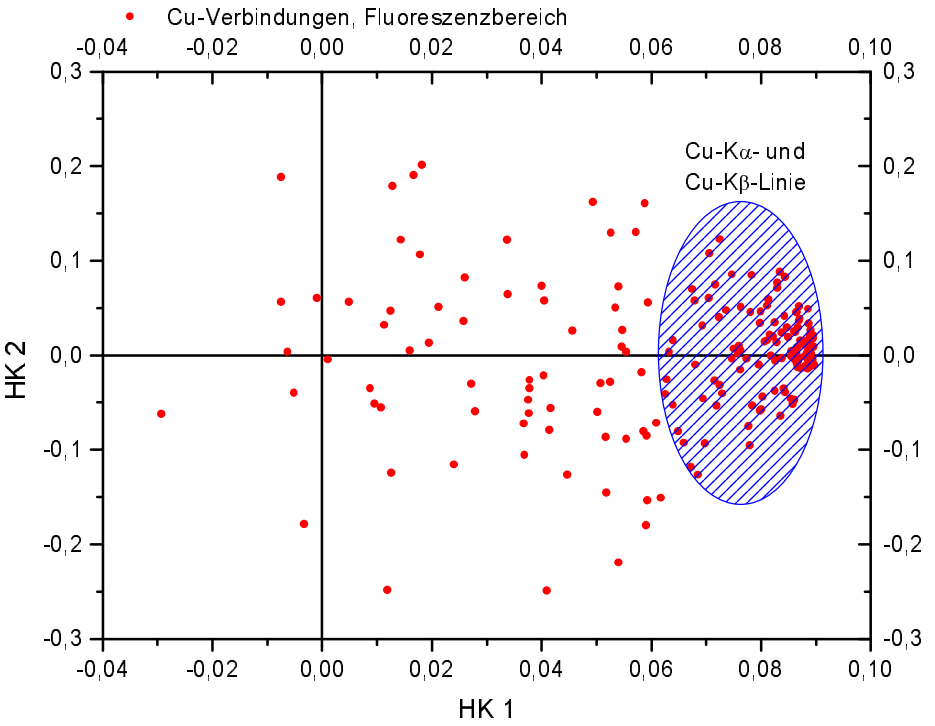


Abb. 5.34 Loading-Plot der Variablen (Inhalt der Kanäle im Fluoreszenzlinienbereich) für die erste und zweite HK der fünf Kupferverbindungen, berechnet mit der Software SIMCA-P®

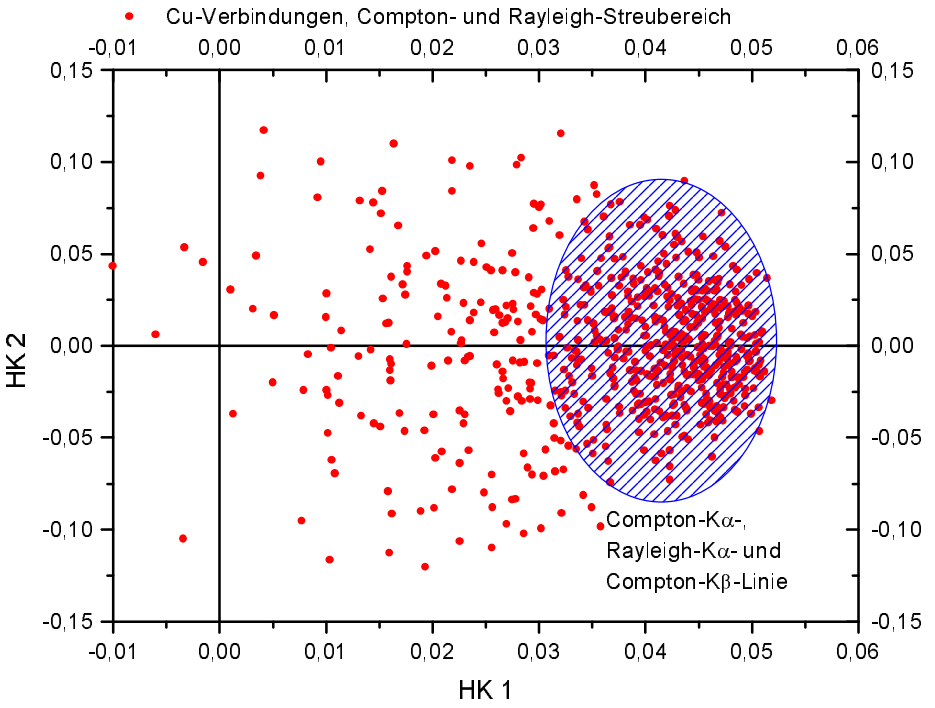


Abb. 5.35 Loading-Plot der Variablen (Inhalt der Kanäle im Compton- und Rayleigh-Streubereich) für die erste und zweite HK der fünf Kupferverbindungen, berechnet mit der Software SIMCA-P®

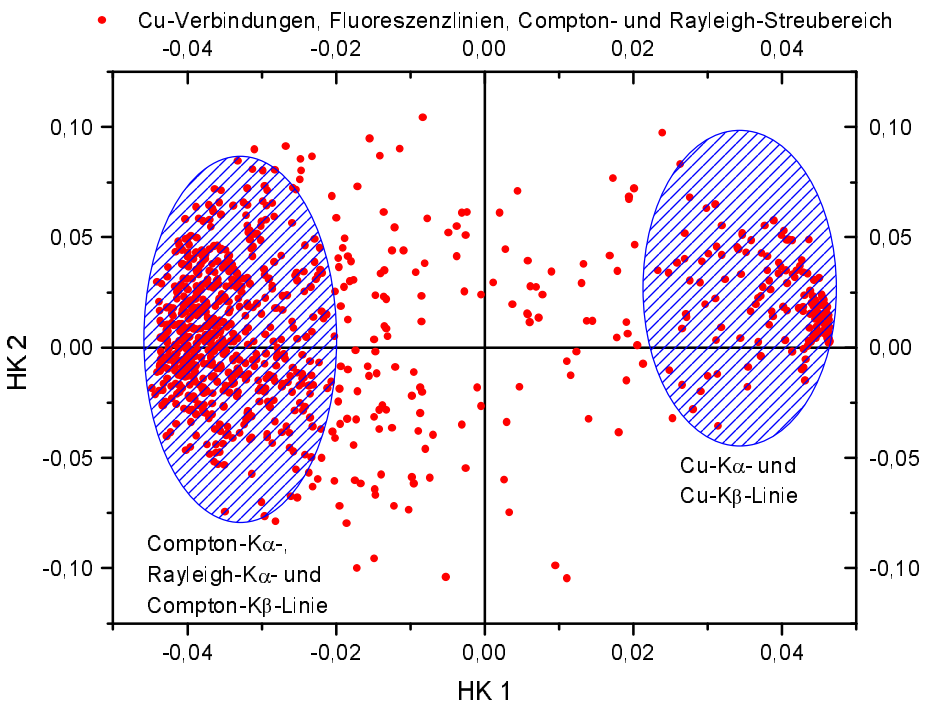


Abb. 5.36 Loading-Plot der Variablen (Inhalt der Kanäle für Fluoreszenzlinien, Compton- und Rayleigh-Streubereich) für die erste und zweite HK der fünf Kupferverbindungen, berechnet mit der Software SIMCA-P®

Der Einfluß dieser Variablen auf die ersten zwei HK wird sich in den Score-Plots auf die Lage der Substanzen in dem durch die ersten zwei HK aufgespannten neuen Datenraum auswirken. In Abb. 5.37 bis Abb. 5.39 sind die Score-Plots der Kupferverbindungen in Abhängigkeit ihrer Spektralbereiche gezeigt.

Fluoreszenzbereich	Die fünf Kupferverbindungen sind in drei Gruppen in Richtung der ersten HK aufgetrennt (s. Abb. 5.37).
Compton- und Rayleigh-Streubereich	Die fünf Kupferverbindungen sind in drei Gruppen in Richtung der ersten HK aufgetrennt (s. Abb. 5.38).
Kombination der beiden Spektralbereiche	Die fünf Kupferverbindungen sind in vier Gruppen in Richtung der HK 1 stark und in Richtung der HK 2 schwach aufgetrennt (s. Abb. 5.39). HK 2 spielt nur noch eine untergeordnete Rolle in der Auftrennung der Substanzen im Score-Plot.

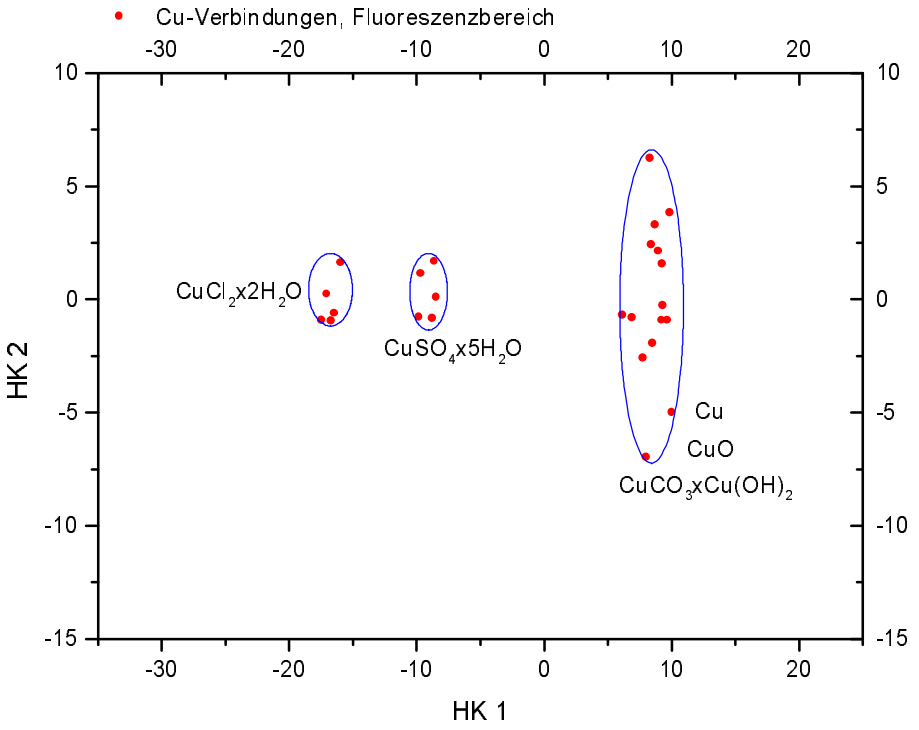


Abb. 5.37 Score-Plot der fünf Kupferverbindungen aus Tabelle 5.4, berechnet mit der Software SIMCA-P®, Meßzeit: 30 s, Spektralbereich: Kupfer-Fluoreszenzlinien

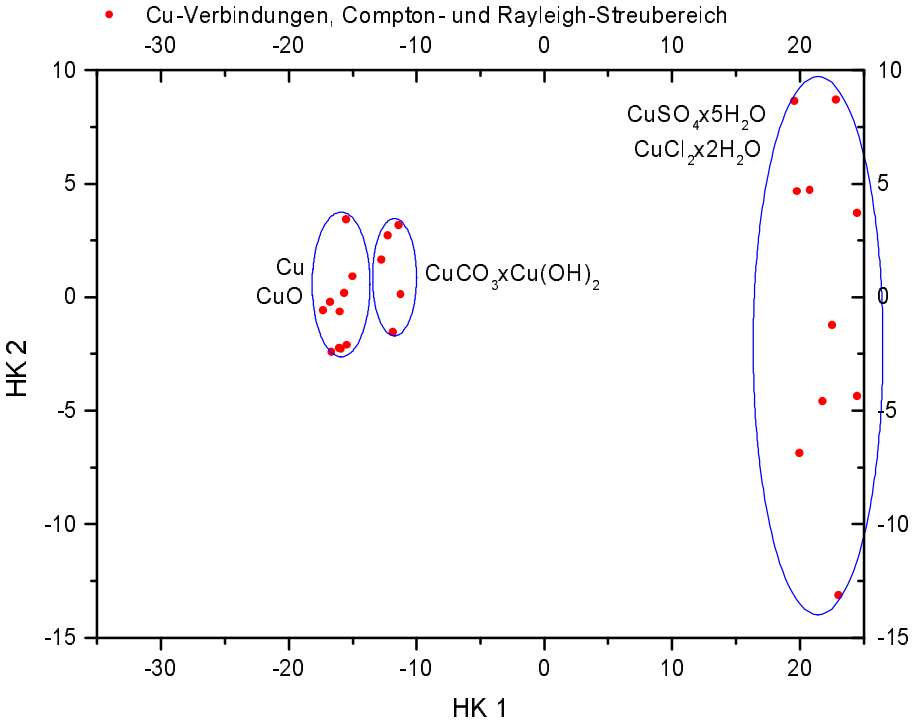


Abb. 5.38 Score-Plot der fünf Kupferverbindungen aus Tabelle 5.4, berechnet mit der Software SIMCA-P®, Meßzeit: 30 s, Spektralbereich: Compton- und Rayleigh-Streubereiche

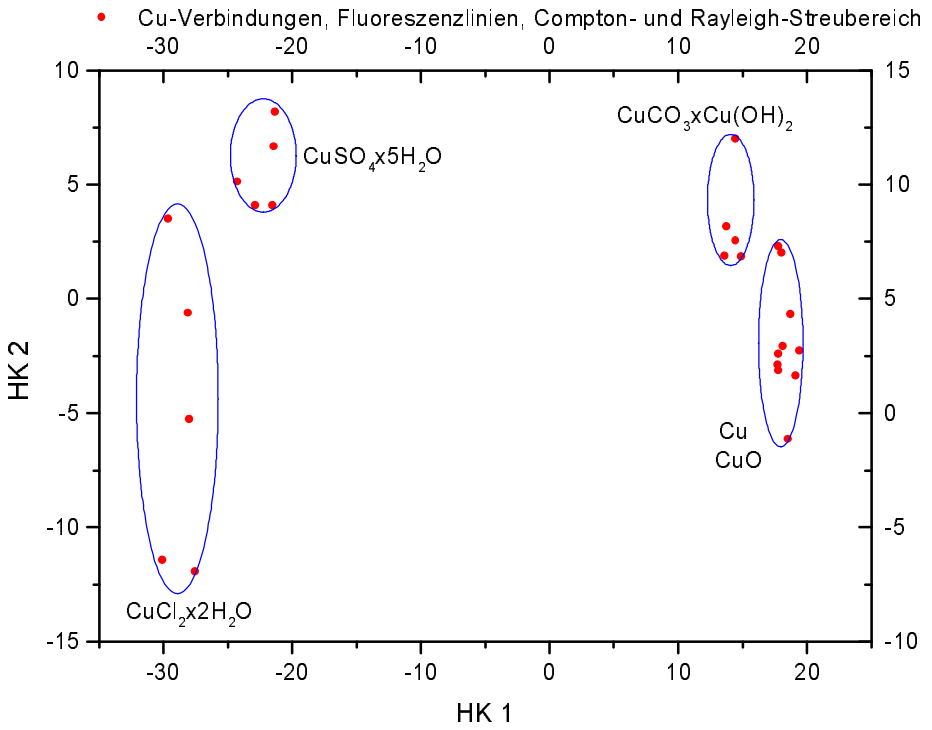


Abb. 5.39 Score-Plot der fünf Kupferverbindungen aus Tabelle 5.4, berechnet mit der Software SIMCA-P®, Meßzeit: 30 s, Spektralbereich: Kupfer-Fluoreszenzlinien, Compton- und Rayleigh-Streubereiche

5.3.3.4 Anwendung der PCA auf die Blei-Gruppe

Die Spektren der Bleiverbindungen aus Tabelle 5.4 als Vertreter der Verbindungen mit hoher $\overline{OZ}$, deren L-Fluoreszenzlinien durch die Verpackung angeregt werden, wurden mit Hilfe der PCA untersucht. Die drei Spektralbereiche (Blei-Fluoreszenzlinien, Compton- und Rayleigh-Streubereich sowie die Kombination aus Fluoreszenzlinien, Compton- und Rayleigh-Streubereich) und die durch die ersten drei HK beschriebene Varianz des entsprechenden Datensatzes sind in Abb. 5.40 dargestellt. Die durch die ersten drei HK beschriebene Varianz ist für alle drei Spektralbereiche ähnlich und sehr gering.

In den Loading-Plots in Abb. 5.41 bis Abb. 5.43 sind die Spektralbereiche gezeigt, die die größten Loadings bezüglich erster und zweiter HK aufweisen. Nach Auswertung der Variablen, die die höchsten Loadings entlang der ersten und zweiten HK aufweisen, ergeben sich für die drei Spektralbereiche folgende Erkenntnisse:

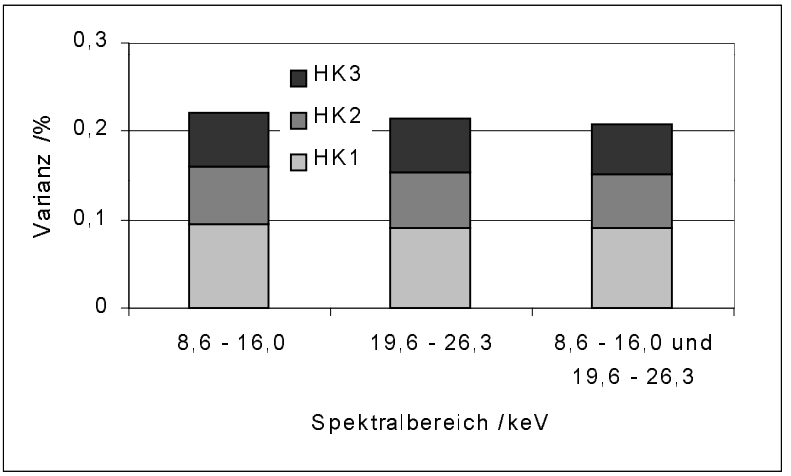


Abb. 5.40 Darstellung der durch die ersten drei HK beschriebene Varianz für die oben aufgeführten Spektralbereiche der vier Bleiverbindungen, berechnet mit der Software SIMCA-P®, Meßzeit: 30 s

Fluoreszenzbereich	Eindeutig identifizierbare Spektralbereiche, die für eine Auftrennung der Substanzen in Richtung der ersten zwei HK verantwortlich sind, sind nicht zu erkennen (s. Abb. 5.41).
Compton- und Rayleigh-Streubereich	Eindeutig identifizierbare Spektralbereiche, die für eine Auftrennung der Substanzen in Richtung der ersten zwei HK verantwortlich sind, sind nicht zu erkennen (s. Abb. 5.42).
Kombination der beiden Spektralbereiche	Die Fluoreszenzlinien trennen die Substanzen zu positiven Werten der HK 1 und die Compton-Kα-, Rayleigh-Kα- und Compton-Kβ-Linien zu negativen Werten der HK 1 auf (s. Abb. 5.43). Die beiden Spektralbereiche sind jedoch überlagert.

Ein Einfluß der Spektralbereiche auf HK 2 ist nicht zu erkennen. Folglich ist nur eine Auftrennung der Substanzen entlang der ersten HK zu erwarten. In Abb. 5.44 bis Abb. 5.46 sind die Score-Plots der Substanzen für die unterschiedlichen Spektralbereiche dargestellt.

Die vier Bleiverbindungen sind für alle drei Spektralbereiche in vier Gruppen aufgelöst (s. Abb. 5.44 bis Abb. 5.46). Allerdings setzt sich für die Bleiverbindungen die Tendenz bei den kombinierten Spektralbereichen fort, daß mit zunehmender Ordnungszahl die Auftrennung entlang der zweiten HK durch den Fluoreszenzlinienbereich geringer wird und bei hohen Ordnungszahlen vollständig verschwindet (s. die Loadings für die kombinierten Spektralbereiche der Gruppen Chrom, Eisen, Kupfer und Blei). Die Änderung des S/N-Verhältnisses wird mit größer werdender Ordnungszahl sehr klein[137]. Dadurch übt das S/N-Verhältnis der Fluoreszenzlinien keinen Einfluß mehr auf die Auftrennung der Substanzen entlang HK 2 aus.

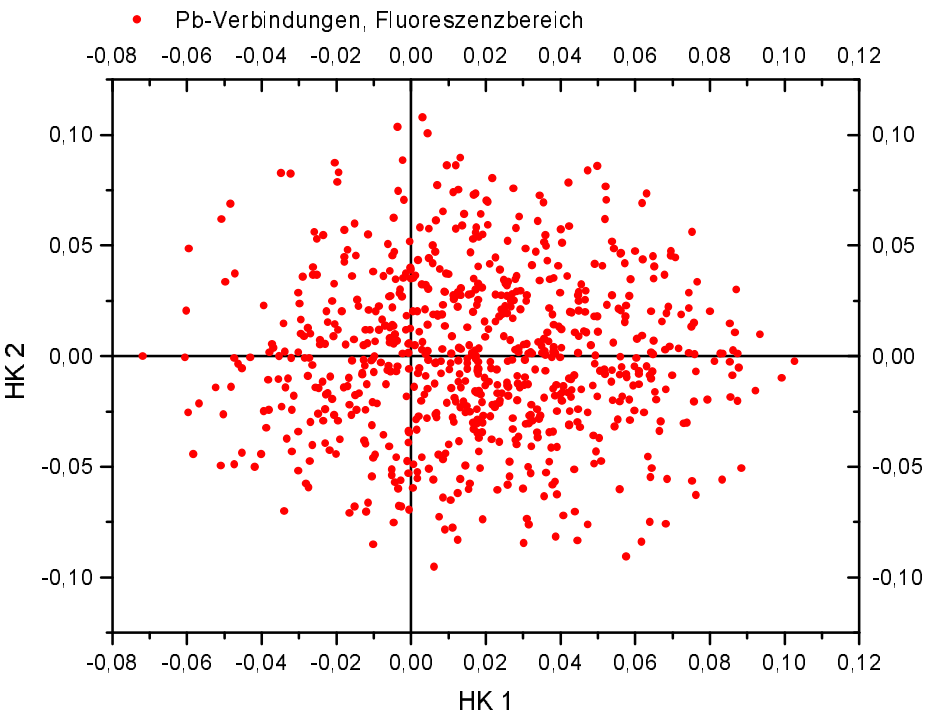


Abb. 5.41 Loading-Plot der Variablen (Inhalt der Kanäle im Fluoreszenzlinienbereich) für die erste und zweite HK der vier Bleiverbindungen, berechnet mit der Software SIMCA-P®

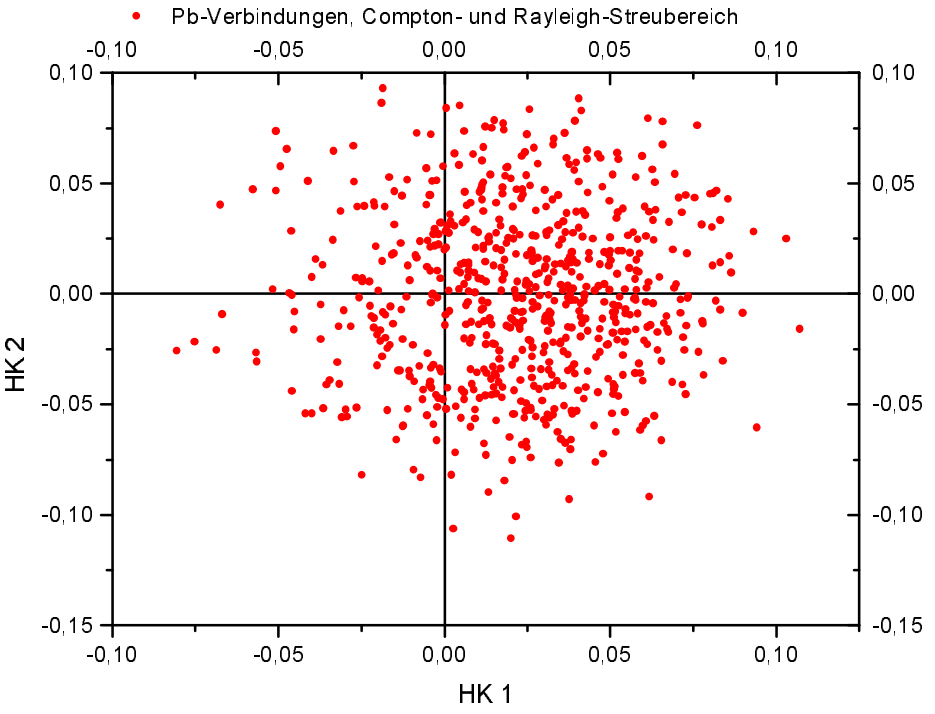


Abb. 5.42 Loading-Plot der Variablen (Inhalt der Kanäle im Compton- und Rayleigh-Streubereich) für die erste und zweite HK der vier Bleiverbindungen, berechnet mit der Software SIMCA-P®

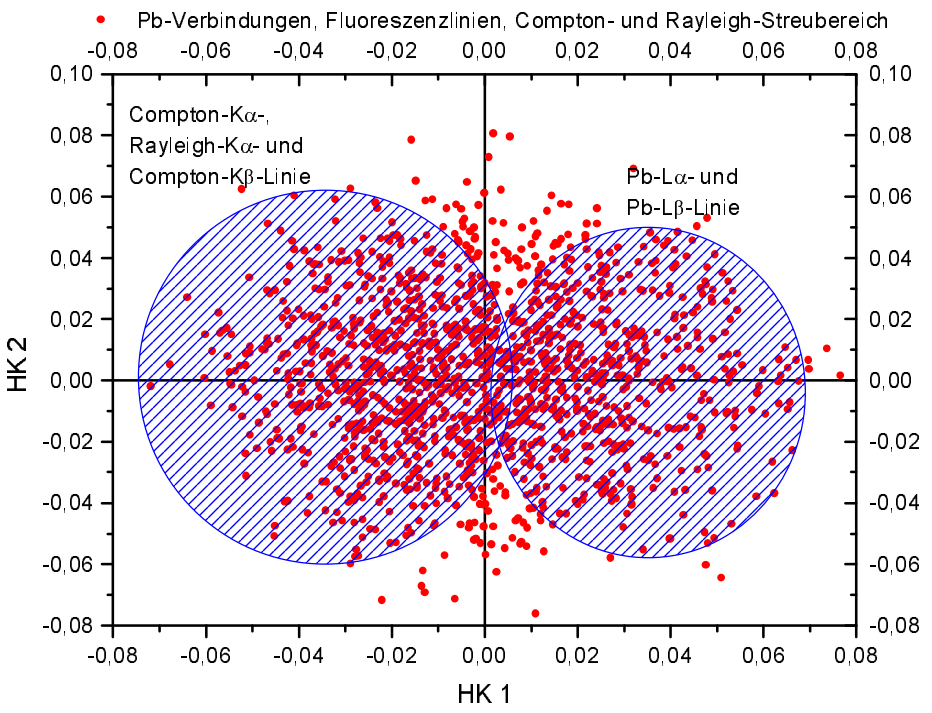


Abb. 5.43 Loading-Plot der Variablen (Inhalt der Kanäle für Fluoreszenzlinien, Compton- und Rayleigh-Streubereich) für die erste und zweite HK der vier Bleiverbindungen, berechnet mit der Software SIMCA-P®

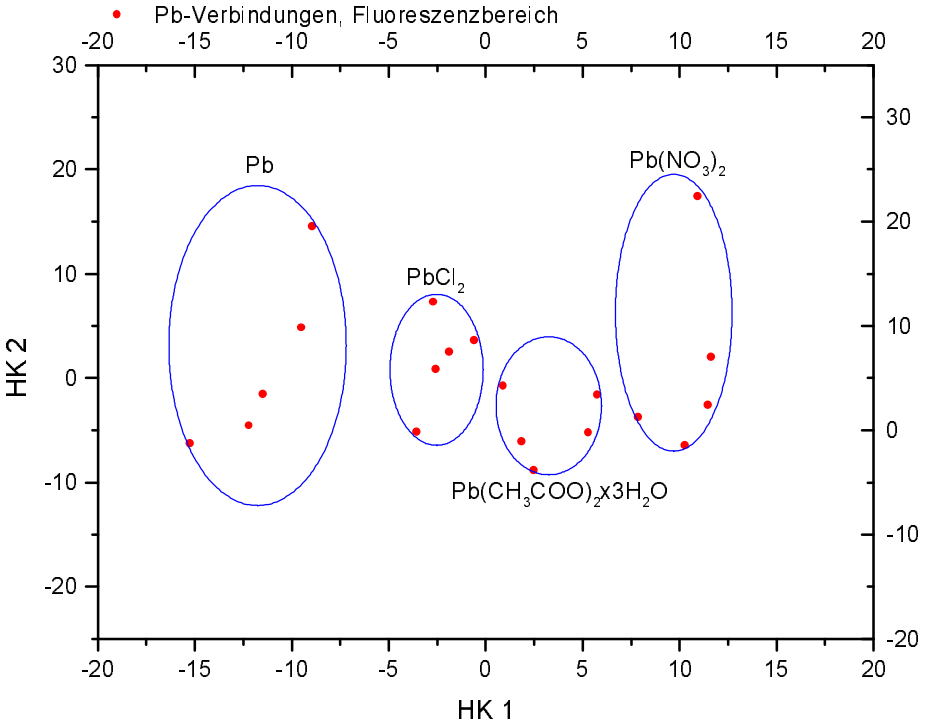


Abb. 5.44 Score-Plot der vier Bleiverbindungen aus Tabelle 5.4, berechnet mit der Software SIMCA-P®, Meßzeit: 30 s, Spektralbereich: Blei-Fluoreszenzlinien

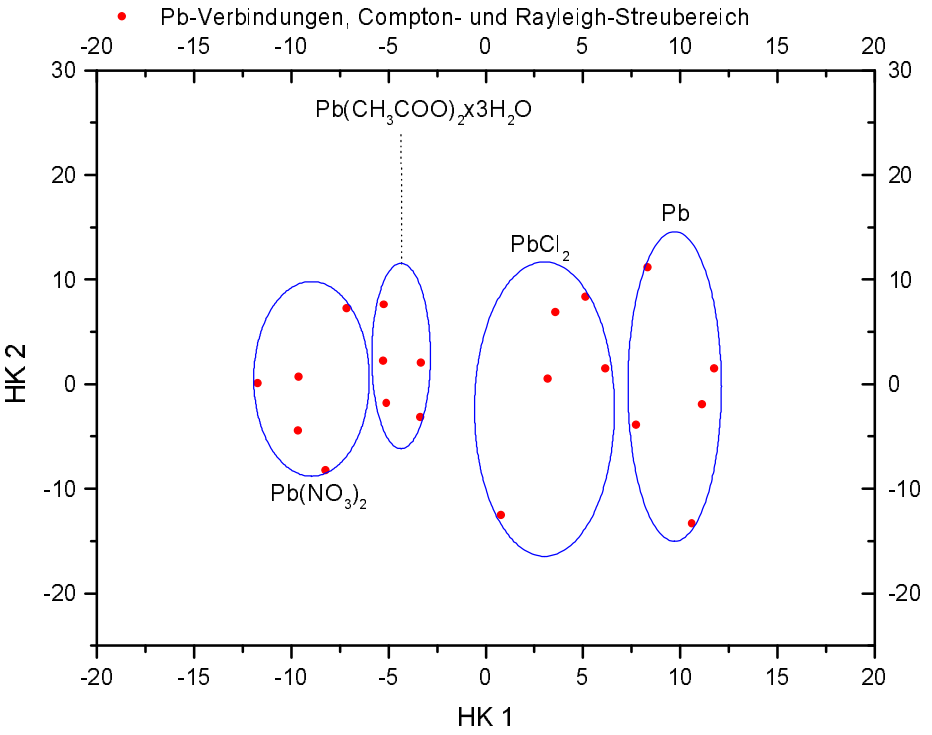


Abb. 5.45 Score-Plot der vier Bleiverbindungen aus Tabelle 5.4, berechnet mit der Software SIMCA-P®, Meßzeit: 30 s, Spektralbereich: Compton- und Rayleigh-Streubereiche

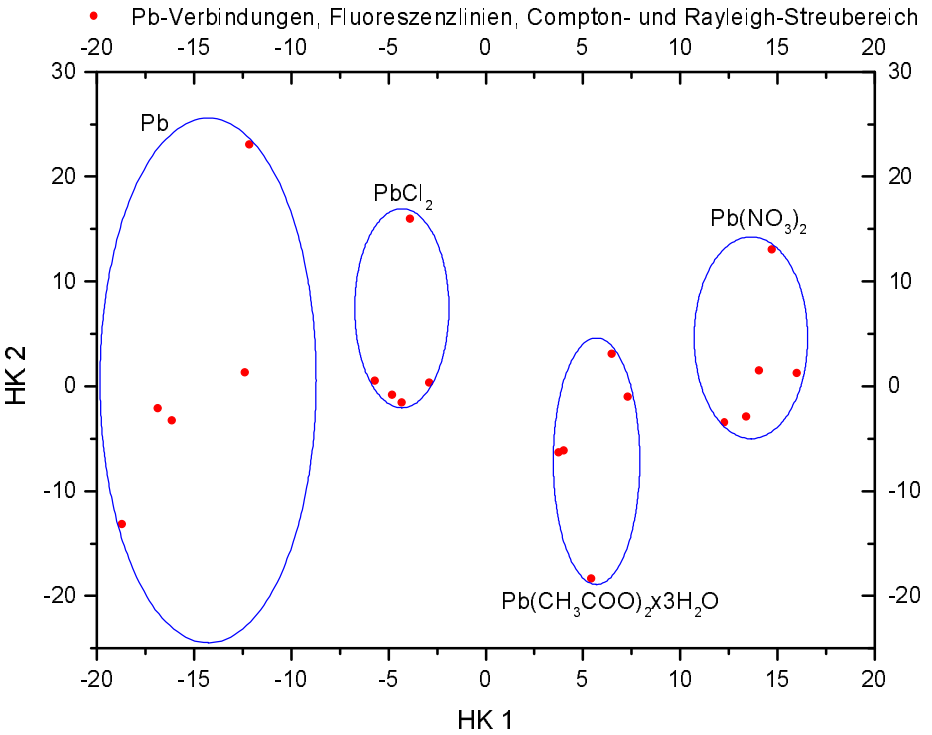


Abb. 5.46 Score-Plot der vier Bleiverbindungen aus Tabelle 5.4, berechnet mit der Software SIMCA-P®, Meßzeit: 30 s, Spektralbereich: Blei-Fluoreszenzlinien, Compton- und Rayleigh-Streubereiche

5.3.3.5 Anwendung der PCA auf die Barium-Gruppe

Die Spektren der Bariumverbindungen aus Tabelle 5.4 als Vertreter der Verbindungen mit hoher Ordnungszahl, deren K-Fluoreszenzlinien durch die Verpackung über das Bremskontinuum der Röntgenröhre angeregt werden, wurden mit Hilfe der PCA untersucht. Die drei Spektralbereiche (Barium-Fluoreszenzlinien, Compton- und Rayleigh-Streubereich sowie die Kombination aus Fluoreszenzlinien, Compton- und Rayleigh-Streubereich) und die durch die ersten drei HK beschriebene Varianz des entsprechenden Datensatzes sind in Abb. 5.47 dargestellt. Die durch die ersten drei HK beschriebene Varianz ist für alle drei Spektralbereiche sehr gering (siehe auch die Darstellung der Varianzen für Blei).

Die Loading-Plots für die drei Spektralbereiche werden nicht dargestellt. Die für eine Auftrennung der Substanzen in Richtung der ersten zwei HK verantwortlichen Spektralbereiche sind, wie beim Loading-Plot für den Fluoreszenzlinienbereich der Bleiverbindungen, nicht zu erkennen.

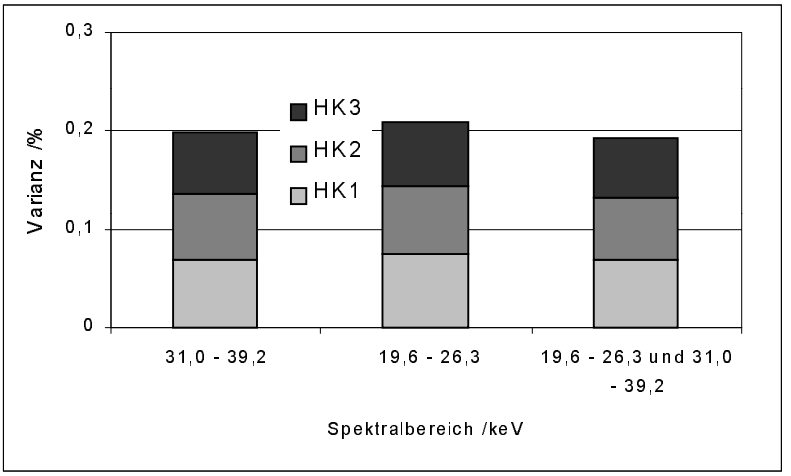


Abb. 5.47 Darstellung der durch die ersten drei HK beschriebene Varianz für die oben aufgeführten Spektralbereiche der vier Bariumverbindungen, berechnet mit der Software SIMCA-P®, Meßzeit: 30 s

In Abb. 5.48 sind die Spektren der vier Bariumverbindungen gezeigt. Neben den Barium-K-Fluoreszenzlinien (32,19 keV und 36,38 keV) sind bei drei Verbindungen Strontium-Fluoreszenzlinien (14,16 keV und 15,83 keV)) zu erkennen. Strontium kommt als Nebenbestandteil (bis 5%) in Bariumverbindungen vor. Aufgrund der Nähe der Strontiumabsorptionskante zur Ag-Primärstrahlungsenergie wird das Strontium besonders gut angeregt.

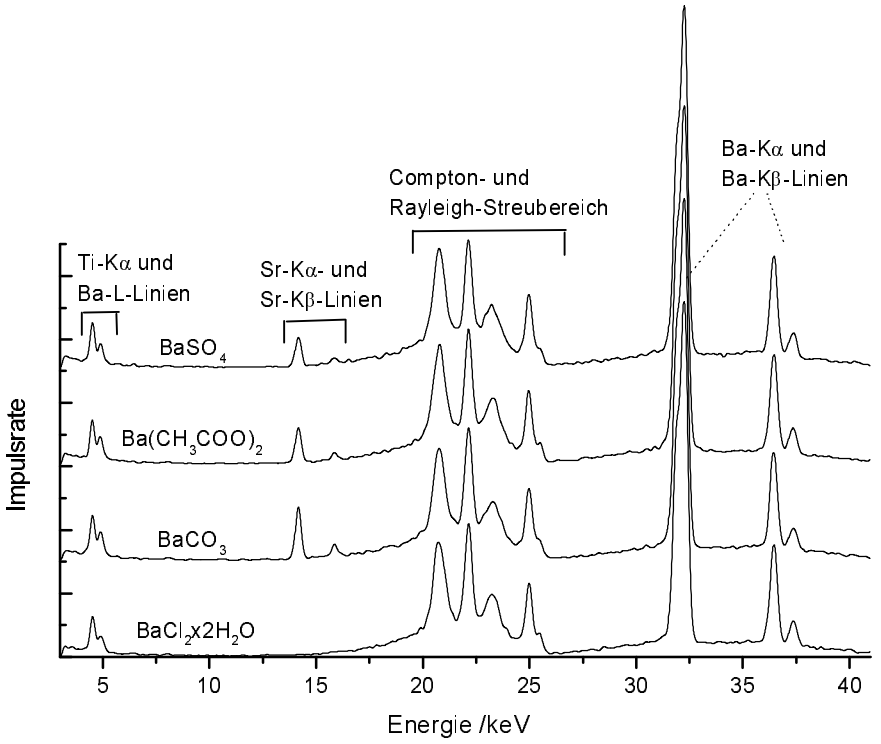


Abb. 5.48 EDRFA-Spektren der vier Bariumverbindungen aus Tabelle 5.4 (PE-Verpackung, weiß, 80 ml), Strom: 2 mA, Spannung: 45 kV, 0,12 mm Ag-Primärstrahlfilter, 3 mm Detektorblende

Die Score-Plots für die vier Bariumverbindungen für die Kombination aus K-Fluoreszenzlinien, Compton- und Rayleigh-Streubereich, für den gesamten Spektralbereich von 3 bis 41 keV und für den Strontiumfluoreszenzlinienbereich (Strontium-Kα-Linie) sind in Abb. 5.49 bis Abb. 5.51 dargestellt.

Kombination aus Barium-K-Fluoreszenzlinien, Compton- und Rayleigh-Streubereich	Eine Auftrennung der vier Bariumverbindungen in einzelne Gruppen ist nicht zu erkennen (s. Abb. 5.49).
gesamter Spektralbereich	Die vier Bariumverbindungen sind in drei Gruppen in Richtung der ersten HK aufgetrennt (s. Abb. 5.50).
Strontium-Fluoreszenzlinienbereich	Die vier Bariumverbindungen sind in vier Gruppen in Richtung der HK 1 und teilweise in Richtung der HK 2 aufgetrennt (s. Abb. 5.51).

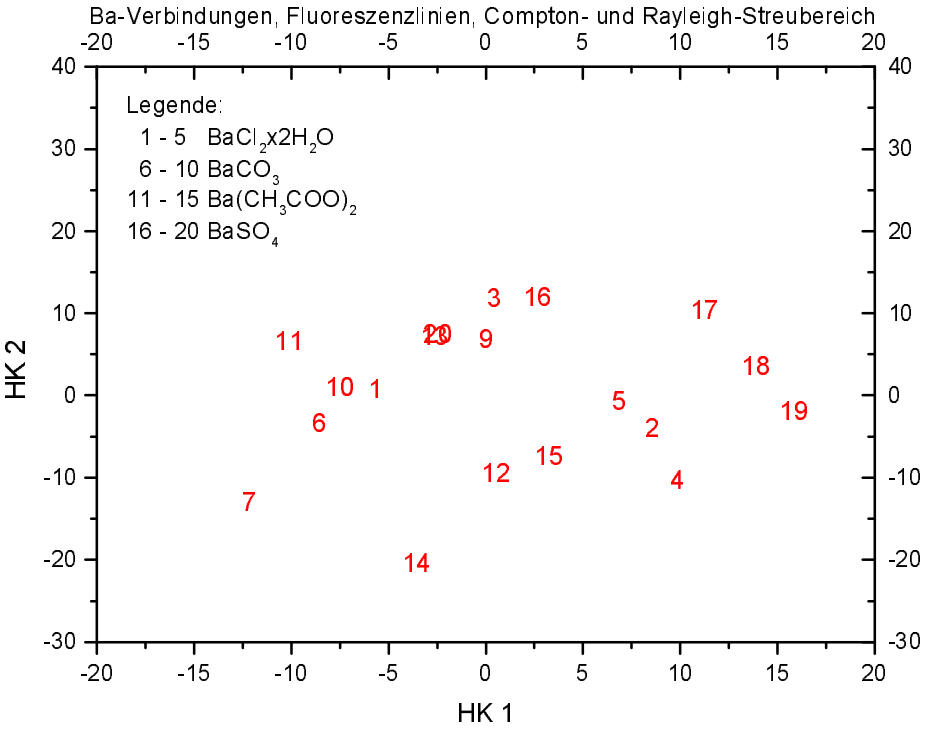


Abb. 5.49 Score-Plot der vier Bariumverbindungen aus Tabelle 5.4, berechnet mit der Software SIMCA-P®, Meßzeit: 30 s, Spektralbereich: Barium-Fluoreszenzlinien, Compton- und Rayleigh-Streubereiche

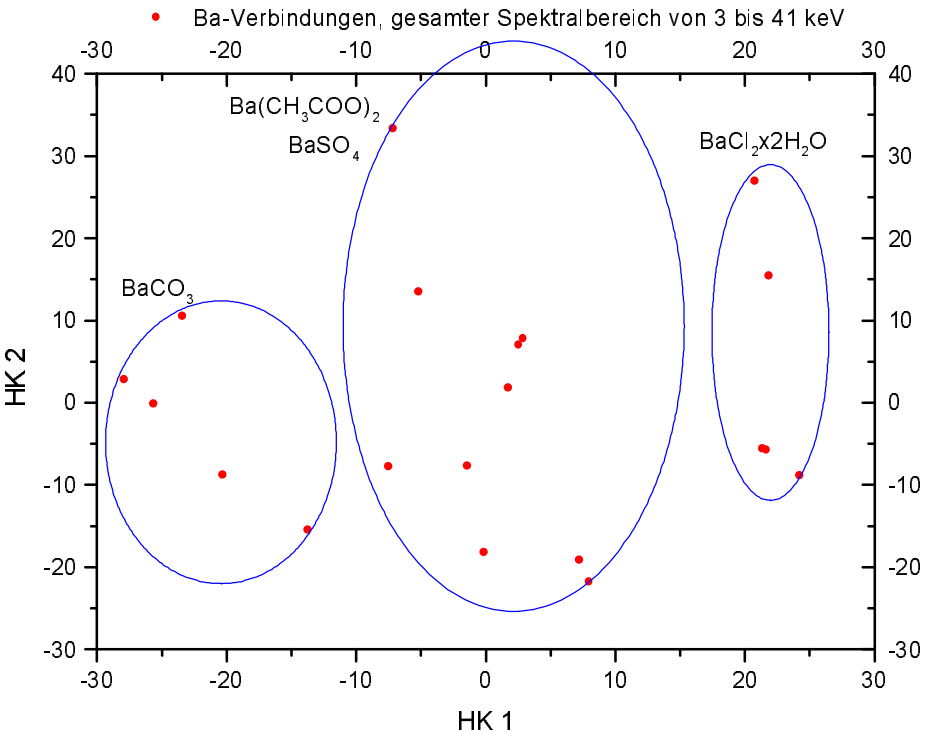


Abb. 5.50 Score-Plot der vier Bariumverbindungen aus Tabelle 5.4, berechnet mit der Software SIMCA-P®, Meßzeit: 30 s, gesamtes EDRFA-Spektrum

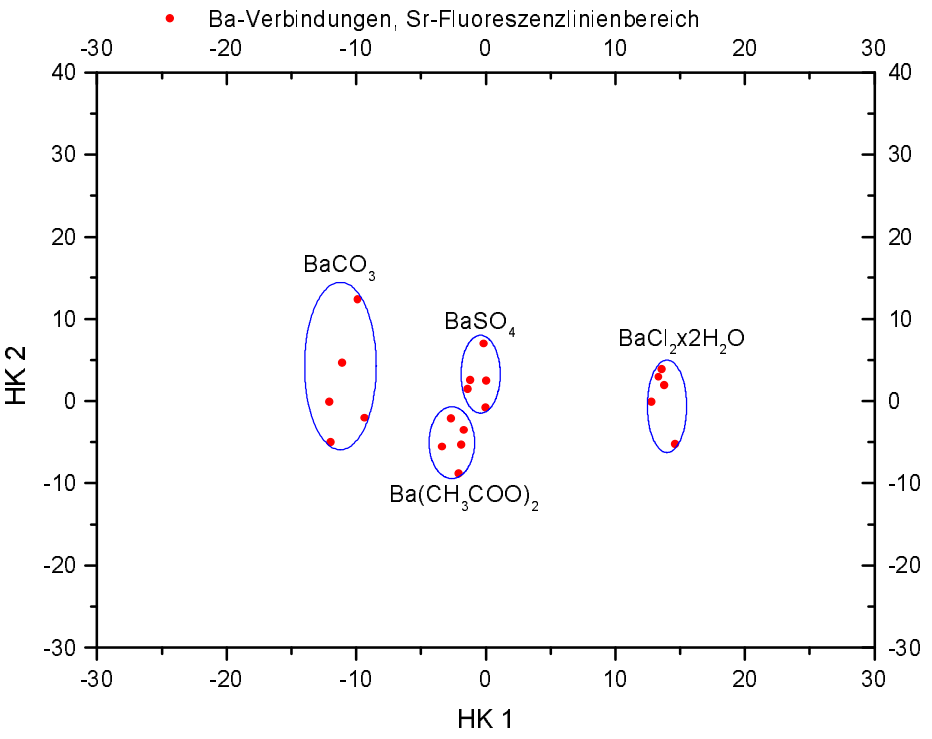


Abb. 5.51 Score-Plot der vier Bariumverbindungen aus Tabelle 5.4, berechnet mit der Software SIMCA-P®, Meßzeit: 30 s, Spektralbereich: Strontium-Kα-Linie

5.3.3.6 Einfluß der physikalischen Parameter auf die Hauptkomponenten (HK) der Substanzen aus der Ein-Element-Gruppe

Für die Chrom- und Eisengruppe ist der Zusammenhang zwischen den physikalischen Parametern der einzelnen Verbindungen (Chromverbindungen: Tabelle 5.6, Eisenverbindungen: Tabelle 5.7) am Beispiel der molaren Masse (s. Abb. 5.52 und Abb. 5.53), der physikalischen Dichte (s. Abb. 5.54 und Abb. 5.55), der $\overline{OZ}$ (s. Abb. 5.56 und Abb. 5.57) und dem Massenschwächungskoeffizienten für die Primärröntgenstrahlungsenergie von 22,162 keV, (s. Abb. 5.58 und Abb. 5.59) auf die ersten zwei HK gezeigt.

Die molare Masse der Chrom- und Eisenverbindungen hat weder auf HK 1 noch auf HK 2 erkennbare Einflüsse (Abb. 5.52 und Abb. 5.53). Einen Einfluß auf HK 1 und HK 2 durch die physikalische Dichte der Chrom- und Eisenverbindungen ist ebenfalls nicht erkennbar (Abb. 5.54 und Abb. 5.55). Ein Einfluß der mittleren Ordnungszahl der Chrom- und Eisenverbindungen ist nur auf HK 1 erkennbar. Für die Chromverbindungen ist bis auf die Substanz $(NH_4)_2CrO_4$ ein Zusammenhang zu erkennen (Abb. 5.56). Der HK-$\overline{OZ}$–Verlauf der sieben Eisenverbindungen ist für HK 1 nicht linear (Abb. 5.57). Der Zusammenhang zwischen HK 1 und

dem Massenschwächungskoeffizienten ist im Vergleich zur $\overline{OZ}$ deutlicher (s. Abb. 5.58 und Abb. 5.59). Die Verwendung der HK für Regressionsberechnungen ist durchaus möglich[184,186]. Eine lineare Anpassung der Zusammenhänge HK 1 = f($\overline{OZ}$) und HK 1 = f(μ) für die fünf Verbindungen der Chromgruppe und eine logarithmische Anpassung für die sieben Eisenverbindungen ergibt für HK 1 = f(μ) ein höheres R^2 (s. Tabelle 5.8). Die in Abschnitt 5.3.1 erwähnte Elektronendichte wird durch den Massenschwächungskoeffizienten[138,139,140,141] offensichtlich exakter beschrieben als durch die $\overline{OZ}$.

Tabelle 5.8 Lineare Anpassung (Fit) und deren R^2 für die beiden Funktionen HK 1 = f($\overline{OZ}$) und HK 1 = f(μ) für die fünf Verbindungen der Chromgruppe

Gruppe	Funktion	Fit	R^2
Chrom	HK 1 = f($\overline{OZ}$)	HK 1 = -3,11$\overline{OZ}$ + 45,6	0,733
Chrom	HK 1 = f(μ)	HK 1 = -3,89μ + 25	0,981
Eisen	HK 1 = f($\overline{OZ}$)	HK 1 = 38,5 ln $\overline{OZ}$ - 106	0,947
Eisen	HK 1 = f(μ)	HK 1 = 19,0 ln μ - 36,6	0,981

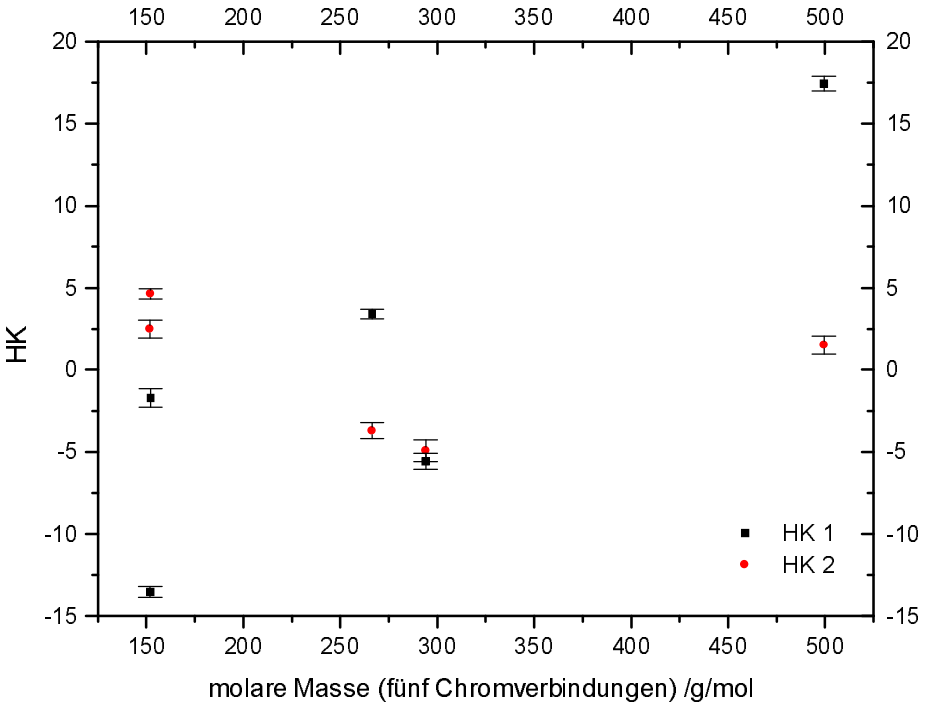


Abb. 5.52 Einfluß der molaren Masse der fünf Chromverbindungen auf die ersten zwei HK

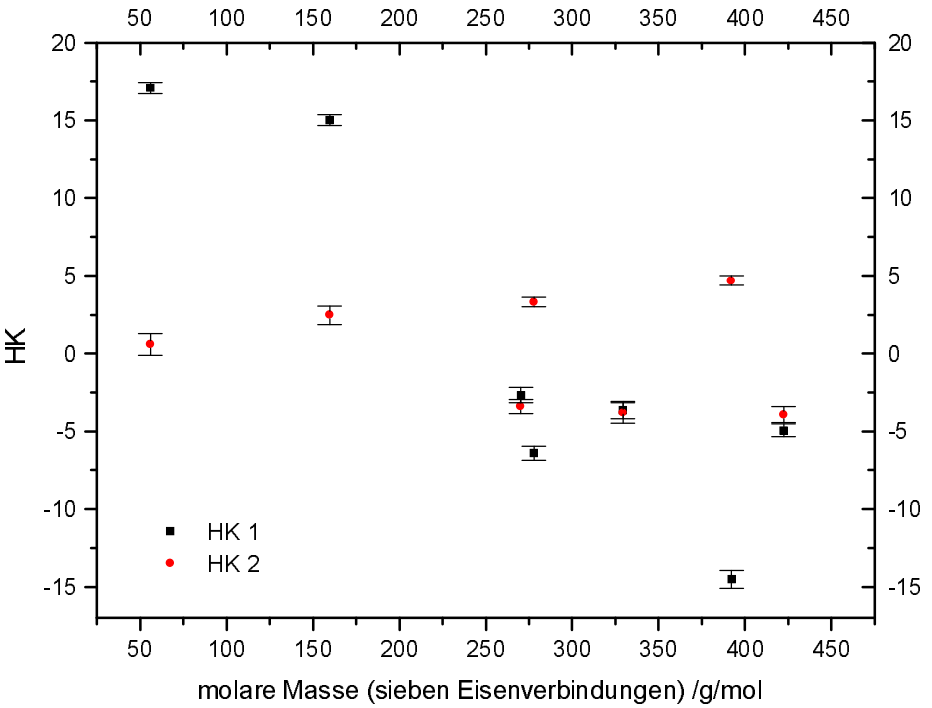


Abb. 5.53 Einfluß der molaren Masse der sieben Eisenverbindungen auf die ersten zwei HK

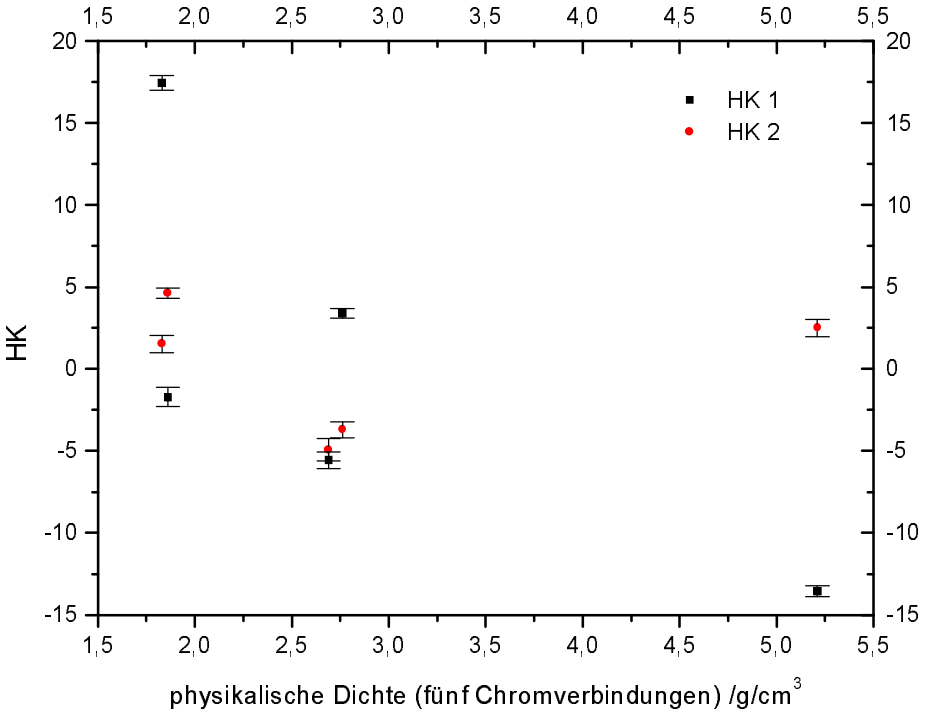


Abb. 5.54 Einfluß der physikalischen Dichte der fünf Chromverbindungen auf die ersten zwei HK

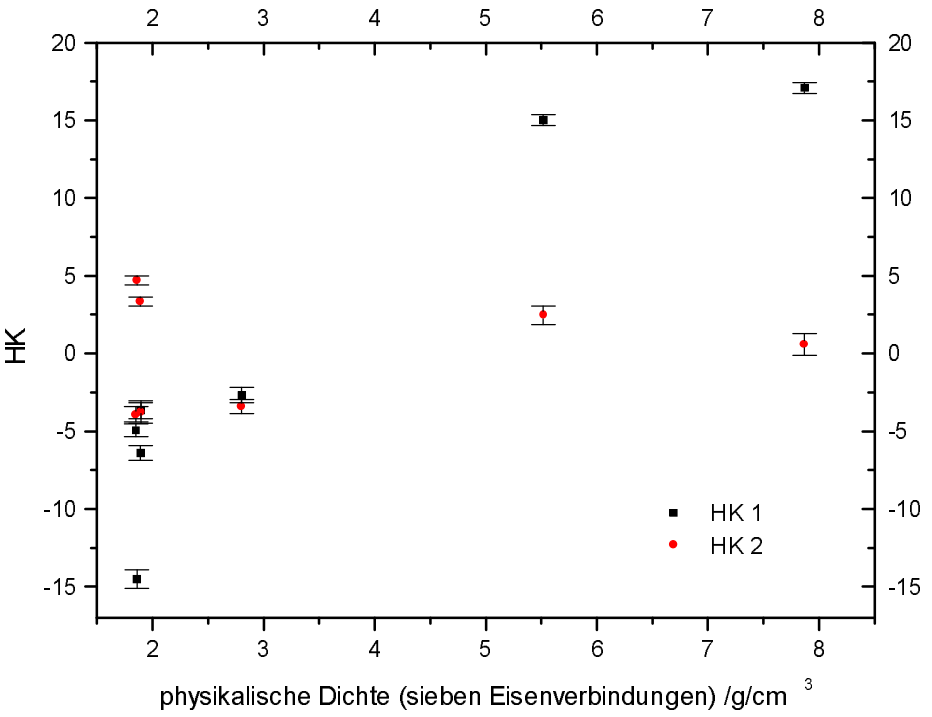


Abb. 5.55 Einfluß der physikalischen Dichte der sieben Eisenverbindungen auf die ersten zwei HK

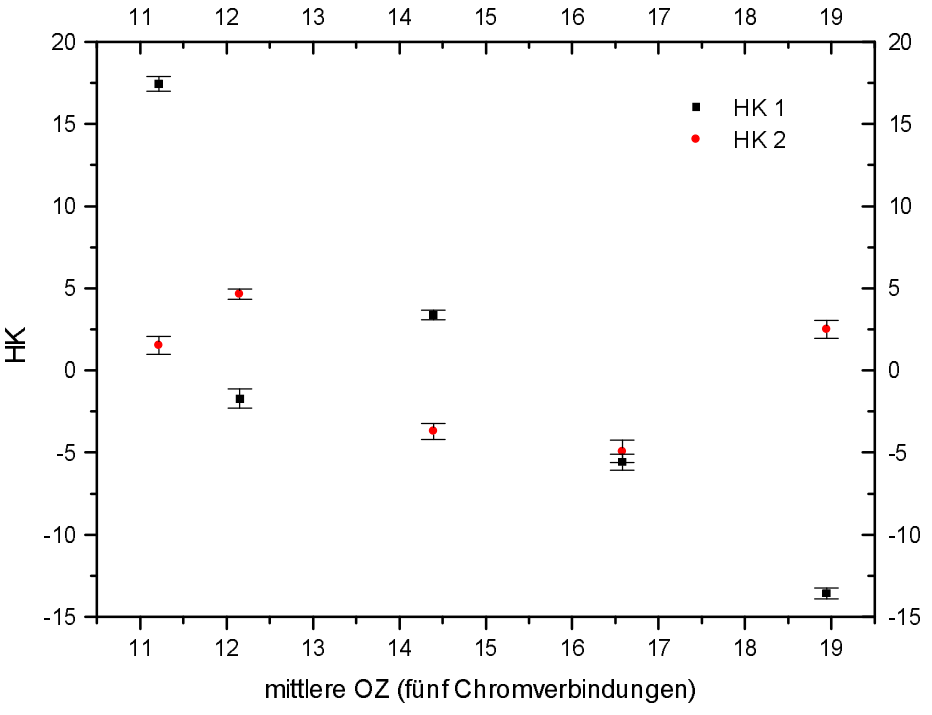


Abb. 5.56 Einfluß der mittleren Ordnungszahl der fünf Chromverbindungen auf die ersten zwei HK

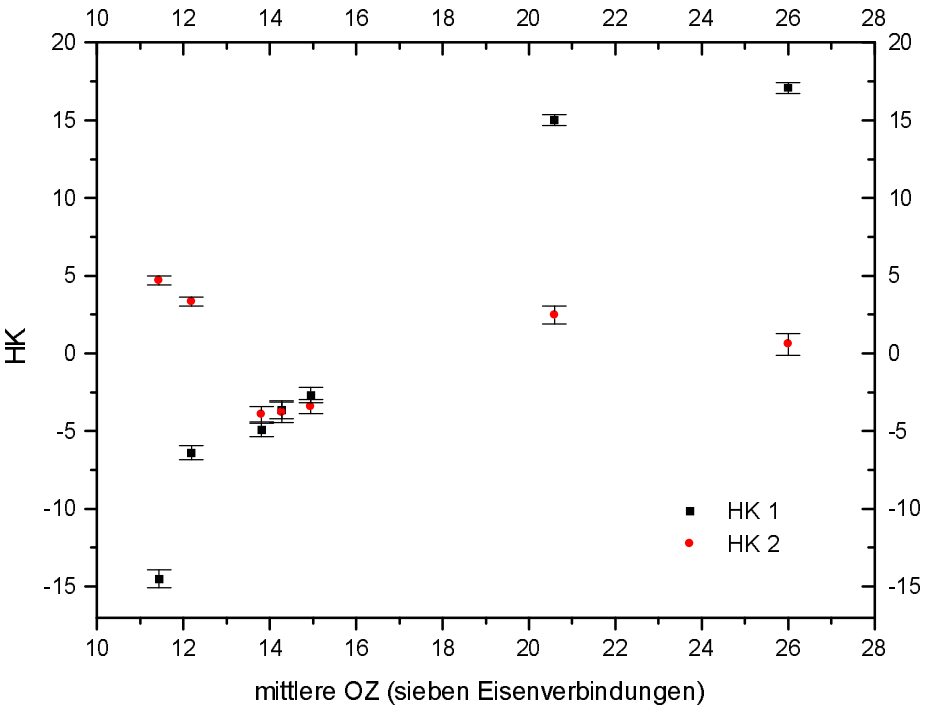


Abb. 5.57 Einfluß der mittleren Ordnungszahl der sieben Eisenverbindungen auf die ersten zwei HK

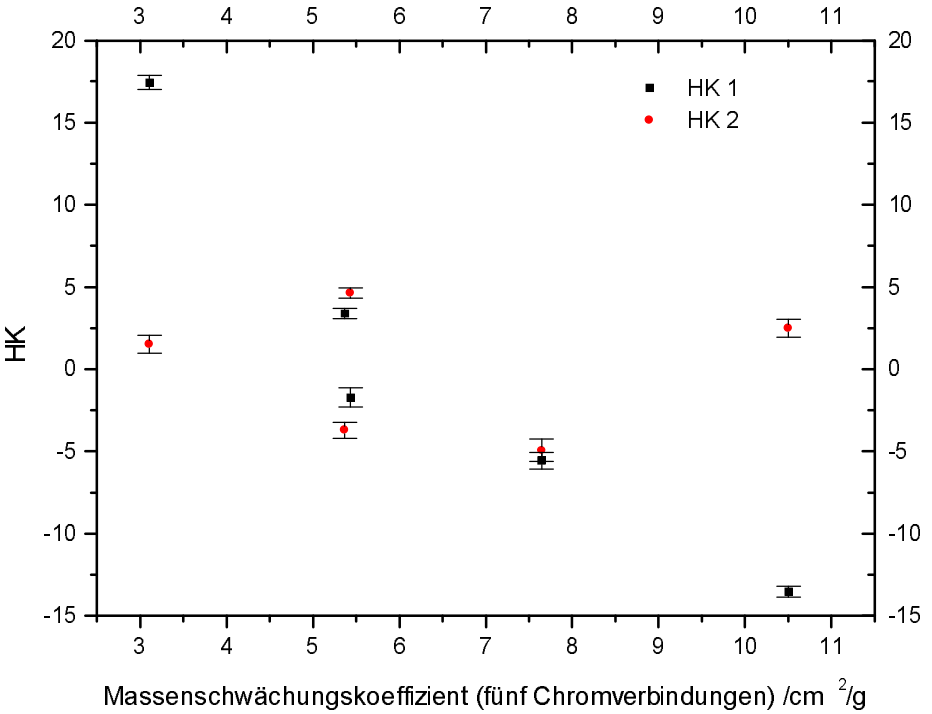


Abb. 5.58 Einfluß des Massenschwächungskoeffizienten der fünf Chromverbindungen auf die ersten zwei HK

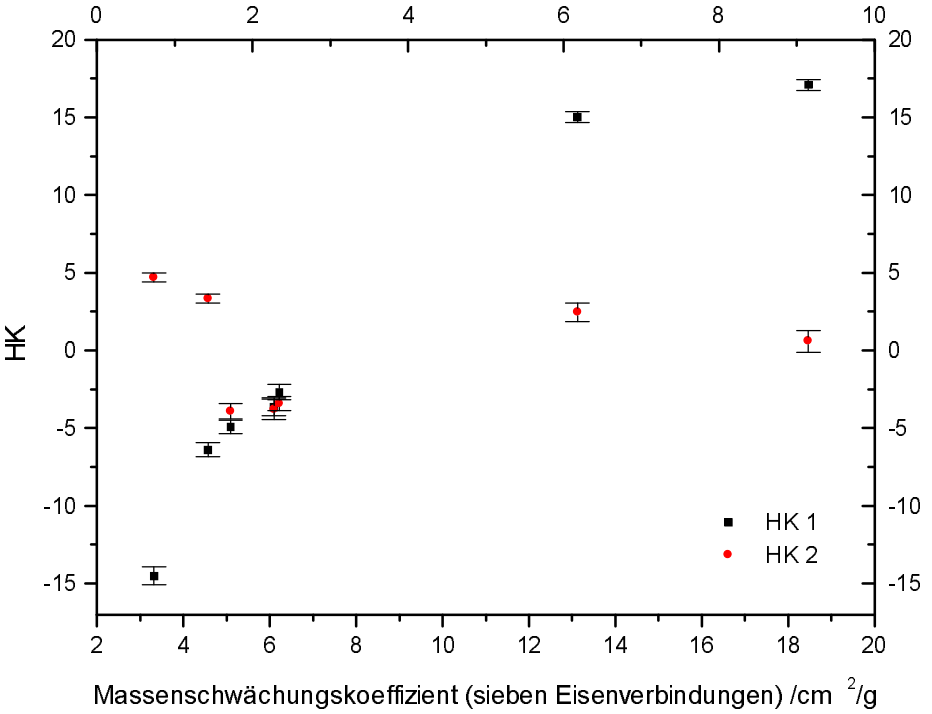


Abb. 5.59 Einfluß des Massenschwächungskoeffizienten der sieben Eisenverbindungen auf die ersten zwei HK

Mit steigender Ordnungszahl nehmen die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen sowie die Compton- und Rayleigh-Streuintensitäten ab[134]. Dadurch verringert sich die substanzspezifische Information bei der Wechselwirkung zwischen Röntgenstrahlung und Probe. Die durch die ersten drei HK beschriebene Varianz (Abb. 5.19, Abb. 5.26, Abb. 5.33 und Abb. 5.40) und der Einfluß der Fluoreszenzlinien, Compton- und Rayleigh-Streubereiche auf HK 2 (Abb. 5.22, Abb. 5.29, Abb. 5.36 und Abb. 5.43) nehmen mit steigender OZ ab. In Abb. 5.60 ist der Einfluß der $\overline{OZ}$ der Substanzen aus den untersuchten Ein-Element-Gruppen auf die Ausdehnung ihrer Gruppen im Score-Plot entlang der Achsen HK 1 und HK 2, die Steigung für diesen Zusammenhang und das dazugehörige Bestimmtheitsmaß (R^2) aus der linearen Regression gezeigt. Ein Zusammenhang zwischen $\overline{OZ}$ und HK 2 ist aufgrund der größeren Steigung und dem höheren R^2 im Vergleich zu dem Zusammenhang zwischen $\overline{OZ}$ und HK 1 zu erkennen. In der PCA ist dieser Zusammenhang zwischen Eindringtiefe, Compton- und Rayleigh-Streuintensität und der $\overline{OZ}$ zu erkennen und wird durch die größer werdende Ausdehnung der zweiten HK bei zunehmender $\overline{OZ}$ in Abb. 5.60 beschrieben. Je größer die Ausdehnung der zweiten 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 hohen $\overline{OZ}$ werden dadurch

im Score-Plot schlechter aufgetrennt. Der Grund für die relativ hohe Streuung der Werte in Abb. 5.60 ist im Fehlen der Information über Einflüsse anderer Parameter zu sehen.

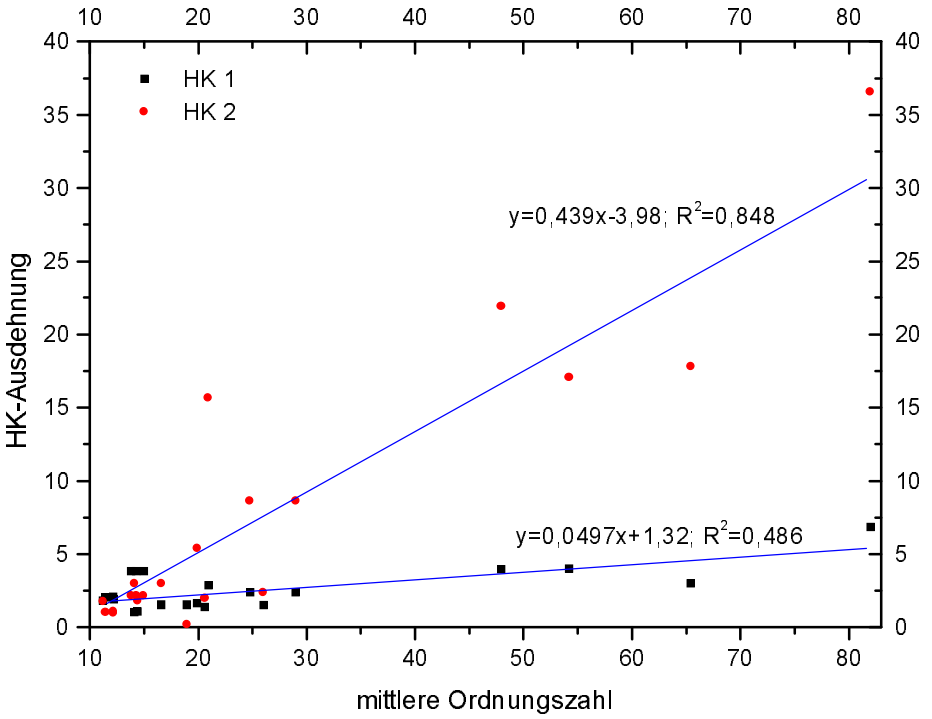


Abb. 5.60 Einfluß der mittleren Ordnungszahl der Substanzen aus den untersuchten Ein-Element-Gruppen auf die Ausdehnung ihrer Gruppen im Score-Plot entlang der Achsen HK 1 und HK 2

5.3.4 Anwendung der PCA auf die EDRFA-Spektren der Kein-Element-Gruppe

Im nächsten Schritt wurde die PCA zur Untersuchung der Kein-Element-Gruppe eingesetzt. Hierzu wurden die in Tabelle 5.9 aufgeführten Substanzen (aufsteigend nach der $\overline{OZ}$ sortiert) in derselben PE-Verpackung (weiß, 80 ml) untersucht und ihre Daten und Spektren für die Berechnungen in den Abschnitten 5.3.4.1 bis 5.3.4.3 und 5.3.5.2 bis 5.3.5.3 verwendet. Die substanzspezifische Information der Kein-Element-Gruppe ist im Compton- und Rayleigh-Streubereich enthalten[133,137,138,139,140,141], dessen Grenzen mit Hilfe der 1. Ableitung der EDRFA-Spektren bestimmt wurden (s. Abschnitt 5.2.3). Die Meßbedingungen sind in Abschnitt 5.3.2.3 beschrieben. Der untersuchte Spektralbereich liegt zwischen 19,6 und 26,3 keV.

Tabelle 5.9 Unterschiedliche Substanzen und ihre physikalischen Daten aus der Kein-Element-Gruppe

Substanz	M /g/mol	Dichte /g/cm^3	$\overline{OZ}$	$\mu_{(22,162keV)}$ /cm^2/g
$(NH_4)_2CO_3$	96,09	1,6	6,869	0,355
H_3BO_3	61,83	1,435	7,133	0,394
NaCN	49,01	1,546	8,631	0,808
$BeSO_4x4H_2O$	177,14	1,713	8,925	1,193
$MgSO_4x7H_2O$	246,48	1,68	9,034	1,141
Na_2CO_3	105,99	2,533	9,075	0,865
$(NH_4)_2SO_4$	132,14	1,766	9,301	1,462
NaF	41,99	2,79	10,095	1,117
Na_2SO_4	142,04	2,698	10,777	1,732
$MgCl_2x6H_2O$	203,31	1,57	11,201	2,419
$CaSO_4x2H_2O$	172,17	2,32	12,119	3,345
$CaCO_3$	100,09	2,95	12,565	4,056
NH_4Cl	53,49	1,531	13,176	3,801
KCN	65,12	1,56	14,020	4,877
K_2CO_3	138,21	2,428	14,049	4,688
K_2SO_4	174,27	2,662	14,407	4,603
NaCl	58,44	2,163	14,641	3,972
$CaCl_2x2H_2O$	147,02	1,85	15,420	5,402
KF	58,1	2,49	15,729	5,594
KCl	74,56	1,984	18,047	6,843

5.3.4.1 PCA-Untersuchungen an 20 Substanzen der Kein-Element-Gruppe

In Abb. 5.61 ist der Einfluß der eingesetzten Variablen (Compton- und Rayleigh-Streubereich) auf die erste und zweite HK der 20 Substanzen aus der Kein-Element-Gruppe in einem Loading-Plot gezeigt. Der Einfluß der Spektralbereiche, die eine Aufspaltung in die entsprechende Richtung der HK bewirken, sind durch schraffierte Flächen und Beschriftungen gekennzeichnet.

Die hochenergetischen Flanken des Ag-Compton-Kβ- und des Ag-Rayleigh-Kα-Streupeaks sind für eine Aufspaltung der Substanzen entlang hoher negativer Werte der HK 1 verantwortlich. Eine Auftrennung der Substanzen nach der HK 2 (negative Werte) bewirkt die hochenergetische Flanke des Ag-Rayleigh-Kβ-Streupeaks. Die niederenergetische Flanke des Ag-

Compton-Kα-Streupeaks verteilt die Objekte in Richtung hoher negativer Werte für HK 1 und hohe positive Werte für HK 2 (s. Abb. 5.61).

Basierend aus der Erkenntnis, daß durch den Compton- und Rayleigh-Streubereich von 19,6 bis 26,3 keV des EDRFA-Spektrums in der PCA die größte Varianz durch die HK beschrieben wird, lassen sich die 20 Substanzen aus Tabelle 5.9 im neuen, durch die ersten zwei HK aufgespannten Datenraum nach der PCA darstellen (s. Abb. 5.62). Weiterhin wurden die Verbindungen der Kein-Element-Gruppe Li_2CO_3, $Li_2SO_4xH_2O$, Na_2SO_4, KH_2PO_4 und LiCl aus Tabelle 5.4 mit der PCA berechnet und im neuen Datenraum dargestellt (s. Abb. 5.63).

In dem Score-Plot (Abb. 5.62) sind die 20 Substanzen, die mit der herkömmlichen EDRFA-Auswertung aufgrund fehlender Röntgenfluoreszenzlinien nicht zu unterscheiden sind, entlang der ersten und zweiten HK aufgetrennt. In diesem Score-Plot sind Gruppierungen zu erkennen, die jeweils den 10 Wiederholungsmessungen der Substanzen entsprechen. Die Gruppierungen sind zum größten Teil gut aufgelöst, d.h. die spektralen Unterschiede der Substanzspektren sind für die PCA groß genug. In einigen Fällen ergeben sich allerdings Überlagerungen der Gruppen aufgrund der für die PCA zu geringen spektralen Unterschiede, so daß eine eindeutige Zuordnung nicht möglich ist. Die fünf Verbindungen aus Tabelle 5.4 sind in ihrem Score-Plot gut voneinander getrennt.

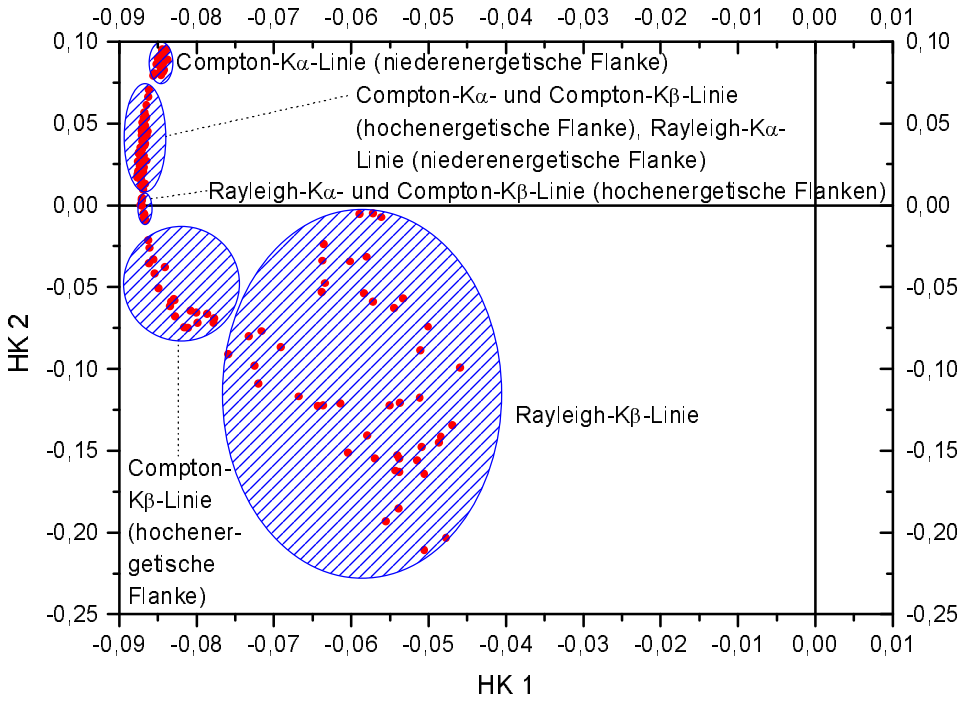


Abb. 5.61 Loading-Plot der Variablen (Compton- und Rayleigh-Streubereich) für die erste und zweite HK der 20 Substanzen aus der Kein-Element-Gruppe, berechnet mit der Software SCAN for Windows®

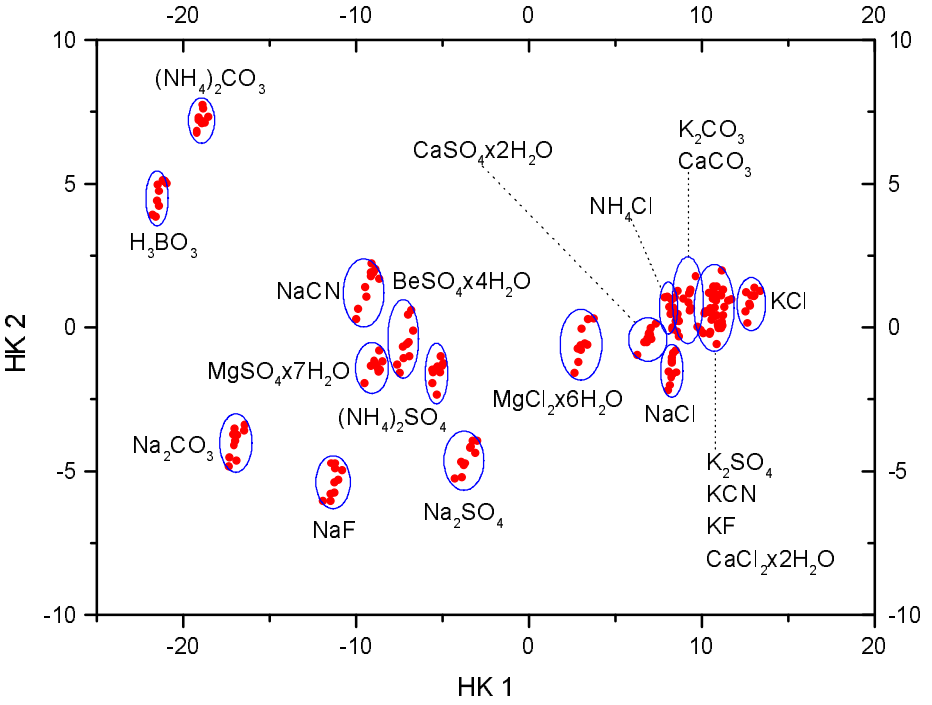


Abb. 5.62 Score-Plot der 20 Substanzen aus Tabelle 5.9, berechnet mit der Software SCAN for Windows®, Meßzeit: 20 s, Compton- und Rayleigh-Streubereich von 19,6 bis 26,3 keV

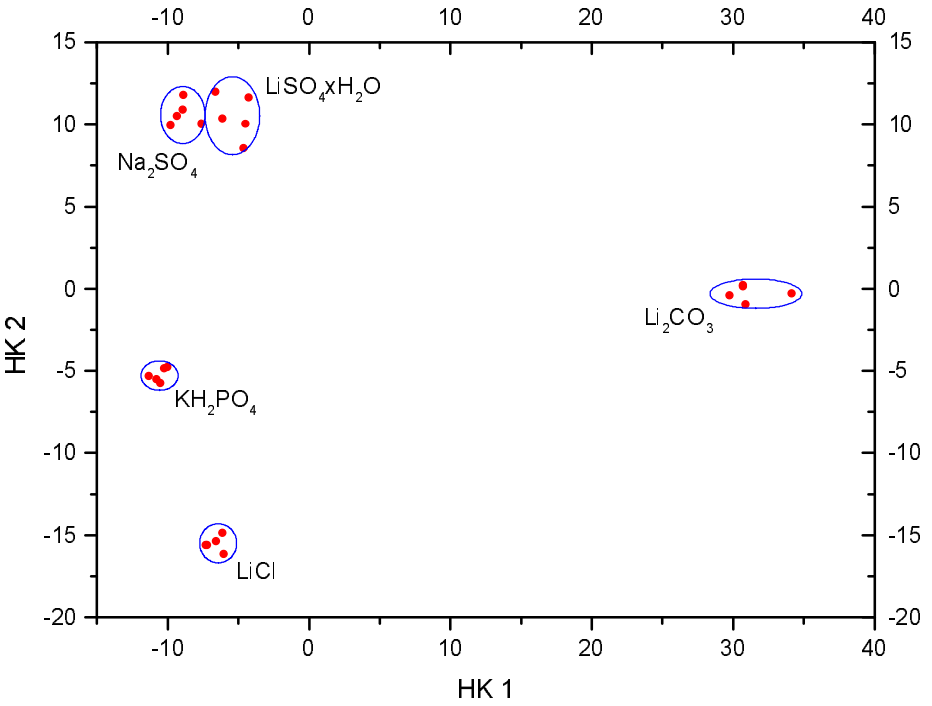


Abb. 5.63 Score-Plot der 5 Substanzen aus Tabelle 5.4, berechnet mit der Software SIMCA-P®, Meßzeit: 30 s, Compton- und Rayleigh-Streubereich von 19,6 bis 26,3 keV

5.3.4.2 Einfluß der physikalischen Parameter auf die Hauptkomponenten (HK) der Substanzen aus der Kein-Element-Gruppe

In den Abb. 5.64 bis 5.66 sind die Einflüsse der physikalischen Parameter (molare Masse, physikalische Dichte, $\overline{OZ}$ und Massenschwächungskoeffizient) der 20 Substanzen der Kein-Element-Gruppe auf HK 1 und HK 2 graphisch dargestellt.

Ein Zusammenhang zwischen der molaren Masse (s Abb. 5.64), bzw. der physikalischen Dichte (s. Abb. 5.65) und den ersten zwei HK ist nicht zu erkennen. Der Zusammenhang zwischen der $\overline{OZ}$ und der HK 1 (s. Abb. 5.66) entspricht dem Verlauf zwischen der $\overline{OZ}$ und dem Rayleigh-/Compton-Intensitätsverhältnis (s. Abb. 5.15). Zwischen der $\overline{OZ}$ und der zweiten HK ist kein Zusammenhang zu erkennen (s. Abb. 5.66). Allerdings ist die Streuung für die Auftragung der $\overline{OZ}$ gegen die erste HK geringer als bei der Auftragung der $\overline{OZ}$ gegen das Rayleigh/Compton-Intensitätsverhältnis, denn bei Anwendung der PCA wird die eigentliche Information von den Fremdeinflüssen wie dem Rauschen abgetrennt. Der Zusammenhang zwischen HK 1 und μ ist im Vergleich zur $\overline{OZ}$ eindeutiger (s. Abb. 5.66 und Abb. 5.67). Eine logarithmische Anpassung der Zusammenhänge HK 1 = f($\overline{OZ}$) und HK 1 = f(μ) ergibt für HK 1 = f(μ) ein höheres R^2 (s. Tabelle 5.10).

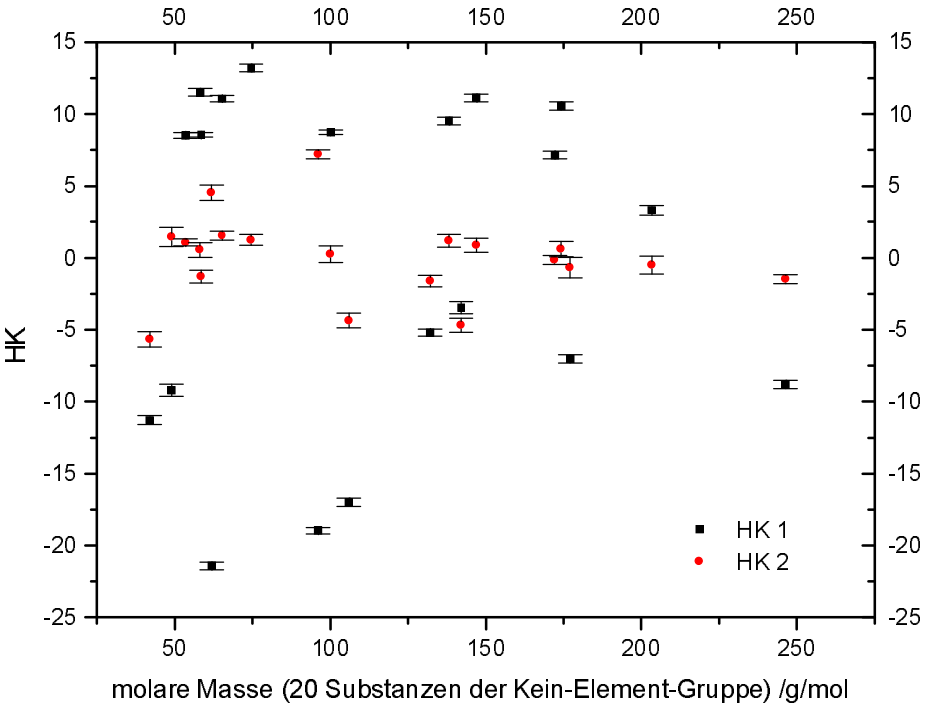


Abb. 5.64 Einfluß der molaren Masse der 20 Substanzen der Kein-Element-Gruppe auf die ersten zwei HK

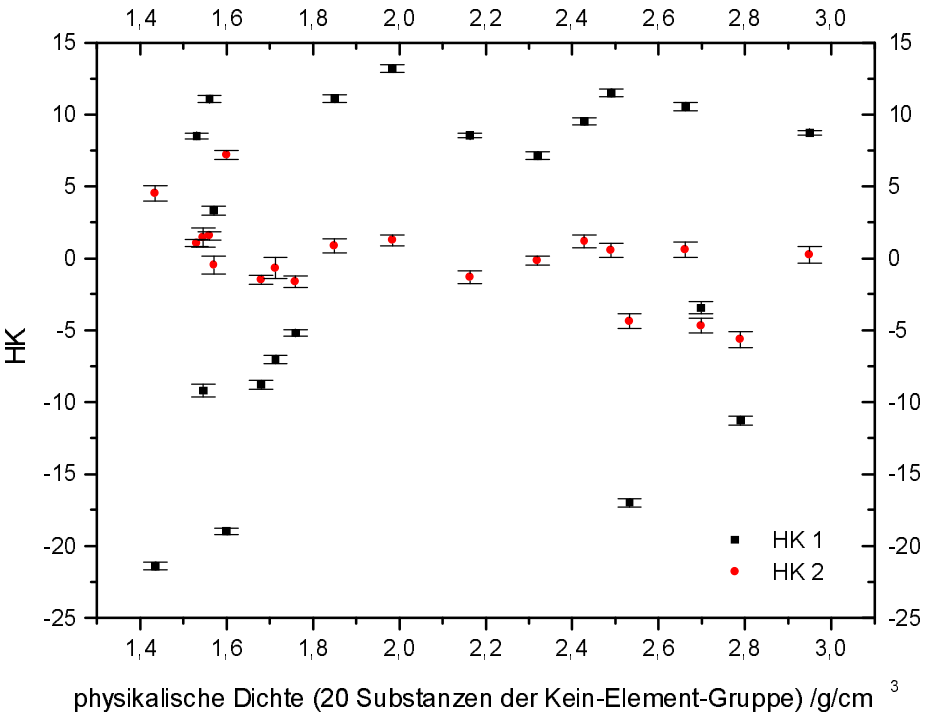


Abb. 5.65 Einfluß der physikalischen Dichte der 20 Substanzen der Kein-Element-Gruppe auf die ersten zwei HK

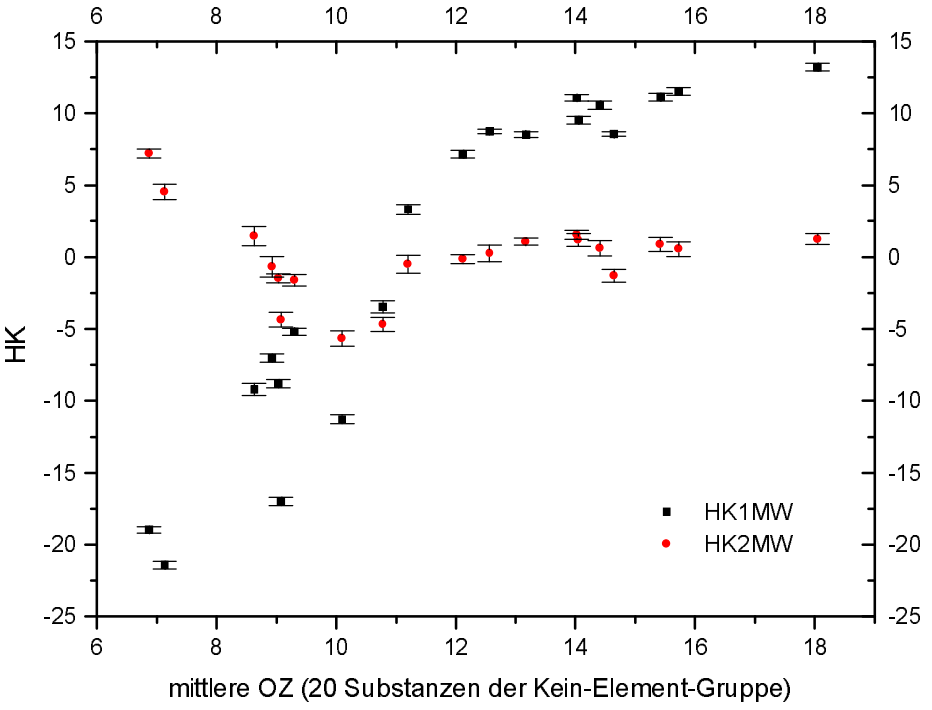


Abb. 5.66 Einfluß der mittleren Ordnungszahl der 20 Substanzen der Kein-Element-Gruppe auf die ersten zwei HK

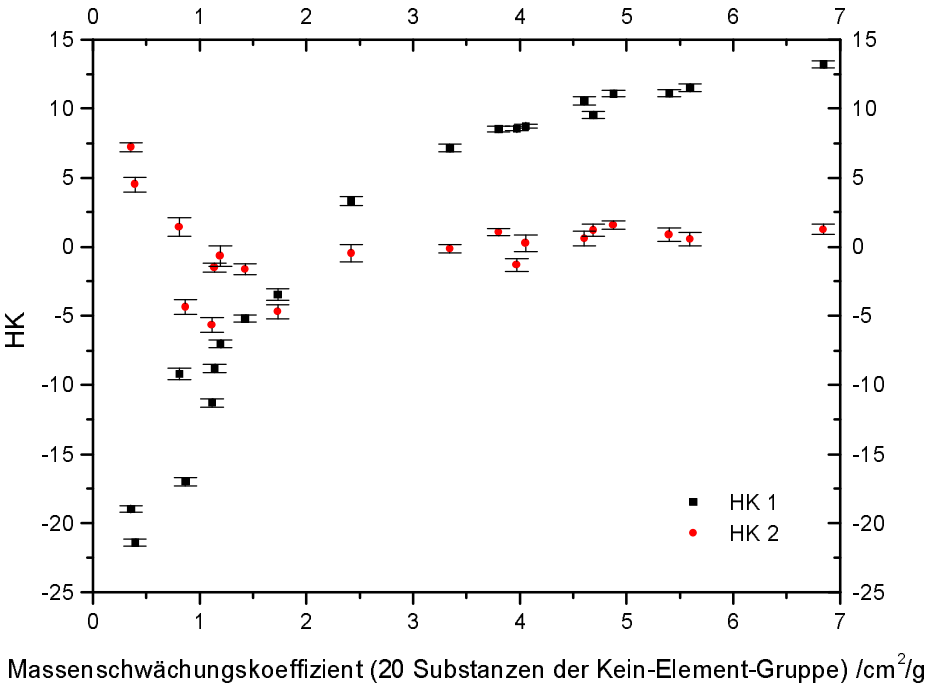


Abb. 5.67 Einfluß des Massenschwächungskoeffizienten der 20 Substanzen der Kein-Element-Gruppe auf die ersten zwei HK

Tabelle 5.10 Logarithmische Anpassung (Fit) und deren R^2 für die beiden Funktionen HK 1 = f($\overline{OZ}$) und HK 1 = f(μ)

Funktion	Fit	R^2
HK 1 = f($\overline{OZ}$)	HK 1 = 40 ln $\overline{OZ}$ - 97,2	0,903
HK 1 = f(μ)	HK 1 = 12,5 ln μ - 9,47	0,969

Analog der Korrelationsuntersuchungen an den Ein-Element-Gruppen wird die in Abschnitt 5.3.1 erwähnte Elektronendichte durch den Massenschwächungskoeffizienten exakter als durch die $\overline{OZ}$ beschrieben. Neben den zur Verfügung stehenden physikalischen Eigenschaften beeinflussen noch andere Parameter wie z.B. Verpackungsmaterial, Verpackungswanddicke, Schüttdichte, Korngröße und der Kristallwassergehalt die HK. Da diese Parameter bei den Messungen nicht bekannt waren, ist mit Hilfe der hier vorliegenden Daten kein endgültiger Zusammenhang zwischen verschiedenen physikalischen Eigenschaften und der Identifikation nach HK zu beschreiben.

5.3.4.3 Überlagerungen im Streubereich der Kein-Element-Gruppe durch Substanzen der Ein-Element-Gruppe

Zur Unterteilung innerhalb der Kein-Element-Gruppe wird der Streubereich für die PCA verwendet. Einige Substanzen aus den Ein-Element-Gruppen ergeben EDRFA-Spektren, in denen Fluoreszenzlinien im Compton- und Rayleigh-Streubereich liegen. Das sind Substanzen, die Ag (Überlagerung mit den Ag-Linien aus der Röntgenröhre), Cd (Überlagerung mit der Ag-Compton-Kβ-Linie) und Sn (Überlagerung mit der Ag-Rayleigh-Kβ-Linie) beinhalten. Weiterhin werden Signale von Ti-haltige Verbindungen von dem Ti-Fluoreszenzlinien aus dem Weißpigment der PE-Verpackung überlagert. Um eine Falschklassifizierung zu vermeiden, wurden die Substanzen TiO_2, Ag_2SO_4, $Cd(CH_3COO)_2$ und $SnSO_4$ (in derselben weißen 80 ml PE-Verpackung) zusammen mit den Substanzen aus Tabelle 5.9 mit der PCA bezüglich ihrer Lage in dem durch die ersten zwei HK aufgespannten neuen Datenraum untersucht. Das Ergebnis ist in Abb. 5.68 gezeigt. Die vier Substanzen aus den Ein-Element-Zuordnungsgruppen Titan, Silber, Cadmium und Zinn können im Score-Plot im Vergleich zu den restlichen 20 Substanzen unterschieden werden.

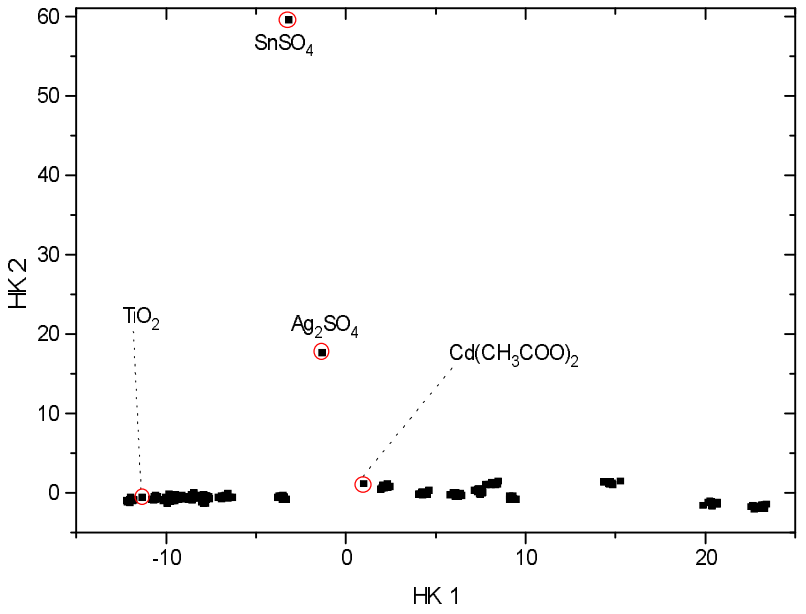


Abb. 5.68 Score-Plot der Substanzen TiO_2, Ag_2SO_4, $Cd(CH_3COO)_2$ und $SnSO_4$ und den 20 Substanzen aus Tabelle 5.9, berechnet mit der Software SCAN for Windows®, Meßzeit: 20 s, Spektralbereiche: 4,0 bis 5,2 und 19,6 bis 26,3 keV

5.3.5 Der Einsatz der RDA auf die EDRFA-Spektren

5.3.5.1 Anwendung der RDA auf die EDRFA-Spektren der Ein-Element-Gruppe

Hauptbestandteil für die abfallspezifische Zuordnung von zurückgenommenen Chemikalien ist die Zuordnung des Verpackungsinhalts zur auf dem Etikett ausgewiesenen Substanz. Diese Zuordnung ist die Klassifizierung und Substanzen werden damit in definierte Zuordnungsgruppen einsortiert.

Wie in Abschnitt 5.3.2.2 erwähnt, ist aufgrund der Datenmatrixstruktur die Klassifizierungsauswahl auf die RDA beschränkt (die Zahl der Variablen ist größer als die Zahl der Objekte).

Die RDA kann mit zwei Arten von Variablen durchgeführt werden:

- Die Variablen sind der ausgewählte Spektralbereich, oder
- die Variablen sind die ersten signifikanten HK aus der PCA.

Die signifikanten HK beschreiben in dem PCA-Modell des ursprünglichen Datensatzes die vom Fehler (z.B. Rauschen) separierte analytische Information. Die Anzahl der ersten signifikanten HK wird von der Software SCAN for Windows® über das Eigenwert-Eins-Kriterium berechnet[186]. Der mittlere Eigenwert der Korrelationsmatrix für die HK (standardisierte Daten) ist 1. Signifikante HK besitzen einen Eigenwert < 1. Zur Bestimmung der signifikanten Anzahl an HK kann ebenfalls eine heuristische Methode eingesetzt werden. Hierbei sind die HK signifikant, nach denen die Steigung im Diagramm Eigenwert-HK < 1 wird. In Abb. 5.69 sind die ersten zehn HK aus der PCA der Fluoreszenzlinien-, Compton- und Rayleigh-Streubereiche der fünf Chromverbindungen (Tabelle 5.6) und der sieben Eisenverbindungen (Tabelle 5.7) gezeigt.

Alle zehn HK liegen sowohl bei dem Chrom- als auch bei dem Eisendatensatz oberhalb des Eigenwerts von 1. Nach der dritten HK ist die Steigung < 1, so daß die ersten drei HK als signifikant angesehen werden (s. Abb. 5.69).

Für den Chrom- und Eisendatensatz wurde die RDA mit den ersten drei HK sowie der Kombination aus den Fluoreszenzlinien-, Compton- und Rayleigh-Streubereichen durchgeführt. In Abb. 5.70 ist das Falschklassifizierungsrisiko (mit einer Kreuzvalidierung berechnet) in Abhängigkeit der zwei Arten von Variablen (HK und Spektralbereich) dargestellt[194]. Das Falschklassifizierungsrisiko gibt für das jeweilige RDA-Modell den Grad der Falschzuordnung im Bereich von 0 bis 1 an. Bei der Kreuzvalidierung wurde nach Definition der Klassen ein bestimmter, frei wählbarer Anteil an Proben aus dem Lerndatensatz entnommen und mit dem RDA-Modell auf

Richtigkeit des Modells überprüft. In diesen Berechnungen wurde die Hälfte der Proben (fünf pro Klasse) für die Kreuzvalidierung verwendet.

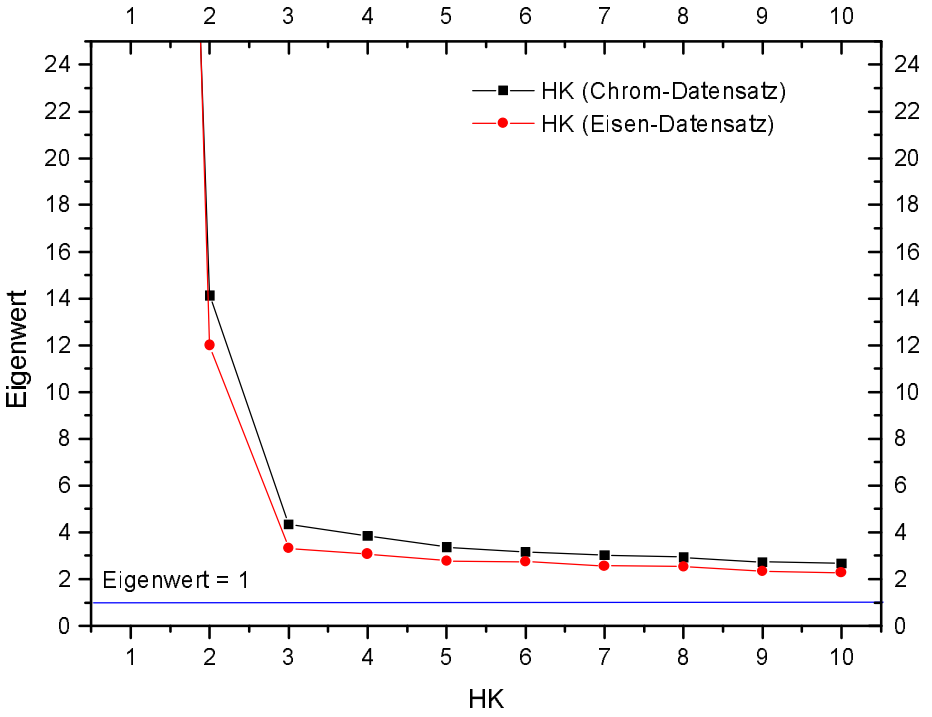


Abb. 5.69 Auftragung der ersten zehn HK als Funktion ihrer Eigenwerte für den Chrom- und Eisendatensatz, berechnet mit der Software SCAN for Windows®

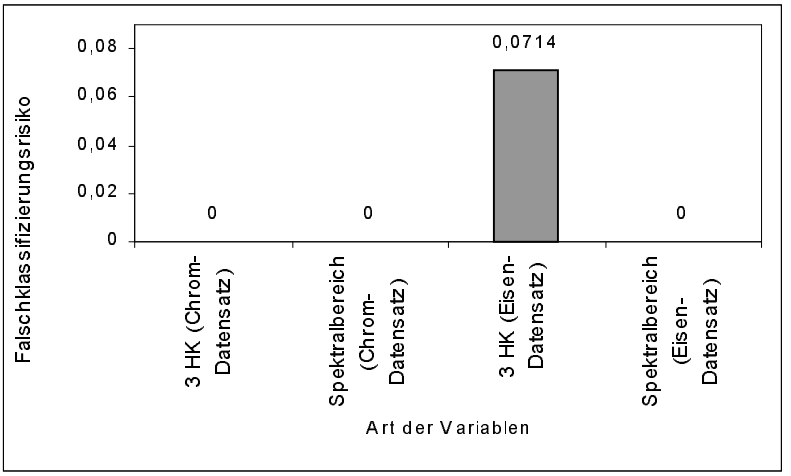


Abb. 5.70 Auftragung des Falschklassifizierungsrisikos (berechnet aus einer Kreuzvalidierung) in Abhängigkeit der Variablenart (HK oder Spektralbereich) für den Chrom- und Eisendatensatz, berechnet mit der Software SCAN for Windows®

Das ermittelte Falschklassifizierungsrisiko ist für den Chromdatensatz unabhängig von der Variablenart jeweils gleich 0. Der Eisendatensatz zeigt bei Verwendung der ersten drei HK als Variablen ein Falschklassifizierungsrisiko von 0,0714 (= 7,14%), während beim Einsatz der Spektralbereiche als Variablen das Falschklassifizierungsrisiko gleich 0 ist (s. Abb. 5.70). So-

mit ist der Einsatz der HK als Variablen für die RDA beim Eisendatensatz aufgrund des höheren Falschklassifizierungsrisikos nicht geeignet.

Das Ergebnis der Klassifizierung für die fünf Chromverbindungen (Variablen: Spektralbereiche) ist in Abb. 5.71 dargestellt. Auf der x-Achse sind die von dem RDA-Algorithmus zugewiesenen Klassen und auf der y-Achse die wahren, zuvor definierten Klassen aufgetragen. Jede Ziffer entspricht einer Substanzklasse. Bei einer richtigen Klassifizierung sind wahre und zugewiesene Klassennummer identisch. Erkennt der RDA-Algorithmus keine spektralen Unterschiede zwischen den einzelnen Klassen, erfolgt eine Falschklassifizierung in spektral ähnliche Klassen. Die eindeutige Klassifizierung des Chromdatensatzes, unabhängig von der Verwendung der ersten drei HK oder der Spektralbereiche als Variablen, war aufgrund der guten Auftrennung der Substanzen im Score-Plot (s. Abb. 5.25) zu erwarten.

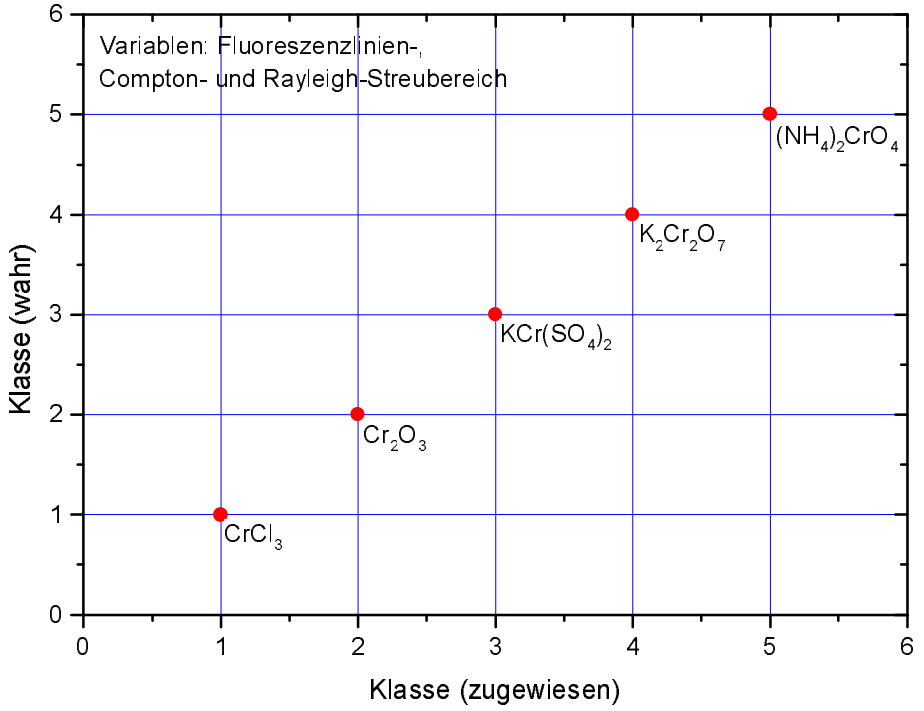


Abb. 5.71 Graphische Darstellung der RDA-Ergebnisse der fünf Chromverbindungen (fünf Klassen) aus Tabelle 5.6 (Klassifizierungsüberprüfung mittels Kreuzvalidierung), berechnet mit der Software SCAN for Windows®, Meßzeit: 20 s, Variablen: Spektralbereiche

In Abb. 5.72 ist das Ergebnis der RDA-Klassifizierung mit den Spektralbereichen als Variablen für die sieben Eisenverbindungen gezeigt. Im Gegensatz zum Score-Plot (s. Abb. 5.32) ist die Klassifizierung eindeutig. Die spektralen Unterschiede der für die Kreuzvalidierung ausgewählten Spektren der Eisenverbindungen waren entgegen den Erwartungen aus dem Score-Plot groß genug, um die Eisenverbindungen eindeutig zu klassifizieren. Hingegen entspricht das Ergebnis der RDA-Berechnungen mit den HK 1 – 3 als Variablen aus Abb. 5.73 eher den

Erwartungen aus dem Score-Plot der sieben Eisenverbindungen, denn die spektralen Unterschiede der Verbindungen $K_4[Fe(CN)_6]x3H_2O$, $K_3[Fe(CN)_6]$, und $FeCl_3x6H_2O$ sind so ähnlich, daß mit den HK als Variablen keine eindeutige Zuordnung dieser drei Substanzen mit der RDA möglich ist.

5.3.5.2 Anwendung der RDA auf die EDRFA-Spektren der Kein-Element-Gruppe

Der Datensatz für die 20 Substanzen aus Tabelle 5.9 wurde mit der RDA bearbeitet. Analog der Ein-Element-Gruppen standen zwei Arten von Variablen zur Verfügung. Das sind die ersten, signifikanten HK (ermittelt nach dem Eigenwert-Eins-Kriterium, s. Abschnitt 5.3.5.1) bzw. der Compton- und Rayleigh-Streubereich (s. Abschnitt 5.3.4.3). Die Ergebnisse der Eigenwert-Eins-Berechnungen für die Anzahl an signifikanten HK ist in Abb. 5.74 für die ersten fünf HK aus der PCA des Compton- und Rayleigh-Streubereichs des Kein-Element-Gruppe-Datensatzes dargestellt. Aus dieser Abbildung liegen die Eigenwerte der ersten drei HK über 1 und sind somit signifikant.

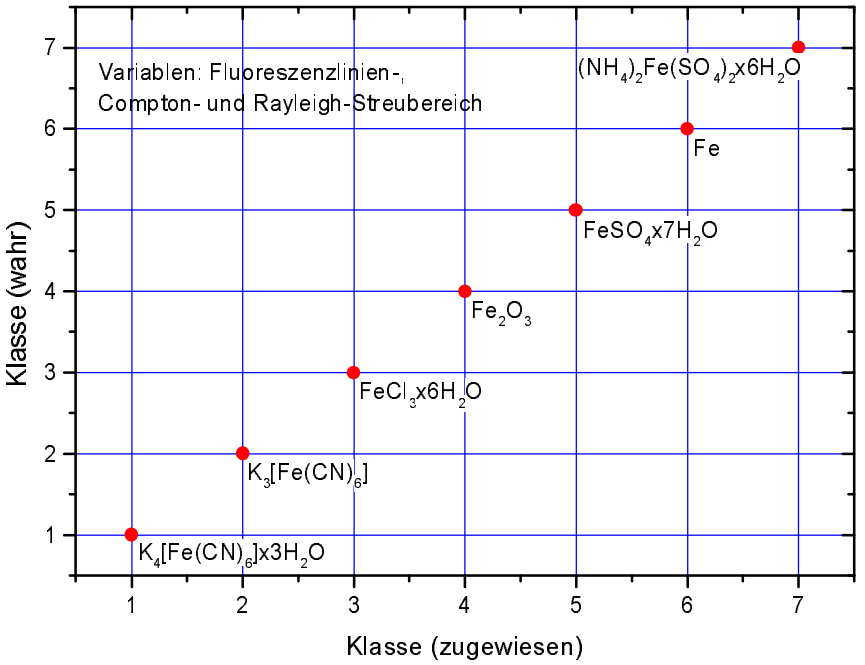


Abb. 5.72 Graphische Darstellung der RDA-Ergebnisse mit den Spektralbereichen als Variablen der sieben Eisenverbindungen (sieben Klassen) aus Tabelle 5.7 (Klassifizierungsüberprüfung mittels Kreuzvalidierung), berechnet mit der Software SCAN for Windows®, Meßzeit: 20 s

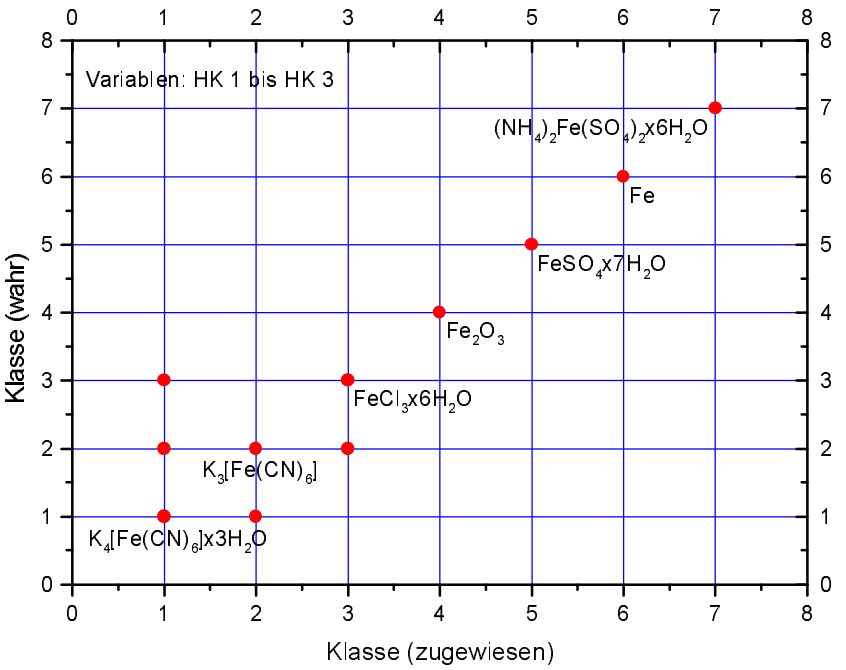


Abb. 5.73 Graphische Darstellung der RDA-Ergebnisse mit den HK 1 bis HK 3 als Variablen der sieben Eisenverbindungen (sieben Klassen) aus Tabelle 5.7 (Klassifizierungsüberprüfung mittels Kreuzvalidierung), berechnet mit der Software SCAN for Windows®, Meßzeit: 20 s

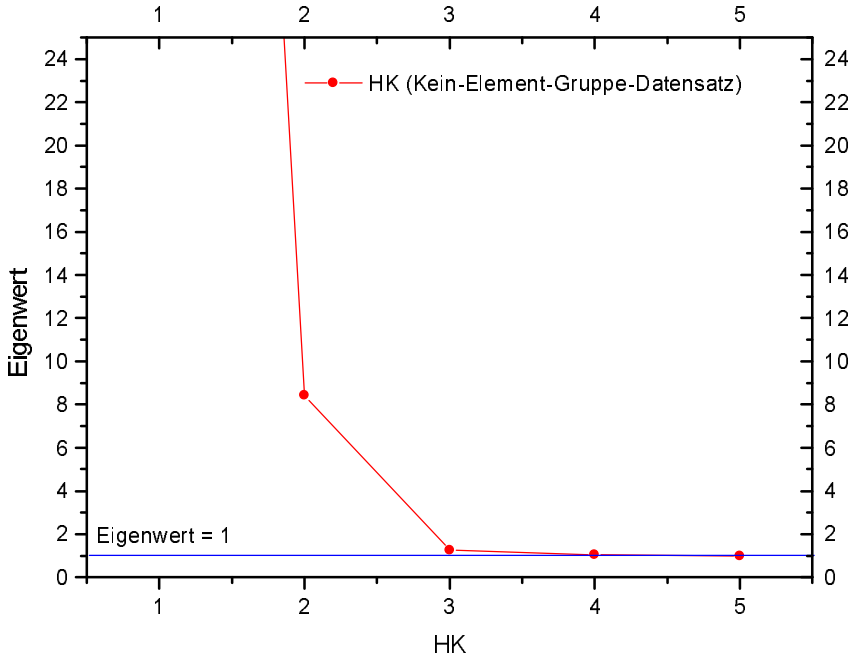


Abb. 5.74 Auftragung der ersten fünf HK als Funktion ihrer Eigenwerte für den Datensatz der Kein-Element-Gruppe, berechnet mit der Software SCAN for Windows®

In Abhängigkeit der zwei Arten von Variablen (HK 1 bis HK 3 bzw. Spektralbereich) wurde mit Hilfe der Kreuzvalidierung das Falschklassifizierungsrisiko des RDA-Modells für den Kein-

Element-Gruppe-Datensatz überprüft. Zusätzlich wurde dieser Datensatz geteilt. Mit dem einen Teil wurden die Klassen definiert (Lerndatensatz), mit dem anderen Teil (Testdatensatz) wurde das RDA-Modell überprüft. In Abb. 5.75 ist in Form eines Balkendiagramms das Falschklassifizierungsrisiko (berechnet mit einer internen Kreuzvalidierung, KV, und für einen Testdatensatz, TD) in Abhängigkeit der Variablenart (HK bzw. Spektralbereich) dargestellt.

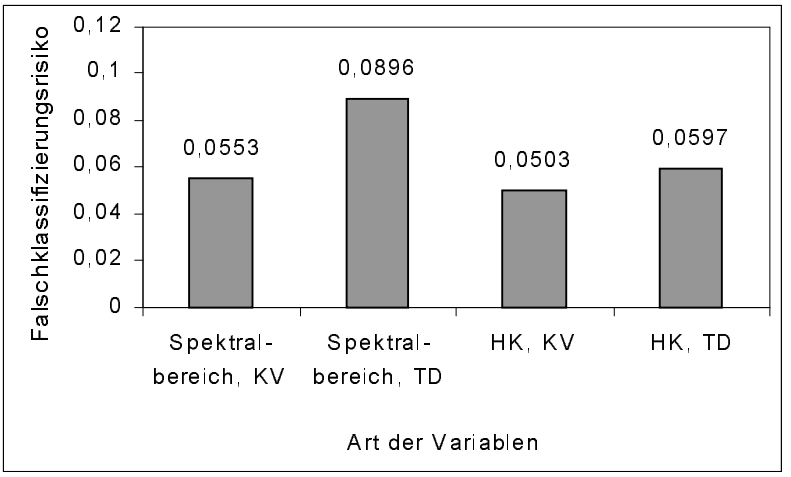


Abb. 5.75 Auftragung des Falschklassifizierungsrisikos (berechnet für eine interne Kreuzvalidierung, KV, und für einen Testdatensatz, TD) in Abhängigkeit der Variablenart (HK oder Spektralbereich) für den Kein-Element-Datensatz, berechnet mit der Software SCAN for Windows®

Aus Abb. 5.75 werden zwei Aussagen deutlich:

- Die Kreuzvalidierung als Überprüfung dieses RDA-Modells weist ein geringeres Falschklassifizierungsrisiko als die Überprüfung mit einem Testdatensatz auf.
- Bei der RDA-Modellüberprüfung mit einem Testdatensatz zeigt der Einsatz der signifikanten HK als Variablen ein geringeres Falschklassifizierungsrisiko als die Verwendung des Compton- und Rayleigh-Streubereichs als Variablen (s. Abb. 5.75).

Die RDA-Ergebnisse sind für den Compton- und Rayleigh-Streubereich als Variablen in Abb. 5.76 und für die HK als Variablen in Abb. 5.77 graphisch dargestellt. In Bezug auf die Anzahl der eindeutig klassifizierten Substanzen aus dem Testdatensatz ist kein signifikanter Unterschied zu erkennen. Bei beiden Arten von Variablen (Spektralbereich und HK) wurden 15 Substanzen eindeutig klassifiziert. Die restlichen fünf Substanzen wurden aufgrund ihrer grossen spektralen Ähnlichkeit falsch klassifiziert.

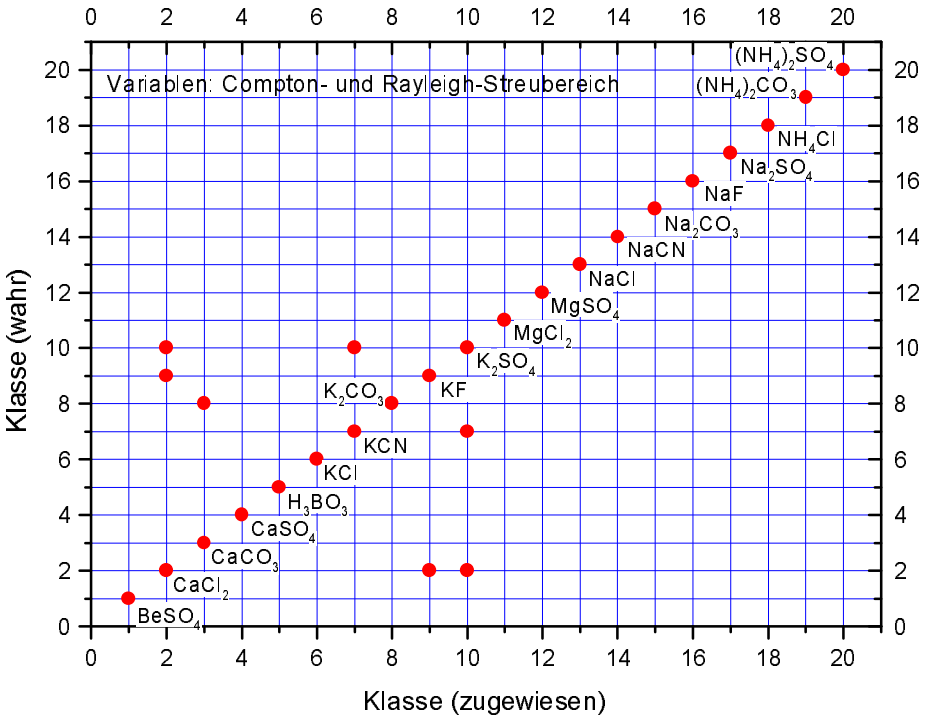


Abb. 5.76 Graphische Darstellung der RDA-Ergebnisse mit dem Compton- und Rayleigh-Streubereich als Variablen von 20 Substanzen (20 Klassen) des Testdatensatzes aus Tabelle 5.9, berechnet mit der Software SCAN for Windows®, Meßzeit: 20 s,

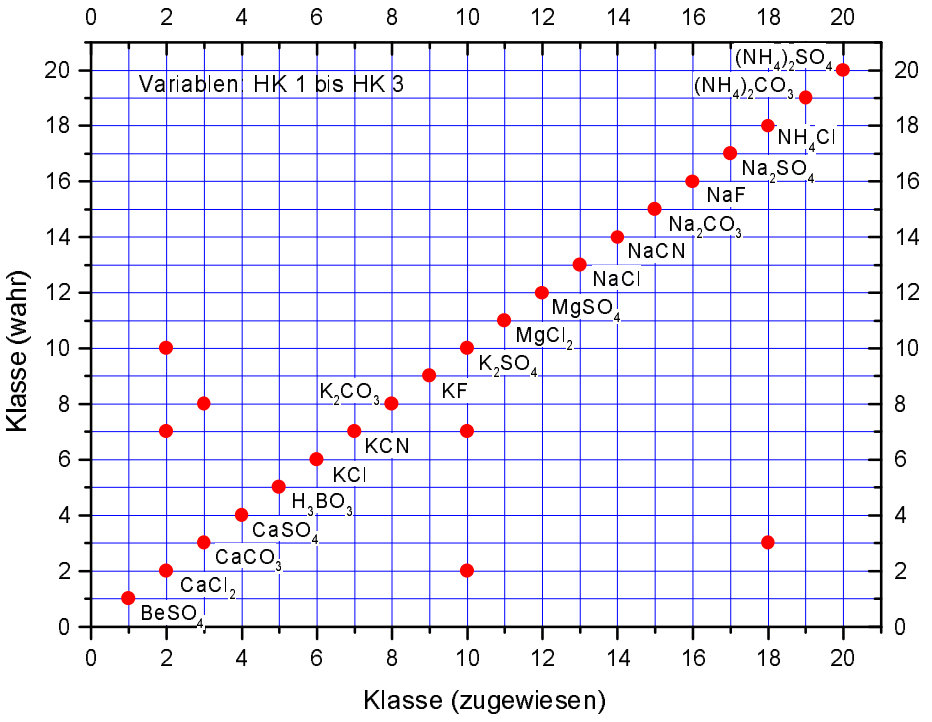


Abb. 5.77 Graphische Darstellung der RDA-Ergebnisse mit den HK 1 bis HK 3 als Variablen von 20 Substanzen (20 Klassen) des Testdatensatzes aus Tabelle 5.9, berechnet mit der Software SCAN for Windows®, Meßzeit: 20 s

5.3.5.3 Validierung der RDA-Ergebnisse am Beispiel der Kein-Element-Gruppe

Die EDRFA-Spektren der 20 Substanzen aus Tabelle 5.9 wurden in vier Meßreihen bei einer Meßzeit von 30 s aufgenommen. Um zu zeigen, daß die bisherige Klassifizierung einer Meßreihe mit dem dazugehörigen RDA-Modell kein zufälliges Ergebnis war, wurde der Datensatz (jeweils der Compton- und Rayleigh-Streubereich) der ersten Meßreihe als Lerndatensatz für die RDA und eine willkürlich gewählte Anzahl an Substanzen aus den drei anderen Meßreihen als Testdatensatz verwendet.

Diese Berechnungen wurden mit zwei Arten von Variablen (Compton- und Rayleigh-Streubereich bzw. den signifikanten HK) durchgeführt. Die HK für den Lern- und Testdatensatz müssen in einer gemeinsamen Datenmatrix mit der PCA berechnet werden, sonst ist die Richtigkeit des RDA-Modells aufgrund von zwei PCA-Modellen mit unterschiedlichen HK nicht gegeben.

Zunächst wurde die Anzahl der signifikanten HK nach dem Eigenwert-Eins-Kriterium für die RDA-Berechnung mit den HK als Variablen bestimmt. In Abb. 5.78 sind die ersten zehn HK gegen ihren Eigenwert aufgetragen. Der Eigenwert ist ab der vierten HK unterhalb von 1, somit sind die ersten drei HK signifikant und werden als Variablen bei der RDA verwendet. Der Eigenwert für HK 1 ist aufgrund seines hohen Wertes nicht mehr in diesem Maßstab abgebildet.

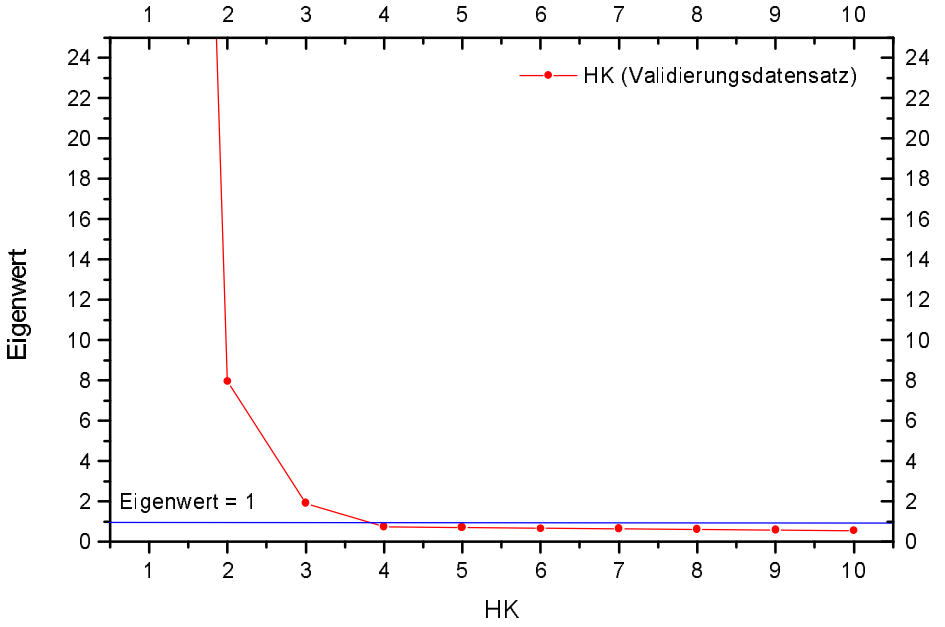


Abb. 5.78 Auftragung der ersten zehn HK als Funktion ihrer Eigenwerte für den Validierungs-Datensatz der Kein-Element-Gruppe, berechnet mit der Software SCAN for Windows®

In Abb. 5.79 sind die Falschklassifizierungsrisiken für den Validierungsdatensatz in Abhängigkeit der Variablenart (Spektralbereich und HK 1 bis HK 3) gezeigt. Entgegen den Untersuchungen aus Abschnitt 5.3.5.2 wurde bei dem RDA-Modell des Validierungsdatensatzes unter Verwendung des Compton- und Rayleigh-Streubereichs als Variablen ein geringeres Falschklassifizierungsrisiko als bei dem Einsatz der signifikanten HK als Variablen berechnet.

Die graphische Darstellung der RDA-Ergebnisse des Validierungsdatensatzes für den Spektralbereich und den HK als Variablen sind in Abb. 5.80 und Abb. 5.81 dargestellt. Zwei Aussagen werden aus dem Vergleich der beiden Abbildungen deutlich. Das geringere Falschklassifizierungsrisiko für den Spektralbereich als Variablen (s. Abb. 5.79) zeigt sich in der graphischen Darstellung des RDA-Ergebnisses. Mit dem Compton- und Rayleigh-Streubereich als Variablen lassen sich 17 Substanzen eindeutig mit dem RDA-Modell klassifizieren (s. Abb. 5.80). Bei der Verwendung der signifikanten HK als Variablen sind 15 Substanzen eindeutig mit dem RDA-Modell klassifizierbar (s. Abb. 5.81). Die Ergebnisse aus dem RDA-Modell sind reproduzierbar.

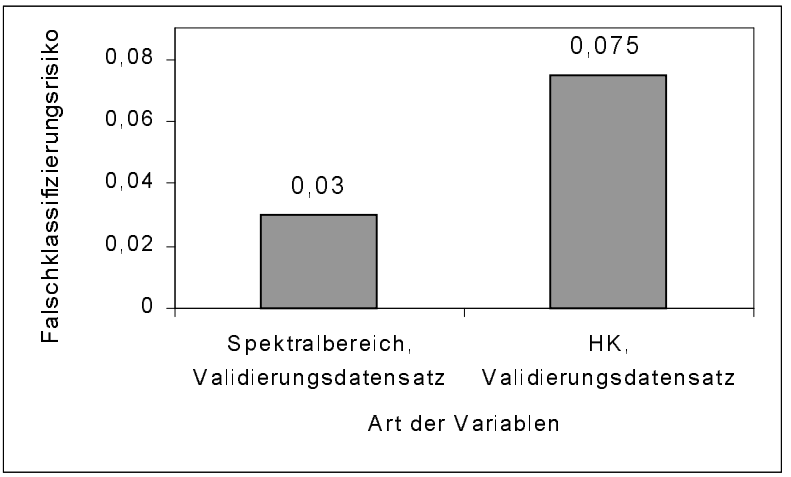


Abb. 5.79 Auftragung des Falschklassifizierungsrisikos (berechnet aus dem Testdatensatz) in Abhängigkeit der Variablenart (HK oder Spektralbereich) für den Validierungsdatensatz, berechnet mit der Software SCAN for Windows®

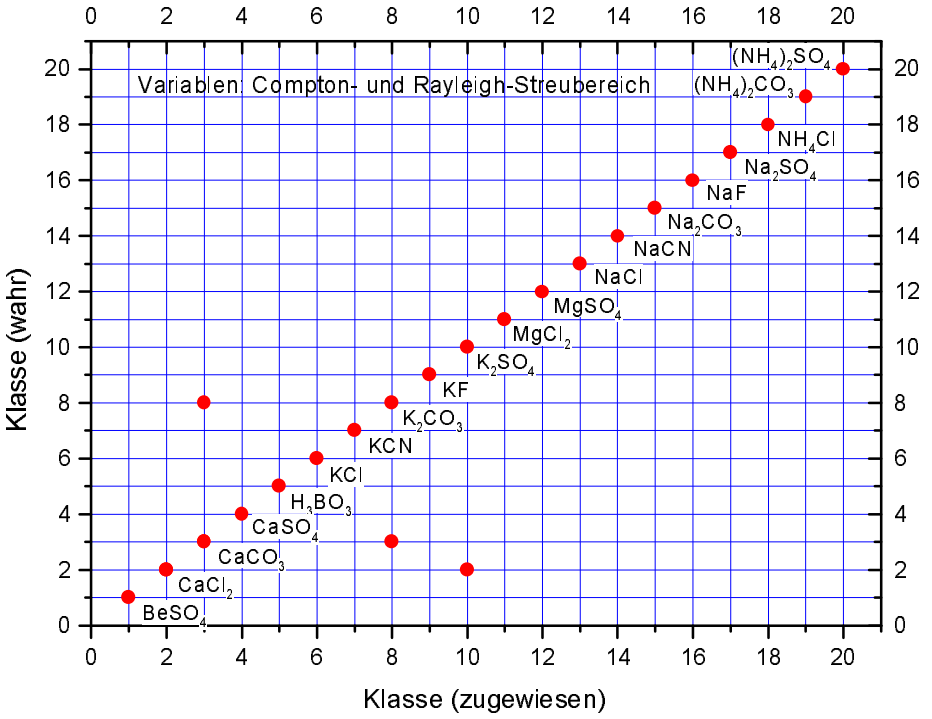


Abb. 5.80 Graphische Darstellung der RDA-Ergebnisse mit dem Compton- und Rayleigh-Streubereich als Variablen von 20 Substanzen (20 Klassen) des Validierungsdatensatzes, berechnet mit der Software SCAN for Windows®, Meßzeit: 30 s,

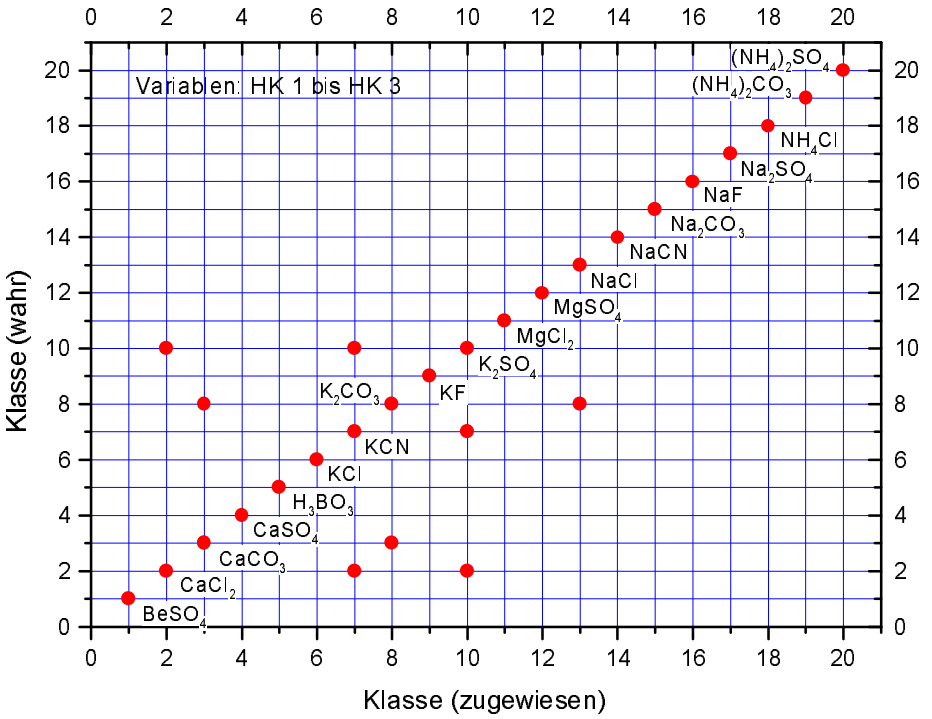


Abb. 5.81 Graphische Darstellung der RDA-Ergebnisse mit den HK 1 bis HK 3 als Variablen von 20 Substanzen (20 Klassen) des Validierungsdatensatzes, berechnet mit der Software SCAN for Windows®, Meßzeit: 30 s

5.3.5.4 Fazit aus den RDA-Berechnungen

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

Die RDA-Klassifizierung der Substanzen der Kein-Element-Gruppe zu ihren Klassen ist am Beispiel der untersuchten Substanzen möglich. Trotz des geringeren Falschklassifizierungsrisikos durch Verwendung der signifikanten HK als Variablen ist die Anzahl der eindeutig klassifizierten Substanzen für beide Arten von Variablen (Spektralbereich und HK) gleich.

Die Validierung des RDA-Modells für den Lerndatensatz der Kein-Element-Gruppe mit drei voneinander unabhängigen Testdaten zeigt, daß die Klassifizierung mit dem RDA-Modell reproduzierbar ist. Für die RDA-Validierungsberechnungen hat sich der Einsatz des Spektralbereichs als Variablen gegenüber den HK als besser erwiesen. Dies wird durch das geringere Falschklassifizierungsrisiko und die höhere Anzahl an eindeutig klassifizierten Substanzen gezeigt.

5.4 Einfluß der Meßzeit auf die multivariate statistische Auswertung

In Tabelle 5.11 sind sieben Substanzen aufgeführt, mit deren Compton- und Rayleigh-Streubereichen unter Variation der Meßzeit die Varianz und die Auftrennung der Substanzen innerhalb dea durch die ersten zwei HK aufgespannten neuen Datenraumes untersucht wurde. Ein Anhaltspunkt ist das Ergebnis der Meßzeitoptimierung aus Abschnitt 4.5. Bei Meßzeiten kleiner 20 s ist eine eindeutige Peakidentifizierung nicht mehr möglich.

In Abb. 5.82 sind die durch die ersten drei HK beschriebenen Varianzen in Abhängigkeit von der Meßzeit in 10 s-Schritten von 10 bis 100 s für den Datensatz der sieben Verbindungen dargestellt. Die durch die ersten drei HK beschriebene Varianz nahm aufgrund der abnehmenden relativen statistischen Schwankung bei größer werdender Meßzeit zu. Die HK bei Meßzeiten kleiner 20 s beschreiben eine sehr geringe Varianz.

Tabelle 5.11 Für die Untersuchungen zur Meßzeit verwendete Substanzen und ihre physikalischen Daten

Substanz	M /g/mol	$\overline{OZ}$	Dichte /g/cm^3
$(NH_4)_2CO_3$	96,09	6,869	1,6
H_3BO_3	61,83	7,133	1,435
Na_2CO_3	105,99	9,075	2,533
Na_2SO_4	142,04	10,777	2,698
KCN	65,12	14,020	1,56
KCl	74,56	18,047	1,984
$CaCl_2x2H_2O$	147,02	15,420	1,85

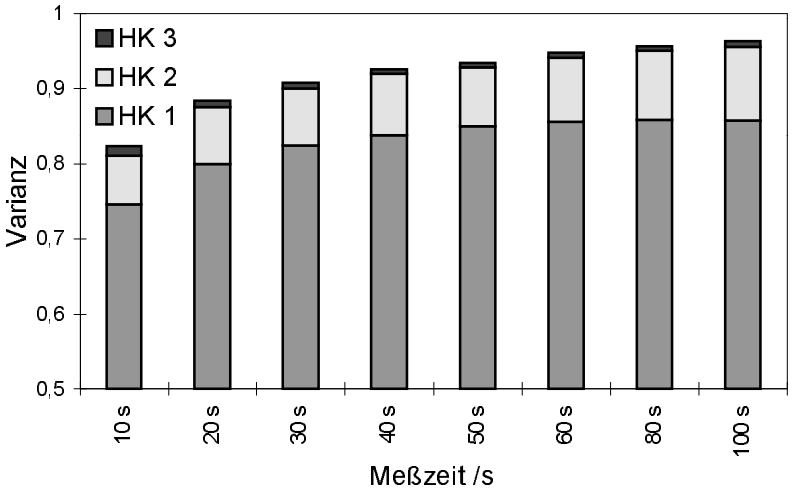


Abb. 5.82 Darstellung der durch die ersten drei HK beschriebene Varianz für die sieben Substanzen aus Tabelle 5.11 in Abhängigkeit von der Meßzeit, berechnet mit der Software SIMCA-P®

Die Gruppen in dem neuen Datenraum lassen sich durch Ellipsen beschreiben. Aufgrund der linearen Unabhängigkeit der einzelnen HK zueinander[184,185,186] liegen die Ellipsenachsen parallel zu den HK-Achsen. Dies gilt streng nur für die Ellipse, die alle Gruppen umschließt. Eine Anwendung dieser Methode auf einzelne Gruppen ist dann erlaubt, wenn die Substanzen in dem neuen Datenraum keine Korrelationen zwischen den HK zeigen. Für die Substanzen KCN und $CaCl_2x2H_2O$ sind die Verteilungen in dem durch die ersten zwei HK aufgespannten neuen Datenraum in Abhängigkeit von den Meßzeiten 10 s (Abb. 5.83), 20 s (Abb. 5.84) und 30 s (Abb. 5.85) in Form von Ellipsenflächen aufgetragen, nachdem die Korrelation der Objekte für die erste und zweite HK bestimmt wurde. Alle Bestimmtheitsmaße (R^2) liegen unterhalb 0,8 und zeigen somit keinen signifikanten Zusammenhang der Lage der Substanzen im Datenraum der HK 1 und HK 2. Der Elllipsenmittelpunkt wurde aus den Mittelwerten der ersten beiden HK-Werte für die entsprechende Gruppe berechnet. Die zweifache Standardabweichung der Werte für die Mittelpunkte wird zur Konstruktion der Ellipsenachsen a und b nach Gl.

5.6[132] verwendet. Die beiden Ellipsenachsen decken 95% der zur Gruppe gehörenden Substanzen ab.

Gl. 5.6 $F_{Ellipse} = \pi a b$

10 s	Die Überlagerung der Ellipsenflächen (beinhalten 95% aller Daten) von $CaCl_2xH_2O$ und KCN ist im Vergleich zur Meßzeit von 30 s hoch (s. Abb. 5.83).
20 s	Die Ellipsenflächen (beinhalten 95% aller Daten) von $CaCl_2xH_2O$ und KCN überlagern sich nicht (s. Abb. 5.84).
30 s	Die Überlagerung der Ellipsenflächen (beinhalten 95% aller Daten) von $CaCl_2xH_2O$ und KCN ist im Vergleich zur Meßzeit von 10 s niedrig (s. Abb. 5.85).

Das Ergebnis aus Abschnitt 4.5, daß Meßzeiten kleiner 20 s für eine abfallspezifische Zuordnung mit der EDRFA nicht geeignet sind, wurde hiermit bestätigt.

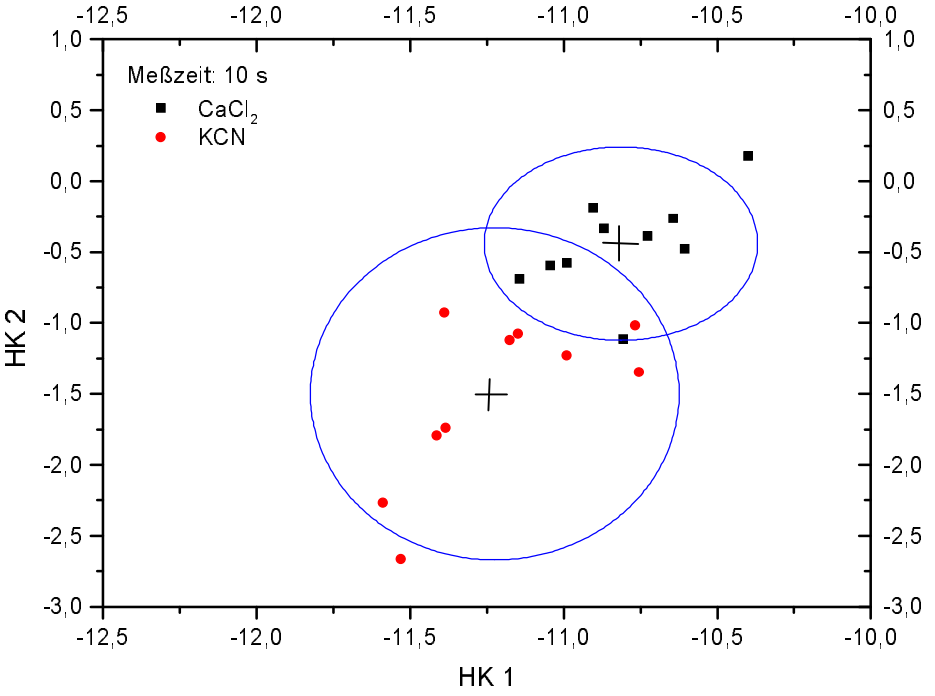


Abb. 5.83 Lage der Substanzen KCN und $CaCl_2x2H_2O$ aus Tabelle 5.11 in dem durch die ersten zwei HK aufgespannten neuen Datenraum (Score-Plot) bei einer Meßzeit von 10 s, berechnet mit Software SCAN for Windows®

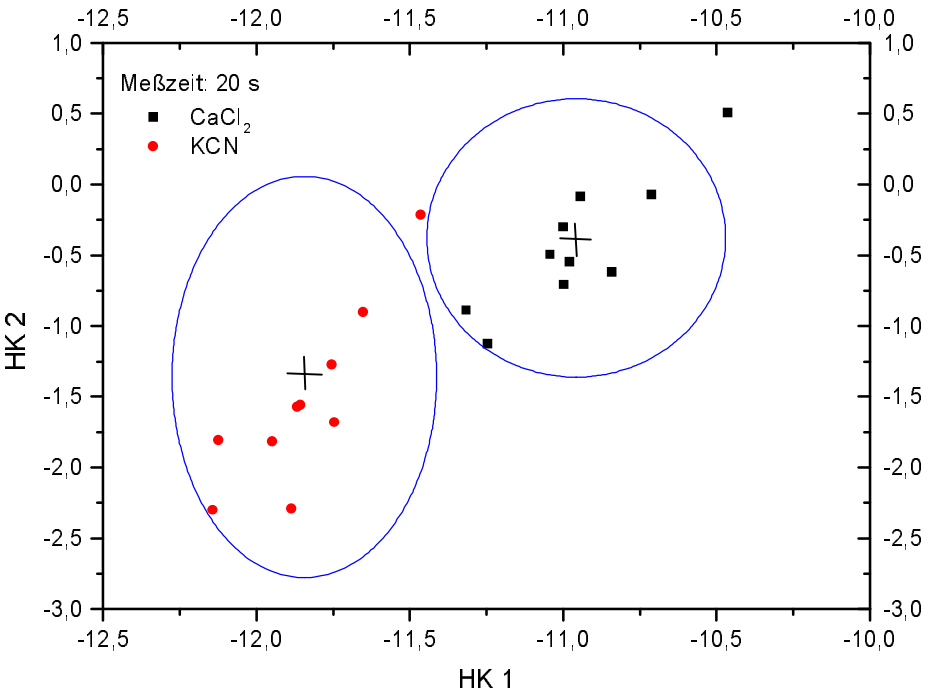


Abb. 5.84 Lage der Substanzen KCN und KCN und $CaCl_2x2H_2O$ aus Tabelle 5.11 in dem durch die ersten zwei HK aufgespannten neuen Datenraum (Score-Plot) bei einer Meßzeit von 20 s, berechnet mit Software SCAN for Windows®

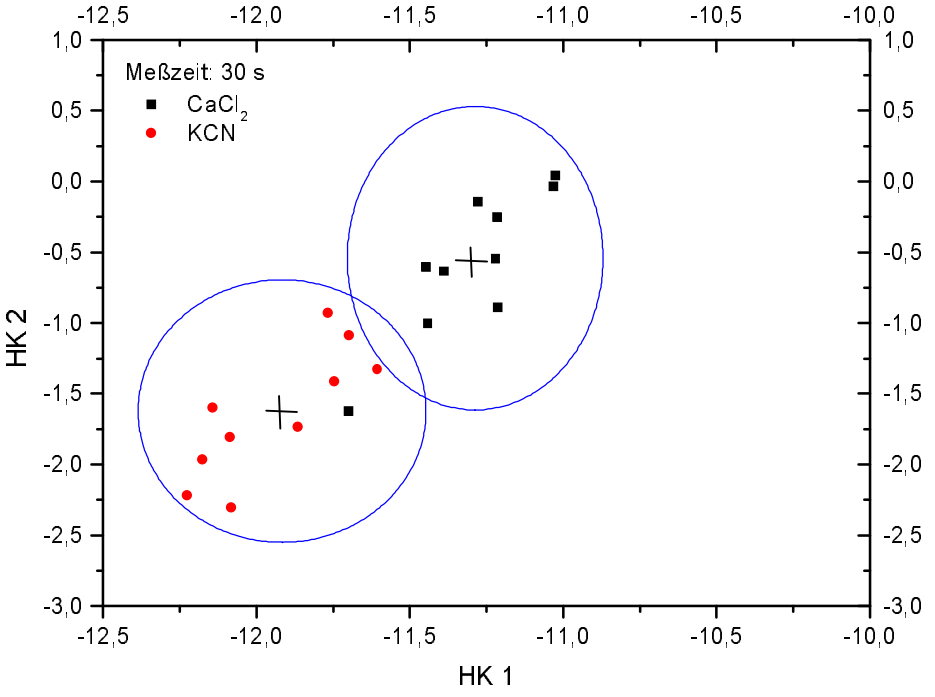


Abb. 5.85 Lage der Substanzen KCN und KCN und $CaCl_2x2H_2O$ aus Tabelle 5.11 in dem durch die ersten zwei HK aufgespannten neuen Datenraum (Score-Plot) bei einer Meßzeit von 30 s, berechnet mit Software SCAN for Windows®