

## 5 Interpretation und Zuordnung der EDRFA-Spektren

### 5.1 Abfallspezifische Zuordnung

Die rechtlichen Grundlagen<sup>[8,9,10,11,12,13,14]</sup> 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<sup>[17]</sup> 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)<sup>[17]</sup> 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).

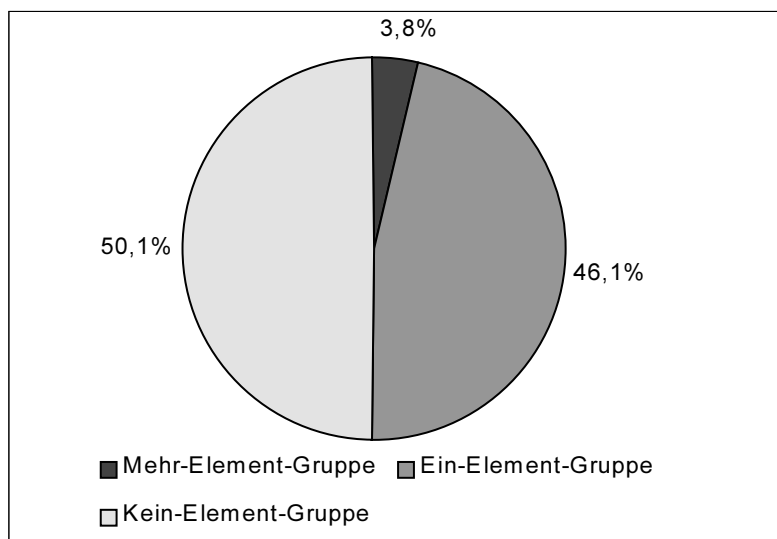


Abb. 5.1 Statistische Verteilung sämtlicher Substanzen<sup>[17]</sup> ohne Rücksicht auf die Verpackung (Glas und PE) in die drei definierten Zuordnungsgruppen

## 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.

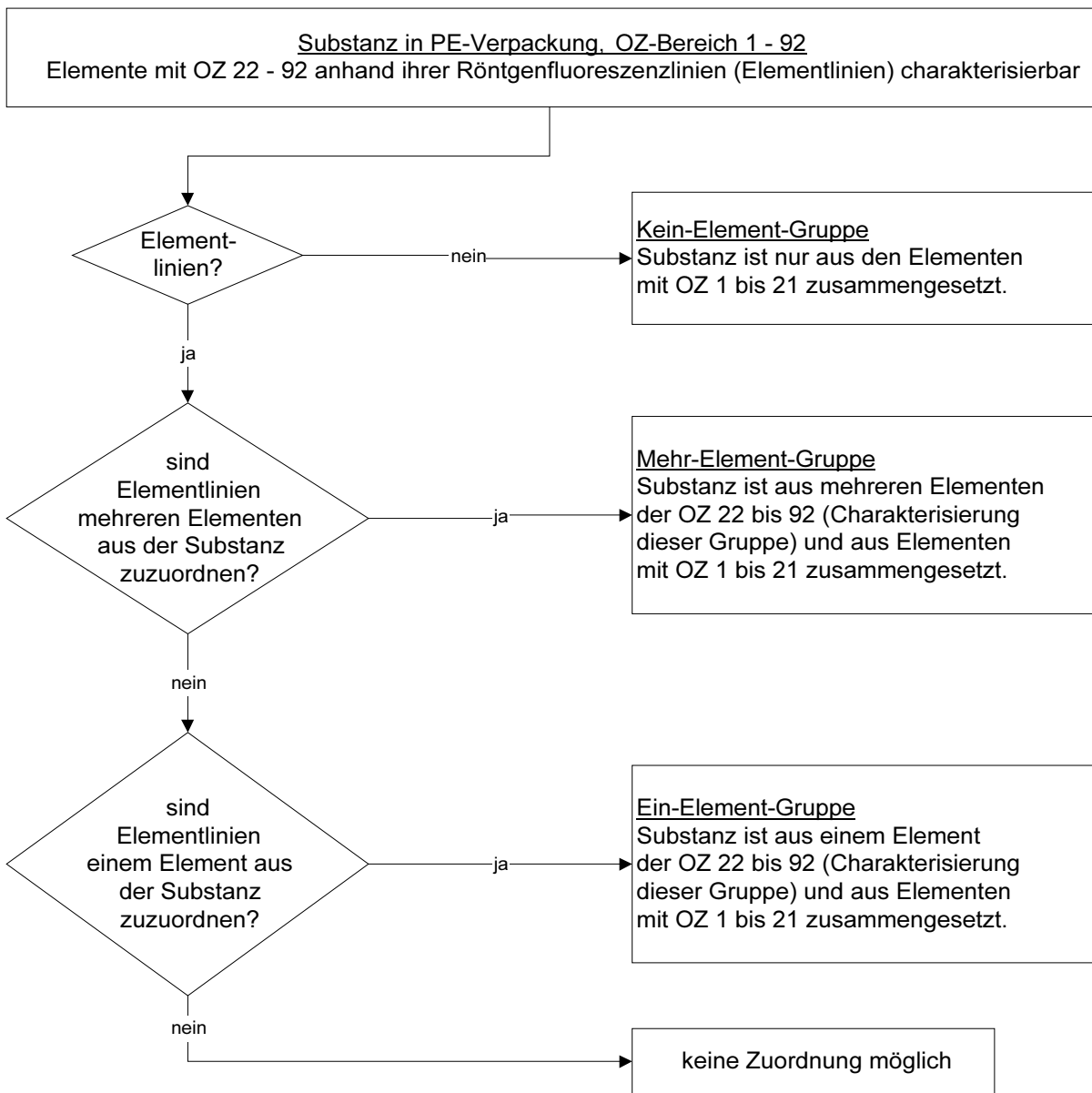


Abb. 5.2 Fließschema der Gruppenzuordnung am Beispiel der EDRFA von Substanzen in PE-Verpackungen über die Ordnungszahlen der Elemente in den Substanzen

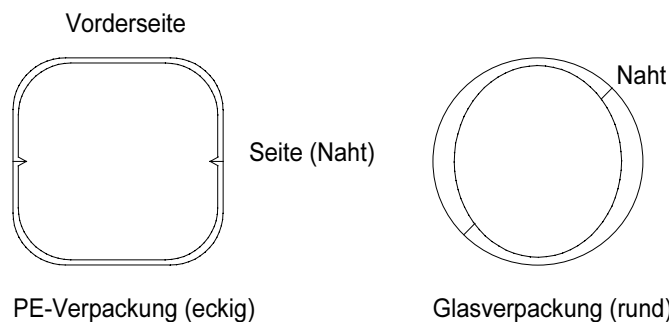


Abb. 5.3 Querschnitt einer eckigen PE-Verpackung (links) und einer runden Glasverpackung (rechts)

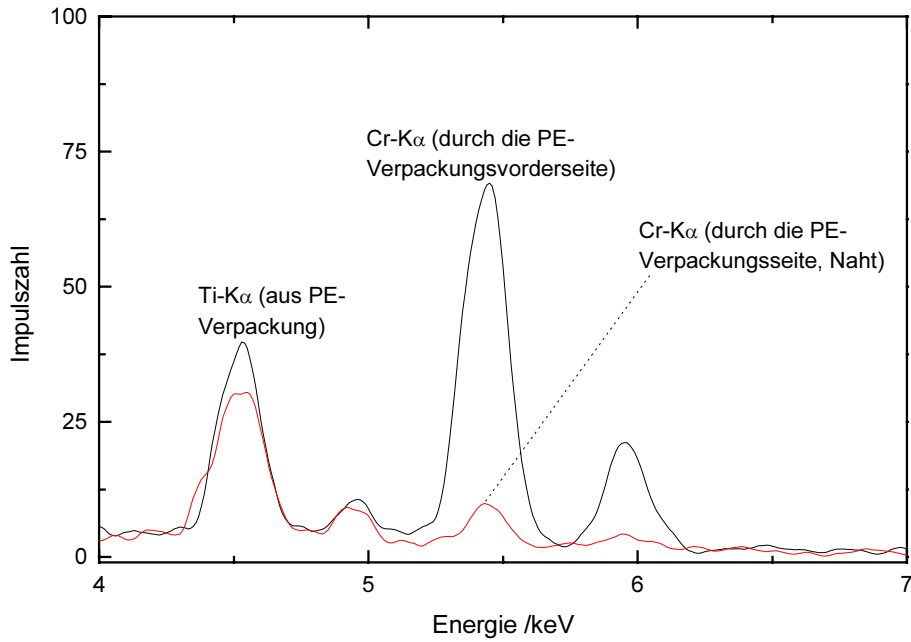


Abb. 5.4 EDRFA-Spektrenausschnitt (4 bis 7 keV) von Cr ( $K_2Cr_2O_7$  in einer weißen 452 ml PE-Verpackung), gemessen durch die glatte Verpackungsvorderseite und durch die Naht. Strom: 2 mA, Spannung: 45 kV, 0,12 mm Ag-Primärstrahlfilter, 3 mm Detektorblende

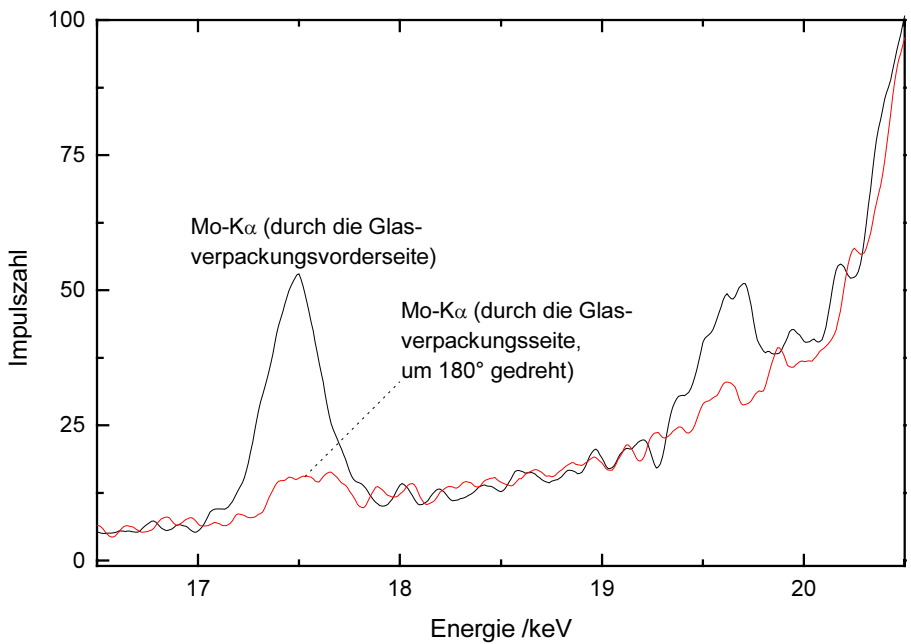


Abb. 5.5 EDRFA-Spektrenausschnitt (16,5 bis 20,5 keV) von Mo ( $MoS_2$  in einer braunen 560 ml Glasverpackung), gemessen durch die Verpackungsvorderseite und um 180° gedreht), Strom: 2 mA, Spannung: 45 kV, 0,12 mm Ag-Primärstrahlfilter, 3 mm Detektorblende

### 5.1.2.2 Einfluß der Verpackungswanddicke auf die Peakparameter

Aus den Erkenntnissen des vorherigen Abschnitts werden für die Zuordnung von der Verpackungswanddicke 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  $K\alpha$ - zur  $K\beta$ -Linie ist ca. 80 : 20. Das Verhältnis der  $L\alpha$ - zur  $L\beta$ - und zur  $L\gamma$ -Linie ist ca. 45 : 45 : 10<sup>[120]</sup>.

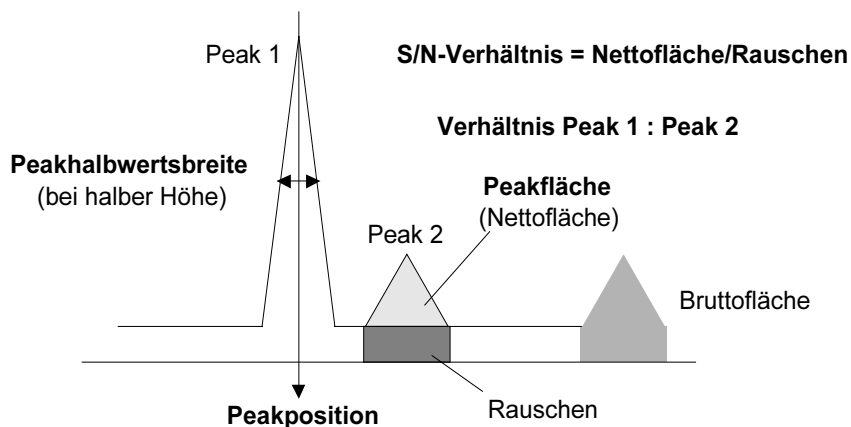


Abb. 5.6 Darstellung der Peakparameter (die untersuchten Peakparameter sind fett gedruckt)

Am Beispiel von  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  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.  $\text{Fläche}_{K\alpha} / (\text{Fläche}_{K\alpha} + \text{Fläche}_{K\beta})$ , 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.

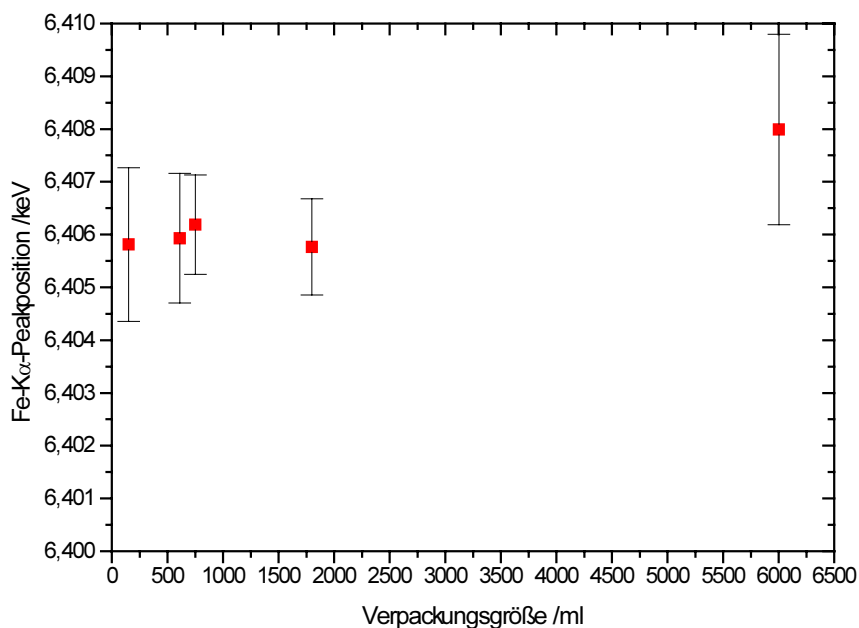


Abb. 5.7 Fe-K $\alpha$ -Peakposition (Substanz: FeSO $_4$ x7H $_2$ O) in Abhängigkeit von der Verpackungsgröße (PE, weiß, 152 ml, 611 ml, 750 ml, 1801 ml u. 6003 ml), Strom: 2 mA, Spannung: 45 kV, 0,12 mm Ag-Primärstrahlfilter, 3 mm Detektorblende

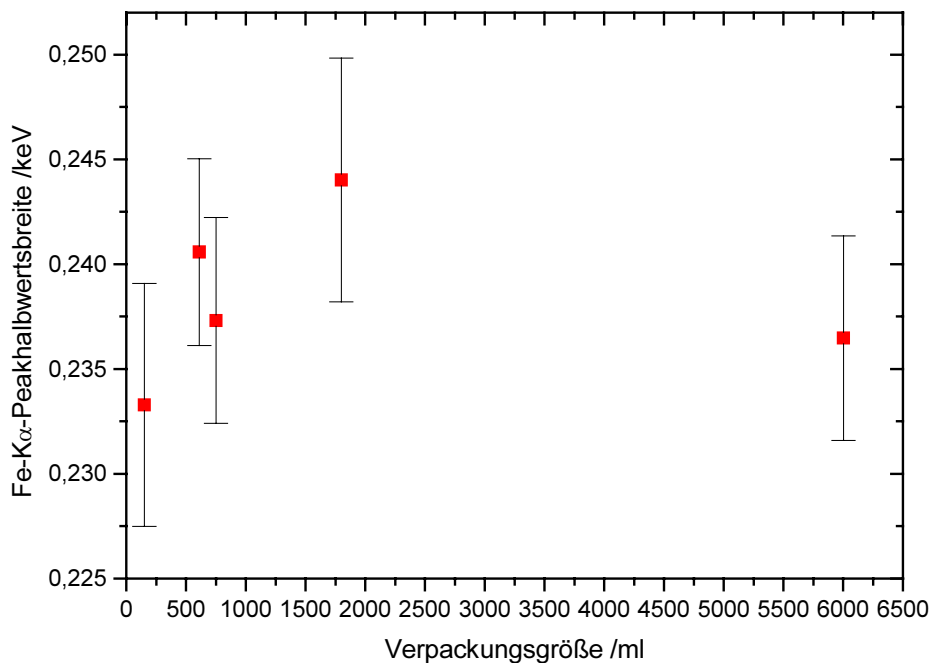


Abb. 5.8 Fe-K $\alpha$ -Peakhalbwidthsbreite (Substanz: FeSO $_4$ x7H $_2$ O) in Abhängigkeit von der Verpackungsgröße (PE, weiß, 152 ml, 611 ml, 750 ml, 1801 ml u. 6003 ml), Strom: 2 mA, Spannung: 45 kV, 0,12 mm Ag-Primärstrahlfilter, 3 mm Detektorblende

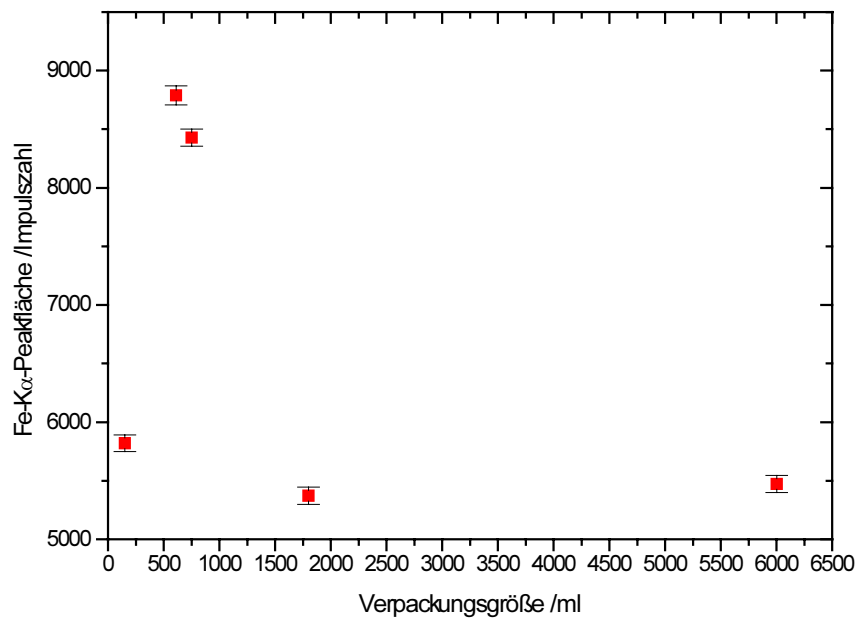


Abb. 5.9 Fe-K $\alpha$ -Peakfläche (Substanz: FeSO $_4$ x7H $_2$ O) in Abhängigkeit von der Verpackungsgröße (PE, weiß, 152 ml, 611 ml, 750 ml, 1801 ml u. 6003 ml), Strom: 2 mA, Spannung: 45 kV, 0,12 mm Ag-Primärstrahlfilter, 3 mm Detektorblende

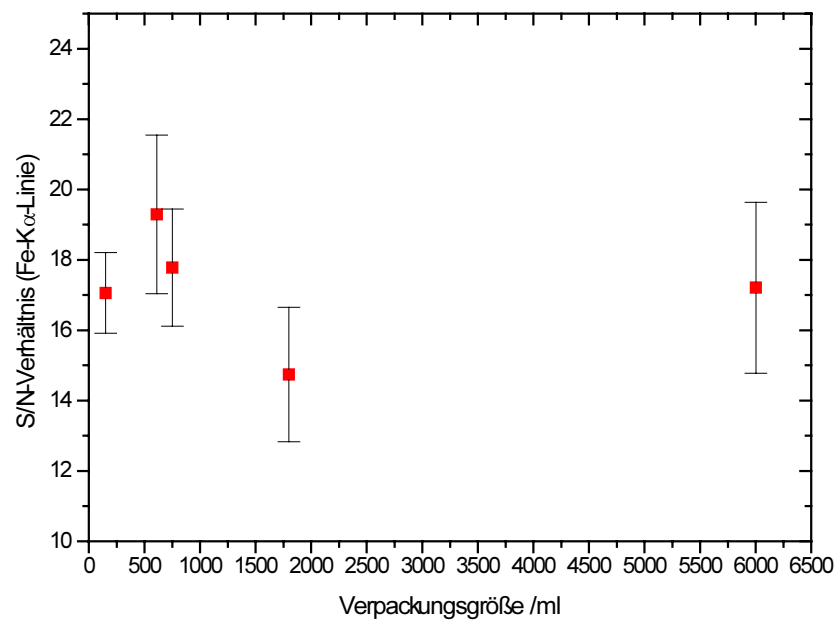


Abb. 5.10 S/N-Verhältnis der Fe-K $\alpha$ -Linie (Substanz: FeSO $_4$ x7H $_2$ O) in Abhängigkeit von der Verpackungsgröße (PE, weiß, 152 ml, 611 ml, 750 ml, 1801 ml u. 6003 ml), Strom: 2 mA, Spannung: 45 kV, 0,12 mm Ag-Primärstrahlfilter, 3 mm Detektorblende

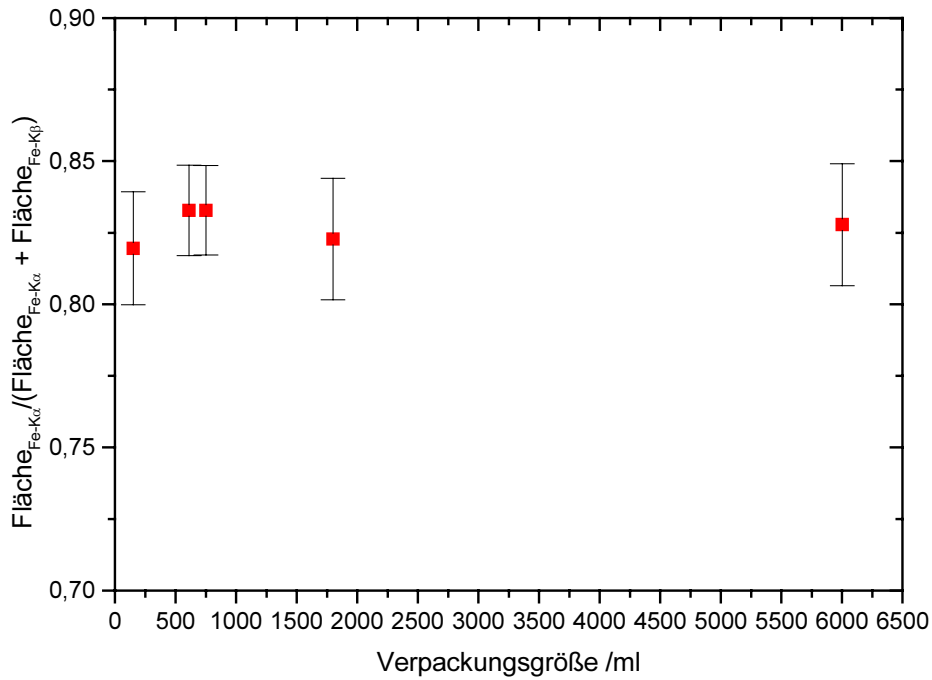


Abb. 5.11 Fläche<sub>Kα</sub>/(Fläche<sub>Kα</sub> + Fläche<sub>Kβ</sub>), Substanz: FeSO<sub>4</sub>x7H<sub>2</sub>O, in Abhängigkeit von der Verpackungsgröße (PE, weiß, 152 ml, 611 ml, 750 ml, 1801 ml u. 6003 ml), Strom: 2 mA, Spannung: 45 kV, 0,12 mm Ag-Primärstrahlfilter, 3 mm Detektorblende

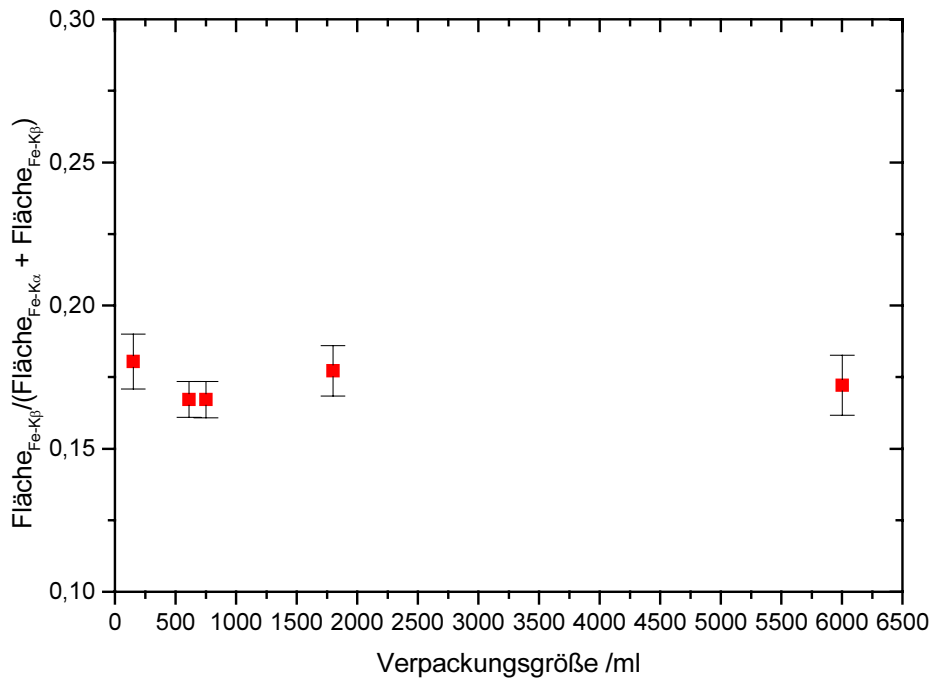


Abb. 5.12 Fläche<sub>Kβ</sub>/(Fläche<sub>Kα</sub> + Fläche<sub>Kβ</sub>), Substanz: FeSO<sub>4</sub>x7H<sub>2</sub>O, in Abhängigkeit von der Verpackungsgröße (PE, weiß, 152 ml, 611 ml, 750 ml, 1801 ml u. 6003 ml), Strom: 2 mA, Spannung: 45 kV, 0,12 mm Ag-Primärstrahlfilter, 3 mm Detektorblende



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 Ordnungszahl (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<sup>[133,134,135]</sup>. 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 Röntgenstrahlungsschwächung beim Durchgang durch das Probenmaterial. Das Schwächungsgesetz für Röntgenstrahlung (s. Gl. 5.1,  $x$  = Schichtdicke,  $I$  = Strahlungsintensität,  $\mu$  = Massenschwächungskoeffizient) gleicht dem Lambert-Beer-Gesetz<sup>[44]</sup>, das die Schwächung und die damit verbundenen Wechselwirkungen des Lichts beim Durchgang durch das Probenmaterial beschreibt.

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

Der Unterschied zu dem Lambert-Beer-Gesetz liegt in dem Massenschwächungskoeffizienten ( $\mu$ ). 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<sup>[136]</sup>.

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

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.

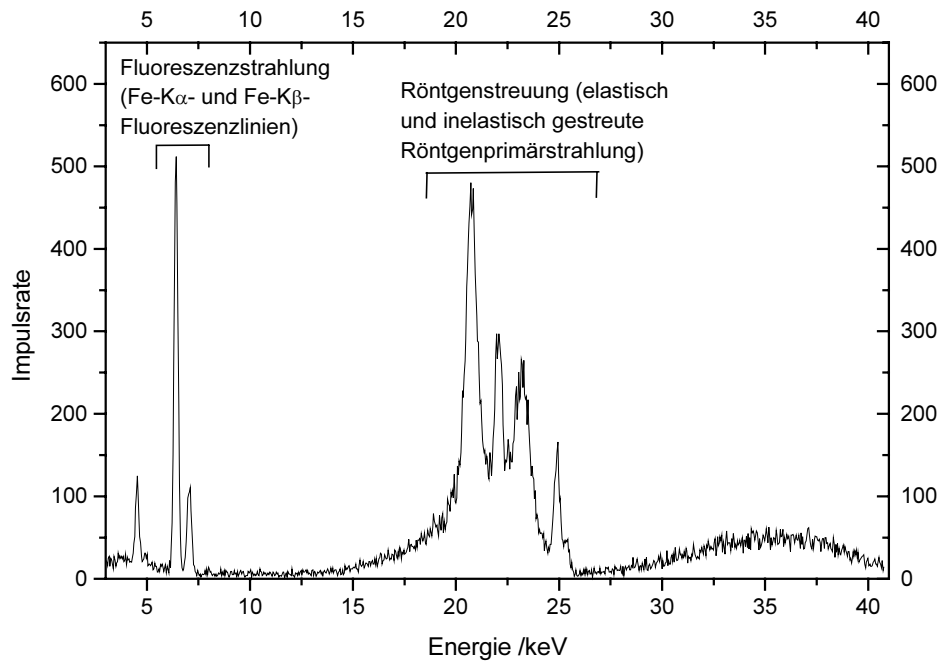


Abb. 5.13 EDRFA-Spektrum von  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (PE-Verpackung, weiß, 80 ml) Meßzeit: 30 s, Strom: 4 mA, Spannung: 45 kV, 0,12 mm Ag-Primärstrahlfilter, 3 mm Detektorblende, beschriftet sind die vom Probenmaterial erzeugten Signalbereiche

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<sup>[87,88]</sup>.

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<sup>[137]</sup> 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<sup>[63,87,138]</sup>. 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).

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

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

Zuordnungsgruppe	Substanz	M /g/mol	w
Chrom	$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$	499,41	0,10
	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	294,19	0,18
	$\text{CrCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	266,45	0,20
	$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	152,07	0,34
	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	151,99	0,34
Eisen	$\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$	278,02	0,20
	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	392,14	0,14
	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \times 3\text{H}_2\text{O}$	422,39	0,13
	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	329,26	0,17
	$\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	270,3	0,21
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	159,69	0,35
	Fe	55,85	1
Barium	$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	255,43	0,54
	$\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$	244,28	0,56
	$\text{BaSO}_4$	233,4	0,59
	$\text{BaCO}_3$	197,35	0,7

In Abb. 5.14 ist das Element- $K\alpha$ -/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<sup>®</sup> 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<sup>[131]</sup>. 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.

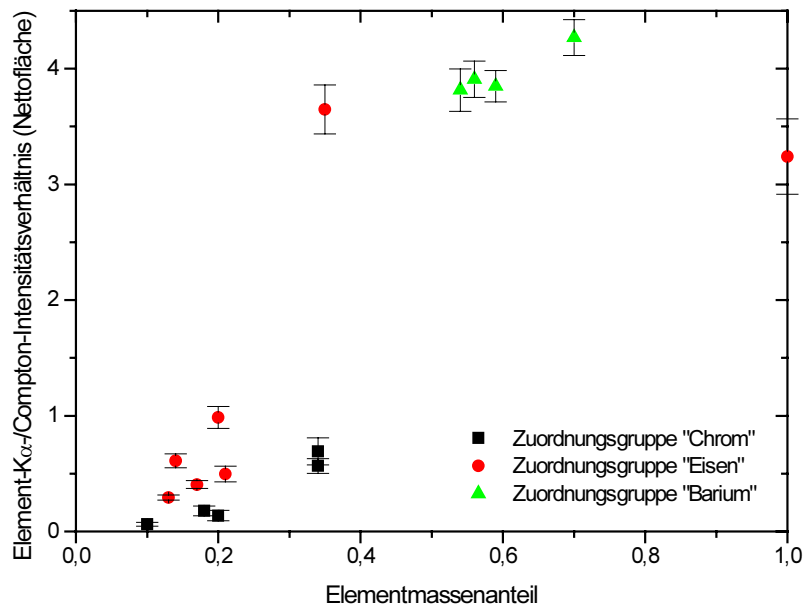


Abb. 5.14 Element-K $\alpha$ -/Compton-Intensitätsverhältnis (Nettflächen) in Abhängigkeit vom Elementmassenanteil der in Tabelle 5.2 beschriebenen Substanzen

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<sup>[139,140,141]</sup>. Die mittlere Ordnungszahl einer Substanz  $A_aB_bC_c$  ist über Gl. 5.4 definiert<sup>[141]</sup>. Hierbei sind  $M$  die molare Masse,  $OZ$  die Ordnungszahl sowie  $a$ ,  $b$ , und  $c$  die stöchiometrischen Faktoren des jeweiligen Elements.

$$\text{Gl. 5.4} \quad \overline{\text{OZ}}_{\text{AaBbCc}} = \frac{\text{OZ}_A \times a \times M_A + \text{OZ}_B \times b \times M_B + \text{OZ}_C \times c \times M_C}{M_{\text{AaBbCc}}}$$

Die Abhängigkeit der Rayleigh-/Compton-Intensitätsverhältnisse von der mittleren OZ ( $\overline{\text{OZ}}$ ) 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  $\overline{\text{OZ}}$  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  $\overline{\text{OZ}}$  ist für die beiden Meßreihen nur im unteren  $\overline{\text{OZ}}$ -Bereich von 6 bis 14 zu erkennen. Der Gesamtverlauf des Intensitätsverhältnisses in Abhängigkeit von der  $\overline{\text{OZ}}$  ist nicht linear. Der gesamte  $\overline{\text{OZ}}$ -Bereich von 6 bis 82 wurde in drei Bereiche ( $\overline{\text{OZ}}$ -Bereich 1: 6 bis 14,  $\overline{\text{OZ}}$ -Bereich 2: 14 bis 29 und  $\overline{\text{OZ}}$ -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 Ordnungszahl ( $\overline{\text{OZ}}$ ) (nach aufsteigender  $\overline{\text{OZ}}$  sortiert)

Meßreihe 1			Meßreihe 2		
Substanz	M /g/mol	$\overline{\text{OZ}}$	Substanz	M /g/mol	$\overline{\text{OZ}}$
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	73,86	6,734	Ba(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	255,43	32,263
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> xH <sub>2</sub> O	127,92	9,353	BaSO <sub>4</sub>	233,40	36,792
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142,04	10,776	BaCO <sub>3</sub>	197,35	41,278
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	136,09	12,647	BaCl <sub>2</sub> x2H <sub>2</sub> O	244,28	52,282
CuSO <sub>4</sub> x5H <sub>2</sub> O	249,69	14,09	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> x3H <sub>2</sub> O	379,33	47,943
LiCl	42,39	14,708	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	331,23	54,207
CuCO <sub>3</sub> xCu(OH) <sub>2</sub>	221,12	19,9	PbCl <sub>2</sub>	278,12	65,424
CuCl <sub>2</sub> x2H <sub>2</sub> O	170,48	20,907	Pb	207,19	82
CuO	79,55	24,76			
Cu	63,55	29			

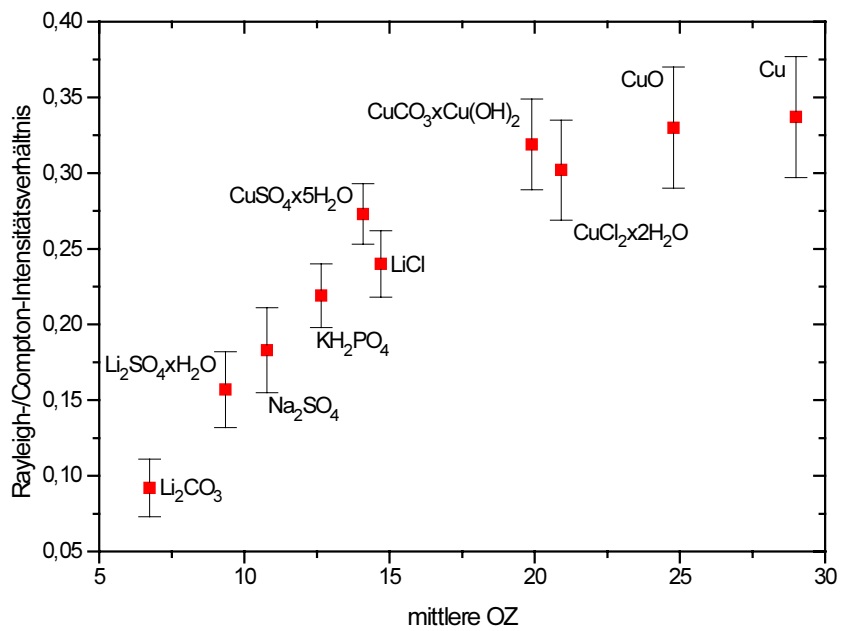


Abb. 5.15 Rayleigh-/Compton-Intensitätsverhältnis in Abhängigkeit von der mittleren Ordnungszahl (Meßreihe 1, Tabelle 5.4), Strom: 2 mA, Spannung: 45 kV, 0,12 mm Ag-Primärstrahlfilter, 3 mm Detektorblende, 10 Wiederholungsmessungen

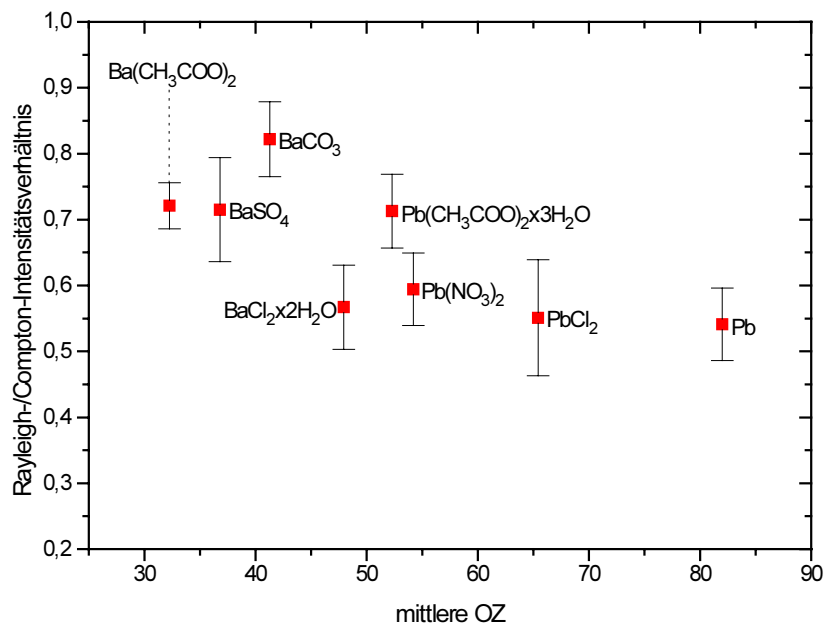


Abb. 5.16 Rayleigh-/Compton-Intensitätsverhältnis in Abhängigkeit von der mittleren Ordnungszahl (Meßreihe 2, Tabelle 5.4), Strom: 2 mA, Spannung: 45 kV, 0,12 mm Ag-Primärstrahlfilter, 3 mm Detektorblende, 10 Wiederholungsmessungen

Die Methode der  $\overline{\text{OZ}}$  ist zur weiteren Unterteilung von Zuordnungsgruppen im  $\overline{\text{OZ}}$ -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<sup>[142,143,144,145,146,147,148,149,150,151]</sup> 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 Elektrodichte) 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<sup>[18,28]</sup>. 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<sup>[152,153,154,155]</sup>. Auf durch mehrere Variable beeinflussten Daten (= multivariat) werden multivariate statistische Berechnungen angewendet<sup>[156,157]</sup>. In der Umweltanalyse<sup>[158]</sup>, in der Produktion<sup>[159]</sup> und im Vergleich von Meßergebnissen, die durch verschiedene analytische Methoden erhalten wurden<sup>[160]</sup>, 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<sup>[161,162,163,164,165,166,167,168]</sup>, in der Archäometrie<sup>[169,170,171,172,173,174]</sup>, in der Medizin<sup>[175,176]</sup> sowie in der Substanzüberwachung und Prozeßkontrolle<sup>[177,178,179,180,181,182]</sup> werden die Elementgehalte den Fragestellungen mit Hilfe dieser Berechnungsmethoden zugeordnet. Bis auf eine Arbeit über den Schwefelgehalt in festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen<sup>[183]</sup>, 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)<sup>[42,184,185,186]</sup>.

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<sup>[42,186]</sup>.

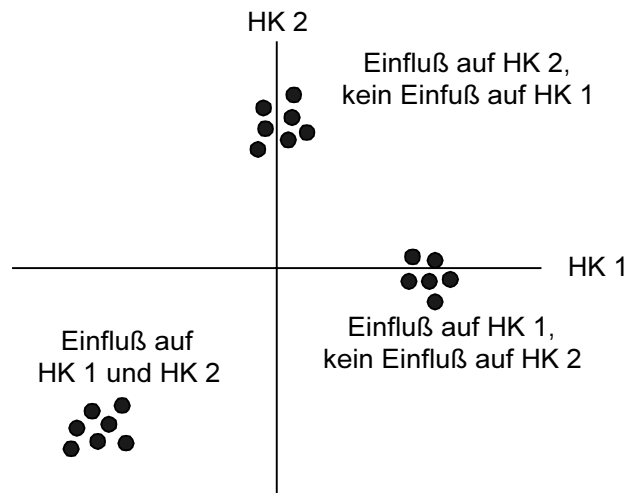


Abb. 5.17 Loading-Plot: Einfluß der Variablen auf die einzelnen HK

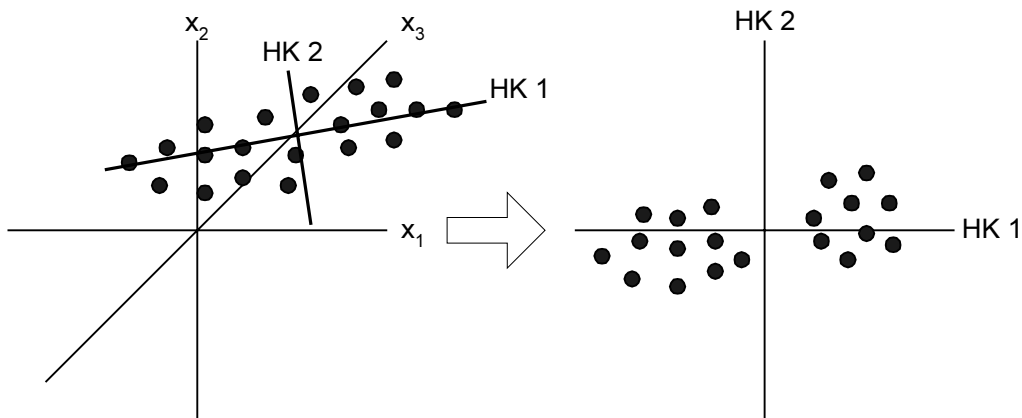


Abb. 5.18 links: Schematische Darstellung der Funktion der PCA (Projektion)  
rechts: Score-Plot (projizierte Daten im neuen Raum)

### 5.3.2.2 Regulierende Diskriminanzanalyse (RDA)

In einer Klassifikation<sup>[186]</sup> 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<sup>[186,187,188,189,190,191,192,193]</sup>. Hierbei sind  $\bar{x}_i$  der Klassenmittelpunkt der Gruppe  $i$ ,  $S_i$  die Kovarianzmatrix der Gruppe  $i$  und  $\pi_i$  die Gruppenwahrscheinlichkeit (Objektanzahl innerhalb einer Gruppe/Objektgesamtanzahl).

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

Die PCA ist in diesem Sinne keine klassifizierende Methode, obwohl im Score-Plot Gruppierungen erkannt werden können<sup>[42,186]</sup>. 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<sup>[192]</sup>. In einem Methodenvergleich wurde die Überlegenheit der RDA nachgewiesen<sup>[189,191]</sup>.

### 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 ( $\mu$ ), waren als physikalische Parameter vorhanden. Die Durchführung der multivariaten statistischen Berechnungen erfolgte mit den Softwarepaketen SIMCA-P<sup>®</sup>, Version 7.01 der Firma Umetri AB und SCAN for Windows<sup>®</sup>, 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 <sup>3</sup>	$\overline{OZ}$	$\mu_{(22,162\text{keV})}$ /cm <sup>2</sup> /g
KCr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	499,41	1,83	11,215	3,105
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	152,07	1,86	12,153	5,433
CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	266,45	2,76	14,397	5,368
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	294,19	2,69	16,579	7,647
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	151,99	5,21	18,947	10,502

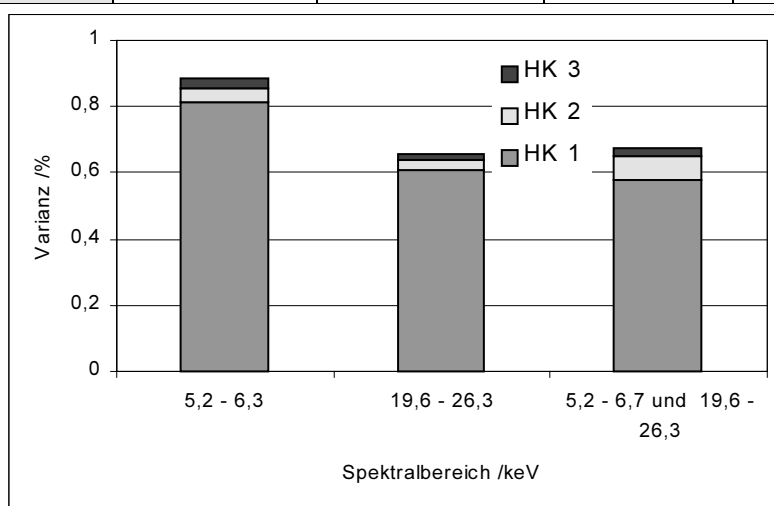


Abb. 5.19 Darstellung der durch die ersten drei HK beschriebene Varianz für die oben aufgeführten drei Spektralbereiche der fünf Chromverbindungen, berechnet mit der Software SIMCA-P<sup>®</sup>, Meßzeit: 20 s

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-K $\alpha$ -, Rayleigh-K $\alpha$ - und Compton-K $\beta$ -Linien sind für die Auftrennung der Substanzen in Richtung der HK 1 verantwortlich, während die Flanken der Rayleigh-K $\beta$ -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-K $\alpha$ -, Rayleigh-K $\alpha$ - und Compton-K $\beta$ -Linien eine Auftrennung zum positiven Achsenabschnitt der HK 1 bewirken (s. Abb. 5.22).

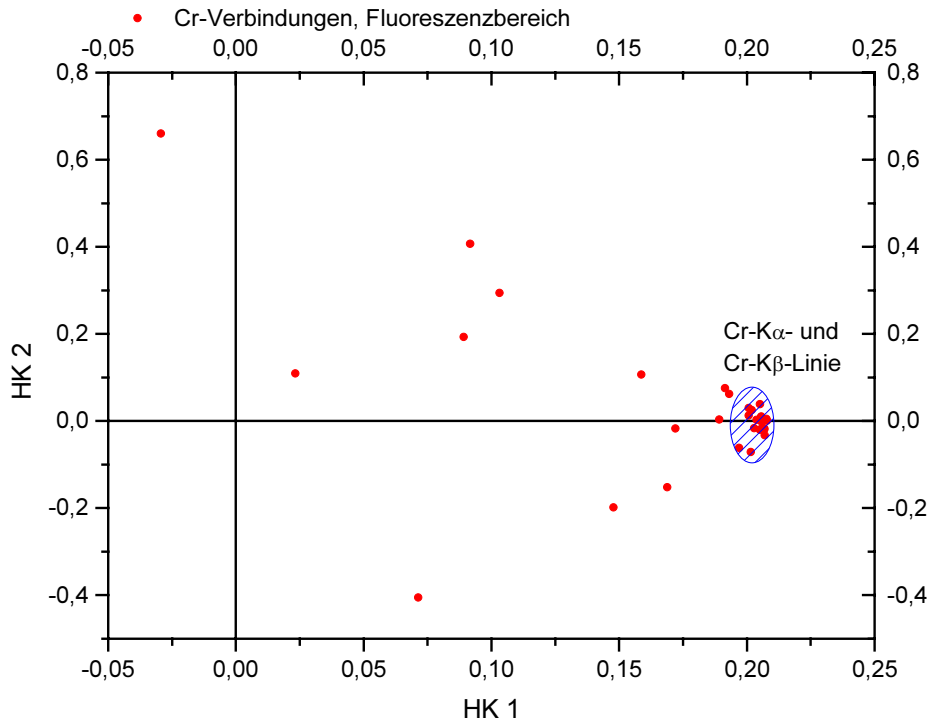


Abb. 5.20 Loading-Plot der Variablen (Inhalt der Kanäle im Fluoreszenzlinienbereich) für die erste und zweite HK der fünf Chromverbindungen, berechnet mit der Software SIMCA-P<sup>®</sup>

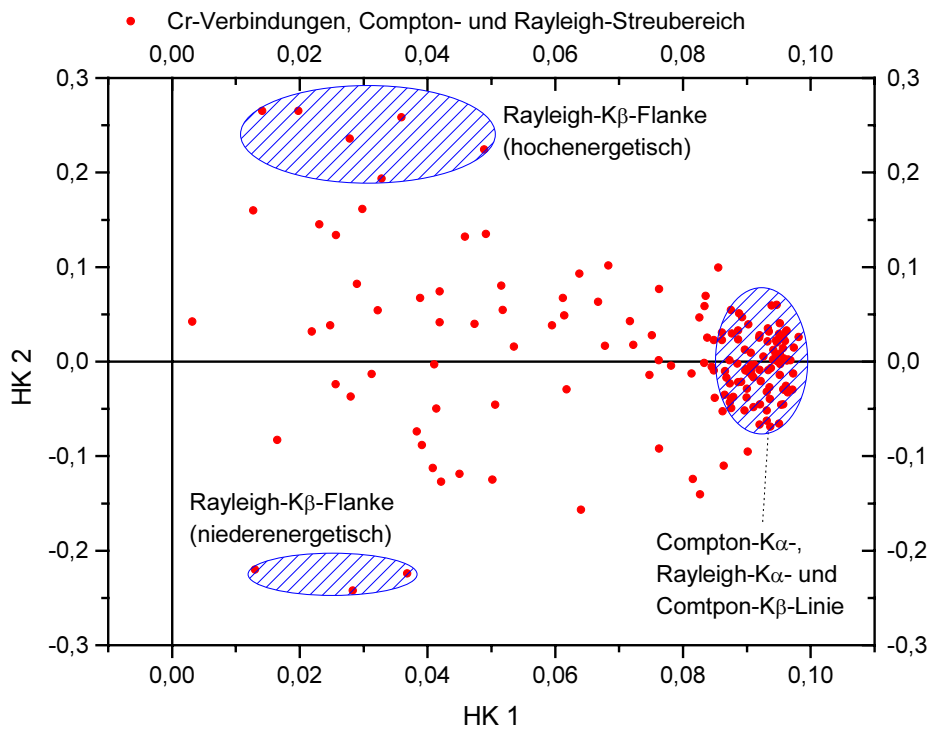


Abb. 5.21 Loading-Plot der Variablen (Inhalt der Kanäle Compton- und Rayleigh-Streubereich) für die erste und zweite HK der fünf Chromverbindungen, berechnet mit der Software SIMCA-P<sup>®</sup>



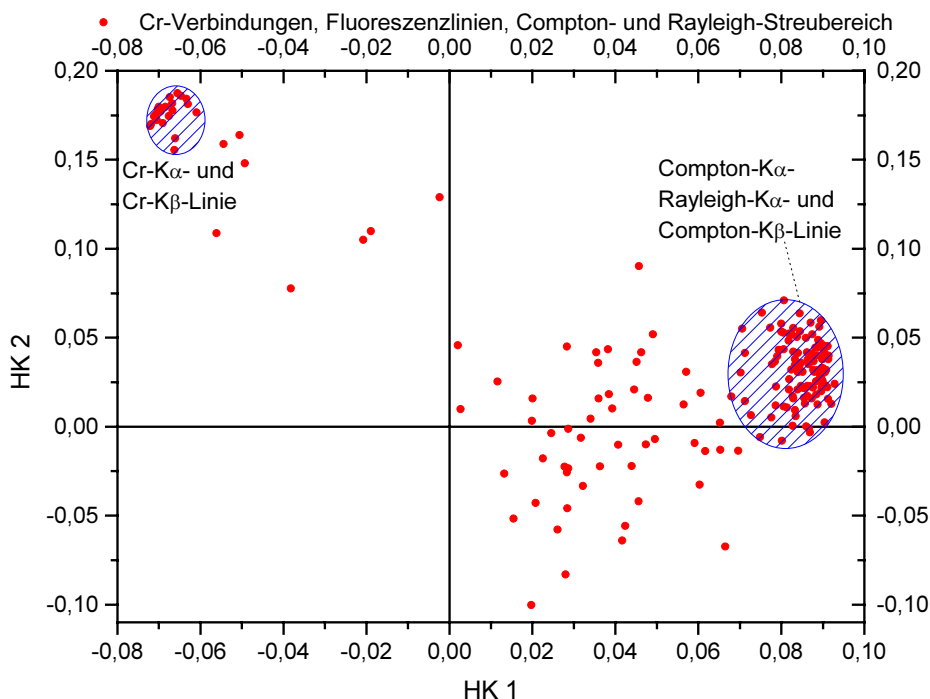


Abb. 5.22 Loading-Plot der Variablen (Inhalt der Kanäle für Fluoreszenzlinien, Compton- und Rayleigh-Streubereich) für die erste und zweite HK der fünf Chromverbindungen, berechnet mit der Software SIMCA-P®

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.

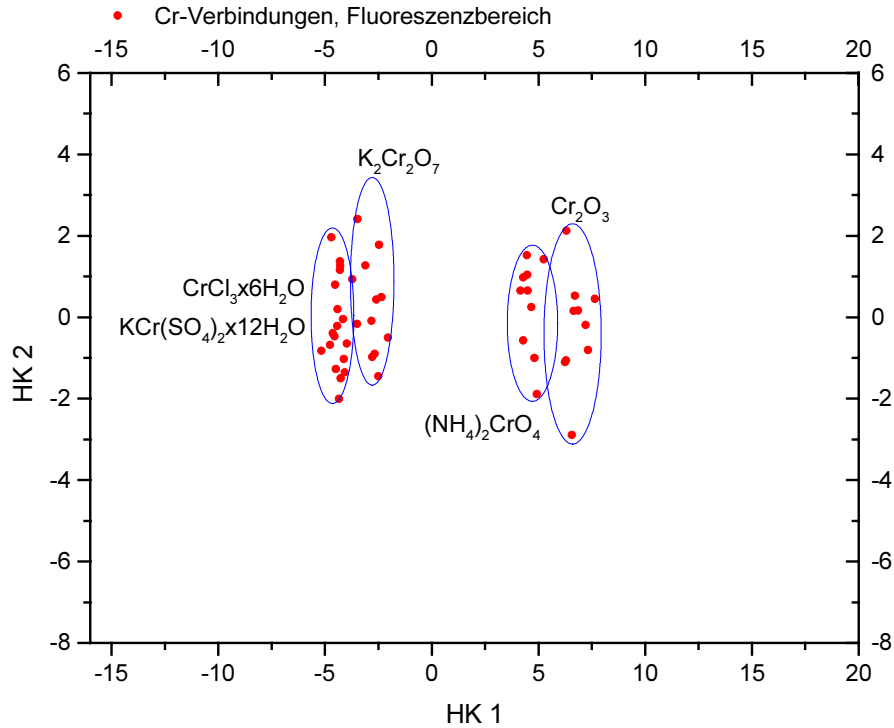


Abb. 5.23 Score-Plot der fünf Chromverbindungen aus Tabelle 5.6, berechnet mit der Software SIMCA-P<sup>®</sup>, Meßzeit: 20 s, Spektralbereich: Chrom-Fluoreszenzlinien

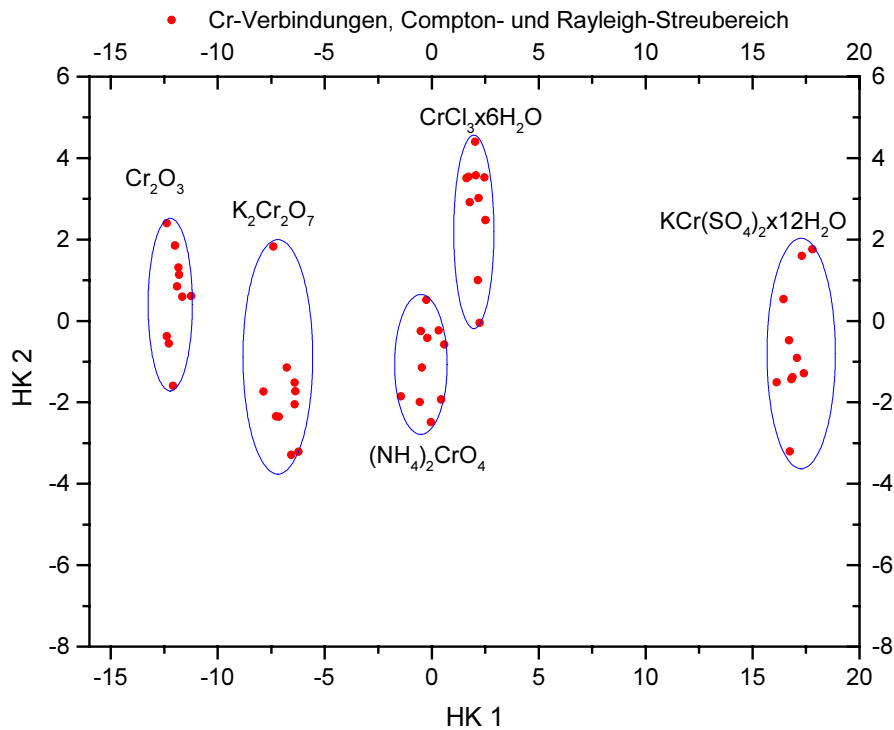


Abb. 5.24 Score-Plot der fünf Chromverbindungen aus Tabelle 5.6, berechnet mit der Software SIMCA-P<sup>®</sup>, Meßzeit: 20 s, Spektralbereich: Compton- und Rayleigh-Streubereiche

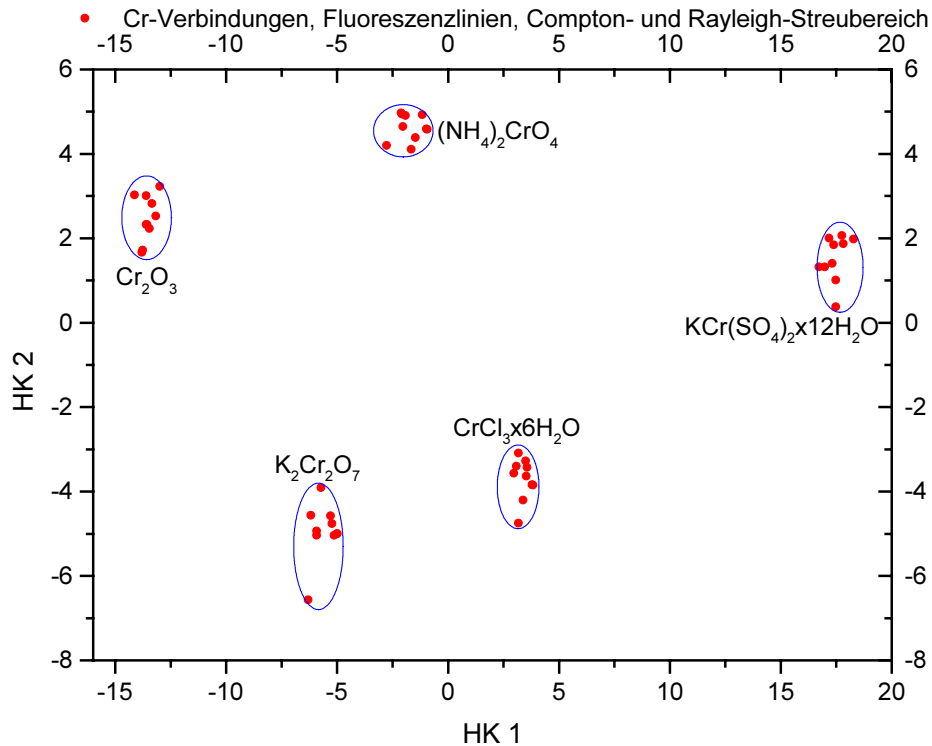


Abb. 5.25 Score-Plot der fünf Chromverbindungen aus Tabelle 5.6, berechnet mit der Software SIMCA-P®, Meßzeit: 20 s, Spektralbereich: Chrom-Fluoreszenzlinien, Compton- und Rayleigh-Streubereiche

### 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 <sup>3</sup>	$\overline{OZ}$	$\mu_{(22,162\text{keV})}$ /cm <sup>2</sup> /g
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> x6H <sub>2</sub> O	392,14	1,86	11,440	3,321
FeSO <sub>4</sub> x7H <sub>2</sub> O	278,02	1,89	12,183	4,570
K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]x3H <sub>2</sub> O	422,39	1,85	13,812	5,094
K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	329,26	1,894	14,279	6,101
FeCl <sub>3</sub> x6H <sub>2</sub> O	270,3	2,804	14,947	6,215
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	159,69	5,52	20,591	13,125
Fe	55,85	7,87	26	18,467

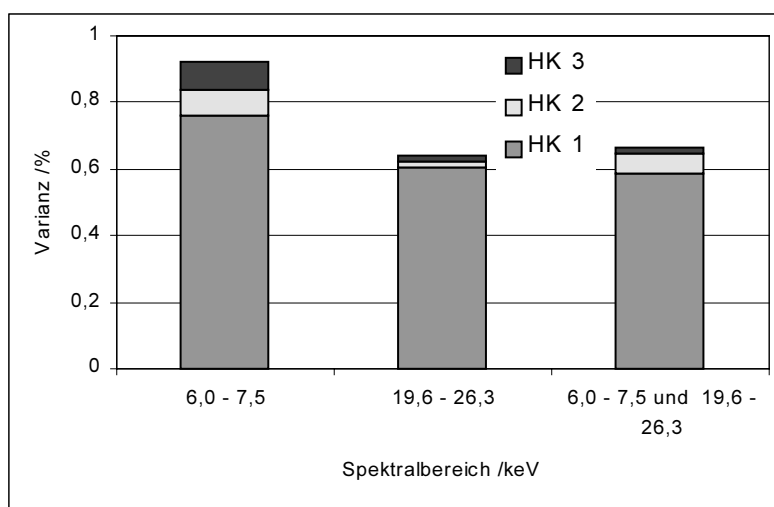


Abb. 5.26 Darstellung der durch die ersten drei HK beschriebene Varianz für die oben aufgeführten Spektralbereiche der sieben Eisenverbindungen, berechnet mit der Software SIMCA-P<sup>®</sup>, Meßzeit: 20 s

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-K $\alpha$ -, Rayleigh-K $\alpha$ - und Compton-K $\beta$ -Linien sind für die Auftrennung der Substanzen zu hohen positiven Werten der HK 1 verantwortlich, während die hochenergetische Flanke der Rayleigh-K $\beta$ -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-K $\alpha$ -, Rayleigh-K $\alpha$ - und Compton-K $\beta$ -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.

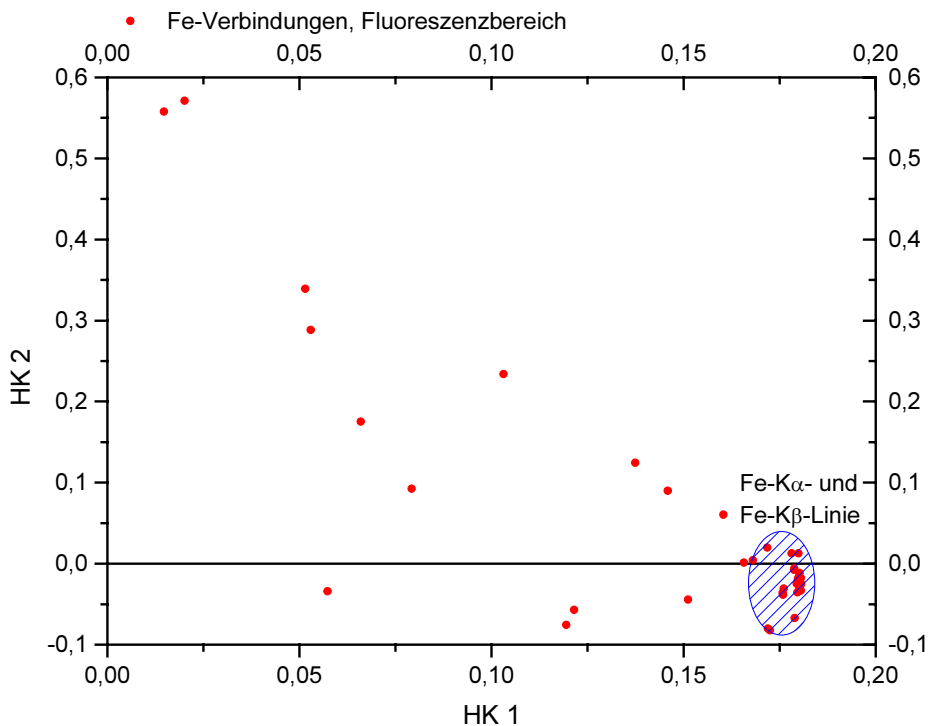


Abb. 5.27 Loading-Plot der Variablen (Inhalt der Kanäle im Fluoreszenzlinienbereich) für die erste und zweite HK der sieben Eisenverbindungen, berechnet mit der Software SIMCA-P<sup>®</sup>

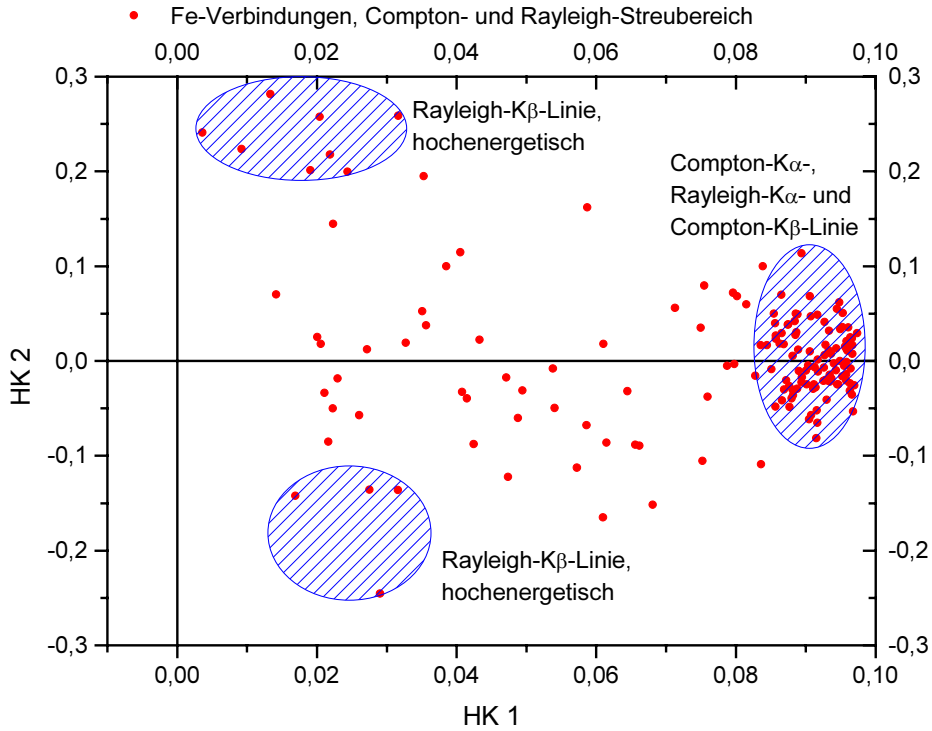


Abb. 5.28 Loading-Plot der Variablen (Inhalt der Kanäle im Compton- und Rayleigh-Streubereich) für die erste und zweite HK der sieben Eisenverbindungen, berechnet mit der Software SIMCA-P<sup>®</sup>

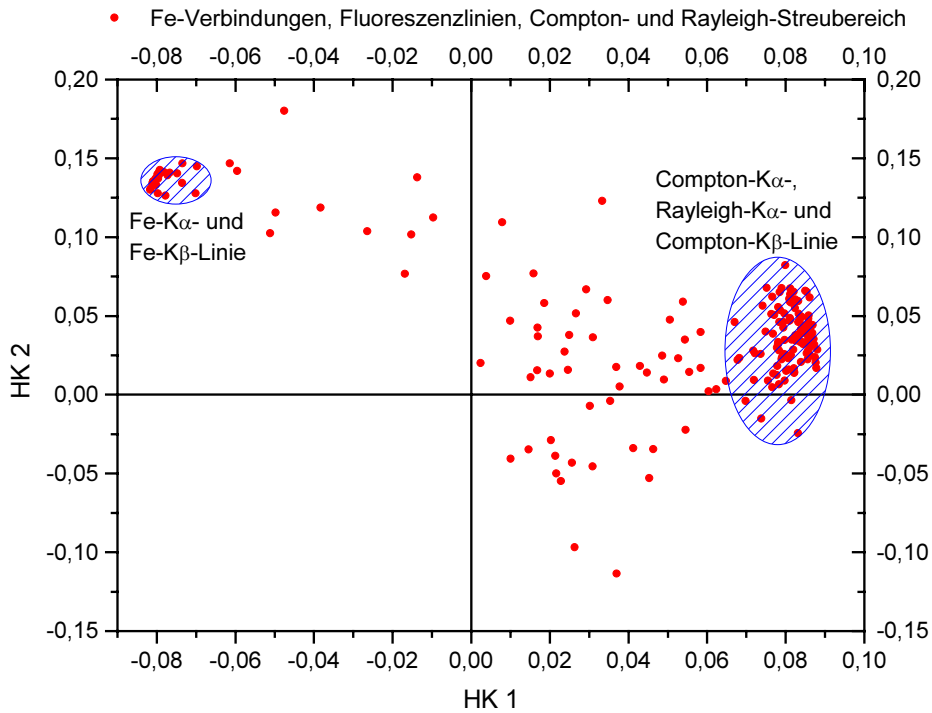


Abb. 5.29 Loading-Plot der Variablen (Inhalt der Kanäle für Fluoreszenzlinien, Compton- und Rayleigh-Streubereich) für die erste und zweite HK der sieben Eisenverbindungen, berechnet mit der Software SIMCA-P<sup>®</sup>

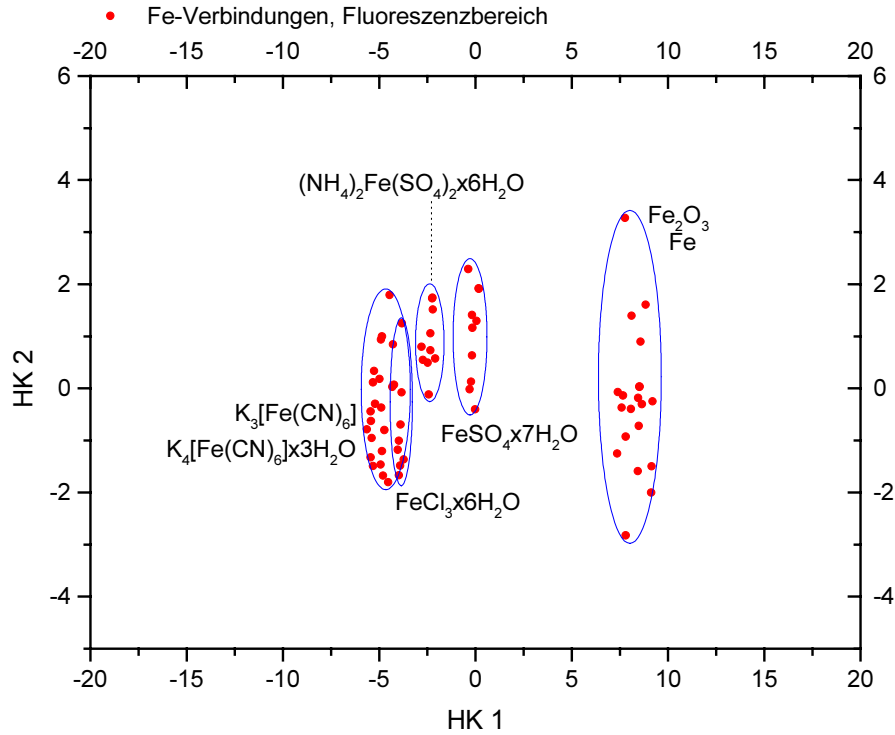


Abb. 5.30 Score-Plot der sieben Eisenverbindungen aus Tabelle 5.7, berechnet mit der Software SIMCA-P®, Meßzeit: 20 s, Spektralbereich: Eisen-Fluoreszenzlinien

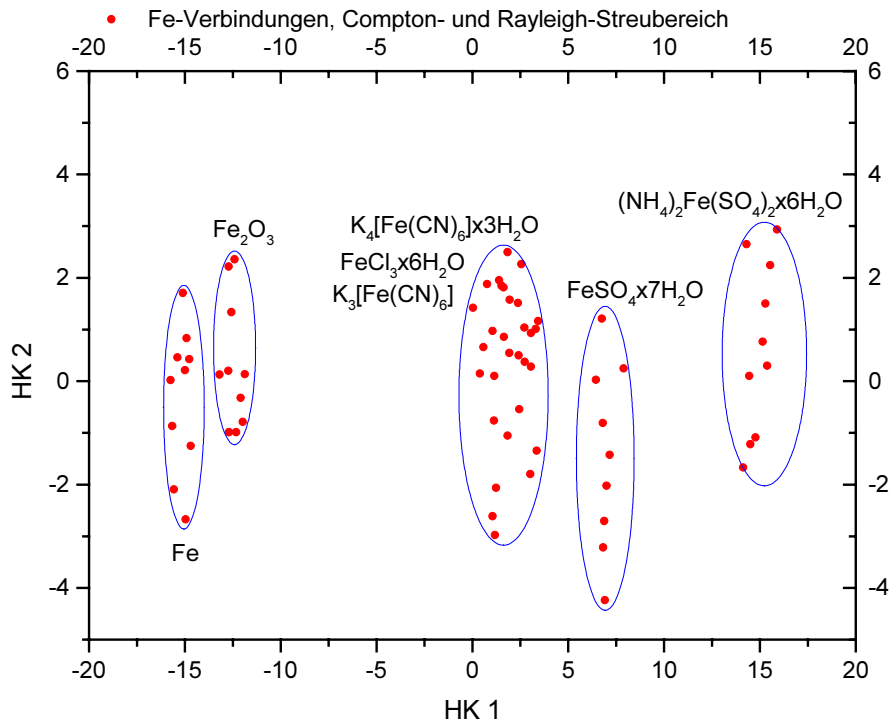


Abb. 5.31 Score-Plot der sieben Eisenverbindungen aus Tabelle 5.7, berechnet mit der Software SIMCA-P®, Meßzeit: 20 s, Spektralbereich: Compton- und Rayleigh-Streubereiche

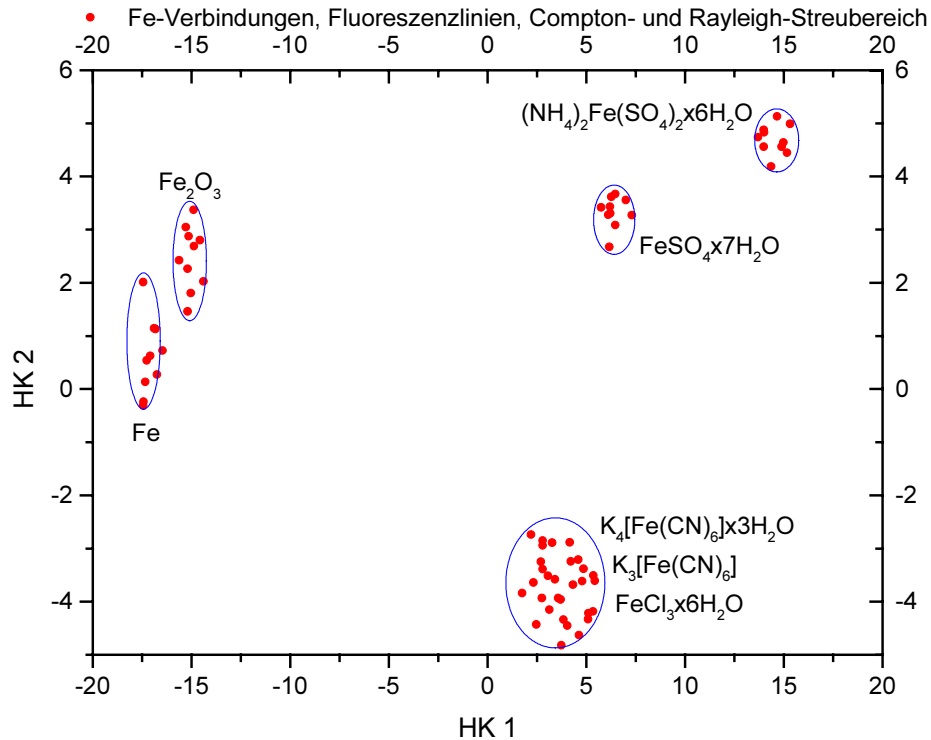


Abb. 5.32 Score-Plot der sieben Eisenverbindungen aus Tabelle 5.7, berechnet mit der Software SIMCA-P®, Meßzeit: 20 s, Spektralbereich: Eisen-Fluoreszenzlinien, Compton- und Rayleigh-Streubereiche

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.

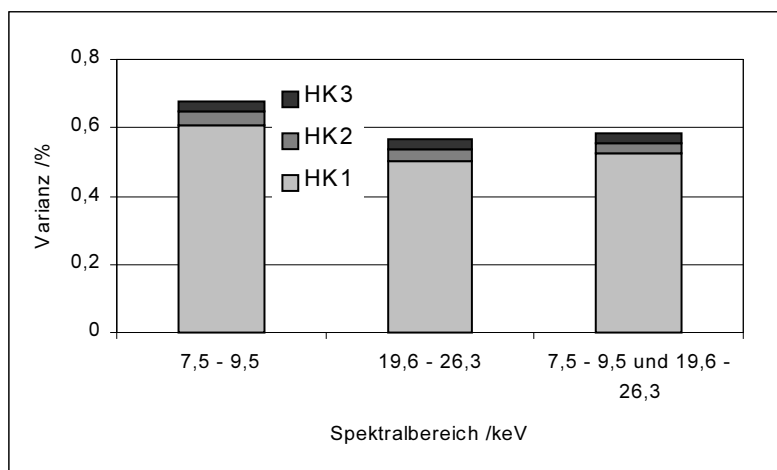


Abb. 5.33 Darstellung der durch die ersten drei HK beschriebene Varianz für die oben aufgeführten Spektralbereiche der fünf Kupferverbindungen, berechnet mit der Software SIMCA-P®, Meßzeit: 30 s

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-K $\alpha$ -, Rayleigh-K $\alpha$ - und Compton-K $\beta$ -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-K $\alpha$ -, Rayleigh-K $\alpha$ - und Compton-K $\beta$ -Linien bewirken eine Trennung in negativer Richtung der HK 1 (s. Abb. 5.36).

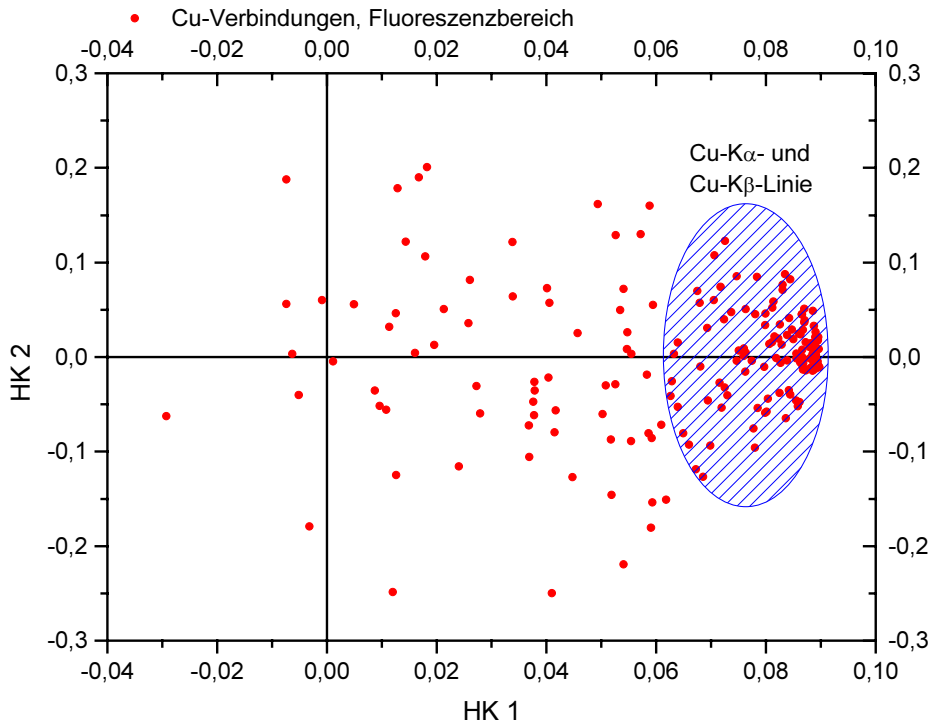


Abb. 5.34 Loading-Plot der Variablen (Inhalt der Kanäle im Fluoreszenzlinienbereich) für die erste und zweite HK der fünf Kupferverbindungen, berechnet mit der Software SIMCA-P<sup>®</sup>

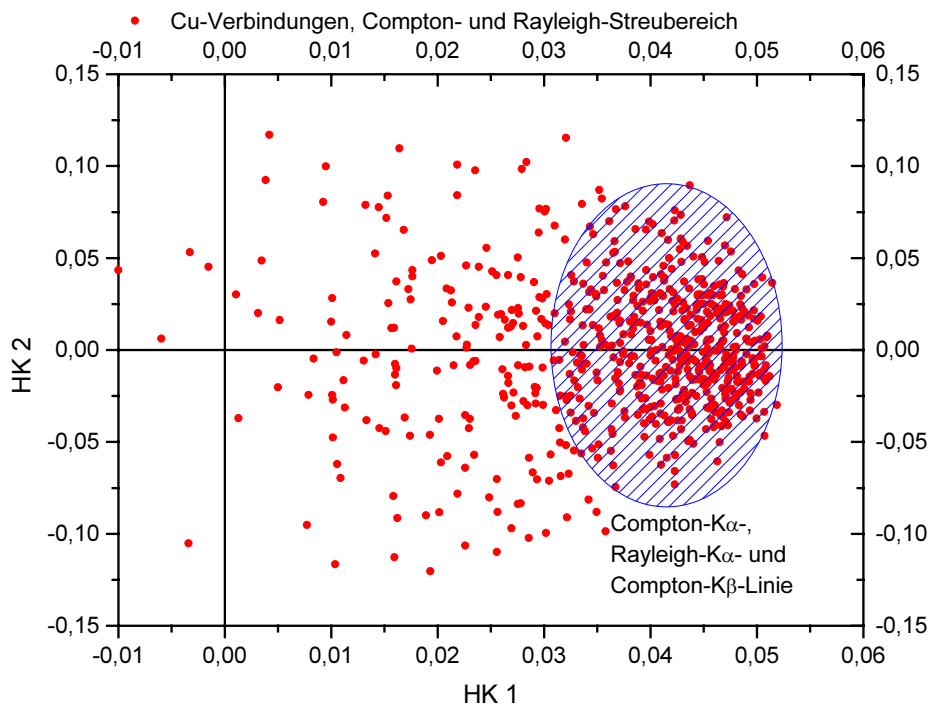


Abb. 5.35 Loading-Plot der Variablen (Inhalt der Kanäle im Compton- und Rayleigh-Streubereich) für die erste und zweite HK der fünf Kupferverbindungen, berechnet mit der Software SIMCA-P<sup>®</sup>

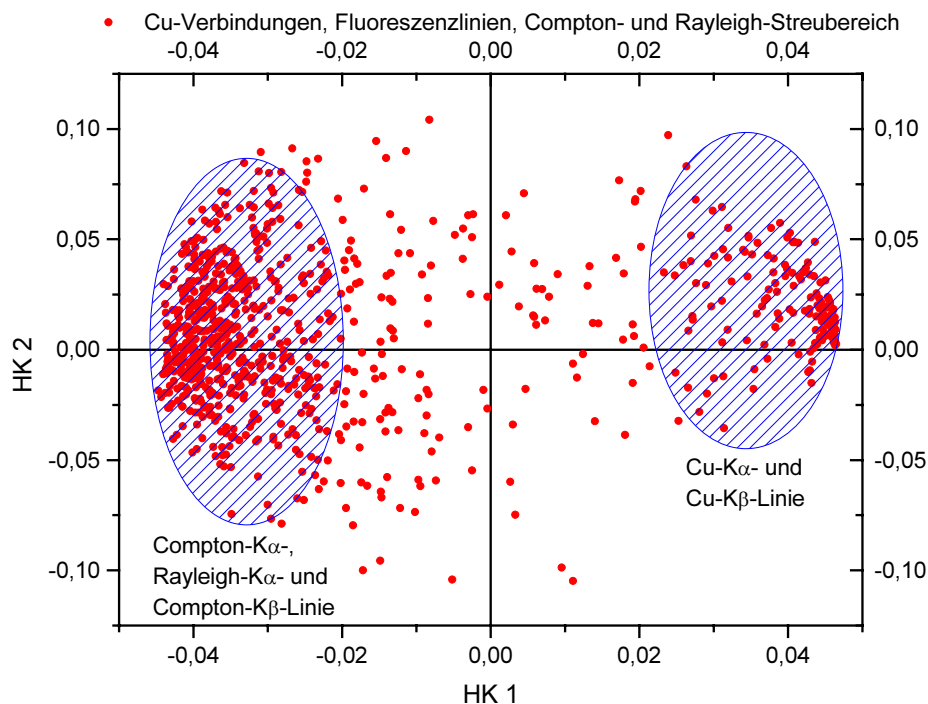


Abb. 5.36 Loading-Plot der Variablen (Inhalt der Kanäle für Fluoreszenzlinien, Compton- und Rayleigh-Streubereich) für die erste und zweite HK der fünf Kupferverbindungen, berechnet mit der Software SIMCA-P®

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.

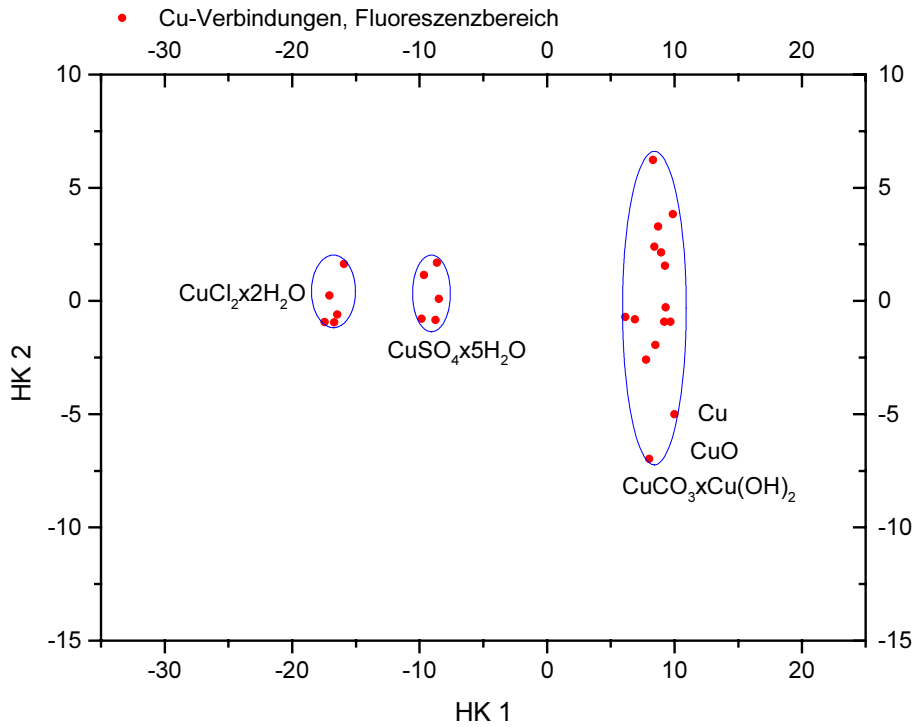


Abb. 5.37 Score-Plot der fünf Kupferverbindungen aus Tabelle 5.4, berechnet mit der Software SIMCA-P®, Meßzeit: 30 s, Spektralbereich: Kupfer-Fluoreszenzlinien

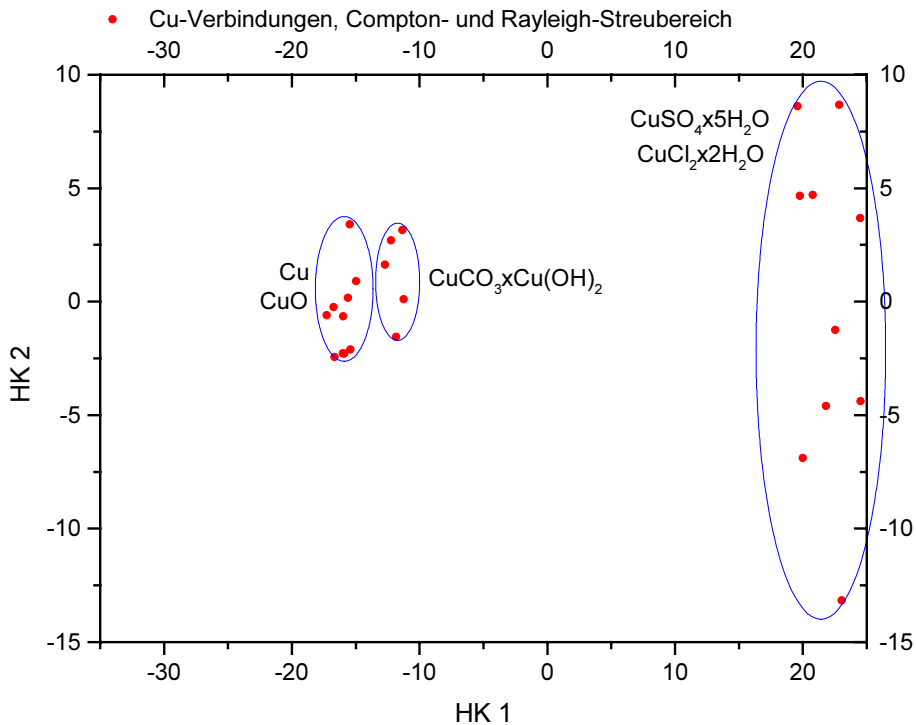


Abb. 5.38 Score-Plot der fünf Kupferverbindungen aus Tabelle 5.4, berechnet mit der Software SIMCA-P®, Meßzeit: 30 s, Spektralbereich: Compton- und Rayleigh-Streubereiche

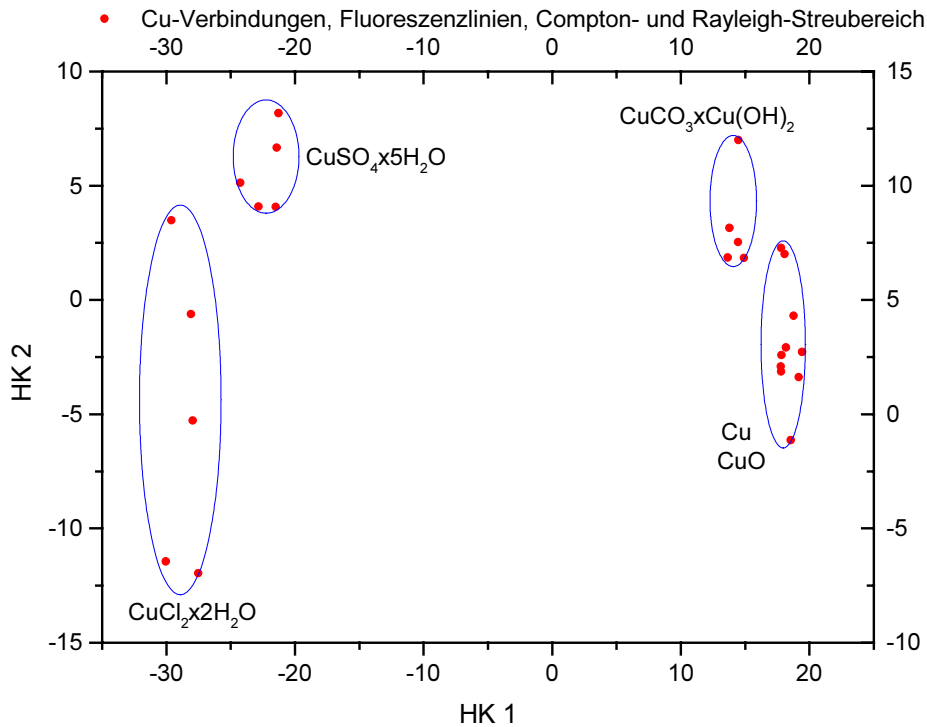


Abb. 5.39 Score-Plot der fünf Kupferverbindungen aus Tabelle 5.4, berechnet mit der Software SIMCA-P<sup>®</sup>, Meßzeit: 30 s, Spektralbereich: Kupfer-Fluoreszenzlinien, Compton- und Rayleigh-Streubereiche

### 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:

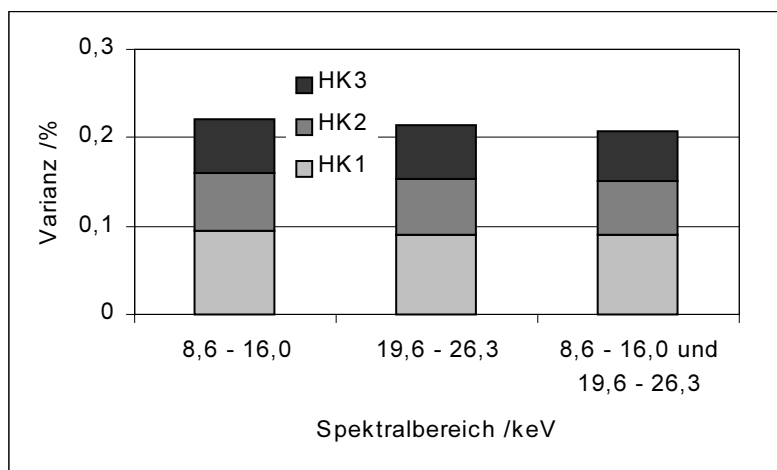


Abb. 5.40 Darstellung der durch die ersten drei HK beschriebene Varianz für die oben aufgeführten Spektralbereiche der vier Bleiverbindungen, berechnet mit der Software SIMCA-P<sup>®</sup>, Meßzeit: 30 s

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-K $\alpha$ -, Rayleigh-K $\alpha$ - und Compton-K $\beta$ -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<sup>[137]</sup>. Dadurch übt das S/N-Verhältnis der Fluoreszenzlinien keinen Einfluß mehr auf die Auftrennung der Substanzen entlang HK 2 aus.

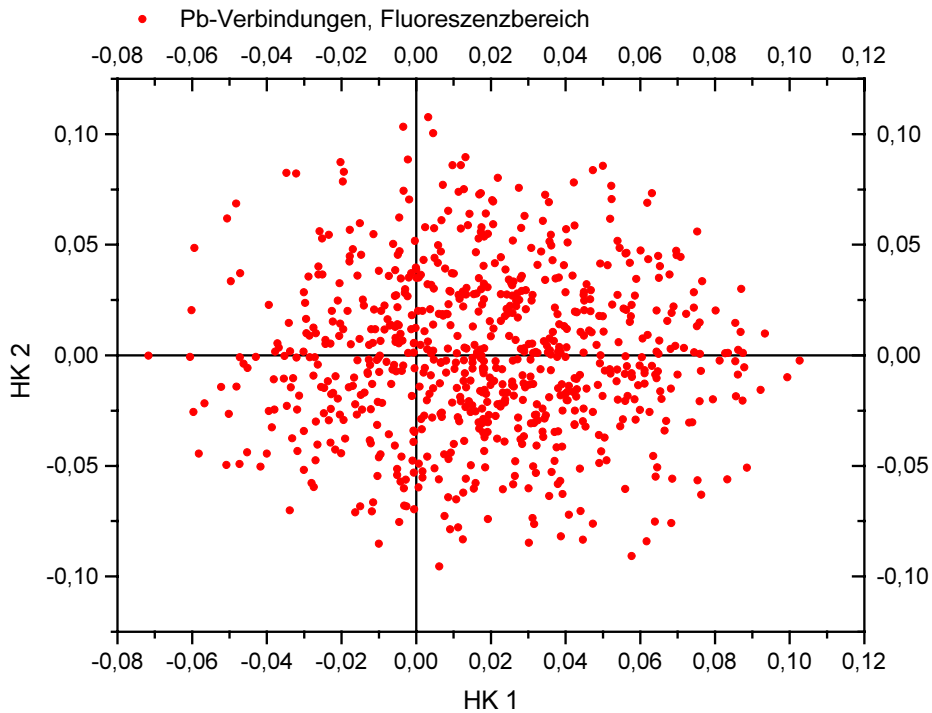


Abb. 5.41 Loading-Plot der Variablen (Inhalt der Kanäle im Fluoreszenzlinienbereich) für die erste und zweite HK der vier Bleiverbindungen, berechnet mit der Software SIMCA-P®

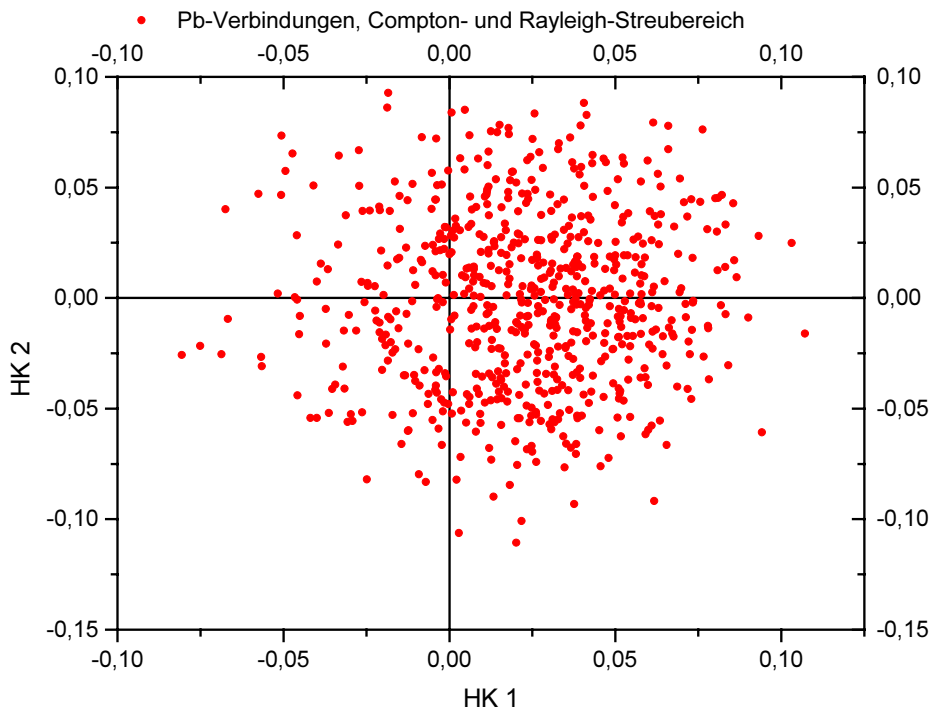


Abb. 5.42 Loading-Plot der Variablen (Inhalt der Kanäle im Compton- und Rayleigh-Streubereich) für die erste und zweite HK der vier Bleiverbindungen, berechnet mit der Software SIMCA-P®

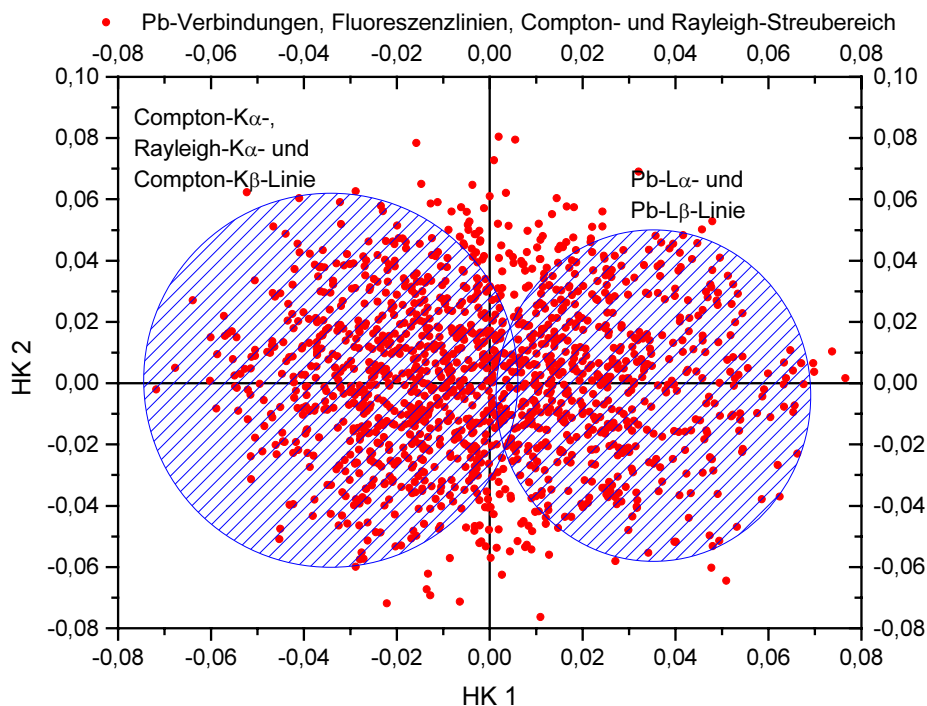


Abb. 5.43 Loading-Plot der Variablen (Inhalt der Kanäle für Fluoreszenzlinien, Compton- und Rayleigh-Streubereich) für die erste und zweite HK der vier Bleiverbindungen, berechnet mit der Software SIMCA-P®

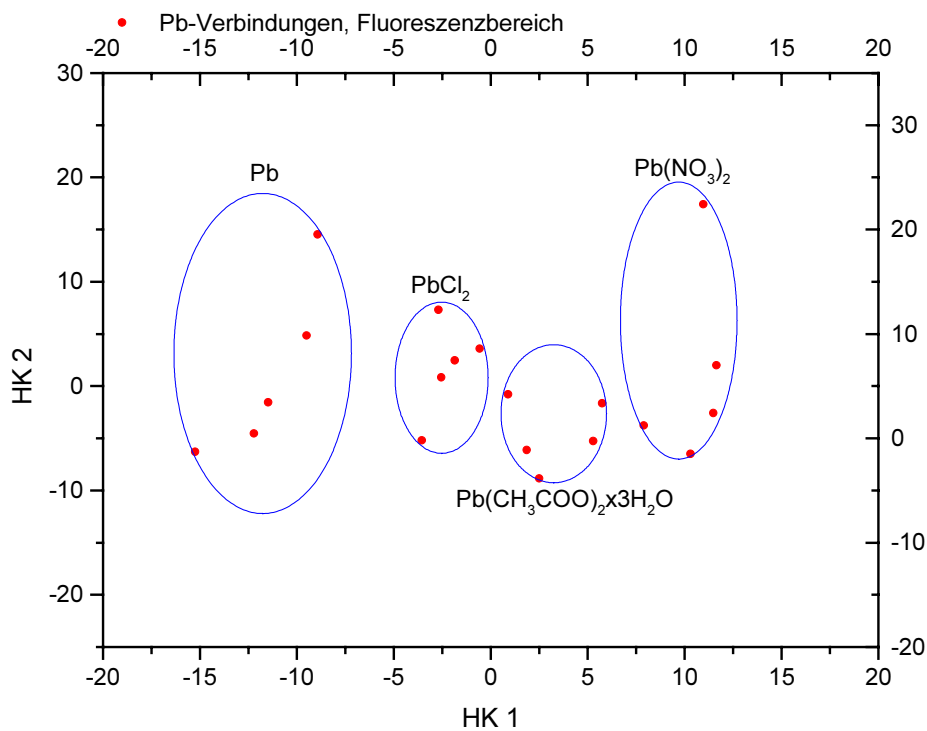


Abb. 5.44 Score-Plot der vier Bleiverbindungen aus Tabelle 5.4, berechnet mit der Software SIMCA-P®, Meßzeit: 30 s, Spektralbereich: Blei-Fluoreszenzlinien



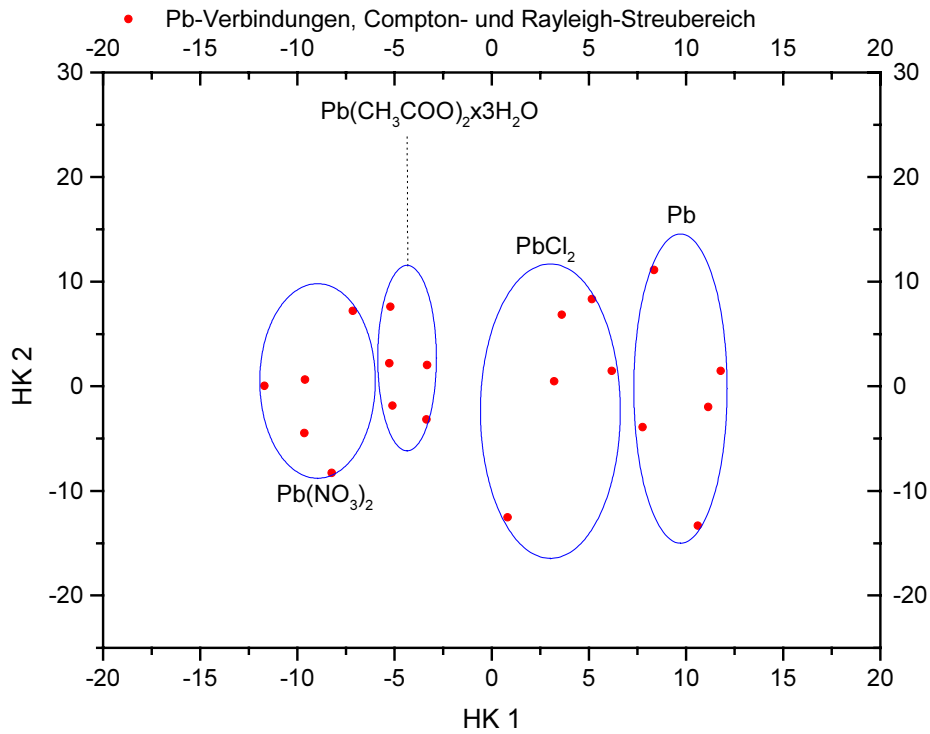


Abb. 5.45 Score-Plot der vier Bleiverbindungen aus Tabelle 5.4, berechnet mit der Software SIMCA-P<sup>®</sup>, Meßzeit: 30 s, Spektralbereich: Compton- und Rayleigh-Streubereiche

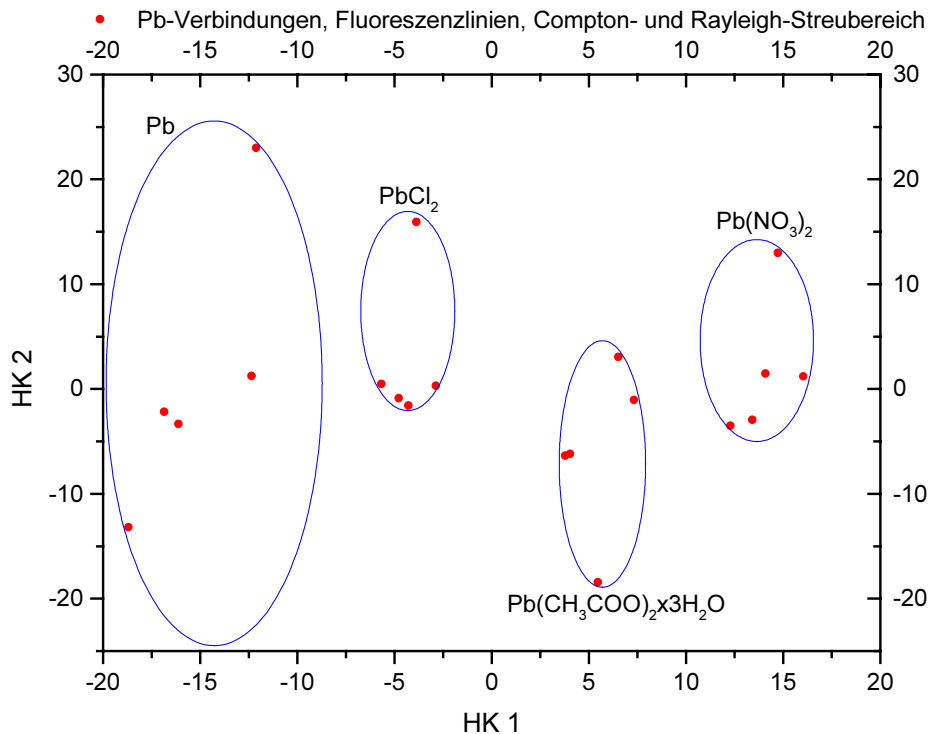


Abb. 5.46 Score-Plot der vier Bleiverbindungen aus Tabelle 5.4, berechnet mit der Software SIMCA-P<sup>®</sup>, Meßzeit: 30 s, Spektralbereich: Blei-Fluoreszenzlinien, Compton- und Rayleigh-Streubereiche