

Entwicklung einer robusten Online-Methode zur Bestimmung von Nährelementen in Ackerböden mit einem Energie-dispersiven RFA-Sensor

Dominique Büchele

DISSERTATION

(Monographie)

zur Erlangung des akademischen Grades

"doctor rerum naturalium"

(Dr. rer. nat.)

in der Wissenschaftsdisziplin „Physikalische Chemie“

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Institut für Chemie

der Universität Potsdam

und der

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung



Tag und Ort der Disputation: 22.10.2020 in Potsdam

Diese Arbeit ist im Zeitraum April 2016 bis Juni 2019 an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in der Fachgruppe Prozessanalytik entstanden und wurde durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) finanziert.

Erstgutachter: Prof. Dr. Ilko Bald
Zweitgutachter: Dr. habil. Michael Maiwald
Drittgutachter: Prof. Dr. Karsten Rebner

Online veröffentlicht auf dem
Publikationsserver der Universität Potsdam:
<https://doi.org/10.25932/publishup-48373>
<https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus4-483735>

***„Was wir wissen, ist ein Tropfen,
was wir nicht wissen, ein Ozean.“***

Sir Isaac Newton (1643–1727)

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen & Symbole	I
Kurzfassung	III
Abstract	V
Motivation und Problemstellung	VII
1. Stand der Technik	1
1.1 Boden als nachhaltige Ressource für die Bioökonomie	1
1.1.1 Definition des Ökosystems Boden	1
1.1.2 Makro- und Mikronährelemente im Boden	3
1.2 Entwicklung der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	5
1.2.1 Das Anregungsprinzip der RFA	6
1.2.2 Aufbau der RFA-Geräte	8
1.2.3 Matrixeffekte	11
1.3 Chemometrie	13
1.3.1 Hauptkomponentenanalyse (PCA)	14
1.3.2 Partielle lineare Regression der kleinsten Quadrate (PLSR)	15
1.3.3 Analytische Qualitätsmerkmale und Statistik	15
2. Referenzanalytik der Bodenproben	19
2.1 Charakterisierung des verwendeten Probensets und Anforderungen an die Kalibrierproben	19
2.2 Einsatz der Wellenlängen-dispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse	21
2.3 Einsatz der induktiv-gekoppelten Plasmaemissionsspektrometrie	23
2.3.1 Mikrowellen-assistierter HF-Aufschluss	23
2.3.2 Funktionsweise und Aufbau der ICP-OES	24
2.4 Vergleich der Referenzanalytik an Böden	26
3. Charakterisierung des mobilen EDRFA-Sensors	29
3.1 Geräteaufbau	29
3.2 Optimierung der Geräteparameter auf die Matrix Ackerboden	29
3.3 Einfluss der Schichtdicke auf die Signale	31
3.4 Reproduzierbarkeit der Signale	32
3.5 Verwendete Software und Datenverarbeitung	33
4. Klassifizierung der Böden mittels Hauptkomponentenanalyse	35
5. Messstrategie zur Quantifizierung der Nährelemente mittels des mobilen EDRFA-Sensors	39
5.1 Ackerböden als gepresste Tabletten (10 kN)	39
5.1.1 Probenvorbereitung	39
5.1.2 Quantifizierung der Nährelementgehalte mittels univariater Datenauswertung	40
5.1.3 Quantifizierung der Nährelementgehalte mittels PLSR	49
5.1.4 Validierung der ermittelten uni- und multivariaten Modelle	56
5.1.5 Diskussion	57

5.2	Ackerböden als lose Pulver (0 kN)	61
5.2.1	Probenvorbereitung	61
5.2.2	Quantifizierung der Nährelementgehalte mittels univariater Datenauswertung	62
5.2.3	Quantifizierung der Nährelementgehalte mittels PLSR	70
5.2.4	Validierung der ermittelten uni- und multivariaten Modelle	74
5.2.5	Diskussion	75
5.3	Einfluss der Bodenfeuchte auf die Online-Bestimmung in Ackerböden	78
5.3.1	Probenvorbereitung	78
5.3.2	Evaluierung des Einflusses der Bodenfeuchte	79
5.4	Einfluss der Partikelgröße auf die Online-Bestimmung in Ackerböden	84
5.4.1	Probenvorbereitung	84
5.4.2	Evaluierung des Einflusses der Korngrößen	85
5.5	Diskussion der Einflüsse von Korngrößen und Feuchtigkeit	89
5.6	Dynamisches Messen an einer Spur	91
6.	Vergleich zweier mobiler EDRFA-Sensoren	93
6.1	Geräteaufbau der mobilen Hand-RFA und Probenvorbereitung	93
6.2	Vergleich der beiden Sensoren	93
7.	Zusammenfassung	97
8.	Ausblick	101
9.	Literatur	103
	Abbildungsverzeichnis	I
	Tabellenverzeichnis	VII
	Publikationsliste	X
	A - Anhang	XI

Abkürzungen & Symbole

Abkürzung	Bedeutung	Abkürzung	Bedeutung
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie	NWG	Nachweisgrenze
ANN	Künstliche neuronale Netzwerke	OC	Organischer Kohlenstoff
<i>b</i>	Achsenabschnitt	P	Statistische Sicherheit
BG	Bestimmungsgrenze	PC	Hauptkomponente
CEC	Kationenaustauschkapazität	PCA	Hauptkomponentenanalyse
C_{in}	Anorganischer Kohlenstoff	PLSR	Partielle lineare Regression der kleinsten Quadrate
cps	counts per second	R^2	Bestimmtheitsmaß
CRM	zertifizierte Referenzmaterialien	RE	Relative Messabweichung
cts	counts	RMSE	Wurzel der mittleren Fehlerquadratsumme
CV	Variationskoeffizient	ROI	region of interest, Spektrenbereich
<i>d</i>	Abstand der Netzebenen	RSD	Relative Standardabweichung
EDRFA	Energie-dispersive Röntgenfluoreszenzanalyse	PXRF	Tragbare Hand-Röntgenfluoreszenzspektrometer
<i>et al.</i>	und andere	<i>s</i>	Spinquantenzahl
<i>I</i>	Intensität	SDD	Silicium-Drift-Detektor
ICP-MS	Induktiv-gekoppelte Massenspektrometrie	SEM	Rasterelektronenmikroskop
ICP-OES	Induktiv-gekoppelte Plasmaemissionsspektroskopie	TC	Totalkohlenstoff
<i>I</i>	Ionisierungsenergie	TXRF	Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse
<i>k</i>	Erweiterungsfaktor	<i>U</i>	Erweiterte Messunsicherheit
<i>l</i>	Nebenquantenzahl	u_c^2	Kombinierte Messunsicherheit
LV	Latente Variablen, Faktoren	U_0	Beschleunigungsspannung
<i>m</i>	Steigung der linearen Regression	<i>w</i>	Massengehalt
<i>m</i>	Masse	<i>W</i>	Wiederfindungsrate
MAE	Mittlere absolute Vorhersageabweichung	WDRFA	Wellenlängen-dispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
MLR	Multiple lineare Regression	w_x	Fluoreszenzausbeute
<i>n</i>	Hauptquantenzahl	μ	Erwartungswert
<i>N</i>	Anzahl der Messungen	<i>Z</i>	Ordnungszahl
<i>N-1</i>	Freiheitsgrade		

Symbole	Physikalische Größe	Einheit	Symbole	Physikalische Größe	Einheit
<i>c</i>	Lichtgeschwindigkeit	m/s	ρ	Dichte	kg/m ³
<i>E</i>	Energie	eV	<i>t</i>	Zeit	s
<i>h</i>	Planck'sche Konstante	Js	<i>T</i>	Temperatur	°C
<i>I</i>	Strom	A	<i>P</i>	Leistung	W
<i>U</i>	Spannung	V	<i>v</i>	Frequenz	Hz
θ	Winkel	°	λ	Wellenlänge	nm
E_D	Effektive Dosis	mSv			

Kurzfassung

Im Rahmen der vom Bundesministerium für Bildung und -forschung geförderten Forschungsinitiative „BonaRes – Boden als nachhaltige Ressource der Bioökonomie“ soll sich das Teilprojekt „I4S – integrated system for site-specific soil fertility management“ der Entwicklung eines integrierten Systems zum ortsspezifischen Management der Bodenfruchtbarkeit widmen. Hierfür ist eine Messplattform zur Bestimmung relevanter Bodeneigenschaften und der quantitativen Analyse ausgewählter Makro- und Mikronährstoffe geplant. In der ersten Phase dieses Projekts liegt das Hauptaugenmerk auf der Kalibrierung und Validierung der verschiedenen Sensoren auf die Matrix Boden, der Probennahme auf dem Acker und der Planung sowie dem Aufbau der Messplattform. Auf dieser Plattform sollen in der zweiten Phase des Projektes die verschiedenen Bodensensoren installiert, sowie Modelle und Entscheidungsalgorithmen zur Steuerung der Düngung und dementsprechend Verbesserung der Bodenfunktionen erstellt werden.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Grundlagenuntersuchung und Entwicklung einer robusten Online-Analyse mittels Energie-dispersiver Röntgenfluoreszenzspektroskopie (EDRFA) zur Quantifizierung ausgewählter Makro- und Mikronährstoffe in Böden für eine kostengünstige und flächendeckende Kartierung von Ackerflächen. Für die Entwicklung eines Online-Verfahrens wurde ein dem Stand der Technik entsprechender Röntgenfluoreszenzmesskopf in Betrieb genommen und die dazugehörigen Geräteparameter auf die Matrix Boden optimiert. Die Bestimmung der analytischen Qualitätsmerkmale wie Präzision und Nachweisgrenzen fand für eine Auswahl an Nährelementen von Aluminium bis Zink statt. Um eine möglichst Matrix-angepasste Kalibrierung zu erhalten, wurde sowohl mit zertifizierten Referenzmaterialien (CRM), als auch mit Ackerböden kalibriert. Da einer der größten Nachteile der Röntgenfluoreszenzanalyse die Beeinflussung durch Matrixeffekte ist, wurde neben der klassischen univariaten Datenauswertung auch die chemometrische multivariate Methode der Partial Least Squares Regression (PLSR) eingesetzt. Die PLSR bietet dabei den Vorteil, Matrixeffekte auszugleichen, wodurch robustere Kalibriermodelle erhalten werden können. Zusätzlich wurde eine Hauptkomponentenanalyse (PCA) durchgeführt, um Gemeinsamkeiten und Ausreißer innerhalb des Probensets zu identifizieren. Es zeigte sich, dass eine Klassifizierung der Böden anhand ihrer Textur Sand, Schluff, Lehm und Ton möglich ist.

Aufbauend auf den Ergebnissen idealer Bodenproben (zu Tabletten gepresste luftgetrocknete Proben mit Korngrößen $< 0,5$ mm) wurde im Verlauf dieser Arbeit die Probenvorbereitung immer weiter reduziert und der Einfluss verschiedener Kenngrößen untersucht. Diese Einflussfaktoren können die Dichte und die Homogenität der Probe, sowie Korngrößeneffekte und die Feuchtigkeit sein. Anhand des RMSE (Wurzel der mittleren Fehlerquadratsumme) und unter Berücksichtigung der Residuen werden die jeweils erstellten Kalibriermodelle miteinander verglichen. Um die Güte der Modelle zu bewerten, wurden diese mit einem Testset validiert. Hierfür standen 662 Bodenproben von 15 verschiedenen Standorten in Deutschland zur Verfügung. Da die Ergebnisse an gepressten Tabletten für die Elemente Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe und Zn den Anforderungen für eine spätere Online-Analyse entsprechen, wurden im weiteren Verlauf dieser Arbeit Kalibriermodelle mit losen Bodenproben erstellt. Auch hier konnten gute Ergebnisse durch ausreichende Nachweisgrenzen und eine niedrige gemittelte Messabweichung bei der Vorhersage unbekannter Testproben erzielt werden. Es zeigte sich, dass die Vorhersagefähigkeit mit der multivariaten PLSR besser ist als mit der univariaten Datenauswertung, insbesondere für die Elemente Mn und Zn.

Der untersuchte Einfluss der Feuchtigkeit und der Korngrößen auf die Quantifizierung der Elementgehalte war vor allem bei leichteren Elementen deutlich zu sehen. Es konnte schließlich eine multivariate Kalibrierung unter Berücksichtigung dieser Faktoren für die Elemente Al bis Zn erstellt

werden, so dass ein Einsatz an Böden auf dem Acker möglich sein sollte. Eine höhere Messunsicherheit muss dabei einkalkuliert werden. Für eine spätere Probennahme auf dem Feld wurde zudem der Unterschied zwischen statischen und dynamischen Messungen betrachtet, wobei sich zeigte, dass beide Varianten genutzt werden können. Zum Abschluss wurde der hier eingesetzte Sensor mit einem kommerziell erhältlichen Hand-Gerät auf sein Quantifizierungspotential hin verglichen. Der Sensor weist anhand seiner Ergebnisse ein großes Potential als Online-Sensor für die Messplattform auf. Die Ergebnisse unter Laborbedingungen zeigen, dass eine robuste Analyse Ackerböden unter Berücksichtigung der Einflussfaktoren möglich ist.

Abstract

As part of the research initiative "BonaRes – soil as sustainable resource of the bioeconomy", funded by the Federal Ministry of Education and Research, the subproject I4S is responsible for the development of an integrated system for site-specific soil fertility management. For this purpose, a measuring platform for the determination of relevant soil properties and the quantitative analysis of selected macro- and micronutrients is planned. In the first part of this project, the focus will be on calibration and validation of different sensors on the matrix soil, sampling on the field as well as designing and construction of the measurement platform. In the second part of the project, the soil sensors were installed and models as well as decision making algorithms for the control of fertilization and corresponding improvement of soil functions were established.

The aim of the present work is the investigation and development of a robust online-analysis with energy-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy (EDXRF) for the quantification of selected macro- and micronutrients in soils for a low-cost and area-wide mapping of arable land. For the development of an online method, a state-of-the-art X-ray fluorescence sensor was launched, and the corresponding device parameters were optimized for the matrix soil. The determination of the analytical figures of merit such as precision and detection limit took place for a selection of nutrients Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu and Zn. In order to obtain a matrix-specific calibration, certified reference materials (CRM) as well as a selection of agricultural soils was used. Since one of the biggest disadvantages of X-ray fluorescence analysis is the influence of matrix effects, the multivariate method of partial least squares regression (PLSR) in addition to the classical univariate data analysis was applied. PLSR offers the advantage of compensating matrix effects, resulting in more robust calibration models. Furthermore, a principal component analysis (PCA) was performed to identify similarities and outliers within the sample set. A classification of the soils based on their texture sand, silt, loam and clay was possible.

Based on the results of ideal soil samples: pelleted air-dried samples with particle sizes < 0.5 mm, the sample preparation was reduced, and the influence of different properties was investigated. These factors can be the density and homogeneity of the sample, as well as grain size and moisture. Based on the parameter RMSE and considering the residuals, the created calibration models were compared with each other. To evaluate the quality of the models, validation with a test set was done. For this purpose, 662 soil samples from 15 different locations in Germany were available. Since the results on pressed pellets for the elements Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe and Zn correspond to the requirements for later online-analysis, further calibration models with loose soil samples were prepared. Again, good results could be achieved with sufficient detection limits and a low mean error in the prediction of unknown test samples. The predictive capability of the multivariate PLSR is better than that of the univariate data analysis, especially for the elements Mn and Zn. The influence of moisture and grain sizes on the quantification of elemental contents is clearly visible, especially for lighter elements. A multivariate calibration for the elements Si to Zn was possible, so that it is possible to measure soils in the field. A higher measurement uncertainty must be considered. For any subsequent sampling on the field, the difference between static and dynamic measurements was also considered showing that both variants could be used. Finally, the used sensor was compared with a commercially available handheld device for its quantification potential. Based on the results, the sensor has great potential as an online-sensor on the platform. The results under laboratory conditions show that the robust analysis of arable soils is possible considering the influencing factors.

Motivation und Problemstellung

Das Jahr 2015 wurde von der Generalversammlung der Vereinten Nationen zum „International Year of Soils“ erklärt. Dies sollte eine Plattform bilden für den Schutz von Böden im Hinblick auf die wachsende Weltbevölkerung, dem damit bedingten Anstieg des Nahrungsmittelbedarfs, den Auswirkungen des Klimawandels und der Sicherung der Ökosystemfunktionen. Böden bilden die Basis für Pflanzen und Futtermittel und stellen die Existenzgrundlage für menschliches Leben dar.^[1] Durch wachsende Industrie und zunehmende Bebauung sowie durch natürliche Ursachen wie beispielsweise Erosion stehen immer weniger landwirtschaftliche Flächen zur Verfügung. Von der Welternährungsorganisation der UN wurde deshalb als ein Ziel die nachhaltige Bewirtschaftung der immer knapper werdenden und nicht erneuerbaren Ressource Boden und damit die Erhaltung und Steigerung der Bodenfruchtbarkeit beschlossen.^[2, 3] Bodenfruchtbarkeit wird als „die Fähigkeit eines Bodens, Frucht zu tragen, das heißt den Pflanzen als Standort zu dienen und nachhaltig regelmäßig Pflanzenerträge mit hoher Qualität zu erzeugen“ definiert. Unter Berücksichtigung der 1972 veröffentlichten Bodencharta des Europarats sind diese Ziele besonders wichtig: mit dem aktuellen Weltbevölkerungswachstum muss bei gleichbleibender Anzahl landwirtschaftlicher Flächen eine Ertragssteigerung von 35 % bis 2050 erreicht werden, um den Nahrungsmittelbedarf auf der Erde abzudecken.^[4-7]

Um das zu bewerkstelligen, werden vielversprechende Strategien benötigt, das Pflanzenwachstum und die Produktivität zu steigern. Hier greifen die Ideen des „Precision Farming“, dessen Fokus auf einer intelligenten, gezielten und nachhaltigen Bewirtschaftung der landwirtschaftlichen Flächen liegt. Durch zum Beispiel den Einsatz von Technologien, um Wasser, Dünger und andere Zugaben effektiv zu steuern, wird die Umwelt geschont und gleichzeitig für Produktivität und Effizienz gesorgt. Durch höhere Ernteerträge und eine verbesserte Qualität der Pflanzen steigt dementsprechend auch die Profitabilität.^[6-12] Trotz einiger verfügbarer Technologien erreicht das Precision Farming allerdings immer noch nicht die nötige Akzeptanz und Erfolgsraten. Für den Entscheidungsprozess des Bodenmanagements ist das Wissen über die Varianz und die räumliche Verteilung unterschiedlicher chemischer, physikalischer und biologischer Bodenparameter sowohl innerhalb eines Schlags (Feld), als auch zwischen verschiedenen Schlägen, essentiell. Parameter, die für einen gesunden Boden und gute Wachstumsbedingungen der Pflanzen wichtig sind, sind unter anderem Textur, organischer und anorganischer C-Gehalt, Tongehalt, Makro- und Mikronährelemente, Feuchtigkeit, Kationenaustauschkapazität (CEC), elektrische Leitfähigkeit und der pH-Wert.^[8, 13-16] Diese bewirtschaftungsrelevanten Bodenparameter müssen effektiv, schnell und akkurat ermittelt werden.

Häufig verwenden die Landwirte eine konventionelle, flächeneinheitliche Bewirtschaftung, zum Beispiel beim Aufbringen von Dünger. Durch eine gleichmäßige Verteilung des Düngers auf dem ganzen Schlag kann es an bestimmten Stellen zu einer partiellen Unter- oder Überdosierung kommen. Neben den Kosten für den Dünger und den Ertragsverlusten kann der zu viel aufgetragene Dünger das Grundwasser kontaminieren. Dementsprechend gibt es Düngemittelverordnungen, die das Ausbringen des Düngers auf landwirtschaftlichen Flächen regulieren. Neben Dünger gilt dies natürlich auch für Pestizide und Herbizide.^[17, 18] Studien haben dabei gezeigt, dass die Genauigkeit einer ortsspezifischen Düngung maßgeblich von der Beprobungsdichte abhängt. Die bisher eingesetzten Verfahren basieren größtenteils auf einer manuellen Gitterbeprobung. In der Regel werden Mischproben von 5 ha großen Teilflächen entnommen, was zu einer sehr breitflächigen und wenig repräsentativen Kartierung der Schläge führt. Durch die geringe Beprobung werden in der landwirtschaftlichen Praxis ungenaue Bodenkarten ohne zeitliche und räumliche Auflösung erhalten, obwohl Düngestreuer mit hochpräziser und räumlich differenzierter Aufbringungsart vorhanden wären.^[8, 11, 14]

Nach der Probennahme werden die Proben im Labor aufbereitet und die entsprechenden Bodenparameter bestimmt. Die Quantifizierung der Makro- und Mikronährelemente erfolgt zum Beispiel durch nasschemische Aufschlüsse mit anschließender Analyse mittels induktiv-gekoppelter Plasmaemissionsspektroskopie (ICP-OES) oder Atomabsorptionsspektroskopie (AAS). Laboranalysen an Pflanzenzellen, sowie visuelle Inspektion dienen auch dazu, saisonal unterschiedliche Wachstumsbedingungen von Pflanzen, wie Wasserstress, Mangel an Nährstoffen, Krankheiten, sowie Insekten zu ermitteln. Die Entscheidungsregeln zum Management der Bodenfruchtbarkeit basieren letztendlich auf einfachen Algorithmen, in denen wenige Parameter berücksichtigt werden.

Das größte Problem der ortsspezifischen Bewirtschaftung liegt in den hohen Kosten für die Bodenbeprobung. Zudem ist der ganze Prozess von Probennahme bis zur anschließenden konventionellen Laboranalytik sehr langwierig.^[8, 14, 16] Wie viel und welche Nährelemente dem Boden entzogen werden, hängt stark von der verwendeten Fruchtfolge auf dem Acker ab. Zum Beispiel besitzen Leguminosen wie Sojabohnen stickstofffixierende Knöllchenbakterien in den Wurzeln, sodass sie die Bodenfruchtbarkeit erhöhen und weniger mineralischer Stickstoff eingesetzt werden muss.^[19] Nicht nur der Nährelemententzug, auch die Ausschwemmung mit dem Oberflächenwasser, die Auswaschung oder Erosion sorgt für eine Reduzierung der Nährelemente in den Böden.^[5] Czarnecki *et al.* untersuchten den Einfluss der Langzeitmineraldüngung auf den Metallgehalt und die Bodeneigenschaften in Hessen. Eine über 14 Jahre andauernde Düngung steigerte die Anreicherung an Metallen in Böden, den C_{Org}-Gehalt und CEC und lässt gleichzeitig den pH-Wert sinken. Dies liegt daran, dass in anorganischen Düngern gewisse Mengen an Metallen wie zum Beispiel Cd, Pb und As vorhanden sind.^[20] Solche Studien verdeutlichen die Wichtigkeit einer gezielten flächenspezifischen Düngung und den Bedarf an Entscheidungsunterstützungssystemen, sowie entsprechenden Sensoren, die kostengünstig, robust und effektiv die unterschiedlichsten Bodenparameter erfassen.

In der vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Forschungsinitiative BonaRes – Boden als nachhaltige Ressource für die Bioökonomie – stehen genau diese Ziele im Fokus. Das wissenschaftliche Verständnis von Bodenökosystemen soll erweitert und gleichzeitig die Produktivität und Funktionen der Böden verbessert werden. Daneben ist die Entwicklung neuer Bewirtschaftungsstrategien zur nachhaltigeren Nutzung der Böden geplant. Allein in Deutschland werden ca. 16,6 Millionen Hektar Fläche landwirtschaftlich kultiviert, wovon 71 % auf den Ackerbau entfallen (Stand: 2018).^[2]

Das 2015 gestartete Projekt BonaRes mit einer Laufzeit von neun Jahren ist in drei Projektphasen und zehn interdisziplinäre Teilprojekte gegliedert, wobei die hier vorliegende Doktorarbeit im Rahmen von I4S – „Intelligence for Soil“ - oder auch „integrated system for site-specific soil fertility management“ in der ersten Projektphase angefertigt wurde. Ziel dieses Teilprojektes ist die Entwicklung und die Konstruktion einer Messplattform zum ortsspezifischen Düngemanagement von landwirtschaftlichen Flächen in Deutschland. Auf dieser Plattform sollen verschiedene Sensoren, wie VIS-NIR, Raman, EDRFA oder pH-Elektroden, die unterschiedliche chemische und physikalische Bodeneigenschaften erfassen, installiert werden. Durch Entscheidungsunterstützungsmodelle, in der alle ermittelten Parameter verknüpft werden, soll dem Landwirt in Echtzeit eine gezielte, flächenspezifische Düngeempfehlung vorgeschlagen werden. Die hierfür benötigten dynamischen Bodenprozessmodelle und Entscheidungsalgorithmen werden unter Berücksichtigung von agronomischen und sozio-ökonomischen Aspekten entwickelt. Die spätere Automation der Analyse bietet die Möglichkeit, die Effizienz und den Effekt der Düngung zu optimieren. Zudem ist ein hoher Probendurchsatz realisierbar, so dass innerhalb eines Tages ein Schlag vollständig analysiert werden kann und eine repräsentative Probennahme gewährleistet wird. Es ist eine hochauflösende räumliche Kartierung der Bodeneigenschaften mit der mobilen Sensorplattform geplant.^[21]

In der ersten Projektphase müssen die Sensoren im Vorfeld vor der Installation auf der Plattform und einem damit verbundenen Feldeinsatz auf ihre Eignung für ihre späteren Aufgaben überprüft werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird hierfür ein mobiler Energie-dispersiver Röntgenfluoreszenzsensor (EDRFA-Sensor) evaluiert mit dem Ziel, eine robuste Methode zur Online-Analyse von Makro- und Mikronährelementen in landwirtschaftlich genutzten Ackerböden aus Deutschland zu entwickeln. Bisherige Arbeiten zum Einsatz der RFA im Bereich der Bodenuntersuchung beschäftigen sich größtenteils mit der Quantifizierung von Schwermetallen oder Altlasten. Studien zu Makro- und Mikronährstoffen hingegen finden meistens als Laboranalysen unter idealen Bedingungen statt: die Probe wird dabei als gepresste Tablette und unter Einsatz von Vakuum bei Messzeiten größer drei Minuten bestrahlt.^[22-25] Das sind Bedingungen, die nicht für spätere Online-Analysen auf dem Feld geeignet sind. In vielen Fällen wurden zudem nur zertifizierte Referenzmaterialien (CRM) oder eine sehr kleine Probenanzahl eingesetzt. Andere Studien beschäftigen sich mit der Charakterisierung eines einzigen Schlags.^[26, 27] Für die hier vorliegende Arbeit wurden insgesamt 662 Bodenproben von 15 verschiedenen deutschen Standorten zusammengetragen und zusätzlich 16 zertifizierte Referenzmaterialien (Böden und Flusssedimente) verwendet. Die Elementgehalte in diesen Böden divergieren zum Teil stark und die Texturen bilden alle wichtigen Klassen der deutschen VDLUFA ab. Durch entsprechende Referenzanalytik mittels stationärer Wellenlängen-dispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (WDRFA) und Mikrowellen-assistierten HF-Aufschlüssen mit anschließender ICP-OES Messung wurden die Proben charakterisiert.

Die kontaktlos und weitgehend zerstörungsfrei arbeitende RFA eignet sich besonders für einen robusten Feldeinsatz dank minimaler Probenvorbereitung und schneller, simultaner Multielementbestimmung.^[2,3] Zudem sind die Betriebskosten im Vergleich zu anderen Methoden sehr niedrig und machen die RFA attraktiv für viele analytische Fragestellungen. Nach Inbetriebnahme des Sensors und Optimierung der Geräteparameter auf die Matrix Boden wurde die EDRFA kalibriert und validiert. Zur Erstellung möglichst robuster Kalibriermodelle wurden sowohl CRM, als auch Ackerböden als Kalibrierproben eingesetzt. Im ersten Teil dieser Arbeit wurde die grundsätzliche Eignung dieses Sensors an idealen Proben überprüft. Die Überprüfung fand mithilfe der Nachweisgrenzen und der gemittelten relativen Messabweichung, sowie dem RMSEP der Vorhersagefähigkeit statt. Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden die Parameter der Probenvorbereitung weiter reduziert, um der realen Probe auf dem Acker möglichst nahe zu kommen. Um eine Entscheidungsgrundlage für die spätere Probendarreichungsform auf der Messplattform zu bieten, wurden sowohl Testmessungen an statischen Proben, als auch an dynamisch bewegten Proben durchgeführt. Zudem wurde die Vorhersagefähigkeit des Sensors dem eines kommerziell erhältlichen Handgeräts gegenübergestellt, um die Performance zu vergleichen. Die Einsatzfähigkeit, der in dieser Arbeit evaluierten mobilen EDRFA als schneller und prozessnaher Sensor zur Quantifizierung von Elementgehalten in landwirtschaftlichen Böden wird zum Schluss ausführlich diskutiert. Die Erkenntnisse unter Laborbedingungen sollen in der nächsten Projektphase im Rahmen einer anderen Arbeit für den mobilen Einsatz im Feld genutzt werden.

1. Stand der Technik

1.1 Boden als nachhaltige Ressource für die Bioökonomie

Böden können in unbebaute und bebaute Flächen eingeteilt werden. Hierzu zählen Nutzflächen für die Landwirtschaft zur Produktion von Nahrungs- und Futtermitteln oder Flächen zur Besiedlung und für den Verkehr. Als Lebensgrundlage und Lebensraum von Pflanzen, Menschen, Tieren, sowie Organismen übernimmt er zahlreiche Regulationsfunktionen beispielsweise für das Wasser, die Wärme, die Luft und die Makro- und Mikronährelemente. So stellt der Boden ein wichtiges Produktionsmittel zur Bioökonomie dar. Darunter wird die wissensbasierte Erzeugung und Nutzung nachwachsender Ressourcen zum Beispiel Pflanzen verstanden, um ein zukunftsfähiges Wirtschaftssystem bereitzustellen.^[2, 28, 29] Für die Bioökonomie spielt somit die Bodenkunde eine große Rolle, also das Untersuchen der Eigenschaften und Funktionen von Böden, sowie eine ausgeglichene Nutzung. Gleichzeitig sind auch die Gefahren einer Fehlnutzung z.B. die Vermeidung von Bodenbelastungen zu berücksichtigen.^[5]

1.1.1 Definition des Ökosystems Boden

Böden bestehen aus festen anorganischen und organischen Materialien (z.B. Humus), welche das sogenannte Bodengefüge mit Hohlräumen (Porung) bilden. Diese Hohlräume können sowohl mit Bodenlösung – Wasser und gelöste Stoffe – als auch mit Bodenluft gefüllt sein. Die entsprechenden gasförmigen, flüssigen und festen Phasen im Boden weisen zahlreiche chemische, sowie physikalische Wechselwirkungen auf. Zusätzlich enthalten Böden eine große Population an Tieren und Pflanzen auf der Makro-, Meso- und Mikroskala, sowie Mikroorganismen. Als Teil des Ökosystems bietet der Boden den Pflanzenwurzeln Halt und beliefert sie zudem mit Wasser, Sauerstoff und Nährstoffen.^[5, 28-30]

Böden teilen sich in verschiedene Bodentypen auf, abhängig von ihrem geologischen Ausgangsmaterial, dem lokalen Klima und der örtlichen Vegetation. Im Laufe der Jahre finden Umwandlungs- und Umlagerungsprozesse statt, zum Beispiel Gesteinsverwitterung, Mineralumwandlung oder Verlehmung. Die Verwitterung lässt sich in chemische und physikalische Ursachen einteilen. Physikalische Verwitterung basiert zum Beispiel auf einer mechanischen Zerkleinerung. Dabei können Steine und Mineralien (Quarz, Tonmineralien) in Partikel unterschiedlicher Größe zerfallen. So entstehen charakteristische Bodeneigenschaften, wie zum Beispiel die Horizonte. Die chemische Verwitterung beeinflusst hingegen die Zusammensetzung des Gesteinsmaterials. Sie spielt eine wichtige Rolle bei der Stabilität von Mineralien und korreliert mit der Wasserlöslichkeit. Salze, als leicht lösliche Minerale verwittern dabei am schnellsten, gefolgt von Gips, Carbonaten und zum Schluss die schwer löslichen primären Silicate.^[5, 29] Der Boden unterliegt dementsprechend einem stetigen Wandel.

Die Äquivalentdurchmesser der Bodenpartikel lassen sich in drei verschiedene Kategorien einteilen: Sand (0,063–2 mm), Schluff (0,002–0,063 mm) und Ton (0,063–2 µm). Der Massenanteil der einzelnen drei Kategorien bestimmt die Textur und damit die Bodenart.^[28, 31] Der prozentuale Anteil der Kornfraktionen beeinflusst zudem wichtige physikalische Eigenschaften des Bodens, beispielsweise das Vermögen Nährstoffe zu liefern. In Deutschland werden die Bodenarten anhand des in Abbildung 1 gezeigten Körnungsdreiecks eingeteilt. Eine Mischung aus Ton, Schluff und Sand bildet den ebenfalls häufig auftretenden Lehmboden.

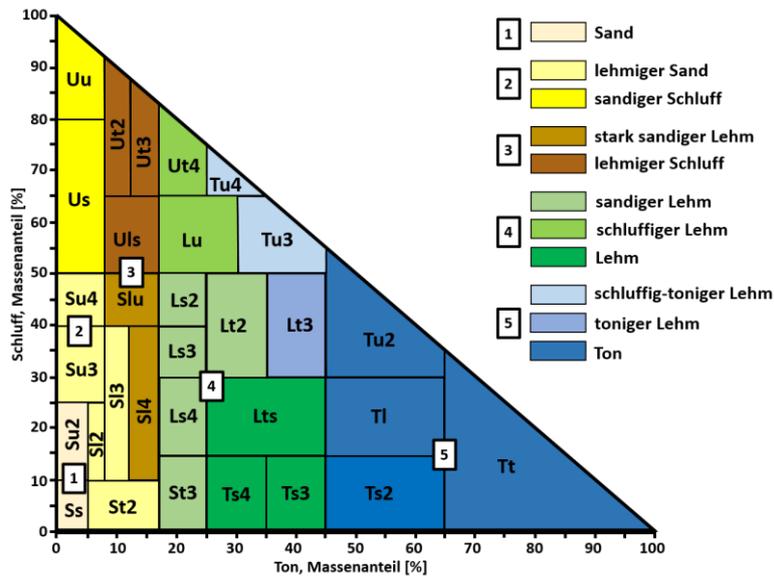


Abbildung 1: Körnungsdreieck nach Ad-hoc-AG Boden (KA5, 2005). Die Bodenarten sind anhand ihrer Farbe im Dreieck zu unterscheiden und lassen sich in fünf Kategorien einteilen. Modifiziert nach Ad-hoc-AG Boden^[32].

Die Zusammensetzung von Böden variiert sowohl im Raum, als auch in der Zeit. Gründe für diese Heterogenität von Böden können natürliche Ursachen, zum Beispiel Erosion sein, aber auch anthropogene Ursachen, durch die Bewirtschaftung der Flächen oder Bodenversiegelung.^[33] Je nach Nutzungsart, zum Beispiel mechanische Bearbeitung der Felder oder Düngung, verändert sich der Boden dynamisch. Beeinflusst wird die Heterogenität auch durch biologische Prozesse im Boden oder das Klima (Temperatur und Niederschlag).^[6, 17] Jede Bodeneigenschaft, sowohl der Gehalt an Makro- und Mikronährelementen, der C_{org} -Gehalt, die elektrische Leitfähigkeit, aber auch der pH-Wert und viele andere, haben spezielle Funktionen im Boden. Sind diese Parameter nicht im Gleichgewicht oder ein Parameter weist Extremwerte auf, so kann das einen starken Einfluss auf den Boden, die Prozesse im Boden und damit auch auf die Pflanzen haben. Zusätzlich übernimmt der Boden eine wichtige Rolle im Wasserkreislauf aus Verdunstung, Kondensation, Niederschlag, Abfluss und erneuter Verdunstung. Das durch Niederschlag und/oder Kondensation in den Boden eindringende Wasser verbleibt je nach Humusgehalt, Bodenart und Bodengefüge (Porung) entweder als Haftwasser im Boden oder gelangt durch Versickern in das Grundwasser.^[29, 31] Unterteilt werden kann das Haftwasser in das Absorptionswasser, welches gegen die Schwerkraft an der Oberfläche fester Bodenpartikel verbleibt, und das Kapillarwasser, das in den Kapillaren und Poren gebunden ist. Das Wasser im Boden steht dabei unter einer Wasserspannung, also dem Einfluss von Bindungskräften.

Gelangt Wasser in den Boden, so verdrängt es die Luft, geht es wieder aus dem Boden, wird es durch Luft ersetzt. Dementsprechend hat die Struktur des Bodens einen starken Einfluss auf die Versickerungs- und Filtrationsraten und den Sauerstoffgehalt, der wiederum den Oxidations-Reduktions-Status beeinflusst. Entscheidend für ein gutes Pflanzenwachstum und damit eine ertragreiche Ernte ist der pH-Wert im Boden, der idealerweise bei ca. 6,5 liegen sollte. Insbesondere bei sandigen Böden, mit einer hohen Versickerungs- und Filtrationsrate, können Nährelemente wie Ca, Mg und K durch zum Beispiel Regen ausgewaschen werden und so einen sauren Boden erzeugen.^[28] Dominiert wird dieser saure Boden dann von den Nährelementen Al, Mn und Fe, wobei beispielsweise Aluminium bei einem pH < 4,5 toxisch wirken kann. Böden, in denen Ca und Mg nicht ausgespült wurden, sind dementsprechend neutral. Ein zu hoher Ca-Gehalt hingegen macht den Boden alkalisch und sorgt ebenfalls für ungünstige Wachstumsbedingungen.^[6, 34] Die Menge und Art der vorhandenen Salze beeinflusst somit maßgeblich den pH-Wert, der wiederum einen Einfluss auf die Löslichkeit und

Verfügbarkeit der anorganischen und organischen Komponenten hat.^[28, 35] Letztendlich wirkt der Boden als Ionenaustauscher und Puffersystem, da er gelöste Nährstoffe oder Schadstoffe durch Absorption an Bodenpartikel binden oder nach Reaktion mit bodeneigenen Substanzen fällen kann. All diese genannten Faktoren und noch viele weitere können die Bodenfruchtbarkeit beeinflussen. Um den Boden zu erhalten, detailliert die verschiedenen Bodeneigenschaften zu erfassen, und die Bodenprozesse weitergehend zu verstehen, bedarf es sorgfältig geplanter landwirtschaftlicher Bewirtschaftungsmaßnahmen.^[31, 33]

1.1.2 Makro- und Mikronährelemente im Boden

In den terrestrischen mitteleuropäischen Böden stammen die Nährelemente aus den Ausgangsgesteinen der Böden. Sie können dabei als gelöste und lösliche Salze, als anorganische Substanzen, als Gitterbausteine in den Silicaten oder Fe-, Al- oder Mn-Oxiden, sowie in der Biomasse vorliegen. Eine weitere Variante ist auch die schweraustauschbare Form im intramolekularen Porenraum der Oxide. Jede Pflanzenart hat einen individuellen Bedarf an Nährstoffen, wodurch dem Boden die Makro- und Mikronährelemente in unterschiedlichen Mengen entzogen werden.^[1] Eine Lösung, um diesen unterschiedlichen Nährstoffentzug auszugleichen ist eine gezielte Änderung der Fruchtfolge. Eine weitere Möglichkeit ist die individuelle und angepasste Düngung für jeden Schlag, wodurch dem Boden gezielt die benötigten Nährelemente zugeführt werden.^[19] Der Bedarf von Mais an Makro- und Mikronährstoffen liegt zum Beispiel bei bis zu 1 wt-% Ca, 0,025 wt-% Fe, 0,02 wt-% Mn und 0,01 wt-% Zn.^[36, 37] Insgesamt sind 16 Nährelemente essentiell für ein gesundes Pflanzenwachstum. Diese Nährelemente unterscheidet man in sogenannte Makro- (N > K > Ca > Mg > P > S) und Mikronährelemente (Cl > Fe > Mn > B > Zn > Cu > Ni > Mo). Elemente wie Si > Na > Al > Co sind nur für einige Pflanzenarten von Bedeutung und fördern das Wachstum und die Resistenz.^[5, 34, 37] Die Makroelemente werden dabei in größeren Mengen von den Pflanzen benötigt als die Mikronährelemente. Jedes dieser Elemente hat seine eigenen Aufgaben im Boden und im Pflanzenmetabolismus und ist dementsprechend in gewissen Konzentrationen essentiell.^[38] Daneben können zu hohe Nährstoffgehalte der Pflanze schaden und die Leistungsfähigkeit des Bodens mindern. Zudem ist eine Versickerung ins Grundwasser möglich, wodurch die Trinkwasserqualität und die Ökologie der Gewässer beeinträchtigt wird.^[5, 10, 29] Im Folgenden werden nur die in dieser Arbeit behandelten Nährelemente beschrieben. Diese Auswahl wurde im Rahmen des Projekts I4S getroffen.

Calcium ist eines der wichtigsten Elemente für Pflanzen, Tiere und Menschen. Es wird in den Pflanzen zum Beispiel für eine gute Zellteilung und die Nitrataufnahme benötigt, zudem fördert es das Wurzelwachstum. Ein Mangel an Calcium schadet besonders dem Obst- und Gemüsebau, zum Beispiel bei der Herzfäule von Blumenkohl. Hohe Mengen an Ca im Boden puffern die Bodenlösung auf einen alkalischen pH-Wert und sorgen für einen Mangel anderer Nährelemente wie Fe, Zn, Mn und Cu. Um den Nährelemententzug durch Pflanzen und Auswaschung auszugleichen, werden Böden regelmäßig gekalkt.^[5, 39, 40]

Phosphate, insbesondere in Dünger, spielen eine elementare Rolle in der Landwirtschaft und für den Boden. Sie stellen die Entwicklung der Pflanzen sicher und sind eine essentielle Komponente in Nahrungsmitteln. Phosphor ist für den Energiestoffwechsel, z.B. für die Bildung von ATP wichtig. Bei einem Mangel kann es zu Wachstumshemmungen der Sprossen, Blätter und Wurzeln oder zu rötlichen Verfärbungen älterer Blätter kommen. Der P-Gehalt steigt von der Sand- zur Tonfraktion mit dem Humusgehalt an.^[5, 41]

Kalium, welches für viele metabolische Prozesse wie Enzymaktivierung, osmotische Kontrolle des Wasserhaushaltes, Kohlenhydratproduktion und Kationen-/Anionen-Balance zuständig ist, sollte in

passender Menge im Boden vorhanden sein. Zudem sind Pflanzen mit ausreichender Kaliumversorgung sowohl dürre- als auch frostresistenter. Einen Mangel des Elements lässt sich durch Welken der Blätter erkennen. Sandige Böden mit wenig Ton weisen vergleichsweise wenig Kalium auf, wobei der Anteil mit steigendem Tongehalt wächst.^[5, 13]

Magnesium ist ein Baustein wichtiger Pflanzeninhaltsstoffe wie Chlorophyll oder Phytin und Aktivator vieler Enzyme. Bei einem Mangel bilden sich Chlorosen zwischen den Blattadern älterer Blätter. Vor allem quarzreiche Sandböden und sehr saure Böden sind relativ arm an Magnesium.^[5]

Ein Mangel an Schwefel bewirkt ebenfalls Störungen bei der Protein- und Chlorophyllsynthese und äußert sich durch hellgrüne bis gelbe Verfärbungen an den jungen Blättern. In humiden Klimabereichen, wie Deutschland, kommt es nur zu einer geringen Anreicherung an Sulfat im Boden. Da es leicht löslich ist wird es häufig ausgewaschen.^[5]

Mangan aktiviert Enzyme der Chlorophyll-, Eiweiß- und Photosynthese. Als Folge eines Mangels können Flecken, die Chlorose bei Blättern und Mindererträge auftreten. Vor allem Erbsen, Hafer und Kartoffeln leiden unter zu geringen Mangangehalten. Schwach saure und alkalische Böden ($\text{pH} > 7$) sind meistens Mangan ärmer. Ist der Mn-Gehalt zu niedrig, dann ist die Zufuhr von MnSO_4 zu empfehlen, wobei wiederum zu viel Mangan toxisch für die Pflanze sein kann. Durch Kalkung und damit eine Erhöhung des pH-Werts kann der Mangangehalt gesenkt werden.^[5]

Für das Pflanzenwachstum und die -entwicklung ist Eisen als Baustein von Chlorophyll und Proteinen, aber auch bei verschiedenen Enzymfunktionen der Photosynthese oder dem Energiestoffwechsel von Bedeutung. Zusätzlich ist es auch im Elektronentransfer involviert. Entsprechend bedeutet ein Eisenmangel einen Mangel an Chlorophyll in jungen Pflanzen und damit gelbliche bis weiße Blätter. Ein Mangel an Fe tritt zwar selten auf, ist aber nach einer Aufkalkung des Bodens auf $\text{pH} > 7$ möglich.^[5, 7]

Kupfer ist für die menschliche Gesundheit essentiell, zum Beispiel als Teil der Enzyme in metabolischen Prozessen. In höherer Dosis wirkt es allerdings schnell gesundheitsschädlich und sollte somit auch nur in geringem Maße im Boden vorkommen. Insbesondere durch Minen oder industrielle Aktivitäten, aber auch durch Kupfer enthaltende Pestizide kann es zu erhöhten Kupfergehalten in landwirtschaftlichen Böden kommen. In der Pflanze ist es ein Bestandteil in verschiedenen Enzymen, die an der Chlorophyll-, Eiweiß- und Photosynthese beteiligt sind. Wie bei Fe tritt dementsprechend auch bei einem Cu-Mangel eine Weißfärbung junger Blätter auf und die Spitzentriebe verkümmern.^[42]

Zink ist sowohl für den Menschen, als auch für die Pflanze von großer Bedeutung. Wie auch bei Kupfer können zu hohe Mengen toxisch wirken, zudem hemmen sie die Kupferabsorption in der Pflanze. Ein Mangel an Zink lässt sich häufig bei einem hohen pH-Wert des Bodens, also hohen Ca-Gehalten beobachten. Pflanzen wie Mais, Bohnen und Äpfel haben einen hohen Zn-Bedarf. Gedüngt werden kann unter anderem mit ZnSO_4 oder Schweinegülle.^[42]

Auf Silicium basierende Dünger können die Ernteerträge von Pflanzen der Familie Poaceae, wie Zuckerrohr, Mais oder Weizen deutlich steigern. Gerade in Getreide erhöht eine ausreichende Silicium-Versorgung die Halmstabilität, sowie -flexibilität und macht die Pflanze resistenter gegen Pilzinfektionen und Insekten. In sauren Böden und stark alkalischen Böden ist oft ein hoher Si-Gehalt zu finden.^[37]

Die Bedeutung der einzelnen Nährelemente zeigt, dass nur ein ausgewogenes Nährstoffmanagement die Bodenfruchtbarkeit steigern kann. Um Informationen über die chemischen und physikalischen Eigenschaften seines Bodens zu erhalten, werden von den Landwirten meistens manuell Bodenproben gezogen. Auch ein maschinelles Probenziehen durch ein Auftragslabor oder eine selbst gebaute Konstruktion ist möglich. Beides ist allerdings sehr fehlerbehaftet und vergleichsweise teuer. Bestimmte Punkte werden in einem Raster auf der landwirtschaftlichen Fläche festgelegt, die GPS-

Koordinaten erfasst und mehrere Bodenproben ringförmig um den GPS-Punkt in einer bestimmten Bodentiefe entnommen.^[35, 42, 43] Die Proben werden im Anschluss vermengt, an der Luft getrocknet, gehämmert und auf kleiner 2 mm gesiebt. Um den Elementgehalt der Makro- und Mikronährelemente in den Proben zu bestimmen, muss die möglichst fein gemahlene feste Probe in eine homogene wässrige Lösung überführt werden, zum Beispiel durch einen Königswasser- oder einen Mikrowellen-assistierten HF-Aufschluss. Die in Lösung gebrachte Probe kann daraufhin mit induktiv-gekoppelter Plasmaemissionsspektroskopie/-Massenspektrometrie (ICP-OES, ICP-MS) oder Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) gemessen werden. Daneben gibt es auch Extraktionsmethoden, wie den Doppellactat-Auszug, bei dem Phosphor und Kalium in einer mit Salzsäure auf pH = 3,6 eingestellten Calciumlactat-Lösung des Bodens photometrisch bestimmt wird. Systematische Messabweichungen durch Manipulation der Probe, Kontamination oder ein Analytverlust durch Verdampfung während der Probenvorbereitung können die Genauigkeit der Methoden negativ beeinflussen.^[44-46] Die Analysen sind zudem durch den hohen Gasverbrauch der Geräte und den hohen Chemikalieneinsatz der Aufschlüsse vergleichsweise teuer. Zwischen der Entnahme der Probe und dem Erhalt der Ergebnisse liegen zum Teil mehrere Wochen, je nach Probenumfang, wodurch der ganze Prozess sehr zeitaufwendig ist.^[47-50]

Im Rahmen des „Precision Farming“ können solche akzeptierten Methoden nicht eingesetzt werden, da keine Möglichkeit der Miniaturisierung besteht und sie dementsprechend keine Online-Echtzeitanalyse ermöglichen. Stattdessen werden Sensoren benötigt, die handlich und günstig in der Anschaffung sowie im Betrieb sind, und zudem die jeweiligen Bodenparameter schnell und genau quantifizieren. Zum Beispiel werden VIS-NIR oder MIR-Sensoren zur Bestimmung organischer Bodeneigenschaften wie dem Totkohlenstoffgehalt (TC), dem anorganischen Kohlenstoff (C_{in}), dem organischen Kohlenstoff (OC), dem pH-Wert, der Kationenaustauschkapazität (CEC) und dem totalen Stickstoffgehalt (TN) eingesetzt. Probleme hinsichtlich der Genauigkeit entstehen hingegen bei der Quantifizierung der Makro- und Mikronährelemente, insbesondere Kalium. Es gibt kaum spektroskopische Methoden, die eine simultane, schnelle und genaue Quantifizierung von Nähr-elementen in Böden erlauben.^[8, 17, 51-53] In jüngster Zeit wurde die Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TXRF, engl. *total reflection X-ray fluorescence*) zur Quantifizierung von Makro- und Mikronährelementen mit vielversprechenden Ergebnissen eingesetzt. Aber trotz tragbarer Geräte ist sie aufgrund ihrer aufwändigen Probenvorbereitung, als dünner Film auf einer Quarzplatte, mit anschließender 15 minütiger Trocknung, nicht für einen mobilen Einsatz geeignet.^[54, 55]

Eine Alternative zur Quantifizierung von Makro- und Mikronährstoffen bietet die Energie-dispersive Röntgenfluoreszenzanalyse durch die Möglichkeit der schnellen, zerstörungsfreien und simultanen Multielementanalyse ohne den Einsatz von Chemikalien. Die Probenvorbereitung im Labor besteht bei festen Proben aus dem Mahlen der Probe und dem Pressen zu Tabletten. Damit ist die RFA eine deutlich kostengünstigere und schnellere Analysenmethode als die traditionell verwendeten und bietet gerade im Hinblick auf einen Übergang zu „Green Chemistry“ eine vielversprechende Lösung. Die Nachteile liegen in der geringeren Empfindlichkeit, einhergehend mit höheren Nachweisgrenzen im Vergleich zur ICP-OES/ICP-MS, und oftmals treten Matrixeffekte auf, die eine Matrixkorrektur benötigen. Die Auswahl an kommerziell erhältlichen EDRFA-Sensoren, von kompakten Tischgeräten mit hoher Auflösung bis tragbaren Handgeräten, ist groß.^[23, 45, 56-61]

1.2 Entwicklung der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Bereits kurz nach der Entdeckung der Röntgenstrahlen 1895 durch Wilhelm C. Röntgen wurde die Röntgenfluoreszenzanalyse zu einer grundlegenden Methode in der instrumentellen Analytik und wird bis heute in vielen Anwendungsgebieten eingesetzt. Sie beruht auf dem Prinzip, dass Atome durch

Beschuss mit energiereicher Strahlung zur elementcharakteristischen Fluoreszenzstrahlung angeregt werden. Dabei zeichnet sie sich durch ihre schnelle und zerstörungsfreie Multielementanalyse zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Elementen in flüssigen, pulverförmigen und festen Proben mit unterschiedlichen Matrices aus.^[37, 62-64] Mit heutigen kommerziell erhältlichen Geräten und je nach Bauweise kann sie für die Quantifizierung von Elementen ab $Z \geq 4$ eingesetzt werden.

1.2.1 Das Anregungsprinzip der RFA

Die Röntgenstrahlen lassen sich im elektromagnetischen Spektrum zwischen der ultravioletten Strahlung des sichtbaren Lichts und der Gammastrahlung einordnen, also zwischen $0,1-200 \text{ \AA}$. Durch den Beschuss mit Röntgenstrahlen werden Elektronen aus der inneren Schale eines Atoms entfernt (siehe Abbildung 2a). Die Energie der anregenden Strahlung muss dabei größer sein als die Bindungsenergie des Elektrons, damit dieses die Schale verlassen kann, also über das Fermi-Niveau angehoben wird. Da dieser Zustand energetisch instabil ist, füllen Elektronen aus den äußeren Schalen diese entstandenen Leerstellen wieder auf und das Atom kehrt in seinen Grundzustand zurück. Die abgegebene charakteristische Energie entspricht der Energiedifferenz zwischen den Energieniveaus der Elektronenschalen. Dabei sind mehrere Übergänge unterschiedlicher Niveaus prinzipiell möglich und ergeben somit als Gesamtheit ihrer diskreten Linien das charakteristische Emissionsspektrum. Nicht alle theoretisch möglichen Elektronenübergänge sind dabei auch tatsächlich erlaubt. Sie unterliegen den sogenannten Dipol-Auswahlregeln.^[64-69]

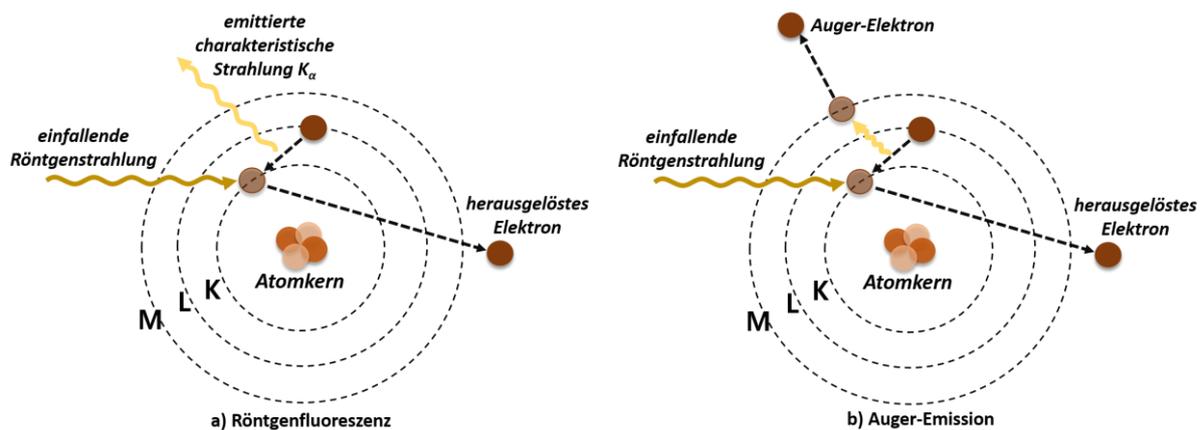


Abbildung 2: Entstehung der Röntgenfluoreszenz (a) und der Auger-Emission (b).

Der zweite zur Strahlungsemission konkurrierende Prozess wird als Auger-Emission bezeichnet (siehe Abbildung 2b). Hierbei bleibt die beim Übergang frei gewordene Energie innerhalb des Atoms und schlägt ein Elektron aus einer höheren Schale heraus (Auger-Elektron). Dieser Prozess ist ein strahlungsloser Übergang und wird als Selbstionisation bezeichnet. In Folge der Auger-Emission können auch zwei oder mehr Leerstellen in den höheren Niveaus entstehen. Mit steigender Ordnungszahl sinkt die Wahrscheinlichkeit für die Auger-Emission und ein Übergang unter charakteristischer Emissionsstrahlung findet statt.^[30, 65-67]

Die Strahlungsmenge, die von einem Niveau emittiert wird, kann als Fluoreszenzausbeute bezeichnet werden. Die Anzahl n der emittierten Röntgenphotonen pro Zeiteinheit wird geteilt durch die Gesamtheit N der im zugehörigen Niveau entstehenden Leerstellen pro Zeiteinheit. Die folgende Formel gibt die Fluoreszenzausbeute w_K für eine K-Serie an:^[65, 66]

$$w_K = \frac{\sum(n)_K}{N_K} \quad (01)$$

Um den Anteil der Leerstellen, die durch Auger-Übergänge aufgefüllt werden, zu berechnen wird $1-w_x$ ($x = K, L, \dots$) gerechnet. Die Fluoreszenzausbeute steigt, umso höher die Ordnungszahl, sowohl für die K-, als auch für die L-Serie. Im Gegensatz zur K-Serie ist die Fluoreszenzausbeute bei der L-Serie von vorneherein geringer und kann maximal 0,5 für schwere Elemente erreichen, während bei der K-Serie bis zu 0,9 möglich ist. Damit ist die Fluoreszenzausbeute von der Elektronenkonfiguration des Atoms, den beteiligten Elektronenschalen und der betrachteten Wellenlänge abhängig. Für schwere Elemente beträgt die Fluoreszenzausbeute 70–90 %, für leichtere Elemente hingegen nur 2–4 %. Somit absorbieren leichte Elemente mit Ordnungszahlen < 11 den Röntgenstrahl nur schwach und die abgegebene Emission ist dementsprechend gering.^[65, 66, 70]

Die geringe Fluoreszenzausbeute der leichten Elemente kann durch eine Röhre mit Anodenmaterial aus einer niedrigen Ordnungszahl (z.B. Cr oder Ag) und Vakuum oder Helium als Atmosphäre verbessert werden. Indem die Messkammer, also der Bereich zwischen Probe, Röntgenröhre und Detektor, entweder evakuiert oder mit Helium gespült wird, ist es möglich eine Absorption der Strahlung durch die Luft zu vermeiden. Dadurch wird die Empfindlichkeit verbessert und die Nachweisgrenzen sinken.^[67, 71] So setzten Hasikova *et al.* eine Vakuumkammer ein, um mittels einer tragbaren Hand-RFA mit Ag-Röhre leichte Elemente wie P, S, Cl, K und Ca in verschiedenen Phosphatgesteinen und Phosphatdünger online zu analysieren. Der Phosphoranteil, in Form von P_2O_5 , lag in dieser Art von Matrix bei ca. 0,5–10,9 wt-% Phosphor.^[41] Van der ent *et al.* beschrieben ebenfalls die Herausforderungen bei der Quantifizierung von P bis Ca.^[72] Dieses Problem ist auch bei der Detektion der Makro- und Mikronährelemente im Boden zu berücksichtigen.^[73]

Findet eine Ionisation und dementsprechend eine Auffüllung der K-Schale statt, tritt eine K-Strahlungsserie auf. Die stärkste Linie einer Serie wird immer als α -Linie bezeichnet, die schwächeren als β , γ und δ . Entsprechend der Vorzeichen ihrer Spinquantenzahl können sich Elektronen in zwei unterschiedlichen Zuständen befinden, sodass auch zum Beispiel K_{α_1} und K_{α_2} auftreten können. L-Spektren sind im Gegensatz zu den K-Spektren sehr linienreich, da die Zahl der erlaubten Übergänge bei drei Niveaus deutlich größer ist. M-Spektren sind noch komplexer, werden allerdings meistens nicht zur Auswertung von Röntgenfluoreszenzspektren verwendet.^[66]

Beim Durchgang der elektromagnetischen Strahlung durch ein Material der Dicke d und der Dichte ρ gilt für die Absorption:^[74]

$$I_d = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot d \cdot \rho} \quad (02)$$

wobei I_0 und I_d die Intensitäten der Strahlung vor und nach dem Absorber sind. μ ist der elementspezifische Massenabsorptionskoeffizient. Wie stark der Strahl geschwächt wird, hängt vom jeweiligen Massenabsorptionskoeffizient der Matrix ab, wobei dieser von der Materialdicke, Materialdicke und der Ordnungszahl bestimmt wird. Steigt die Energie des Röntgenquants, dann sinkt μ , wobei es auch zu einem sprunghaften Anstieg von μ kommen kann, der sogenannten Absorptionskante. Steigt die Energie, wird die Bindungsenergie der Elektronen in tieferliegenden Schichten überschritten und es steht mehr Energie für die Photoabsorption zur Verfügung (Tiefenionisation). Die K-Schale hat entsprechend eine Absorptionskante, die L-Schale drei und die M-Schale hat fünf.^[66]

1.2.2 Aufbau der RFA-Geräte

Heutzutage sind zwei unterschiedliche Bauweisen kommerziell für die Röntgenfluoreszenzanalyse erhältlich, die sogenannten Wellenlängen-dispersiven (WDRFA) und die Energie-dispersiven (EDRFA) Spektrometer. Beide Techniken unterscheiden sich letztendlich durch ihre Art der Detektion der Fluoreszenzstrahlung.^[64, 67] Im Spektrum der WDRFA ist die für die Probe charakteristische Intensität gegen den Winkel 2θ aufgetragen, während bei der EDRFA eine Auftragung gegen die elementcharakteristische Energie erfolgt. Beide Gerätetypen haben je nach Anwendungsgebiet ihre Vor- und Nachteile auf die in den folgenden Abschnitten näher eingegangen wird. Eingesetzt wird die RFA in vielen Bereichen von industriellen, geologischen bis medizinischen Analysen.^[70, 75, 76]

1.2.2.1 Aufbau einer Röntgenröhre

Zur Erzeugung der Röntgenstrahlen werden überwiegend Röntgenröhren in den Geräten eingesetzt. Die Röntgenröhre besteht aus einer negativ geladenen Kathode und einer positiven Anode, die sich in einem Hochvakuumzylinder befinden. Dieser besitzt entweder ein End- oder ein Seitenfenster aus dem die Strahlung austreten kann, wobei das Fenster aus Beryllium oder Aluminium möglichst dünn sein und nur den langwelligen Anteil der Röntgenstrahlung absorbieren sollte. Der Zylinder ist evakuiert, damit die erzeugten Elektronen durch die Luft nicht abgebremst werden. Bei der Kathode handelt es sich um eine Wolframpule, die durch thermische Erhitzung Elektronen abgibt. Diese Elektronen werden in einem elektrischen Feld, durch Anlegen einer Spannung U , Richtung Anode beschleunigt. Die Anode kann unter anderem aus den folgenden Materialien (Target) bestehen: Rh, Ag, Cu, Mo und W. Die in dieser Arbeit verwendete Silber-Röhre regt leichte Elemente wie Al und Si zum Beispiel besser an als eine Röhre aus Chrom.^[67, 77]

Die Elektronen kollidieren mit den Atomen des Targetmaterials, dabei wird das Elektron abgebremst und ein Photon mit Röntgenenergie erzeugt. Die Differenz der kinetischen Energie des Elektrons vor und nach der Kollision entspricht der Energie des Photons. Die emittierte Röntgenstrahlung besteht aus einem diskreten und einem kontinuierlichen Anteil, der sogenannten Bremsstrahlung. Die an der Röhre angelegte Beschleunigungsspannung U_0 bestimmt das kurze Wellenlängenlimit des emittierten Kontinuumspektrums, während sich das charakteristische Linienspektrum aus der Elektronenkonfiguration der Atome des Anodenmaterials ergibt. Nur ca. 1 % der erzeugten elektrischen Leistung wird in Strahlungsleistung umgesetzt. Aus diesem Grund muss die Röhre gekühlt werden. Mit steigendem Strom werden mehr Elektronen aus der Spule herausgelöst, die ihre Energie als Bremsstrahlung wieder abgeben.^[65, 67-69]

Neben dem photoelektrischen Effekt kann auch eine Rückstreuung der von der Anregungsquelle abgegebenen Röntgenstrahlen stattfinden. Hierbei wird zwischen zwei Arten von Streuung unterschieden: der inkohärenten Rayleigh-Streuung (elastisch) und der kohärenten Compton-Streuung (inelastisch). Während bei der Compton-Streuung ein Teil der Energie auf ein anderes Elektron übertragen wird und sich somit die Wellenlänge des gestreuten Lichts ändert, findet bei der Rayleigh-Streuung keine Wellenlängenänderung statt. Der Compton-Peak findet sich in fast allen Spektren. So entsteht ein Kontinuum mit einem Peak der gestreuten Röntgenstrahlen der Röhre. Aus diesem Grund werden häufig Filter vor der Röhre eingesetzt, um die Rückstreuung im zu analysierenden Energiebereich zu vermeiden.^[30, 65, 66]

Röntgenröhren strahlen polychromatische Strahlung aus, wobei eine direkte und eine indirekte Bestrahlung der Probe stattfinden kann. Bei der indirekten Methode wird ein sekundäres Target von der Röntgenröhre bestrahlt, dessen emittierte sekundäre Strahlung genutzt wird, um den Analyten anzuregen. Damit steht weniger Energie zur Anregung zur Verfügung, aber das quasimono-

chromatische Spektrum kann zu deutlich besseren Nachweisgrenzen führen.^[78] Um das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis auch bei der direkten Methode zu verbessern, kann ein Filter zwischen Röntgenröhre und Probe geschaltet werden. Mit Hilfe der in Kapitel 1.2.1 erklärten Absorptionskanten geeigneter Materialien können dann charakteristische Linien aus dem Spektrum gefiltert werden. Zum Beispiel hilft eine 12,5 µm Fe-Folie bei 20 kV die störende Eisenlinie bei der Detektion von Cr, V und Ba in einer eisenhaltigen Matrix zu entfernen.^[65, 77] Der Einsatz von sekundären Targets bedeutet mehr Bauteile, die präziser aufeinander abgestimmt werden müssen. Dadurch ist der Aufbau weniger kompakt und vor allem auch weniger robust.

Des Weiteren kann die Anregungsquelle auch aus Radioisotopen bestehen, wie zum Beispiel Fe-55, mit der die Röntgenstrahlung von Al bis Cr angeregt werden kann. Der Nachteil dieser Art von Quelle ist die Halbwertszeit des jeweiligen radioaktiven Isotops. Fe-55 weist eine Halbwertszeit von 2,7 Jahren auf, sodass im Laufe der Zeit mit einer stärkeren Schwächung der Intensität zu rechnen ist, als mit den zuvor beschriebenen Röntgenröhren.^[64]

1.2.2.2 Wellenlängen-dispersive Röntgenfluoreszenzanalyse

Der Aufbau einer WDRFA besteht aus einem Röntgenerators, einer Röntgenröhre, einem Goniometer mit Kollimatoren und Analysatorkristallen, Detektoren und der Messelektronik. Für die WDRFA werden Röntgenröhren mit hohen Leistungen zwischen 1–4 kW verwendet, wobei der Röntgenerators diskrete Spannungen zwischen 20–200 kV und Ströme zwischen 5–80 mA erzeugt. Je nach Lage des Fensters der Röntgenröhre können simultane (Einkanal-) und sequentielle (Vielkanal-)Geräte erhältlich sein, die die Wellenlängen entweder gleichzeitig oder nacheinander detektieren können.^[65, 67] Die von der Probe emittierte Fluoreszenzstrahlung durchläuft einen Kollimator und wird an einem Analysatorkristall gebeugt, in dem an jeder Netzebene des Kristallgitters eine Reflexion stattfindet. Durch Verstellen des Goniometerwinkels kann die Wellenlänge der auf den Detektor treffenden Strahlung mit Hilfe der Bragg-Gleichung ermittelt werden:^[48, 67]

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (03)$$

n steht für die Ordnung der Beugung, d_{hkl} ist der Abstand der parallelen Netzebenen des Analysatorkristalls und θ ist der Winkel der einfallenden Strahlung zu dieser Netzebene. Die Detektoren stehen immer im doppelten Winkel (2θ) zu dem des Analysatorkristalls (θ). Häufig verwendete Detektoren sind der Durchflusszähler und der Szintillationszähler. Ein entsprechender schematischer Aufbau der WDRFA ist in Abbildung 3 dargestellt.

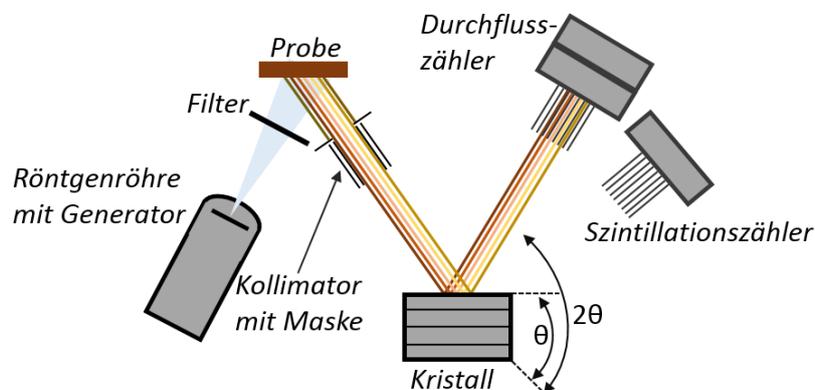


Abbildung 3: Schematischer Geräteaufbau einer Wellenlängen-dispersiven RFA.

Mit den heute kommerziell erhältlichen WDRFA-Geräten können unter Einsatz verschiedener Analysatorkristalle Elemente ab Beryllium detektiert werden, wobei über den gesamten Wellenlängenbereich gescannt wird.^[37, 48, 67] Die WDRFA wird aufgrund ihrer Größe als stationäres Gerät im Laborbetrieb eingesetzt. Durch die synchron und präzise aufeinander abgestimmte Einheit aus Analysatorkristall und Detektor kann eine hohe spektrale Auflösung erzielt werden, wodurch auch ein größerer Arbeitsbereich zugänglich ist. Zudem ist die Präzision, also die Nachweisgrenze, höher als bei den im nächsten Abschnitt erklärten EDRFA-Geräten. Die Nachteile liegen dafür in der geringen Detektoreffizienz und der Verwendung einer Hochleistungsrohre mit entsprechender Kühlung, wodurch die Geräte im dauerhaften Betrieb teuer sind. Hinzu kommt die durch sequentielle Multielementmessung der Röntgenlinien deutlich höhere Messzeit im Vergleich zur EDRFA.^[48, 67, 79] Eingesetzt wird die WDRFA in vielen Anwendungsgebieten, häufig in der metallverarbeitenden Industrie.^[79, 80] Studien beschäftigen sich zum Beispiel mit der Quantifizierung von ausgewählten Elementen in Zement^[81] oder der Quantifizierung von Nährstoffen in Milchpulver^[82]. Krishna *et al.* setzten die WDRFA zur schnellen Bestimmung von Haupt- und Spurenelementen in Silikatgesteinen und Böden ein, wobei die Proben als Schmelztablette vorgelegt wurden.^[83] Da die WDRFA aufgrund ihres komplexen Aufbaus und den langen Messzeiten nicht für einen Online-Einsatz geeignet ist, wird nicht ausführlicher auf ihre Einsatzgebiete auch im Bereich der Bodenkunde, eingegangen.

1.2.2.3 Energie-dispersive Röntgenfluoreszenzanalyse

Die EDRFA hat einen kompakten und einfachen Aufbau bestehend aus einer Röntgenröhre und einem fest verbauten Halbleiterdetektor. Dieser Aufbau wird schematisch in Kapitel 3.1, Abbildung 12 dargestellt. Die simultane Trennung der Röntgenlinien basiert dabei auf der Energie der Photonen, wobei die Strahlungsquanten im Detektor direkt in energieproportionale Spannungsimpulse umgewandelt werden. Als Halbleiterdetektoren werden der Silicium-Drift-Detektor (SDD), die Si(Li)-Detektoren und die Si-Pin-Diode eingesetzt. Der Aufbau und die Funktionsweise kann der entsprechenden Fachliteratur entnommen werden.^[66, 67] Si(Li)-Detektoren sind zum Beispiel aufgrund ihrer dickeren Bauweise besser für höhere Energien geeignet und müssen mit flüssigem N₂ gekühlt werden. Zudem sind die Signal-zu-Rausch-Verhältnisse deutlich schlechter und dementsprechend die Ergebnisse weniger genau. Für SD-Detektoren charakteristisch ist eine hohe Auflösung, was insbesondere für die Detektion von leichteren Elementen von Vorteil ist.^[37, 53, 74]

Die EDRFA ist mangels beweglicher Teile deutlich robuster in ihrer Bauweise und somit klein und kompakt. Durch die simultane Trennung der Linien liegt die Messzeit weit unter den üblicherweise in der WDRFA verwendeten, wodurch ein größerer Probendurchsatz ermöglicht wird. Dadurch eignet sie sich hervorragend für einen mobilen Einsatz.^[37, 48, 84] Erste Hand-RFA Spektrometer waren mit einer abgeschirmten radioaktiven Quelle ausgestattet, wurden aber relativ schnell gegen Röntgenröhren ausgetauscht, da sie durch ihren höheren und variablen Energiebereich deutlich flexibler arbeiten.^[85, 86] Mittlerweile sind die Hand-Geräte meistens mit einem Peltier gekühlten SD-Detektor und einer miniaturisierten Röntgenröhre mit einer maximalen Spannung von 50 kV ausgestattet. Hand-Geräte bieten gegenüber den Benchtop-EDRFA Spektrometern einige Vorteile, wie die einfache Bedienung, niedrigere Betriebskosten, die Möglichkeit der in-situ Analyse und die Analyse größerer Proben. Nachteile liegen dagegen in ihrer geringeren Empfindlichkeit bei der Detektion leichter Elemente. Wie bereits zuvor beschrieben, kann eine Helium-Spülung oder Vakuum Abhilfe leisten, hierfür gibt es mittlerweile auch tragbare Vakuumpumpen.^[37, 60, 87] Die Miniaturisierung der Röntgenröhren, Verbesserungen in der Detektorauflösung und Fortschritte in der Datenverarbeitung sorgten für einen enormen Anstieg der Einsatzgebiete in allen Bereichen.^[43] Verbreitet ist ihre Verwendung bei der Quantifizierung anorganischer Nährstoffe oder toxischer Elemente in Lebens-

mitteln und Pflanzenmaterialien, wie beispielsweise Weizen^[88, 89], Zuckerrohr^[60] oder in den Blättern von Mais^[74]. Sapkota *et al.* analysierten zum Beispiel P, K, Ca und Fe in Viehfutter. In gemahlene Heuproben konnten sie für alle Elemente eine Korrelationsdarstellung mit $R^2 \geq 0,7$ erreichen, wobei eine Abnahme der Linearität mit steigenden Partikelgrößen ermittelt wurden.^[71]

Ein großes und wichtiges Einsatzgebiet ist die Untersuchung von Schwermetallen in Böden.^[90, 91] Durch Bergbau, Urbanisierung und industrielle, sowie landwirtschaftliche Prozesse sind auf der ganzen Welt kontaminierte Böden entstanden. Die Umweltschadstoffe beeinflussen die natürlichen Bodenfunktionen, wie Pufferung, Filterung und Transformation, oder sie dringen in andere Ökosysteme ein, was zum Beispiel zu einer Grundwasserverschmutzung führen kann.^[9, 85] Hierzu haben Radu *et al.* die Bodenverschmutzung durch Pb, As, Cu und Zn in Gebieten von irischen Silberminen mittels einer tragbaren Hand-RFA bestimmt und im Anschluss mit der Laboranalytik der AAS verglichen.^[92] Ähnliche Forschung wurde auch zum Pb-Gehalt in amerikanischen Böden mit verschiedenen Texturen durchgeführt^[47], zum Pb- und Sn-Gehalt in kontaminierten französischen Böden^[93] oder dem Cu-Gehalt in australischen Böden^[90]. Daneben beschäftigen sich weitere Studien mit der Röntgenfluoreszenzanalyse von Spurenelementen, sowie Makro- und Mikronährstoffen^[39] in Böden verschiedener Länder wie tonige und sandige Böden in Dänemark^[94], tropische,^[23, 48] japanische^[95] oder indische^[22] Böden mit univariater Datenauswertung.

In vielen Studien stehen als Referenzmaterialien nur kleine Probenmengen oder Proben eines Schlags zur Verfügung. Dadurch ist eine Überprüfung der universellen Gültigkeit der Kalibrierungen schwierig.^[96, 97] Schneider *et al.* sind eine der wenigen Gruppen, die ein vergleichsweise großes Probenmengenbestehend aus 57 landwirtschaftlichen Böden und 158 weitere Bodenproben untersuchten. Die aus Frankreich und dem westlichen Niger stammenden Proben wurden mit einem mobilen Handgerät auf Elemente wie Ba, Ca, Cu oder Pb hin untersucht und mit ICP-OES Ergebnissen nach einem Königswasser-Aufschluss verglichen.^[93] Es ist zu berücksichtigen, dass je nach Bindungsart des Elements ein Königswasser-Aufschluss nicht ausreicht, um alle Elemente vollständig in Lösung zu bringen. Eine weitere Schwierigkeit liegt darin, dass sich viele Studien mit der Quantifizierung der Elemente unter Bedingungen beschäftigen, die nicht für eine spätere Online-Analyse auf dem Feld geeignet sind. So nutzten Matsunami *et al.* die Compton-Streuung als internen Standard. Die untersuchten Böden wurden zu Tabletten gepresst und unter Vakuum für 5 min mit einer EDRFA bestrahlt.^[98] Die Messzeit für tonige und sandige Böden aus Dänemark lag sogar bei 1000 s.^[94]

1.2.3 Matrixeffekte

Röntgenstrahlen regen je nach ihrer Eindringtiefe in der jeweiligen Matrix auch Atome in tieferliegenden Schichten an. Sowohl der einfallende Photonenstrahl, als auch die resultierende Fluoreszenz durchlaufen eine definierte Probenschicht, innerhalb derer es zu Absorption und Sekundäranregung kommen kann, sogenannte chemische Matrixeffekte.^[30, 64, 65] Dies tritt auf, wenn in der Probe Elemente enthalten sind, deren charakteristisches Emissionsspektrum vom einfallenden Photonenstrahl angeregt wird.^[65, 69] Zum Beispiel wurden die charakteristischen Röntgenstrahlen von Zink häufig bei Anwesenheit hoher Massengehalte von Eisen absorbiert, während Chromgehalte überbestimmt wurden. Auch eine Dämpfung der emittierten Röntgenstrahlen ist möglich. Dabei passieren höher energetische Röntgenstrahlen den Detektor ohne ein Signal auszulösen, während niederenergetische Röntgenstrahlen mit dem Detektorfenster aus Beryllium oder der Luft zwischen Probe und Detektor interagieren. Als Folge reduziert sich die Empfindlichkeit bei niedrigen und hohen Energien. Zusätzlich kann es auch zu spektralen Interferenzen benachbarter Elemente oder durch L-Linien schwerer Elemente kommen. Dieser Effekt kann entweder durch eine zu geringe Auflösung

des Detektors entstehen oder durch Elemente, deren Linien sehr dicht beieinander liegen und damit überlappen.^[69, 70, 85]

Neben den chemischen Matrixeffekten kommen auch physikalische Matrixeffekte vor. Durch die Probenmorphologie bedingte Effekte können zum Beispiel durch Variation bestimmter Eigenschaften der Proben, wie Korngrößen, Heterogenität oder auch Oberflächenbeschaffenheit verursacht werden.^[64, 99] Somit hängt die ermittelte Intensität der Linien zum einen von der Konzentration des Analyten ab, zum anderen aber auch von den mineralogischen Komponenten und der spezifischen Probenzusammensetzung, sowie der Probenvorbereitung.^[62, 100] Die starke Abhängigkeit der Analysen von der Matrix der Probe macht eine Kalibrierung dieser deutlich schwieriger, allerdings wird dadurch die Kalibrierung des Sensors auch umso wichtiger. Hier ist die Verwendung Matrix-angepasster Standards von großer Bedeutung.^[59] Prinzipiell ist die Kalibrierung der RFA auch mittels Standardaddition oder unter der Verwendung eines internen Standards möglich. Durch zum Beispiel das Zumischen von flüssigen oder festen Standards muss die Probe homogenisiert werden, was entsprechend aufwendig und langwierig ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf diese Art der Kalibrierung verzichtet, da sie nicht für einen späteren Online-Einsatz des EDRFA-Sensors geeignet ist.

Gerade bei Böden spielen die genannten Matrixeffekte häufig eine Rolle. Da Böden eine heterogene Korngrößenverteilung aufweisen, sehr divers in ihren Elementgehalten sind und zudem einen gewissen Feuchtigkeitsanteil haben, wenn die Probe entnommen wird, können diese Verfahrenskenngrößen einen entscheidenden Einfluss auf die Analyse von Böden haben.^[8, 101-103] Durch beispielsweise eine Verdünnung der Probe mit Wasser kann es zur Absorption der Primärstrahlung und der charakteristischen Elementstrahlung kommen. Weniger Energie steht somit für die Anregung zur Verfügung und durch das Absinken der Empfindlichkeit werden die wahren Werte der Analyten in den Böden unterbestimmt.^[27, 56] Mit steigendem Wassergehalt der Probe nimmt dieser Effekt zu, insbesondere für Elemente mit niedriger Energie < 5 keV.^[64, 95, 96] Dies liegt zum einen an der niedrigen Bindungsenergie der Elektronen, zudem sind die Unterschiede der Massenabsorptionskoeffizienten zwischen Luft und Wasser für leichte Elemente deutlich größer. Das Porenwasser im Boden variiert dabei stark, abhängig von der Porengröße, der Bodenart, der Dichte und natürlich des lokalen Klimas.^[104, 105] Verschiedene Studien, die hauptsächlich die Feuchtigkeit über die univariate Datenauswertung oder über die vom Gerät ausgegebenen Massengehalte untersuchen, liefern unterschiedliche Aussagen über den Einfluss des Wassergehalts. Kalnicky *et al.* empfehlen die Probe zu trocknen, wenn der Boden einen Wassergehalt über 20 % aufweist, während sie den Einfluss bei geringerem Wasseranteil als vernachlässigbar ansehen.^[64] Auch Padilla *et al.* konnten einen Abfall der Signalintensität mit steigendem Feuchtigkeitsgehalt in zwei gespickten Böden durch Verdünnungseffekte registrieren. Die beiden Böden wurden über den „Soil-Modus“ mit einer Bestrahlungszeit von 135 s gemessen, wobei die Detektion der schwereren Elemente Ni, Zn, Cd und Pb im Vordergrund stand.^[96] Stockmann *et al.* befassten sich mit dem Einfluss der Feuchtigkeit auf den Gehalt von Eisen in australischen Böden im Feld und unter Laborbedingungen. Ihre Schlussfolgerung war ein direktes Messen auf dem Feld mit zusätzlicher Probennahme und Laboraufbereitung. Über einen, mit im Labor vorbehandelten Proben, kalkulierten Faktor sollte die Feuchtigkeit angepasst werden.^[36] Einen Ausgleich des Signalabfalls durch Feuchtigkeit hingegen versuchen Bastos *et al.* und Ge *et al.* zu erreichen, zum einen über eine Untergrundkorrektur des Ti K_{α} -Peaks und über den Peak der Compton-Streuung.^[101, 105]

Ein weiterer kritischer Faktor sind die unterschiedlichen Partikelgrößen. Um Korngrößenprobleme unter Laborbedingungen zu umgehen, wird die Probe in den meisten Fällen entweder sehr fein gemahlen oder es findet ein sogenannter Schmelzaufschluss statt.^[62, 106] Der Schmelzaufschluss bietet die Möglichkeit, sehr homogene Gläser zu erhalten, indem die Probe mit einem Schmelzmittel wie Lithiumtetraborat vermengt, in einem Tiegel aufgeschmolzen und zu einer Tablette gegossen wird.

Mzyk *et al.* hingegen postulierten die Verwendung eines internen Standards zur Lösung der Korngrößenprobleme, als sie den Einfluss der Partikelgröße auf die RFA-Analyse von zu Tabletten gepressten Kupfererzen untersuchten. Dabei ermittelten sie bei Proben mit starken Korngrößenverteilungen relative Messabweichungen von zum Teil über 30 %.^[106] Da diese Methoden, Korngrößeneinflüsse zu vermeiden, für einen späteren Einsatz auf dem Acker ungeeignet sind, wird in dieser Arbeit nicht näher darauf eingegangen. Imanishi *et al.* untersuchten den Einfluss der Feuchtigkeit und der Korngrößenverteilung 2010 an einem tonigen Boden aus Japan mit einer Benchtop-EDRFA. In den eingesetzten Korngrößenfraktionen bis maximal 5 mm wurden die Elemente Ba, Fe, Cd und Pb untersucht, wobei mit steigender Korngrößenfraktion ein Signalabfall registriert wurde. Gleiches gilt für einen steigenden Feuchtigkeitsanteil in einer Probe mit 75–100 µm Korngröße. Dort wurde zum Beispiel für Calcium ein relativer Intensitätsabfall von ca. 70 % ermittelt.^[107] Weindorf *et al.* untersuchten hingegen an gefrorenen Böden aus Alaska den Einfluss der Feuchtigkeit auf die Messung mit einer tragbaren Hand-RFA (PXRF, engl. *portable handheld X-ray fluorescence*).^[103]

1.3 Chemometrie

Die multivariate Datenauswertung ist in den letzten Jahren immer stärker zur Bearbeitung und Auswertung großer Datensätze, wie sie zum Beispiel in der Prozessanalytik entstehen, eingesetzt worden. Aufgrund der begrenzten Dimensionalität der menschlichen Vorstellung werden die klassischen Methoden beschränkt und machen eine höherdimensionale Herangehensweise, um Inhomogenitäten und Variabilität aus den Daten zu gewinnen, unumgänglich. Mehrere Ziele können mit der multivariaten Auswertung über mathematische Algorithmen erreicht werden, um komplexe Zusammenhänge zu untersuchen: zum einen eine Einordnung und Klassifizierung von Daten (Projektionsmethoden), zum anderen eine Quantifizierung von Eigenschaften, zum Beispiel der Konzentration (Regressionsverfahren). Zudem ist es möglich, große Datenmengen zu reduzieren, unwichtige Informationen, sogenanntes Rauschen, von den wichtigen Informationen zu trennen und mögliche Ausreißer zu identifizieren.^[38, 108-110] Von N Objekten werden hierfür M Eigenschaften gemessen und eine Datenmatrix X der Dimension $N \times M$ mit N Zeilen und M Spalten gebildet. Modellierungen mit chemometrischen Methoden bieten auch die Möglichkeit, Matrixeffekte zu korrigieren, überlappende spektrale Linien aufzulösen und die Detektion und Quantifizierung von Analyten mit niedrigem Signal-zu-Untergrund-Verhältnis zu verbessern.^[49]

Multivariate Methoden werden bereits in vielen Anwendungsgebieten und mit unterschiedlichen Sensoren in der Spektroskopie eingesetzt. Auch im Bereich der Röntgenfluoreszenzanalyse bieten sie einige Vorteile und werden vielseitig genutzt. So wurde die Hauptkomponentenanalyse (PCA, engl. *principal component analysis*) unter anderem zur Unterscheidung von gesundem und krankem Brustgewebe eingesetzt,^[76] zur Identifizierung von chemischen Komponenten, wie SiO_2 und CaCO_3 .^[110] oder zur Klassifizierung von Schmierölen.^[70] Ein großes Einsatzgebiet der RFA ist auch die Untersuchung archäologischer Artefakte oder Kunstprodukte. Hierzu zählt die Klassifizierung von Töpferwaren^[111] oder die chemische Identifikation der Farbe auf Gemälden^[112].

Gerade bei der Anwendung der PCA auf Böden werden häufig nicht die Spektren eingesetzt, sondern die elementare Zusammensetzung der Probe, beispielsweise zur Identifizierung der Mineralien in Böden^[25, 52, 113] oder zur Charakterisierung der Schadstoffbelastung durch Schwermetalle wie As.^[114] Custo *et al.* nutzten die mit einer WDRFA unter Vakuum ermittelten Elementgehalte an zu Tabletten gepressten argentinischen Böden, um diese anhand ihres Bodentyps zu klassifizieren.^[102] Auch Singh *et al.* nutzten die mit einer EDRFA unter Vakuum ermittelten Elementgehalte, um die wichtigen Elemente in den von ihnen untersuchten landwirtschaftlichen Böden zu ermitteln.^[22] Methoden wie die multiple lineare Regression (MLR, engl. *multiple linear regression*), künstliche neuronale Netzwerke

(ANN, engl. *artificial neural network*) oder partielle lineare Regression der kleinsten Quadrate (PLSR, engl. *partial least squares regression*) werden ebenfalls im Bereich der Bodenanalytik eingesetzt.^[8] So wurde der pH-Wert im Boden anhand der logarithmierten Elementkonzentrationen einer Hand-RFA mittels MLR mit einem R^2 von 0,825 und RMSE von 0,541 vorhergesagt.^[35] Kaniu *et al.* setzten die gleichzeitige Detektion der Fluoreszenz und der Compton-Streuung im Spektrum ein und waren damit in der Lage, mittels PLSR und ANN Modelle für leichte Elemente zu erstellen. Die Messzeiten der zu Tabletten gepressten gespikten Kaoline Proben und Ferrosol-Böden aus Kenia lagen bei 200 und 750 s.^[26, 49, 52, 53] Auch Spurenelemente wie As, Cd, Cr, Cu und Ni wurden in Ästuarien Sedimenten eines spanischen Flusses mittels PLSR modelliert.^[24] Random Forest-Algorithmen (RF) wurden in letzter Zeit angewendet, um Nährelemente in Böden aus Ländern wie Südafrika, Saudi-Arabien oder Spanien vorherzusagen. Auch hier zeigt sich eine Verbesserung der Vorhersagefähigkeit und der Modelle durch Verwendung von chemometrischen Methoden im Vergleich zu der reinen geräteinternen Auswertung.^[73] Im Folgenden wird nur auf die in dieser Arbeit verwendeten Konzepte genauer eingegangen.

1.3.1 Hauptkomponentenanalyse (PCA)

Die PCA ist eine qualitative Klassifizierungstechnik und kann zusätzlich zur Identifizierung von Ausreißern verwendet werden. Ziel ist es, die wichtigsten Informationen, die die größte Varianz aufweisen, mit möglichst wenig Variablen aus den sehr großen Datensätzen zu gewinnen. Dies geschieht durch Reduzierung der Dimensionen der Datensätze (siehe Abbildung 4). So können wichtige Informationen vom Rauschen getrennt und einige wenige einflussreiche und statistisch relevante Variablen ermittelt werden. Hierzu werden Faktoren aus Linearkombinationen der unterschiedlich gewichteten Originalvariablen gebildet. Die Daten werden somit in ein neues orthogonales Koordinatensystem mit unkorrelierten Faktoren, sogenannten Hauptkomponenten (PC, engl. *principal component*), überführt. Dieses Koordinatensystem wird als Score-Plot bezeichnet und kann zur Identifikation von Gemeinsamkeiten und Unterschieden im Datensatz genutzt werden. Die Scores geben dabei die Entfernung vom Mittelwert entlang der Hauptkomponente an. Als Maß für den Informationsgehalt einer Hauptkomponente wird ihr Anteil an der Gesamtvarianz gesehen.^[18, 22, 74]

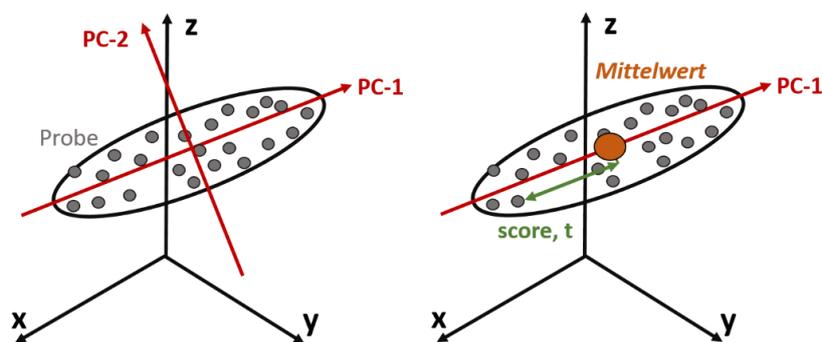


Abbildung 4: Schemata der Hauptkomponentenanalyse. Modifiziert nach W. Kessler^[109].

Die relative Gewichtung der jeweiligen Variablen wird durch den „Loading“ angegeben, dem Eigenvektor der Hauptkomponenten. Der Loading-Plot beinhaltet die qualitativen Informationen des Datensets und zeigt die Variablen, die die jeweilige Hauptkomponente dominieren. Je dichter ein Peak im Loading-Plot an ± 1 liegt, desto signifikanter ist er für die Varianz der Hauptkomponente. In vielen Fällen reichen bereits zwei Hauptkomponenten um den größten Teil der Varianz zu beschreiben. Oft können mittels der PCA auch Informationen über nicht direkt messbare Größen erhalten werden.^[70, 110, 115]

1.3.2 Partielle lineare Regression der kleinsten Quadrate (PLSR)

Die PLSR dient zur Kalibrierung von chemischen oder physikalischen Eigenschaften korrelierter Daten. Der Vorteil der PLSR liegt in der guten und schnellen Verarbeitung großer Datenmengen, wie sie bei Online-Feldmessungen anfallen würden, im Vergleich zur ANN, die eine deutlich höhere Rechenleistung benötigt. Die PLSR basiert auf der getrennten Berechnung der Hauptkomponenten der unabhängigen Variablen X und der abhängigen Zielvariablen Y. Über eine PCA wird die Matrix X in die Scores T und die Loadings P, sowie eine Fehlermatrix E zerlegt. Für Y werden ebenfalls über eine PCA die Matrizes U (Scores), Q (Loadings) und der Fehlerterm F berechnet (siehe Abbildung 5). Im Gegensatz zur PCA sind die Loadings hier nicht orthogonal.^[49, 116]

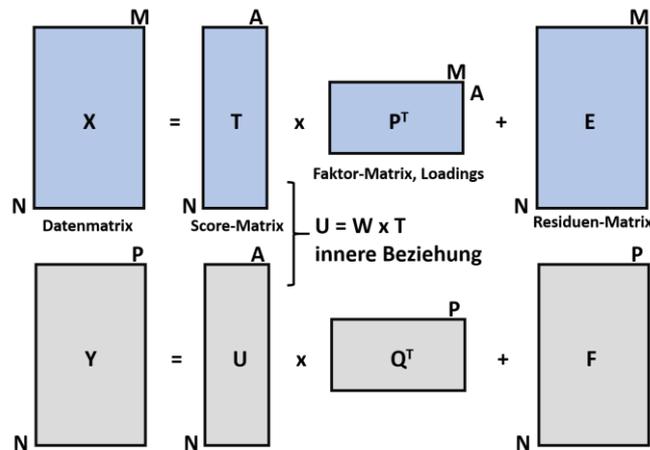


Abbildung 5: Graphische Darstellung der Matrizes der Variablen X und Y. Modifiziert nach P. Geladi^[117].

Um die Verbindung zu den Y-Daten zu berücksichtigen, ist ein Zwischenschritt über eine W-Matrix nötig. Indem die Score-Matrizes U und T über ein Regressionsmodell in eine innere Beziehung gesetzt werden, wird versucht, den Fehlerterm F zu minimieren. Ziel ist somit Y aus X vorherzusagen:^[49]

$$X_{\text{Kal}} + Y_{\text{Kal}} \rightarrow \text{Model} \quad (04)$$

$$X_{\text{neu}} + \text{Model} \rightarrow \hat{Y} \quad (05)$$

Chemometrische Auswertungen wie zum Beispiel die Partial Least Squares Regression können auftretende Matrixeffekte besser ausgleichen. Für jedes mit der PLSR erstellte Modell muss die spektrale Region, die Datenvorbehandlung und die Anzahl der PLS-Faktoren optimiert werden. Zudem ist eine Kreuzvalidierung oder eine externe Validierung wichtig, um die Güte des Modells und damit des linearen Zusammenhangs zu ermitteln.^[26, 118-120]

1.3.3 Analytische Qualitätsmerkmale und Statistik

Mithilfe der analytischen Qualitätsmerkmale (engl. *figures of merit*) kann die Qualität von Prozessen und Methoden möglichst objektiv anhand charakteristischer Parameter validiert werden. Des Weiteren können sie dazu genutzt werden verschiedene Analysemethoden miteinander zu vergleichen. Zu den Parametern zählen die Genauigkeit (engl. *accuracy*), die Präzision (engl. *precision*), die Empfindlichkeit (engl. *sensitivity*) und die Nachweis- und Bestimmungsgrenze (NWG, engl. *limit of detection*; BG, engl. *limit of quantification*). Da die analytischen Qualitätsmerkmale vom Analyten, der Matrix, aber auch von der Messzeit abhängen, müssen sie für jeden Gerätetyp und jede Matrix eines Prozesses individuell bestimmt werden.^[61, 121-123]

1. Richtigkeit und Präzision

Die Richtigkeit und Präzision einer Methode wird unter dem Oberbegriff der Genauigkeit erfasst. Die Richtigkeit gibt die Abweichung des ermittelten Analyseergebnisses vom wahren Wert an. Da der wahre Wert nicht bekannt ist, wird davon ausgegangen, dass eine Mittelung über viele Messwerte dem wahren Wert am nächsten kommt. Um bei realen Proben die Richtigkeit zu bestimmen, kann, sofern vorhanden, auf zertifizierte Referenzmaterialien zurückgegriffen werden. Die zweite Variante wäre eine Bestimmung des Analytgehalts durch mehrere unabhängige Methoden und dem entsprechenden Vergleich der Ergebnisse durch beispielsweise Ringversuche. Die Präzision beschreibt hingegen die Streuung der Messwerte um einen aus mehreren Messungen gebildeten Mittelwert. Diese statistische Abweichung wird durch die absolute (σ) oder relative Standardabweichung (RSD), auch Variationskoeffizient (CV), ausgedrückt.^[124, 125] Systematische Messabweichungen, wie zum Beispiel ein Fehler im experimentellen Aufbau, können die Ursache für eine mangelnde Richtigkeit sein und dementsprechend im Gegensatz zur Präzision behoben werden.^[126, 127] Um eine genaue Methode oder einen genauen Prozess zu erhalten, muss sowohl eine hohe Präzision, als auch eine hohe Richtigkeit erreicht werden.

2. Empfindlichkeit

Die Empfindlichkeit ist ein Maß für die Änderung des Analytsignals mit der Konzentration des Analyten in der Probe und kann mathematisch aus der Steigung der Kalibriergeraden erhalten werden (Gleichung 06). Ist eine Methode empfindlich, so haben auch kleinste Änderungen der Analytkonzentration einen Einfluss auf die Intensität des Signals.

$$\text{Empfindlichkeit} = \frac{w_1 - w_0}{I_1 - I_0} \quad (06)$$

w steht hierbei für den Massengehalt des Analyten in der Probe und I für die resultierende Intensität des Messsignals. Im Falle der EDRFA handelt es sich bei I um die ermittelte Peakfläche, die proportional zum Massengehalt des Analyten in der Probe ist.^[99]

3. Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze

Die Nachweisgrenze gibt die kleinste Konzentration an, deren Signal noch mit hinreichender statistischer Sicherheit qualitativ vom Untergrund unterschieden werden kann. Die Nachweisgrenze ergibt sich aus der Regressionsgerade und dem Vielfachen der statistischen Messabweichung des Blindwerts (Gleichung 07), wobei der Blindwert das Signal der Blindprobe ist, die alle Matrixbestandteile der Probe außer den Analyten enthält. Die Nachweisgrenzen wurden nach folgender Gleichung berechnet:^[88, 102]

$$\text{NWG} = \frac{3 \cdot \sigma_U}{m} \quad (07)$$

wobei σ_U die Standardabweichung des Untergrundes ist und m die Steigung der basislinienkorrigierten Kalibriergerade. Die NWG gibt somit die minimalste detektierbare Konzentration mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit von falsch positiv (Typ I Fehler) und falsch negativ (Typ II Fehler) an.^[122]

Die Bestimmungsgrenze unterscheidet sich von der Nachweisgrenze durch den statistischen Vertrauensbereich (siehe Gleichung 08). An der Bestimmungsgrenze kann der Messwert mit einer 99,7 %igen Sicherheit quantitativ vom Untergrund unterschieden werden.

$$\text{BG} = \frac{k \cdot \sigma_U}{m} \text{ mit } k = 6 \quad (08)$$

Der Faktor k wurde von Kaiser auf 6 festgelegt. Je nach Literatur schwankt dieser Faktor allerdings zwischen 6 und 10.^[125, 128] Liegt ein Analyseergebnis über der Nachweisgrenze (3σ), aber unter der Bestimmungsgrenze (6σ) dann kann der Analyt nachgewiesen werden, ohne dass das Ergebnis statistisch sicher ist. Erst Massengehalte über der Bestimmungsgrenze können unter Berücksichtigung des gewählten Vertrauensniveaus quantitativ bestimmt werden.

4. Robustheit

Werden Arbeitsbedingungen verändert, zum Beispiel hier die Korngrößen, so ist die Methode robust, wenn das Endergebnis nicht oder nur geringfügig verändert wird.^[126] Dementsprechend müssen in einer Standardarbeitsanweisung oder in einer Vorschrift die Arbeitsbedingungen genannt werden.

Messunsicherheit

Die kombinierte Messunsicherheit u_c (engl. *uncertainty of measurement*) setzt sich aus der Summe verschiedener Teilvarianzen innerhalb einer Methode zusammen. Unsicherheitsbeiträge können sich zum Beispiel aus der Probenvorbereitung, der Entnahme der Analysenprobe als repräsentative Teilprobe, der Reproduzierbarkeit oder der Unsicherheit des Kalibriermodells ergeben (u_i). In den meisten Fällen kann die Probennahme dabei nicht in der Gesamtunsicherheit berücksichtigt werden, da keine Angaben vorhanden sind.

$$u_c = \sqrt{\sum u_i^2} \quad (09)$$

Durch Erweiterung von u_c mit dem Faktor k kann die erweiterte Messunsicherheit U berechnet werden.

$$U = ku_c \quad (10)$$

Diese erweiterte Messunsicherheit ist der Bereich um den Mittelwert, in dem mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit erwartet werden kann, dass der wahre Wert dort auftritt. Der Erweiterungsfaktor wird normalerweise als 2 bei einem 95 %igen Vertrauensniveau angenommen.^[99, 127, 129]

Statistik

Eine Messung sollte mehrfach durchgeführt werden und aus den Messdaten nach Gleichung 11 das arithmetische Mittel \bar{x} , der Mittelwert, berechnet werden. Dies ist der beste Schätzwert für den Erwartungswert μ der Normalverteilung. Aus dem Mittelwert kann nach Gleichung 12 die Breite der Verteilung der Ergebnisse, die sogenannte Standardabweichung, berechnet werden. x_i steht hierbei für jede einzelne Messung, $\sum x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_N$ für die Summe aller Messwerte, N für die Anzahl aller durchgeführten Messungen und $N-1$ für den Freiheitsgrad.^[124, 127, 130]

$$\bar{x} = \frac{\sum_i^N x_i}{N} \quad (11)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (12)$$

Die statistische Verteilung um den erhaltenen Mittelwert kann durch eine Gauß'sche Normalverteilung beschrieben werden (siehe Abbildung 6). Die Verteilung der Kurve wird umso breiter, je größer σ ist. Sofern nicht anders angegeben, wurden alle in dieser Arbeit verwendeten Messungen jeweils fünf Mal durchgeführt und daraus der Mittelwert, die Standardabweichung und der Variationskoeffizient berechnet, um die statistische Messabweichung in der Auswertung zu berücksichtigen.^[108, 124]

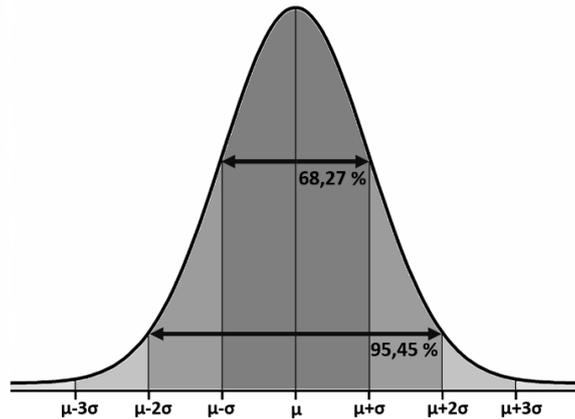


Abbildung 6: Gauß'sche Normalverteilung mit dem Erwartungswert μ und der um den Faktor k erweiterten Standardabweichung σ (mit $k = 1, 2, 3, \dots$).

Um den Bereich anzugeben, in dem ein bestimmter Anteil an Messwerten mit einer vorgegebenen statistischen Sicherheit P und damit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von $\alpha = 1 - P$ enthalten ist, wird der Vertrauensbereich (engl. *confidence interval*) und der Prognosebereich (engl. *prediction interval*) verwendet.^[108]

Alle in dieser Arbeit verwendeten Proben wurden mit den jeweiligen Modellen für die einzelnen Elemente ausgewertet. Indem die vorhergesagten Elementgehalte ($w_{i,Kal}$) mit den Referenzgehalten der WDRFA ($w_{i,Ref}$) verglichen werden, kann unabhängig von der Größe des Wertes nach Gleichung 13 die relative Messabweichung (RE, engl. *relative error of prediction*) in % berechnet werden:^[63, 131, 132]

$$RE = \left| \frac{w_{i,Kal} - w_{i,Ref}}{w_{i,Ref}} \right| \cdot 100 \quad (13)$$

Zur besseren Vergleichbarkeit wurden alle relativen Messabweichungen der Proben für jedes Model gemittelt und dieser Wert als Parameter verwendet (RE_{gem}). Zu beachten ist, dass insbesondere Proben mit einem niedrigen Elementgehalt einen entsprechend hohen RE aufweisen.^[56, 131]

Zusätzlich wurde auch die mittlere absolute Vorhersageabweichung (MAE, engl. *mean absolute error of prediction*) berechnet:

$$MAE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |w_{i,Kal} - w_{i,Ref}| \quad (14)$$

Die Wurzel der mittleren Fehlerquadratsumme (RMSE, engl. *root mean squares error*) beschreibt die Genauigkeit des gesamten vorhergesagten Datensets und damit die Abweichung der vorhergesagten Werte von denen der Referenz. Der RMSE wird nachfolgender Gleichung berechnet:^[131]

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_{i,Kal} - y_{i,Ref})^2}{N}} \quad (15)$$

Für die Kalibrierdaten wird im späteren Verlauf dieser Arbeit der RMSEC, für die Validierung der RMSEV/RMSECV und für die Vorhersage der Elementgehalte der RMSEP verwendet.^[1] Die Parameter RE_{gem} , MAE, RMSEP und der über alle Proben gemittelte Variationskoeffizient (CV_{gem}) wurden eingesetzt, um die Vorhersagegüte der verschiedenen evaluierten Modelle zu untersuchen und zu bewerten.

2. Referenzanalytik der Bodenproben

2.1 Charakterisierung des verwendeten Probensets und Anforderungen an die Kalibrierproben

Im Rahmen dieser Arbeit stand ein großes, sehr diverses Probenset bestehend aus 662 Bodenproben von 15 verschiedenen landwirtschaftlich genutzten Standorten in Deutschland zur Verfügung. Im Rahmen des Projekts I4S wurde ein Teil der Proben gesammelt, die anderen Proben wurden von den Projektpartnern zur Verfügung gestellt. Des Weiteren lieferte das I4S-Konsortium auch die entsprechenden Informationen zur Textur und anderen relevanten Parametern: S. Pätzold und M. Leenen, Institut für Nutzpflanzenwissenschaft und Ressourcenschutz (INRES), Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn; A. Mizgirev, Institut für Agrar- und Ernährungswissenschaften, Martin-Luther Universität zu Halle/Wittenberg; R. Gebbers, Abteilung Technik im Pflanzenbau, Leibniz-Institut für Agrartechnik und Bioökonomie e.V. (ATB, Potsdam) und E. Wallor, Institut für Landschaftssystemanalyse, Leibniz-Zentrum für Agrarlandforschung e.V. (ZALF, Müncheberg).^[133, 134] Die entsprechenden Entnahmeorte sind in einer Deutschlandkarte in Abbildung 7 dargestellt. Das Probenset entstammt unterschiedlichem Ausgangsmaterial und variiert sehr stark in seiner Textur von sandig, schluffig, lehmig über tonig. Weitere Informationen zu diesem Probenset befinden sich im Anhang in Tabelle 36.

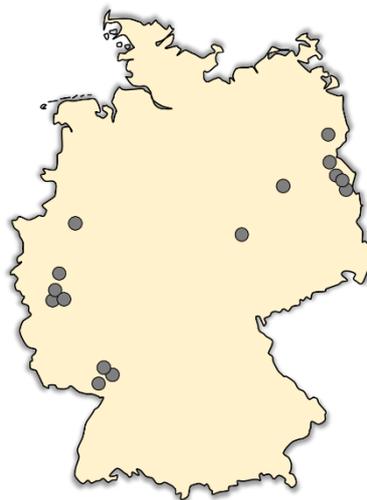


Abbildung 7: Aufzeichnung der fünfzehn Probenentnahme-Standorte in Deutschland.

Fast alle Bodenproben entstammen einer Entnahmetiefe von 0–30 cm des Oberbodens. In dieser Tiefe befinden sich die meisten Pflanzenwurzeln, insbesondere bei jungen Pflanzen. Somit wird der größte Teil der Makro- und Mikronährelemente in dieser Schicht absorbiert und ein detailliertes Wissen über die Elementgehalte in dieser Entnahmetiefe ist für das Pflanzenwachstum von großer Bedeutung.^[14, 42] Vereinzelt Proben stammen auch aus einer Tiefe bis 150 cm.

In Abbildung 8 ist, beispielhaft an zwei Böden, die elementare Zusammensetzung in Form eines Tortendiagramms dargestellt. Bei dem ersten Boden handelt es sich um einen sandigen Boden (A1), der im Vergleich zum zweiten tonigen Boden (Tex01) mehr Siliciumdioxid aufweist. Insgesamt ist der Anteil anderer Elementoxide in den Böden mit zusammen < 20 wt-% deutlich geringer. Das Tortendiagramm zeigt anschaulich, wie komplex der Aufbau von Böden ist, und wie stark die Böden in ihren Elementgehalten divergieren.^[135] Der Variationskoeffizient innerhalb der Referenzwerte der WDRFA für alle 662 Ackerböden liegt bei 20 % für Al, 9 % für Si, 60 % für P, 52 % für S, 15 % für K, 130 % für Ca, 35 % für Ti, 46 % für Mn, 50 % für Fe, 77 % für Cu und 62 % für Zn.

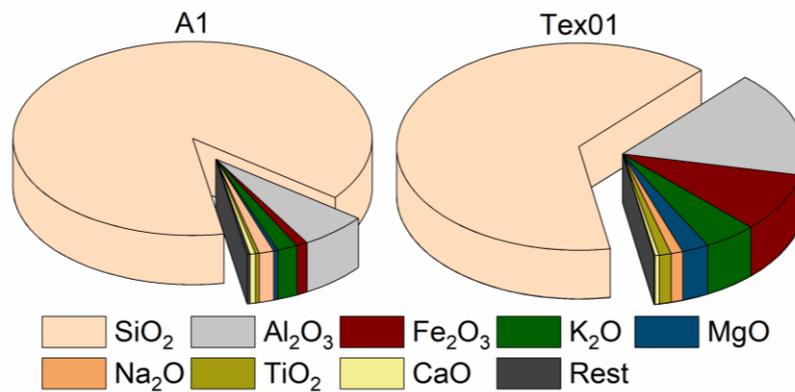


Abbildung 8: Elementare Zusammensetzung der Böden A1 (Ss, Sand) und Tex01 (Tt, Ton) in Form eines Tortendiagramms. Alle Elementoxide zusammen ergeben ca. 100 %. Den größten Anteil bildet Quarz (SiO₂).

Zur Bestimmung der Gehalte der verschiedenen Makro- und Mikronährelemente in den Ackerböden müssen geeignete Kalibrierproben ausgewählt werden. Dabei sollten die Kalibrierproben den Analyseproben möglichst ähnlich sein und die gleichen physikalischen, sowie chemischen Eigenschaften aufweisen. Diese Art der Kalibrierung vermindert den Matrixeinfluss und erleichtert die Quantifizierung der Elementgehalte. Zusätzlich definiert die Genauigkeit der Kalibrierstandards die bestmögliche Genauigkeit der Kalibrierung.^[62, 64, 136] Für eine möglichst Matrix-angepasste Kalibrierung wurden 16 zertifizierte Referenzmaterialien von verschiedenen internationalen Herstellern verwendet. Durch den Einsatz von CRM ist eine Rückführung der Messergebnisse auf anerkannte Bezugsgrößen in SI-Einheit gewährleistet. Bei allen CRM handelt es sich um Böden (Böden und Flusssedimente) mit unterschiedlicher elementarer Zusammensetzung, deren Elementgehalte zertifiziert sind: BAM U110; GBW07402; GBW07405; NCS DC73023; NCS DC73030; NCS DC85109; NCS DC787104; NIST 1646a; NIST 2704; NIST 2709; NIST 2710; TILL1-3; VS 2498-83. Zusätzlich wurde IAEA Soil-5 zur externen Validierung der Kalibrierung eingesetzt. Details, wie Massengehalte und Textur, falls bekannt, zu den in dieser Studie verwendeten CRM befinden sich im Anhang. Der abgedeckte Bereich der Massengehalte der Ackerböden und der CRM ist in Tabelle 1 für alle Makro- und Mikronährelemente aufgelistet. Die Werte in den Zertifikaten wurden zum Teil, wie auch die Analyseergebnisse der WDRFA, in Elementoxiden angegeben und müssen in die prozentualen Gehalte der Elemente umgerechnet werden.

Die große Varianz der Elementgehalte und Bodeneigenschaften kann durch Unterschiede in der mineralogischen Zusammensetzung, im Verwitterungsgrad, in der Bewirtschaftung unterschiedlicher Felder und in der Entnahmetiefe hervorgerufen werden.^[73] Für einige Elemente decken die CRM nicht die niedrigen und hohen Elementgehalte des verwendeten Probensets ab: Si, P, K, Ti und Fe. Da in vielen CRM lediglich die Schwermetalle zertifiziert sind, mangelt es an Referenzmaterialien mit einer Zertifizierung der Makro- und Mikronährelemente.^[38] Eine Möglichkeit, den kompletten Bereich abzudecken, liegt darin, die Proben/CRM zu spiken. Hierbei wird die Probe mit einem definierten Volumen an wässrigem Standard versetzt. Im Anschluss muss die Probe luftgetrocknet, in einem Mörser zerkleinert und in der Kugelmühle homogenisiert werden.^[107] Diese Prozedur des Spikens ist langwierig und verändert die Matrix durch die vielen zusätzlichen Probenvorbereitungsschritte. Zudem ist eine Kontamination der Probe möglich. Bei Proben mit kleinen Probenmengen ist die Anwendung dieser Methode dementsprechend nicht zielführend.

Tabelle 1: Deskriptive Statistik [wt-%] der Makro- und Mikronährelemente in 16 zertifizierten Referenzmaterialien (CRM) und 662 Proben realer Ackerböden (RA). Die Ergebnisse der Massengehalte der Ackerböden stammen von WDRFA-Referenzmessungen.

Element	CRM		Reale Ackerböden			
	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum	Mittelwert	Median
Al	1,78	11,42	2,51	9,67	5,00	4,78
Si	24,57	42,65	18,20	44,21	31,11	30,50
P	0,023	0,364	0,005	0,339	0,096	0,079
S	< 0,05	1,100	0,001	0,419	0,043	0,042
K	0,864	2,548	0,647	3,729	1,813	1,791
Ca	0,068	6,482	0,090	9,50	0,963	0,631
Ti	0,174	0,629	0,140	1,40	0,394	0,379
Mn	0,009	0,139	0,010	0,27	0,062	0,061
Fe	0,692	8,826	0,590	7,80	2,070	2,046
Cu	0,001	0,026	0,000	0,01	0,002	0,001
Zn	0,001	0,100	0,001	0,05	0,007	0,006

Zur besseren Charakterisierung der Böden fand eine gravimetrische Bestimmung der Trockensubstanz, des Wassergehalts und des Glühverlusts an einer Auswahl von Proben (A, A-Feld, G und OB) statt. Dabei wurde versucht, möglichst Proben mit unterschiedlicher Textur und ausreichend großer Probenmenge einzusetzen. Der Wassergehalt wurde nach DIN ISO 11465:1996-12 bestimmt, indem jeweils drei Mal 10 g luftgetrockneter Boden bei 105 ± 5 °C im Trockenschrank (*Modell 400*, memmert, Deutschland) bis zur Massenkonstanz getrocknet wurden. Für den Glühverlust nach DIN ISO 18128:2002-12 wurden erneut pro Boden jeweils drei Mal 10 g Boden im Trockenschrank bei 105 ± 5 °C getrocknet. Nach Massenkonstanz wurde der Boden im Mörser fein gemahlen und im Muffelofen (*Controller P 310*, Nabertherm, Deutschland) bei 550 °C bis zur Massenkonstanz geglüht. Die ermittelten Werte für den Trockenrückstand, den entsprechenden Wassergehalt und den Glühverlust sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2: Trockenrückstand [%], entsprechender Wassergehalt [%] und Glühverlust [%] für die Proben A1, A-Feld, G1–G3 und OB.

Probe	Trockenrückstand / %	Wassergehalt / %	Glühverlust / %
A1	99,71 ± 0,03	0,29 ± 0,03	1,36 ± 0,04
A-Feld	99,52 ± 0,01	0,48 ± 0,01	1,78 ± 0,03
G1	98,10 ± 0,03	1,92 ± 0,03	3,03 ± 0,02
G2	93,90 ± 0,04	6,49 ± 0,04	8,80 ± 0,09
G3	98,26 ± 0,00	1,76 ± 0,00	3,11 ± 0,09
OB	95,38 ± 0,02	4,62 ± 0,02	6,48 ± 0,07

2.2 Einsatz der Wellenlängen-dispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse

Bei der zur Referenzanalytik eingesetzten Wellenlängen-dispersiven RFA handelt es sich um eine *MagiXPro* der Firma PANalytical (Niederlande). Die wassergekühlte Röntgenröhre ist mit einer Rh-Anode ausgestattet und kann eine maximale Leistung von 4 kW erreichen. Die RFA verfügt über ein Goniometer mit einer Detektoreinheit, einem Kristall- und einem Kollimatorwechsler. Als Detektor

können abhängig vom jeweiligen Element ein Durchflusszähler (für leichte Elemente) oder ein Szintillationszähler (für schwerere Elemente ab Fe) verwendet werden.

Die gemahlten Bodenproben (luftgetrocknet, < 0,5 mm Korngröße) wurden in Form von Schüttgutproben gemessen. Dabei wird ein Probenbehälter (17 mL), der mit einer 6 µm Mylar® Folie abgedeckt ist, zu ca. 1/3 mit der Probe befüllt. Um möglichst die leichten Elemente ebenfalls anzuregen, also die Absorption der Strahlung zu minimieren, und da Vakuum bei Schüttgutbehältern nicht eingesetzt werden kann, wurde Helium als Messmedium gewählt.^[71] Prinzipiell sind Schüttgutmessungen durch ihre variierende Dichte und der Verwendung einer Folie stärker fehlerbehaftet, insbesondere bei Proben mit einer Matrix aus leichten Elementen.^[63] Die Verwendung von Presslingen wäre nur unter Einsatz von Wachs als Binder möglich gewesen, da besonders die sandigen Proben sich schlecht pressen lassen. Aufgrund der Vielzahl der Proben (662) und teilweise einer nur kleinen zur Verfügung stehenden Probenmenge (< 20 g) wurde auf das Herstellen von Wachs-Presslingen verzichtet. Zudem zeigt sich an der Oberfläche der Presslinge keine homogene Verteilung des Wachses.

Die Auswertung der Elementgehalte fand über die geräteinterne Software SuperQ Version 5.0 statt. Die WDRFA wurde mit Hilfe der zertifizierten Referenzmaterialien auf die entsprechenden Elemente in der Matrix Boden kalibriert. Um die natürliche Heterogenität der Bodenproben auszugleichen wurde ein Messfleck von 2,7 cm eingestellt und die Schüttgutbehälter während der Analyse durch einen Spinner gedreht. Dadurch wird über den gesamten Messfleck ein Durchschnittswert berechnet. Jede Probe wurde zusätzlich als Duplikat gemessen. In Tabelle 3 sind die verwendeten Spektrometereinstellungen für alle detektierten Makro- und Mikronährelemente aufgelistet. Mit diesen für jedes Element optimierten Messbedingungen und unter Einsatz von Helium können effektive Anregungsbedingungen im Boden erzielt werden.

Tabelle 3: Optimierte Messeinstellungen für jedes mit der *MagiXPro* detektierte Element.

Element	Kristall	Kollimator	Detektor	Spannung	Strom	Winkel	Messzeit
		µm		kV	mA	°2θ	s
Zn	LiF 200	150	Duplex	60	66	41,78	54
Cu	LiF 200	150	Duplex	60	66	45,01	40
Fe	LiF 200	150	Flow	60	66	57,53	28
Mn	LiF 200	150	Duplex	57	70	62,99	40
Ti	LiF 200	150	Flow	42	95	86,19	40
Ca	LiF 200	150	Flow	32	125	113,14	30
K	LiF 200	150	Flow	32	125	136,71	50
S	Ge 111-C	550	Flow	32	125	110,59	60
P	Ge 111-C	550	Flow	32	125	140,89	80
Si	PE 002-C	550	Flow	32	125	108,99	20
Al	PE 002-C	550	Flow	32	125	144,81	68
Mg	PX1	550	Flow	32	125	23,09	40
Na	PX1	550	Flow	32	125	27,97	60

Um eine Anbindung der WDRFA Ergebnisse an eine andere Messmethode und dementsprechend die Genauigkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurde eine Auswahl an Bodenproben in Lösung gebracht und mit der ICP-OES auf ihre Elementgehalte quantifiziert.

2.3 Einsatz der induktiv-gekoppelten Plasmaemissionsspektrometrie

Eine Auswahl an Böden wurde hinsichtlich ihrer Elementgehalte mit der induktiv-gekoppelten Plasmaemissionsspektroskopie analysiert. Da die ICP-OES für eine Probenzuführung mittels pneumatischer Zerstäubung flüssige Proben benötigt, müssen die verschiedenen Böden aufgeschlossen werden. Die Vorteile der Analyse flüssiger Proben nach einem Aufschluss liegen darin, dass die Probe zum einen homogen ist, zum anderen werden alle störenden Matrixbestandteile vor der Analyse entfernt. Es eignen sich sowohl Königswasser-Aufschlüsse, als auch Mikrowellen-assistierte HF-Aufschlüsse. Da die Säurestärke bei Königswasser nicht ausreicht, um Silikate in Lösung zu bringen, muss für einen vollständigen Aufschluss der Mikrowellen-assistierte HF-Aufschluss genutzt werden, um möglichst präzise und richtige Ergebnisse zu erhalten.^[137, 138] Es ist zu beachten, dass mit Königswasser extrahierbare Elemente nicht als bioverfügbare Fraktion angesehen werden dürfen, da das Extraktionsverfahren zu stark ist, um alle vorhandenen biologischen Prozesse zu beschreiben.^[139]

2.3.1 Mikrowellen-assistierter HF-Aufschluss

Für Mikrowellen-assistierte HF-Aufschlüsse von Bodenproben gibt es im Gegensatz zu Königswasser-Aufschlüssen keine DIN-Normen, da die entsprechende Zugabe der Säuren vom Siliciumgehalt der Bodenprobe abhängt. Aus diesem Grund wurde zu Beginn anhand der Probe VS 2498-83 mit hohem Siliciumgehalt die zu verwendende HF-Säuremenge und anhand der Probe BAM U110 mit niedrigem Si-Gehalt die Menge der Borsäure abgeschätzt. Sowohl die HF-Menge, als auch die zugegebene Menge an gesättigter $B(OH)_3$ wurde variiert. Unter Verwendung von 2 mL HF blieb ein farbloser Rückstand im Filterpapier zurück. Durch eine Analyse mit der Hand-RFA wurde der Filtrerrückstand als Siliciumdioxid identifiziert. Dementsprechend war der Aufschluss nicht vollständig. Danach wurde die Menge an Borsäure auf 12 mL reduziert. Hier blieb ebenfalls ein farbloser Rückstand übrig. Eine Analyse des Filtrats mit der ICP-OES ergab keine Signale für Calcium, was darauf schließen lässt, dass es sich bei dem Rückstand um das schwerlösliche Calciumfluorid handelt.

Die Aufschlüsse fanden in einer Mikrowelle (*Multiwave 3000*, Anton Paar, Österreich) statt. Für jede Bodenprobe wurden 0,5 g des zuvor in einem Mörser fein gemahlene Bodens in ein entsprechendes Mikrowellen-Teflongefäß mit einer Feinwaage (*RC 210 S*, Sartorius, Deutschland) eingewogen. Im Anschluss wurde die Bodenprobe mit 3 mL 40 %iger HF (Merck Millipore, Deutschland), 5 mL 65 %iger subboiled HNO_3 (Merck Millipore, Deutschland) und 2 mL 32 %iger subboiled HCl (Merck Millipore, Deutschland) versetzt. Die Gefäße wurden verschlossen und das Mikrowellenprogramm I aus Tabelle 4 gestartet. Nach dem Abkühlen der Probengefäße wurde die aufgeschlossene Probe mit 20 mL gesättigter $B(OH)_3$ p.A. (Merck Millipore, Deutschland) versetzt, um die gegebenenfalls nicht umgesetzte Flusssäure nach folgender Gleichung zu komplexieren:^[140]



Im Anschluss wurden die Gefäße erneut verschlossen und Mikrowellenprogramm II gestartet.

Tabelle 4: Mikrowellenprogramme zum Aufschluss der Bodenproben mittels HF und HCl/ HNO_3 .

Mikrowellenprogramm	Leistung W	Anstieg min	Haltedauer min	Ventilatorstufe
I	1400	5	35	1
	0	–	20	3
II	950	5	15	1
	0	–	15	3

Nach dem Abkühlen wurde die Probe über einen Rundfilter (Ref. No. 300111, Schleicher & Schuell, Deutschland) in einen 50 mL PE-Messkolben filtriert und der Kolben bis zur Markierung mit Reinstwasser (*Seralpur PRO 90 CN*, Seral, Deutschland) aufgefüllt.^[138] Die Proben wurden in speziellen HF-resistenten Flaschen aus HDPE im Kühlschrank gelagert und zeitnah mit der ICP-OES analysiert. Wie bereits in Kapitel 1.1.2 erläutert, sind ICP-OES Messungen durch den Mikrowellenaufschluss zeitaufwendig und haben einen hohen Chemikalienverbrauch. Aus diesem Grund wurden aus der heterogenen Gesamtpopulation der 662 Bodenproben insgesamt 97 Proben anhand ihrer Textur, den Standorten und den Elementgehalten ausgewählt und als Duplikat aufgeschlossen. Um eine Verunreinigung der Säuren auszuschließen, wurde ebenfalls ein Blank nach oben beschriebener Messmethode aufgeschlossen.

2.3.2 Funktionsweise und Aufbau der ICP-OES

Atome und Ionen können durch Absorption von Energie in einen angeregten Zustand übergehen, indem ein Valenzelektron vom Grundzustand in ein höheres Energieniveau angehoben wird. Diese Zwischenniveaus sind nicht stabil, sodass es zu einer Relaxation kommt und das Elektron, unter spontaner Emission eines Photons, wieder in seinen Grundzustand oder ein Zwischenniveau zurückfällt.^[65] Die bei der Relaxation in alle Richtungen ausgestrahlte elektromagnetische Strahlung liegt im ultravioletten bis sichtbaren Wellenlängenbereich (190–780 nm) und ist charakteristisch für jedes Element.^[125] Da das Elektron über Zwischenniveaus in seinen Ausgangszustand zurückkehren kann, wobei Photonen unterschiedlicher Energien emittiert werden, entstehen sehr komplexe Spektren. Diese Emission wird bei der induktiv-gekoppelten Plasmaemissionsspektroskopie genutzt.

Die Probenzuführung erfolgt mittels pneumatischer Zerstäubung, bestehend aus einem Zerstäuber, der die flüssige Probe in ein feines Aerosol verwandelt und einer Sprühkammer, die die Tropfen aufgrund ihrer unterschiedlichen Schwerkraft trennt. Über das Probenzuführungssystem wird das Aerosol in das Zentrum des induktiv-gekoppelten Plasmas transportiert. Das Plasma entsteht an einer Plasmafackel (Torch), die mit einer an einen Hochfrequenzgenerator angeschlossenen wassergekühlten RF-Spule (Induktionsspule) ummantelt ist. Der Generator legt eine hochfrequente Wechselspannung an die Spule an, welche ein oszillierendes Magnetfeld induziert. Durch einen Teslafunken wird ein Teil des Plasmagases ionisiert. Die dabei entstehenden Elektronen werden im oszillierenden Magnetfeld beschleunigt und durch Stoßionisation kommt es zur lawinenartigen Entladung. Mit der Zeit bildet sich ein Gleichgewicht zwischen der Anzahl an Rekombinationen und der Anzahl an neuen Ladungsträgern. Im Plasma, mit Temperaturen von 6000–10000 K, findet eine Reihe von Prozessen statt, wobei die Probe desolvatisiert, verdampft, atomisiert, angeregt und ionisiert wird. Mittels eines Wellenlängenanalysators wird die emittierte Strahlung durch axiale oder radiale Beobachtungsweise in den zu detektierenden Wellenlängenbereich getrennt. Die am Detektor eintreffende Strahlung wird dann in ein elektrisches Signal umgewandelt. Durch Verwendung eines Mono- oder Polychromators ist entweder eine sequentielle oder simultane Auftrennung möglich. Als Dispersionselement in der Optik wird mittlerweile meistens ein Beugungsgitter eingesetzt. Insgesamt sind ca. 70 Elemente, ab Li ($Z = 3$) mit der ICP-OES zugänglich.^[65, 141, 142] Der schematische Aufbau der ICP-OES ist in Abbildung 9 dargestellt.

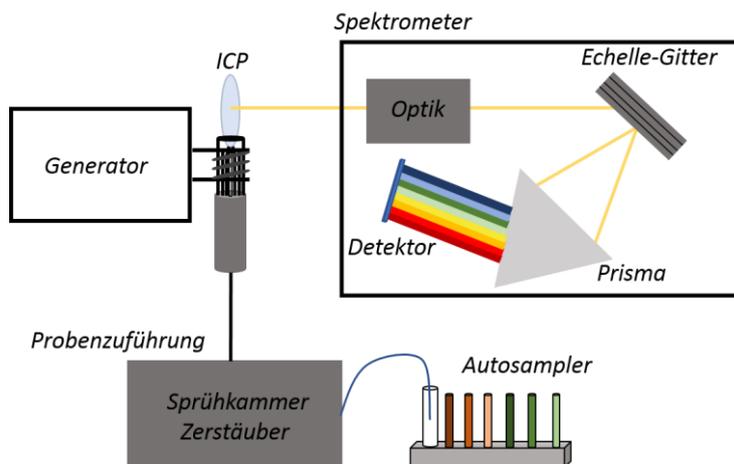


Abbildung 9: Schematischer Aufbau der ICP-OES mit Probenzuführung, Spektrometer und Detektor.

Es wurde eine *Agilent 5110* ICP-OES (USA) mit einem Echelle-Polychromator und einem VistChip II CCD Detektor verwendet. Über einen *SPS 3* Autosampler (Agilent, Deutschland) konnten die flüssigen Proben automatisiert gemessen werden. Als Plasma-, Hilfs- und Zerstäubergas wurde das chemisch inerte und einatomige Argon eingesetzt. Mit einer Ionisierungsenergie von $I_1 = 15,76$ eV ist es in der Lage alle hier untersuchten Analyten zu ionisieren.^[143] Die entsprechenden Spezifikationen der ICP-OES sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Spezifikationen der verwendeten *Agilent 5110* ICP-OES.

Spezifikationen	
Software	ICP-Expert 7.3.0.
Plasmaansicht	radial
Sprühkammer	ICP Doppelpass
Zerstäuber	OneNeb
Leistung	1200 W
Plasmagas	12 L/min
Hilfsgas	1 L/min
Zerstäubergas	0,7 L/min
Beobachtungshöhe	8 mm
Zeit pro Messung	5 s

Die ausgesuchten empfindlichen Atomemissionslinien wurden zuvor an Proben mit niedrigem und mit hohem Elementgehalt auf ihre Eignung hin untersucht. Es wurde sowohl die Höhe der Peaks, als auch der Untergrund und eine etwaige spektrale Überlappung mit anderen Linien betrachtet. Die entsprechenden störungsfreien Wellenlängen sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Tabelle 6: Mit der ICP-OES detektierte Wellenlängen [nm] für die Makro- und Mikronährelemente in den nach HF-Aufschlüssen flüssigen Bodenproben.

Element	Wellenlänge / nm
Na	Na(I) 588,995; Na(I) 589,592
Mg	Mg(II) 279,553; Mg(II) 280,270; Mg(I) 285,213
Al	Al(I) 167,019; Al(I) 237,312; Al(I) 396,152
Si	Si(I) 250,690; Si(I) 251,611; Si(I) 288,158
P	P(I) 177,434; P(I) 178,222; P(I) 213,618
S	S(I) 180,669; S(I) 181,972
K	K(I) 766,491; K(I) 769,897
Ca	Ca(II) 317,933; Ca(II) 393,366; Ca(I) 422,673
Ti	Ti(II) 334,941; Ti(II) 336,122; Ti(II) 337,280
Mn	Mn(II) 257,610; Mn(II) 259,372; Mn(II) 260,568
Fe	Fe(II) 234,350; Fe(II) 238,204; Fe(II) 259,940

Bei der ICP-OES handelt es sich um eine Relativmethode, das heißt die Messung erfolgt gegen einen Standard. Die Kalibrierstandards für die externe Kalibrierung wurden durch Verdünnung verschiedener Monoelementstandards mit 1 g/L oder 10 g/L Konzentration (ICP Monoelementstandard, 99,999 % Reinheit, Merck, Deutschland) hergestellt. Anhand des Minimums und des Maximums der Elementgehalte in den 97 aufgeschlossenen Ackerböden (siehe Tabelle 1) wurde der Kalibrierbereich festgelegt. Die Zugabe von 1 % HNO₃ (65 %ig, subboiled, Merck Millipore, Deutschland) zu den Kalibrierstandards verbessert deren Stabilität. Bei der Fünf-Punkt Kalibrierung wurde auf einen äquidistanten Abstand der Kalibrierpunkte geachtet. Für die Erstellung der Kalibrierreihen wurde eine *Multipette*[®] E3 (Eppendorf, Deutschland) eingesetzt.

Die Auswertung der Elementgehalte fand über die geräteinterne Software statt, wobei zuvor die entsprechenden Einwaagen der Bodenproben eingetragen werden mussten. Die erstellten Kalibriergeraden wurden über einen Blank aus Reinstwasser und HNO₃ basislinienkorrigiert. Ein Vergleich des Blanks mit dem des Mikrowellenaufschlusses zeigt keine signifikanten Unterschiede und es konnten keine Verunreinigungen der Säuren festgestellt werden. Von jeder als Duplikat aufgeschlossenen Probe wurden insgesamt fünf Wiederholungsmessungen mit 5 s Messzeit durchgeführt und die Ergebnisse gemittelt.

2.4 Vergleich der Referenzanalytik an Böden

Um sicherzustellen, dass beim Vergleich mit dem mobilen EDRFA-Sensor richtige Referenzwerte eingesetzt werden, wurde eine entsprechende Referenzanalytik an den Ackerböden durchgeführt. Nur so kann eine verlässliche Quantifizierung der hier untersuchten Nährelemente mit den verschiedenen Modellen in den Böden gewährleistet werden. Die jeweils mit der ICP-OES und WDRFA ermittelten Elementgehalte wurden miteinander verglichen und die gemittelte relative Messabweichung berechnet. Insgesamt weichen die Ergebnisse für Si, Mn und Fe < 7 % voneinander ab und für die Elemente Al, K, Ca und Ti < 10 %. Zu beachten ist, dass bei der WDRFA deutlich mehr Probenmaterial analysiert wird, als die 0,5 g der aufgeschlossenen Probe für die ICP-OES. Dementsprechend sind diese Abweichungen bei einer so heterogenen Matrix wie Boden zu erwarten gewesen. Vereinzelt weichen die Elementgehalte zwischen den beiden Methoden auch stärker voneinander ab. Um einen Fehler beim Probenaufschluss auszuschließen, wurden bei diesen Proben die Gehalte der anderen Elemente ebenfalls überprüft. Da kein Trend bei allen Elementen festgestellt werden konnte, kann von einem Ausreißer ausgegangen werden. In Abbildung 10 ist die lineare Regression der mittels ICP-OES

ermittelten Elementgehalte gegen die ermittelten Gehalte der WDRFA für das Beispielelement Mangan aufgetragen.

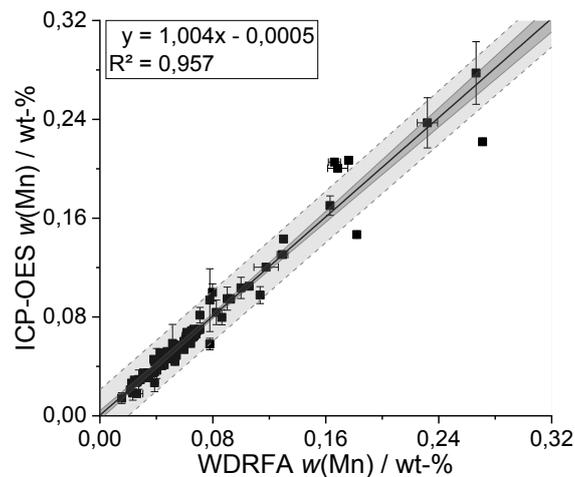


Abbildung 10: Lineare Regression der mittels ICP-OES ermittelten Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen die Elementgehalte der WDRFA [wt-%] für Mangan. Sowohl das 95 % Konfidenzintervall (dunkelgrau), als auch das 95 % Prognoseband (hellgrau) sind angegeben.

Wie zu sehen, stimmen die ermittelten Elementgehalte für Mn im Rahmen ihrer Messabweichung gut überein. In Abbildung 11 ist die Elementverteilungskarte für Mangan am Beispiel eines anonymen Schlags ($N = 70$) abgebildet. Die WDRFA Ergebnisse sind, eingeteilt in Gehaltsklassen, als Punkte dargestellt, während die elf ausgewählten ICP-OES Ergebnisse als Kreuze aufgetragen sind. Die Referenzwerte der Bodenprobe stimmen sehr gut überein. Lediglich zwei Proben weichen farblich voneinander ab, ein Vergleich der relativen Messabweichung der beiden Proben ergibt 3,2 und 9,6 %.

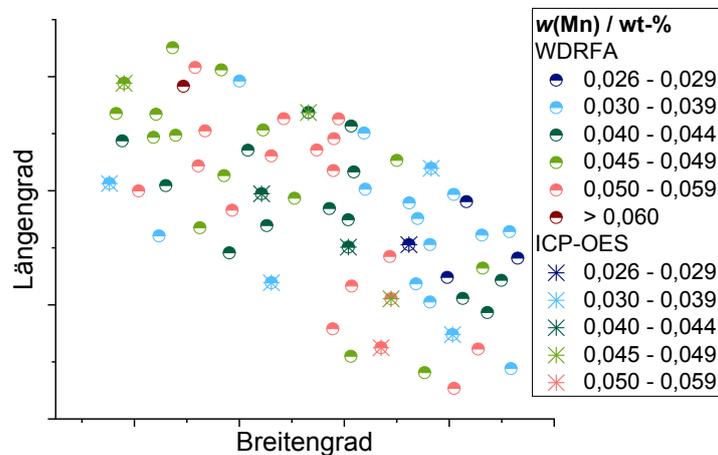


Abbildung 11: 2D-Verteilungskarte von Mangan auf einem anonymen Schlag. Die Punkte entstammen den Referenzmessungen der WDRFA. Insgesamt 11 Proben der 70 wurden mit einem HF-Aufschluss in Lösung gebracht und mit der ICP-OES analysiert (Kreuze).

Die Abbildung zeigt zusätzlich auch, wie hoch die Varianz der Elementgehalte innerhalb eines Schlags, also bereits innerhalb weniger hundert Meter, ausfallen kann, und damit wie wichtig eine engmaschige Kartierung großer Flächen ist.^[144] Mangan weist zum Beispiel für diese 70 Bodenproben Elementgehalte zwischen 0,026 und 0,062 wt-% auf. Die Validierung der WDRFA Ergebnisse mit denen der 97 aufgeschlossenen Bodenproben (ICP-OES) stimmt sehr gut überein und zeigt, dass die Referenzwerte der WDRFA zu einem Vergleich mit dem mobilen EDRFA-Sensor herangezogen werden können.

3. Charakterisierung des mobilen EDRFA-Sensors

3.1 Geräteaufbau

Der in dieser Arbeit verwendete, nicht kommerziell käufliche, Energie-dispersive RFA-Sensor wurde vom Institut für angewandte Photonik e.V. (IAP, Deutschland) konstruiert und installiert. Die Beryllium-Seitenfenster Röntgenröhre (rtw RÖNTGEN-TECHNIK, Deutschland) besteht aus einer Silber-Anode mit einer maximalen Leistung von 30 W. Die Röhre wird durch ein einfaches EXOS Liquid Cooling System mit Wasser gekühlt, wobei die Wassermenge über einen Durchflusssensor kontrolliert werden kann. Ein, mit einem Peltierelement gekühlter, 30 mm² dicker Silikon-Drift-Detektor (SDD-123X, Amptek, USA) mit einer Auflösung von 145 eV für die Mangan K_α-Röntgenlinie bei 5,9 keV wurde als Detektoreinheit verbaut. Der eingebaute Kollimator hat einen Querschnitt von 5 mm und ist 0,5 mm dick.

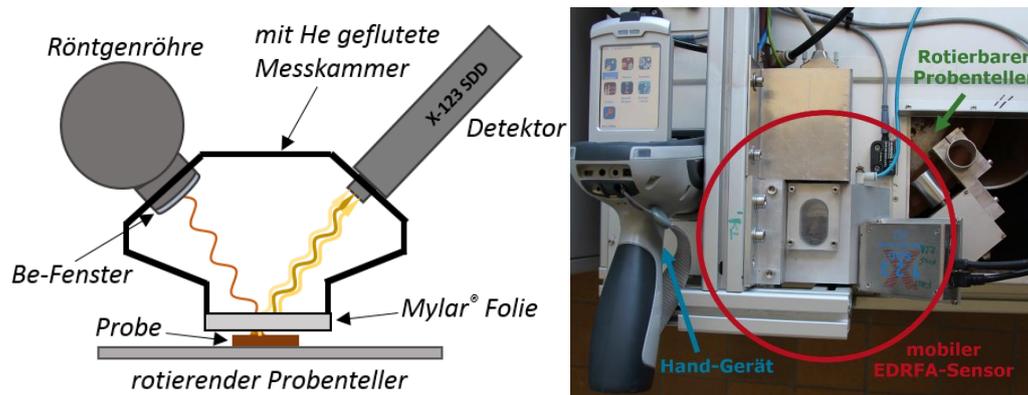


Abbildung 12: Schematischer Aufbau der EDRFA, sowie eine Photographie des Geräteaufbaus mit der Hand-RFA und dem mobilen EDRFA-Sensor von oben. Konzipiert und gebaut vom IAP.

Der Eingang- und Ausgangswinkel der Strahlung beträgt 42°. Die Entfernung zwischen der Röhre und der Probe misst 8 cm und zwischen der Probe und dem Detektor 2 cm. Gerade der kurze Weg zwischen der Probe und dem Detektor ist wichtig, um höhere Signalintensitäten zu erreichen. Dies ermöglicht den Einsatz niederenergetischer Röhren, die kostengünstiger im laufenden Betrieb sind. Um den Bereich zwischen Röhre und Detektor mit Helium (6.0) zu spülen, ist eine 2-µm Mylar® Folie zwischen RFA-Aufbau und Probe angebracht. Diese Folie ist insbesondere für die Messung leichter Elemente geeignet.^[41, 65, 134]

Angesichts der fehlenden beweglichen Teile und dem geringen Gewicht der Einheit von weniger als 2 kg eignet sich dieser EDRFA-Sensor für einen etwaigen späteren Feldeinsatz. Der Sensor wurde vor dem ersten Einsatz vom TÜV nach der Röntgenschutzverordnung auf seinen Vollschutz überprüft und mit dem entsprechenden TÜV-Prüfsiegel versehen. Zudem wurden die entsprechenden Betriebs- und Standardarbeitsanweisungen erstellt. Wichtig zu beachten: jegliche Änderung am Geräteaufbau muss mit einer neuen Prüfung durch einen Sachverständigen einhergehen.

3.2 Optimierung der Geräteparameter auf die Matrix Ackerboden

Zu Beginn einer Methodenentwicklung müssen die Geräteparameter immer auf die entsprechende Matrix der Probe angepasst werden, um ein möglichst großes Signal-zu-Untergrund-Verhältnis zu erreichen. Die Intensität der Analyten hängt zum einen vom Massengehalt in den Proben ab, zum anderen aber auch von den physikalischen Eigenschaften der Probe, den eingestellten Messparametern, sowie dem Energielevel der Röntgenröhre.^[145]

In Tabelle 7 sind die entsprechenden Energien der detektierten K_{α} - und K_{β} -Linien für die verschiedenen Makro- und Mikronährelemente angegeben.

Tabelle 7: Energien [keV] der K_{α} -Linien für die jeweiligen Elemente. Bei Calcium und Eisen ist zusätzlich die Energie der K_{β} -Linie angegeben.

Element	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn
K_{α} / keV	1,487	1,740	2,014	2,307	3,314	3,692	4,512	5,900	6,405	8,046	8,637
K_{β} / keV						4,013			7,059		

Bei der EDRFA können drei Parameter optimiert werden: die Messzeit [t], der Strom [I] und die Spannung [U]. Für die univariate Auswertung wird die von der Gerätesoftware automatisch ermittelte Peakfläche in *counts per seconds* [cps] verwendet. Mit Blick auf spätere Online-Messungen auf dem Feld und unter Berücksichtigung der sozioökonomischen Rechnung der Universität Halle hinsichtlich der Betriebskosten bei längeren Messzeiten wurde eine Bestrahlungszeit von 60 s ausgewählt. Geringere Messzeiten sind nicht empfehlenswert, da ansonsten die Intensitäten der leichten Elemente wie K oder Ca im Spurenbereich nicht mehr signifikant vom Untergrund zu unterscheiden sind und somit das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis stark abnimmt.

Der eingesetzte Sensor wechselt nicht automatisch zwischen verschiedenen Strom-/Spannungspärchen, so dass alle Elemente mit gleichem Strom-/Spannungspärchen bestrahlt wurden. Um die passenden Geräteeinstellungen zu ermitteln und damit optimale Anregungsbedingungen zu erreichen, wurde sowohl ein Referenzmaterial, als auch ein Ackerboden bei verschiedenen Strömen und Spannungen zwischen 194–492 μ A und 19,6–44,7 kV bestrahlt. Allgemein gilt dabei, dass zur Anregung der charakteristischen Linien von leichten Elementen höhere Spannungen verwendet werden müssen. Wie in Abbildung 13 zu sehen, ergibt ein Strom von ca. 492 μ A bei 29,8 kV für leichte Elemente wie Kalium und Calcium die höchsten Peakflächen. Für schwerere Elemente wie Mangan und Eisen liegen die Peakflächen der verschiedenen Spannungen zwischen 29,8 und 44,7 kV bei 492 μ A unter Berücksichtigung der Standardabweichung alle im ähnlichen Wertebereich, sodass für alle weiteren Studien in dieser Arbeit eine Messeinstellung von 492 μ A bei 29,8 kV verwendet wurde, um die pflanzenrelevanten Nährelemente zu detektieren. Eine Auftragung der Peakflächen bei verschiedenen Spannungen unter konstantem Strom von 492 μ A befindet sich im Anhang.

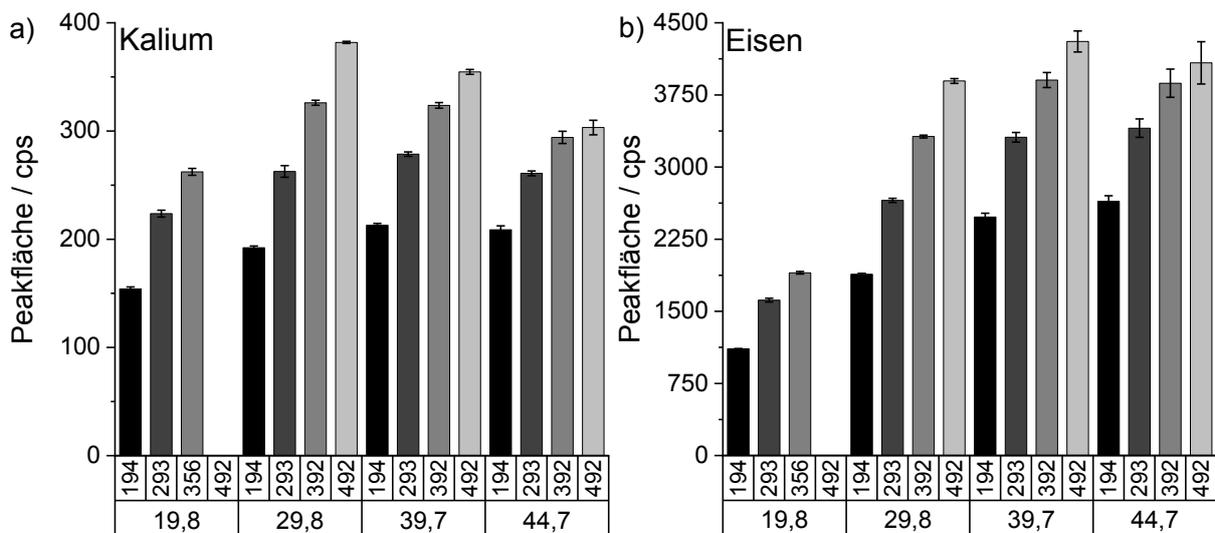


Abbildung 13: Änderung der Peakflächen [cps] mit Standardabweichung durch Variation des Strom-/Spannungspärchens zwischen 194–492 μ A und 19,8–44,7 kV für a) Kalium und b) Eisen im als gepresste Tablette gemessenen CRM NCS DC73023 (10 kN).

Zur Detektion von leichteren Elementen, wie sie im Boden vorkommen, mit ausreichend hohen Fluoreszenzausbeuten, wurde Helium als Atmosphäre zwischen der Röhre-Probe-Detektor-Einheit gewählt. Der Helium-Fluss wurde einmal anhand der Signal-zu-Untergrund-Verhältnisse der leichten Elemente eingestellt und im weiteren Verlauf dieser Arbeit nicht weiter geändert. Anhand einer Kontrollprobe des CRM BAM U110 (10 kN Pressdruck) wurde an jedem Messtag und nach jeder 40.sten Messung die Lage der Energien, sowie die entsprechenden Intensitäten und die Peakform der Elemente überprüft, um etwaige Abweichungen und Drifts zu erkennen. Zur Verbesserung der Detektion leichter Elemente wurde zusätzlich über den Einsatz von Primärfiltern nach der Röntgenröhre in Zusammenarbeit mit dem Gerätehersteller IAP beraten. Diese Filter aus dünnen Metallfolien absorbieren die Bremsstrahlung der Röhre und verbessern so im Idealfall das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis und damit die Empfindlichkeit.^[23] Verschiedene Filter, zum Beispiel aus Aluminium, wurden getestet, dabei konnte allerdings kein zufriedenstellendes Ergebnis erreicht werden, sodass auf den weiteren Einsatz von Filtern im Rahmen dieser Arbeit verzichtet wurde. Pessanha *et al.* bestätigte 2017, dass Filter keine Vorteile bei Elementen < 5 keV bringen.^[146]

Für spätere Online-Messungen auf dem Acker wurden auch hier die Parametereinstellungen an losen Bodenproben überprüft. Es zeigten sich die gleichen Trends für die Elemente wie bei den gepressten Tabletten, sodass die optimierten Einstellungen auch bei Messungen an losen Bodenproben beibehalten werden können. Eine Auftragung der Peakflächen bei verschiedenen Spannungen unter konstantem Strom von 492 μA befindet sich im Anhang.

3.3 Einfluss der Schichtdicke auf die Signale

Röntgenstrahlen dringen abhängig von der jeweiligen Matrix unterschiedlich tief in eine Probe ein, wobei die Strahlungsintensität mit der Tiefe zunehmen kann.^[147] Zudem weisen niederenergetische Röntgenstrahlen eine geringere Eindringtiefe als höher energetische Röntgenstrahlen auf.^[71, 107] Für Nickel wurde zum Beispiel in Windsor Lehm Böden eine Eindringtiefe von 3 mm festgestellt, während das schwerere Cadmium bereits 10 mm benötigt.^[96] Um die genaue Eindringtiefe der vom Sensor bei 29,8 kV und 492 μA erzeugten Röntgenstrahlen zu ermitteln wurden zwei ausgewählte Proben als lose Bodenprobe einmal mit 5 mm und einmal mit 8 mm Dicke gemessen ($N = 5$). Als minimale Höhe wurde 5 mm verwendet, um Ergebnisse zu erhalten, die mit denen der 10 kN Presslinge vergleichbar sind. Die maximale Höhe von 8 mm soll hingegen ein Berühren bzw. Beschädigen der Abgrenzungsfolie zur Messkammer vermeiden. Die von der Software ermittelten Peakflächen bei beiden Tiefen wurden gemittelt und die Standardabweichung berechnet. In Abbildung 14 sind die Peakflächen mit der jeweiligen Standardabweichung für a) Calcium und b) Eisen in drei verschiedenen Bodenproben gegen die Eindringtiefe aufgetragen.

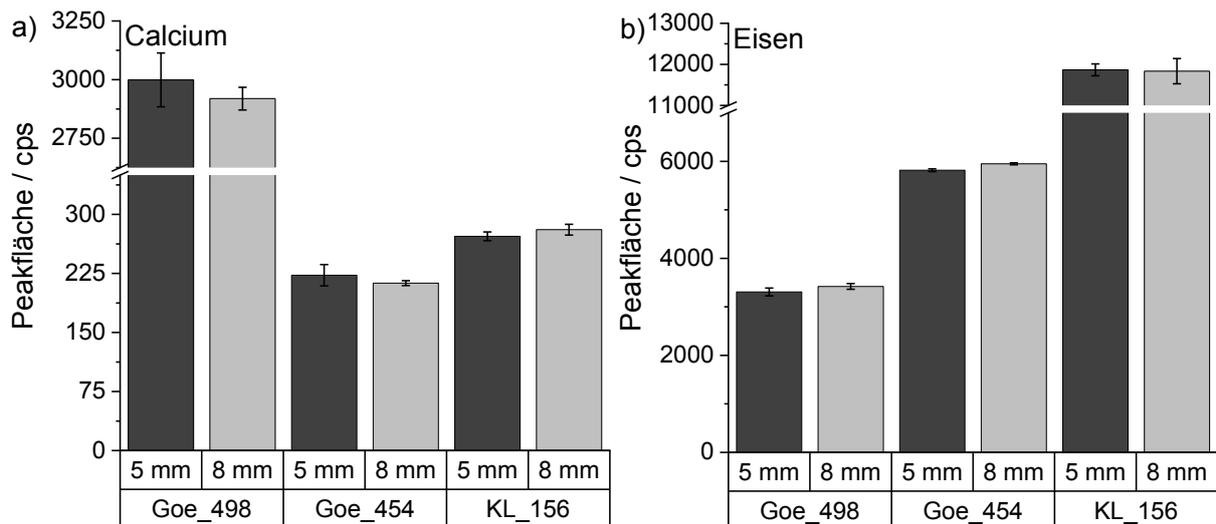


Abbildung 14: Einfluss der Eindringtiefe [mm] auf die ermittelten Peakflächen [cps] von a) Calcium und b) Eisen für die drei Böden Goe_498, Goe_454 und KL_156. Die Proben wurden als lose Bodenproben mit 5 und 8 mm Dicke gemessen.

Unter Berücksichtigung der Standardabweichungen sind keine signifikanten Unterschiede der Peakflächen für alle drei Proben sowohl bei Calcium ($Z = 20$), als auch bei Eisen ($Z = 25$) zwischen einer 5 mm und einer 8 mm Probe zu erkennen. Geringe Schwankungen lassen sich durch die Heterogenität der Ackerböden und Geräteschwankungen erklären. Zusätzlich wurden verschiedene Böden mit unterschiedlichen Texturen verwendet, um einen Einfluss der Textur und damit der unterschiedlichen Dichte auszuschließen. Auch hier konnte kein Einfluss ermittelt werden. Die Röntgenstrahlen regen somit nur die oberflächennahen Schichten der Bodenproben an, sodass Proben mit dickeren Schichtdicken keine Steigerung der Intensität bewirken. Grund hierfür liegt auch im niedrigeren Absorptionskoeffizienten der hier detektierten Elemente.^[107] Aluminiumschalen mit 5 mm Höhe gewährleisteten somit eine ausreichende Analysentiefe und wurden im weiteren Verlauf der Arbeit eingesetzt.

3.4 Reproduzierbarkeit der Signale

Zur Ermittlung der Geräteschwankungen wurden jeweils vier Bodenproben verschiedener Texturen (lehmiger Sand, schwach toniger Schluff, schluff-toniger Lehm und Lehm) 10 Mal hintereinander an der gleichen Position gemessen und der jeweilige Variationskoeffizient für jedes Element bestimmt.^[27, 127] Da die analytische Präzision auch von der Intensität der Analyten abhängt, wurden Proben mit verschiedenen Elementgehalten ausgewählt, wobei vier Proben als gepresste Tablette (10 kN) und vier Proben als lose Bodenprobe (0 kN) gemessen wurden.^[145] Die Werte der internen Präzision liegen für Kalium bei allen Proben $< 3\%$ und für Mangan bei $< 5\%$. Zur Bestimmung der externen Präzision wurden die gleichen Böden zehn Mal an verschiedenen Positionen gemessen. Der Variationskoeffizient liegt für Kalium bei $< 7\%$ und für Mangan $< 15\%$. Zusätzlich wurden bei fünf Böden, wo genug Material vorhanden war, sechs Teilproben aus einer Probe entnommen und ebenfalls direkt hintereinander analysiert (Reproduzierbarkeit). Der ANOVA-Test zeigt keine signifikanten Unterschiede zwischen den Werten der externen Präzision und denen der Teilproben, sodass von repräsentativen Teilproben ausgegangen werden darf. In Tabelle 8 sind die Ergebnisse der internen und externen Präzision für die verschiedenen Elemente aufgeführt. Die Werte der Einzelergebnisse der internen und externen Präzision wurden für jedes Element einem einfachen

ANOVA-Test unterzogen. Dabei konnten keine signifikanten Unterschiede in den Mittelwerten bei einem 95 %igen Vertrauensniveau festgestellt werden.

Tabelle 8: Interne Präzision (aus 10 Wiederholungsmessungen an der gleichen Position) und externe Präzision (aus 10 Wiederholungsmessungen an verschiedenen Positionen) in [%] für die verschiedenen Elemente. Vier Proben wurden als gepresste Tablette (10 kN) und vier Proben als lose Bodenprobe (0 kN) gemessen.

Element	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn
Interne Präzision / %	< 13	< 8	< 3	< 2	< 2	< 5	< 2	< 8	< 5
Externe Präzision / %	< 10	< 9	< 7	< 7	< 10	< 15	< 8	< 15	< 12

Wie zu erkennen, ist der Wert der externen Präzision bei den meisten Elementen geringfügig bis deutlich größer, als der Wert der internen Wiederholpräzision, insbesondere bei Elementen mit geringen Massegehalten in Böden, wie zum Beispiel Mangan. Um diese räumliche Heterogenität der Ackerböden in der Messunsicherheit zu erfassen, wurde in dieser Arbeit jede Probe an jeweils fünf verschiedenen Stellen gemessen.

Um sicherzustellen, dass der Energie-dispersive Sensor auch über einen längeren Zeitraum hinweg stabile und reproduzierbare Ergebnisse liefert wurde eine sogenannte Kontrollkarte angelegt. Wie bereits zuvor erwähnt, wurde vor jedem Messtag eine bei 10 kN gepresste Tablette des CRM BAM U110 einmalig gemessen und der Messwert der Peakfläche für die Elemente K, Ca, Mn, Fe und Zn in die Kontrollkarte eingetragen. So können sowohl Geräteschwankungen, Schwankungen des Helium-Flusses, als auch ein etwaiges Abdampfen des Kathodenmaterials der Röntgenröhre registriert werden. Die Werte lagen über einen Zeitraum von zwei Jahren meistens innerhalb der Toleranzgrenze von $\pm 2\sigma$. Der Prozess läuft somit innerhalb der gesetzten Grenzen stabil und es müssen keine Korrekturmaßnahmen durchgeführt werden.^[63, 124, 126] Zudem wurde die Kalibrierung bei 0 kN (lose Bodenproben) und 10 kN (gepresste Bodenproben) jeweils nach einem halben Jahr inklusive Probenvorbereitung wiederholt. Hierauf wird in Kapitel 5.2.5 noch einmal eingegangen.

3.5 Verwendete Software und Datenverarbeitung

Der in dieser Arbeit verwendete EDRFA-Sensor misst die chemische Zusammensetzung der Böden als Elementintensität in *counts* [cts].^[145] Aufgrund der unterschiedlichen Auflösung der WDRFA und EDRFA werden normalerweise zur Auswertung der Spektren bei der WDRFA das Intensitätsmaximum und bei der EDRFA die Peakflächen herangezogen.^[63] Für die klassische univariate Datenauswertung wurde deshalb die von der geräteinternen Software Elbrus 1.2 über einen Gaussfit ermittelten Peakflächen [cps] verwendet. Hierfür wurden, sofern vorhanden, von den Rohspektren die Escape-Peaks entfernt, die Basislinie korrigiert und eine Glättung über zwei Punkte durchgeführt. Sogenannte Escape-Peaks entstehen, wenn im Detektor durch Absorption eines Röntgenphotons Fluoreszenzstrahlung des Detektors erzeugt wird. Diese Strahlung tritt dann im Spektrum als Escape-Peak, im Abstand der Energie auf, um die die Fluoreszenzstrahlung reduziert ist (Fluoreszenzenergie des Detektors). Mit steigender Ordnungszahl nimmt dabei die Wahrscheinlichkeit für Escape-Peaks drastisch ab.^[63]

Durch Messung jeder Probe an fünf verschiedenen Stellen und Berechnung des Mittelwerts, sowie der Standardabweichung (mit *t*-Faktor) für jedes Element wurde die natürliche Heterogenität der Böden mit einbezogen. Insgesamt wurden von 662 Ackerböden und 16 CRM 3390 Spektren aufgenommen. Die Auswertung fand in Excel 2016 statt und die Graphen, sowie die entsprechende Statistik, wurde über Origin® 2019 erstellt.

Um die Ergebnisse der Peakflächen auf ihre Normalverteilung zu überprüfen wurde der sogenannte Shapiro-Wilk-Test, der insbesondere für kleine Stichproben geeignet ist, durchgeführt.^[35] Es wurden 45 Spektren einer Probe aufgenommen und die von der Software ermittelten Peakflächen dem statistischen Test unterzogen. Die entsprechende Verteilung am Beispiel von Calcium in der Probe Goe_182 ist in Abbildung 15 dargestellt.

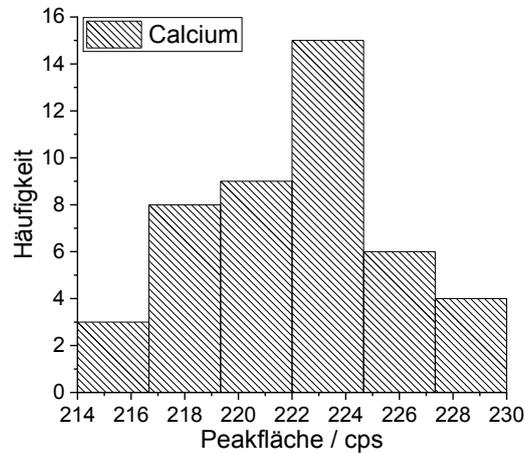


Abbildung 15: Mittels des Shapiro-Wilk-Test ermittelte Normalverteilung der Peakflächen [cps] von Calcium in der Probe Goe_182. Insgesamt wurden 45 Spektren bei den folgenden Messeinstellungen aufgenommen: 29,8 kV, 492 μ A, 60 s.

Mittels des Student-*t*-Tests kann das Vertrauensintervall des Mittelwertes der Grundgesamtheit, also der wahre Wert berechnet werden. Für eine sehr große Anzahl an Bezugsproben gilt für alle Datenpunkte eine Normalverteilung der Grundgesamtheit (wie zuvor gezeigt). Da meist mit einer geringeren Anzahl an Bezugsproben gearbeitet wird, liegt hier keine Normalverteilung zugrunde, sondern eine *t*-Verteilung muss berücksichtigt werden. Diese ist symmetrisch um den Erwartungswert, der das Maximum darstellt, verteilt. Nach Gleichung 17 lautet das Vertrauensintervall:^[124, 127]

$$\text{Vertrauensintervall} = \bar{x} \pm \frac{t \cdot \sigma}{\sqrt{N}} \quad (17)$$

\bar{x} ist der Mittelwert aller Messwerte, σ die Standardabweichung der Messungen, N die Anzahl der Messungen einer Probe und t der sogenannte Student-Faktor für die gewünschte statistische Sicherheit P . Je nach gewählter statistischer Sicherheit und dem Freiheitsgrad ($N-1$) ändert sich t und kann in entsprechenden Tabellen nachgeschlagen werden. Bei fünf Stichproben ($N = 5$) und einer statistischen Sicherheit von $P = 95\%$ ergibt sich ein t -Faktor von 2,776.^[127, 148] Somit wird die Standardabweichung um den Faktor 1,242 erweitert. Wird in dieser Arbeit von der Standardabweichung geredet, so ist diese immer um den entsprechenden Faktor erweitert.

Für die multivariate chemometrische Datenauswertung wurde die Software The Unscrambler® X 10.5.1 verwendet. Aufgrund der großen Datenmenge der Spektren mit 2048 Punkten (X -Variablen) wurden diese für alle chemometrischen Auswertungen im niedrigen und im hohen Energiebereich gekürzt, da es sich bei diesem Teil des Spektrums um Rauschen handelt und sich dort keine Peaks befinden. Somit wurde der spektrale Bereich in den Spektren von 0–24 keV auf 1,00–16,49 keV mit insgesamt 1234 Datenpunkten gekürzt. Die Spektren wurden je nach Element einzeln verwendet oder von der Software automatisch nach der entsprechenden Datenvorbehandlung zu einem gemittelten repräsentativen Spektrum pro Probe reduziert. Die Graphen der erhaltenen Modelle wurden ebenfalls über Origin® 2019 erstellt. Ausreißer innerhalb der Wiederholungsmessungen, sowohl uni- als auch multivariat wurden anhand des Variationskoeffizienten identifiziert. Um zu entscheiden, ob eine Messung als Ausreißer behandelt werden darf, wurde der Ausreißertest nach Dixon durchgeführt.

4. Klassifizierung der Böden mittels Hauptkomponentenanalyse

Im ersten Schritt wurde eine Hauptkomponentenanalyse mit den zertifizierten Referenzmaterialien implementiert und im Anschluss 409 landwirtschaftliche Ackerböden in diese PCA hineinprojiziert. Bei der Projektion werden die Spektren anhand der Spektren der CRM eingeordnet und die Gemeinsamkeiten, sowie Unterschiede der Proben mit denen der CRM verglichen. Diese Variante wurde gewählt, da zu Beginn dieses Projekts nur eine kleinere Auswahl an Bodenproben mit einer geringen Varianz der Elementgehalte zur Verfügung stand. Im Laufe der Zeit wurde das Datenset mit neuen Proben erweitert, die direkt über die bestehende PCA mit CRM eingeordnet werden können. Dies ist insbesondere im Hinblick auf einen späteren Feldeinsatz des Sensors von Vorteil, da es das wiederkehrende Erstellen einer neuen PCA erübrigt.

Das verwendete Datenset besteht aus einer zweidimensionalen Matrix mit 13 Reihen (CRM) und 1234 Spalten (Fluoreszenzintensität pro Kanal) im spektralen Bereich zwischen 1,00–16,49 keV. Die PCA wurde unter Anwendung des NIPALS-Algorithmus (engl. *non-linear iterative partial least squares*) mit vorheriger Mittelzentrierung und automatischer Skalierung der Daten durchgeführt. Unter Verwendung eines Näherungsverfahrens berechnet der eingesetzte Algorithmus nacheinander jede Hauptkomponente.^[109, 149] Zusätzlich wurden die Daten einer Kreuzvalidierung unterzogen. Die Spektren der EDRFA zeigen im Bereich zwischen 2,70 und 3,18 keV einen Ag L_α-Peak der Röntgenröhre, der innerhalb der einzelnen Proben relativ stark in seiner Intensität fluktuiert. Da dieser aufgrund seiner großen Varianz die PCA beeinflussen würde, wurde der spektrale Bereich vor Durchführung der PCA heruntergewichtet. Dieser Peak wurde auch von Hasikova *et al.* in deren Spektren eines Düngers mittels einer Hand-RFA beobachtet.^[41] Verschiedene Datenvorbehandlungen wie Savitzky-Golay-Ableitung, Gauss-Glättung oder Basislinienkorrektur wurden getestet, um möglichst viele Informationen aus den Spektren zu erhalten. Letztendlich konnte kein signifikanter Unterschied zwischen den verschiedenen Datenvorbehandlungen festgestellt werden, sodass die Rohspektren ohne Vorbehandlung für die PCA eingesetzt wurden.

Das Referenzmaterial CRM NCS DC87104 wurde bereits vor Anwendung der PCA ausgeschlossen, da sich bei der univariaten Auswertung gezeigt hat, dass der im Zertifikat angegebene Calcium-Wert von dem hier eingesetzten EDRFA-Sensor unterbestimmt wird. Somit entspricht der Calcium Peak im Spektrum nicht dem tatsächlichen Gehalt der Probe. In Abbildung 16 ist der Score-Plot der an CRM durchgeführten PCA gezeigt, wobei in a) 14 CRM und in b) 13 CRM dargestellt sind. CRM NIST 2710 liegt, wie in Abbildung 16 a) zu sehen, außerhalb der 95 % T²-Ellipse. Da sein Zinkgehalt mit 1,1 wt-% deutlich von dem der anderen CRM abweicht, wird Zn die zweite Hauptkomponente zugewiesen. Mit Blick auf die Ackerböden und deren deutlich niedrigerem Zn-Gehalt wurde das Referenzmaterial deshalb nicht zum Aufbau der PCA verwendet, da es nicht repräsentativ für die Ackerböden ist. Zusätzlich zeigt es einen hohen Einfluss auf den Leverage (> 1). Der entsprechende Loading-Plot zur Hauptkomponentenanalyse ist in Abbildung 16 c) zu sehen.^[134]

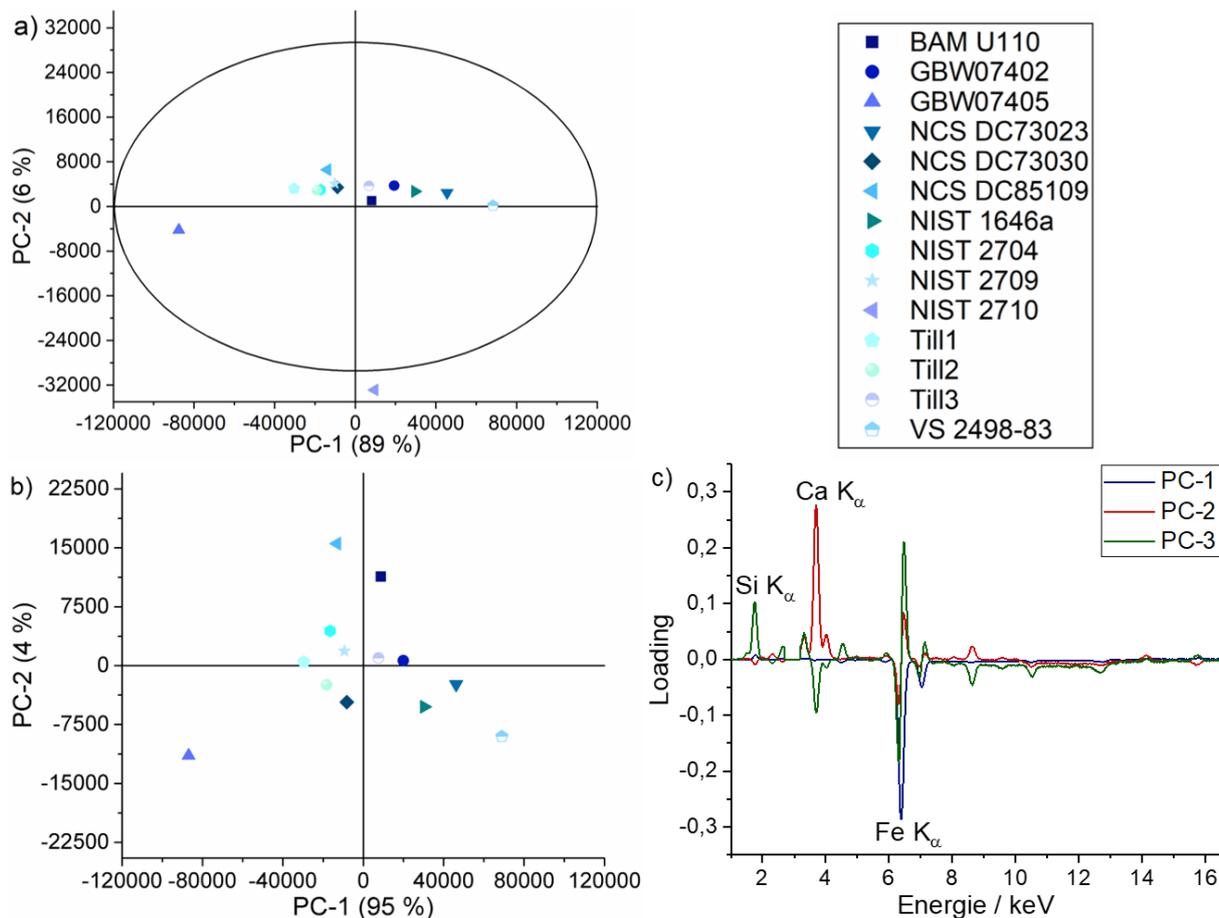


Abbildung 16: a) Score-Plot der PCA mit zwei Hauptkomponenten (PC-1, 89 % und PC-2, 6 %) und einer Gesamtvarianz von 95 % für 14 zertifizierte Referenzmaterialien. Der Kreis spiegelt die 95 % T²-Ellipse wider. b) NIST 2710 liegt außerhalb dieser Ellipse und wurde deswegen von der PCA ausgeschlossen. c) Loading-Plot der Hauptkomponentenanalyse. Die Loadings der PCA für PC-1 (blau, dominiert von Fe), PC-2 (rot, dominiert von Ca) und PC-3 (grün, dominiert von Si) sind gegen die Energie [keV] aufgetragen.

Die Richtung der Peaks im Loading-Plot spiegelt die Lage der Proben im Score-Plot wider. Eisen als erste Hauptkomponente, mit einem negativen Peak, beschreibt, dass Proben mit einem hohen Eisengehalt im Score-Plot auf der horizontalen PC-1 Achse ebenfalls im negativen Bereich positioniert sind. Calcium, als zweite Hauptkomponente, zeichnet sich durch einen positiven Loading aus, sodass Proben mit einem hohen Calciumgehalt einen positiven Score entlang der PC-2 Achse aufweisen. Beide Elementgehalte decken eine Gesamtvarianz von ca. 99 % ab und beschreiben somit den gesamten Datensatz. Die 3. PC Silicium hat ebenfalls einen positiven Peak. Wie in der PCA zu sehen liegt ihr Anteil an der Gesamtvarianz bei < 1 %. Der Si-Gehalt hat somit bei dieser PCA einen vernachlässigbaren Einfluss.^[134]

Die Aufspaltung der Proben im Score-Plot stimmt mit den Elementgehalten in den Zertifikaten überein. CRM GBW07405 liegt im linken unteren Quadranten des Plots und weist mit 8,83 wt-% auch den höchsten Eisengehalt auf, während VS 2498-83 mit 0,69 wt-% den geringsten Gehalt und damit den höchsten PC-1 Score-Wert besitzt. Ähnliche Korrelationen zwischen der ersten Hauptkomponente und Eisen wurde von Kaniu *et al.* publiziert, wobei sie sich darauf fokussierten, den Compton-Peak zur Bestimmung der Bodenqualität in gespikten synthetischen Proben zu nutzen. Dementsprechend teilten sie die Proben anhand ihres Bodentyps im Score-Plot ein und nicht anhand ihrer Textur.^[49, 53] Die zweite PC wird mit 4 % Varianz durch Calcium dominiert. Die Aufspaltung der CRM entlang der vertikalen PC-2 Achse funktioniert besonders gut bei hohen Massengehalten, allerdings für mittlere

und kleinere Ca-Gehalt aufgrund der geringen Varianz nur noch bedingt. Auch bei Calcium kann das CRM NCS DC85109 mit dem höchsten positiven PC-2 Score-Wert dem höchsten Ca-Gehalt zugeordnet werden und GBW07405 mit dem niedrigsten Gehalt ebenfalls dem niedrigsten Score-Wert.^[134]

In diese PCA der CRM wurde eine Matrix aus 409 Zeilen (Ackerböden) und 1234 Spalten (Fluoreszenzintensität der Kanäle) projiziert. In Abbildung 17 ist der Score-Plot der 409 projizierten Ackerböden von zwölf verschiedenen Standorten in Deutschland zu sehen. Alle Hauptkomponenten ergeben zusammen eine Varianz von 99 %, wobei auch hier die PC-1 mit 97 % das Datenset dominiert. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse für die PCA der CRM können die Ackerböden anhand der x-Achse aufgespalten werden. Die Referenzwerte der ICP-OES und WDRFA stimmen mit den entsprechenden positiven und negativen Score-Werten überein.^[134]

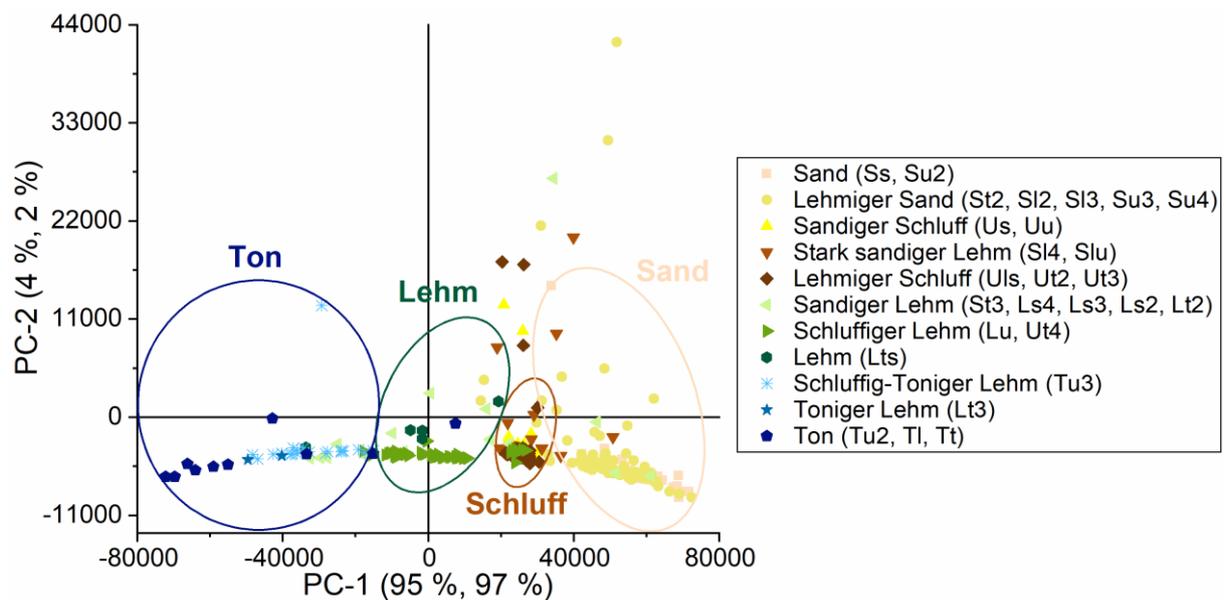


Abbildung 17: Score-Plot der PCA mit zwei Hauptkomponenten (PC-1, 97 % und PC-2, 2 %) für die 409 projizierten Ackerböden aus Deutschland. Die Proben clustern anhand ihrer Textur Ton, Lehm, Schluff und Sand zusammen (nach VDLUFA).

Die Proben wurden anhand ihrer Textur nach der deutschen VDLUFA Verordnung farblich eingefärbt. Bodenproben mit ähnlicher Textur weisen dabei die gleiche Lage in der PCA auf. Insbesondere in den vier Klassen Ton, Lehm, Schluff und Sand kann ein Trend erkannt werden: tonige Böden liegen im linken unteren Quadranten in der PCA mit einem hohen Fe-Gehalt, während schluffige Böden mittig positioniert sind. Sandige Böden weisen hingegen einen geringen Eisengehalt auf und haben einen positiven PC-1 Score. Da die Löslichkeit der Eisenoxide vergleichsweise gering ist, sind sie überwiegend in der Tonfraktion zu finden.^[32, 133, 150-152] Dementsprechend korrespondiert die Aufteilung der Proben mit dem Eisengehalt. Ähnliche Korrelationen, zwischen der Eisen und der Tonfraktion wurden ebenfalls in Böden aus den USA und dem Iran gefunden, allerdings wurde auch hier keine Klassifizierung nach der Textur vorgenommen.^[9, 151] Tonige Böden im linken Teil der PC-1 Achse weisen einen hohen Eisengehalt über 4 wt-% auf, während sandige Böden im rechten Bereich weniger als 1,1 wt-% Eisen enthalten. Der sandige Lehm splittet sich in zwei Gruppen, wobei eine Gruppe enger an den tonigen Lehmen (Tu3) liegt und die andere näher an den schluffigen Proben. Der Grund hierfür liegt in den unterschiedlichen Unterklassen: Die hellgrünen Proben im oberen Teil gehören der Klasse Ls4 an, während die anderen drei Proben zu Lt2 gehören. Lt2 besitzt einen höheren Tonanteil mit 25–35 % als Ls4 mit 17–25 % und damit einen höheren Eisengehalt. Zusätzlich ist der Calciumgehalt mit > 0,95 wt-% ebenfalls höher, als der Gehalt für Lt2 mit < 0,5 wt-%.^[134]

Schluffige Böden wie sandiger Schluff, stark sandiger Lehm und lehmiger Schluff clustern ebenfalls aufgrund ihres ähnlichen Eisengehalts zusammen und können somit nicht in ihre Unterklassen separiert werden. Die vermeintlichen Ausreißer im oberen Teil des Score-Plots weisen alle einen erhöhten Calciumgehalt auf, im Vergleich zu den unteren Proben. Trotz ihrer Lage können die Böden in die entsprechende Kategorie eingeteilt werden. Damit ist durch die Lage der anderen Proben in einem Feld eine Aussage über die Textur weiterhin möglich. Die Bodentextur ist einer der wichtigsten Faktoren, die die Bodeneigenschaften und -funktionen kontrolliert, dazu zählen die Wasser- und Nährstoffspeicherkapazität, die Abgabe von Umweltschadstoffen oder auch die Entwicklung der Wurzeln. Somit sind detaillierte Informationen über die räumliche Verteilung der Textur auf einem Acker ebenfalls essentiell für eine nachhaltige Landwirtschaft.^[134, 153]

Anhand der projizierten PCA wurde zusätzlich auch der Einfluss der Entnahmetiefe auf die Lage der Proben im Score-Plot untersucht. Für sechs Proben aus der Domäne Görzig standen Entnahmetiefen im Bereich von 0–30 cm und 60–90 cm zur Verfügung. Ein Vergleich der Proben zeigt keinen Trend bzgl. der Lage in der PCA und damit keinen Trend hinsichtlich der Ca- und Fe-Gehalte in den Böden. Somit kann auch mit variierender Entnahmetiefe die Textur der Bodenproben bestimmt werden. Die für diese PCA verwendeten CRM und Ackerböden wurden als 10 kN Presslinge gemessen, wobei die Probenvorbereitung in Kapitel 5.1.1 beschrieben wird. Im späteren Feldeinsatz des Sensors werden die Proben allerdings nur noch als lose Bodenproben dargereicht. Um zu überprüfen, ob auch unter realen Messbedingungen eine Klassifizierung weiterhin möglich ist, wurden sowohl die CRM, als auch eine Auswahl an Ackerböden als lose Bodenproben gemessen und wie zuvor beschrieben eine PCA durchgeführt. Ein Vergleich der vier PCA Score-Plots und der Loading-Plots zeigt keinen Unterschied in den Hauptkomponenten, der Varianz der PC's oder der Lage der Proben im Plot. Somit ist eine Einteilung der Textur der Ackerböden anhand ihres Ca- und Fe-Gehalts auch bei einem späteren Feldeinsatz möglich.^[134]

5. Messstrategie zur Quantifizierung der Nährelemente mittels des mobilen EDRFA-Sensors

Findet eine Applikationsentwicklung an spektroskopischen Geräten statt, muss der Sensor kalibriert und validiert werden. Hierfür müssen zuerst unter idealen Bedingungen Ergebnisse ermittelt werden. Erst im Anschluss ist es sinnvoll, den Sensor auf seine Eignung für einen späteren Einsatz unter realen Bedingungen zu untersuchen. Durch das einzelne Verändern der Parameter, wie in diesem Fall zum Beispiel das Messen an losen Bodenproben für einen späteren Online-Einsatz, kann nach und nach der Einfluss auf die Messung ermittelt werden und die Probe in Richtung reale Proben, wie sie auf dem Acker vorliegen, verändert werden. Wichtig zu beachten ist dabei, dass alle Einflussgrößen wie die Dichte der Probe, die Oberflächenbeschaffenheit und der Feuchtigkeitsgehalt einen großen Einfluss auf die Genauigkeit der Messergebnisse haben.^[61, 85] Aus diesen Gründen wurde zu Beginn der Methodenentwicklung dieses Sensors mit gepressten Tabletten und gemahlene Proben gearbeitet. Die allgemeine Vorgehensweise ist hierbei die Auswahl der Kalibrierproben, die entsprechende Probenvorbereitung und im Anschluss die Kalibrierung des Sensors und die Validierung der Modelle.^[85, 147] Die untersuchten Kalibriermodelle werden beispielhaft am Makronährelement Kalium und dem Mikronährelement Mangan dargestellt. Die Graphen der Elemente Al, Si, Ca, Ti, Fe, Cu und Zn befinden sich im Anhang.

5.1 Ackerböden als gepresste Tabletten (10 kN)

5.1.1 Probenvorbereitung

Die Probensets Tex, R, UB, ZALF, Gö_550, Gö_tief, ATB_TB und ATB wurden von den jeweiligen Projektpartnern bereits luftgetrocknet, homogenisiert und auf < 2 mm gesiebt zur Verfügung gestellt. Diese Art der Vorbehandlung ist in der Bodenkunde die allgemeine Vorgehensweise.^[137] Alle anderen Probensets (A, G, Gö, A-Feld, KL, PP, El, OB) wurden luftgetrocknet angeliefert, die jeweiligen Proben mit einem Hammer zerkleinert und auf Korngrößen kleiner < 2 mm mit einem 2 mm Stahlsieb gesiebt. Durch das sogenannte Cross-Riffling Verfahren mit einem Rotations-Kegelprobenteiler *Laborette 27* (Fritsch, Deutschland) wurden die Proben homogenisiert. So weit nicht anders angegeben, wurden alle Proben vor den Referenzmessungen mit der WDRFA und den Messungen mit der EDRFA in ein Probengefäß gefüllt und für 10 min in einer Kugelmühle *Spex Mixer/Mill* (Spex Industries, USA) gemahlen. Die so erhaltenen Korngrößen nach dem Mahlen haben einen Äquivalentdurchmesser von kleiner 500 µm, wobei ein kleiner Anteil auch < 1 mm und < 2 mm aufweist.

Bei der Entnahme der Probe ist darauf zu achten, dass das für weitere Messungen entnommene Material repräsentativ für die Grundgesamtheit der ganzen Probe ist. Ungefähr 6,9 g des jeweiligen Bodens wurden in eine Aluschale mit 32 mm Durchmesser eingewogen (*Mettler PL 300*, Mettler Waagen GmbH, Deutschland) und in einer hydraulischen Presse *HTB 40* (Herzog, Deutschland) für 10 s bei 10 kN zu einer Tablette gepresst. Der Pressdruck von 10 kN wurde ausgewählt, um die Probe möglichst wenig zu verändern, aber eine ausreichend verdichtete Probe zu erhalten. Im Hinblick auf spätere Online-Messungen wurde kein Bindezusatz wie Wachs hinzugefügt.

5.1.2 Quantifizierung der Nährelementgehalte mittels univariater Datenauswertung

5.1.2.1 Univariate Kalibrierung mit zertifizierten Referenzmaterialien

Die klassische univariate Datenauswertung in der Röntgenfluoreszenzanalyse basiert auf einer linearen Regression der erhaltenen Nettosignale gegen den Massengehalt gut charakterisierter Standards. Ziel der linearen Regression ist es die Gleichung zu finden, die die Beziehung zwischen dem Sensorsignal (y) und dem Massengehalt (w) durch Minimierung der Summe der Quadrate der Residuen am besten beschreibt (Methode der kleinsten Quadrate). Diese Gleichung wird durch folgende Beziehung charakterisiert:^[124, 154, 155]

$$y = m \cdot w + b \quad (18)$$

wobei m der Steigung der Geraden (Empfindlichkeit) und b dem Ordinatenabschnitt entspricht.^[155]

Für die Makro- und Mikronährelemente Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu und Zn in den zu Tabletten gepressten CRM wurde eine Kalibrierung erstellt. Die zur Auswertung verwendeten Peaks des Spektrums sind in Kapitel 5.2.2.1, Abbildung 32, dargestellt. Die lineare Regression mit dem 95 % Konfidenzintervall in dunkelgrau und dem 95 % Prognoseband in hellgrau für die Beispiэлеlemente a) Kalium und b) Mangan ist in Abbildung 18 zu sehen. Mit Hilfe des Konfidenzintervalls und des Prognosebands wird die Unsicherheit der Kalibrierung dargestellt. So gibt das Konfidenzintervall den Bereich an, in dem die „richtige“ Regressionsgerade mit der gewählten statistischen Sicherheit liegt.^[131, 155] Die entsprechenden Graphen der anderen Elemente befinden sich im Anhang.

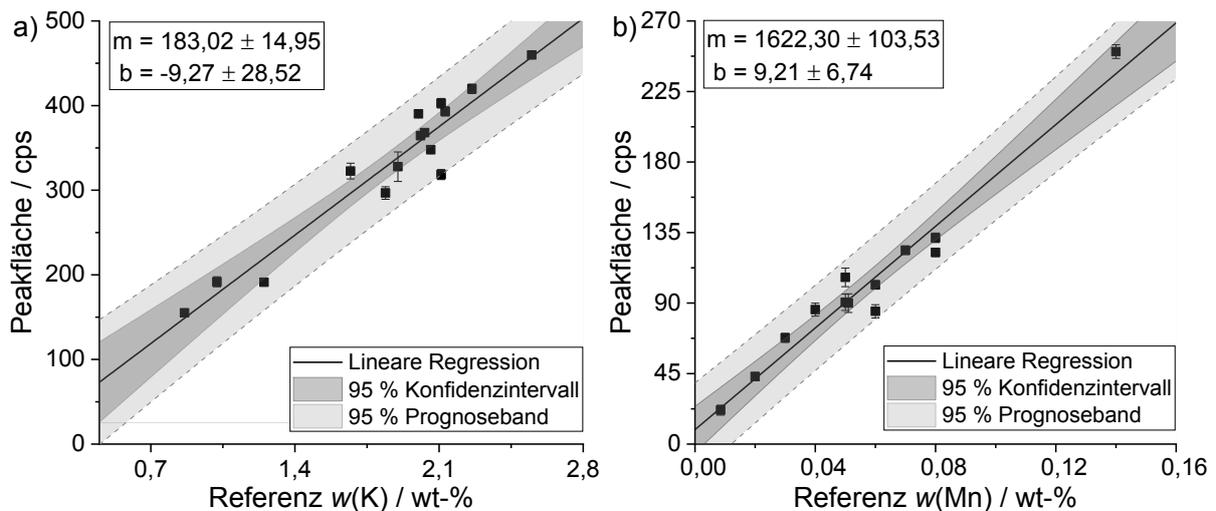


Abbildung 18: Univariat ermittelte Peakflächen [cps] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente a) Kalium und b) Mangan in den zu Tabletten gepressten CRM (10 kN). Sowohl das 95 % Konfidenzintervall (dunkelgrau), als auch das 95 % Prognoseband (hellgrau) sind angegeben.

Für die Elemente Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu und Zn konnte ein linearer Zusammenhang zwischen dem Signal der EDRFA und dem entsprechenden Massengehalt ermittelt werden, wobei alle Proben innerhalb des 95 %igen Prognosebands liegen. Wie in der Literatur bereits bekannt, lassen sich Elemente mit $Z < 12$, also zum Beispiel Natrium und Magnesium, in den meisten Fällen nicht mit der EDRFA quantifizieren. Der Grund hierfür liegt in der geringeren Auflösung und den höheren Nachweisgrenzen im Vergleich zu den stationären Wellenlängen-dispersiven Aufbauten. Zudem findet eine Dämpfung der charakteristischen Röntgenstrahlen von Magnesium am Be-Fenster des Detektors statt.^[53, 88] Da mit sinkender Ordnungszahl die Empfindlichkeit der RFA deutlich abnimmt, stellen auch andere leichte Elemente eine erhebliche Herausforderung bei der Quantifizierung da. Für Aluminium ($Z = 13$) konnte trotz seiner großen Massengehalte im Boden ($w(\text{Al}) = 2,5\text{--}9,7$ wt-%) kein linearer

Zusammenhang ermittelt werden, da die Peakflächen eine zu große Streuung aufweisen. Phosphor und Schwefel sind im Vergleich zu Aluminium deutlich schwerer und lassen sich mit einer höheren Fluoreszenzausbeute durch die Röntgenstrahlen anregen. In den meisten Ackerböden liegen die Elementgehalte dieser Nährelemente allerdings deutlich unter 0,05 und 0,023 wt-%, also im Spurenbereich. Die in Kapitel 5.2.2.3 berechneten Nachweisgrenzen für den hier eingesetzten Sensor liegen mit 0,147 und 0,059 wt-% über den in Böden enthaltenen Massengehalten. Somit ist eine Quantifizierung dieser beiden Elemente bereits unter idealen Bedingungen nicht möglich. Um die Nachweisgrenzen für beide Elemente im Spurenbereich zu verbessern, müsste die Probe unter Vakuum gemessen werden, was für einen späteren Feldeinsatz nicht geeignet ist. Auch bei den schweren Elementen Kupfer und Zink mussten einige CRM von der Kalibriergeraden ausgeschlossen werden, da ihr Elementgehalt unter der Nachweisgrenze liegt und sie somit unter- oder überbestimmt werden würden. Gerade bei Kupfer weisen viele Böden Massengehalte $< 0,001$ wt-% auf.

Eines der Referenzmaterialien, CRM NCS DC87104, musste von der Ca-Kalibrierung ausgeschlossen werden. Trotz eines Elementgehalts von 6,5 wt-% lag die ermittelte Peakfläche deutlich unter der einer Probe mit 5,8 wt-%. Zum einen kann es zum Auftreten von Matrixeffekten, sogenannten Absorptions- oder Steigerungseffekten gekommen sein, zum anderen kann sich die Kalibrierung auch außerhalb des linearen dynamischen Bereichs befinden.^[95] Im späteren Teil dieser Arbeit wird hierauf noch einmal eingegangen. Ein Sonderfall stellt das Element Eisen dar. Der lineare Zusammenhang über den gesamten Konzentrationsbereich von Fe in den CRM von 0,7–8,8 wt-% ist nicht gegeben. Es zeigt sich, dass bei > 4 wt-% eine Trennung der Kalibriergeraden vorgenommen werden muss und jeweils eine Kalibriergerade für Proben mit Massengehalten ≤ 4 wt-% und eine für > 4 wt-% erstellt werden sollte. Prinzipiell kommen gerade in Ackerböden eher kleinere Eisengehalte vor ($\bar{x}_{N=662} = 2,07$ wt-%), sodass vor allem die Kalibriergerade für kleinere Massengehalte von Relevanz ist. In Abbildung 19 sind die entsprechenden linearen Regressionen für beide Bereiche mit dem 95 %igen Konfidenzintervall und dem 95 %igen Prognoseband dargestellt.

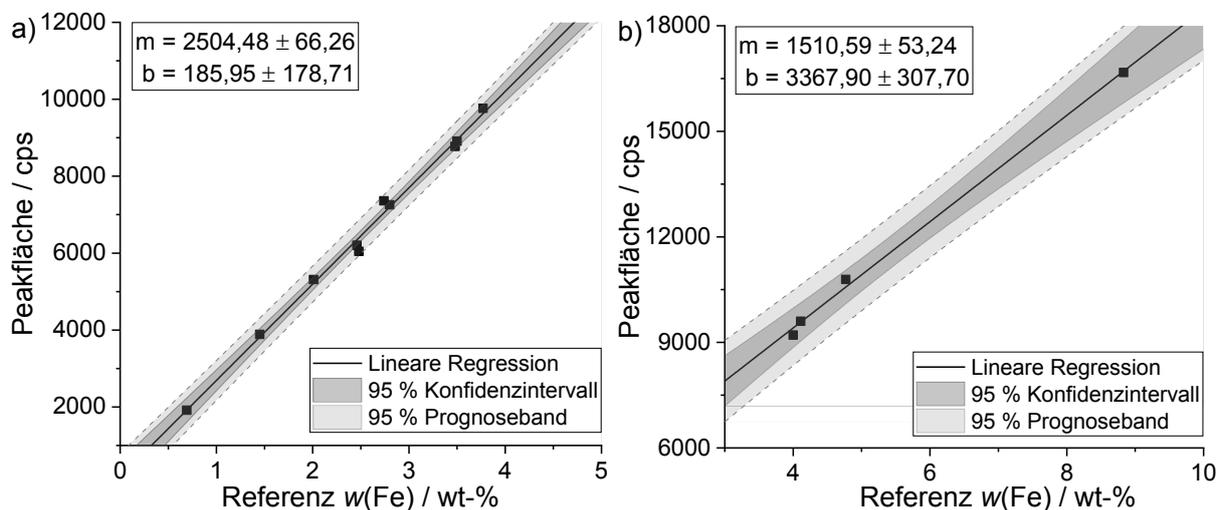


Abbildung 19: Univariat ermittelte Peakflächen [cps] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für das Element Eisen in den zu Tabletten gepressten CRM (10 kN). a) Für Referenzwerte ≤ 4 wt-%. b) Für Referenzwerte > 4 wt-%. Sowohl das 95 % Konfidenzintervall (dunkelgrau), als auch das 95 % Prognoseband (hellgrau) sind angegeben.

Um den linearen Zusammenhang zu überprüfen wurden die Residuen der Kalibriergeraden auf Trends und Abweichungen hin untersucht, wobei die Residuen e_i den Unterschied zwischen der beobachteten Variablen y_i (Peakfläche des Analyten) und der über das Modell bestimmten Peakfläche \hat{y}_i widerspiegeln.^[156]

$$e_i = y_i - \hat{y}_i \text{ mit } i = 1, \dots, N; \text{ bei } N \text{ Beobachtungen} \quad (19)$$

Wie in Abbildung 20 zu sehen, ergeben sich für a) Kalium und b) Mangan keine Trends bzgl. der Lage der Residuen.

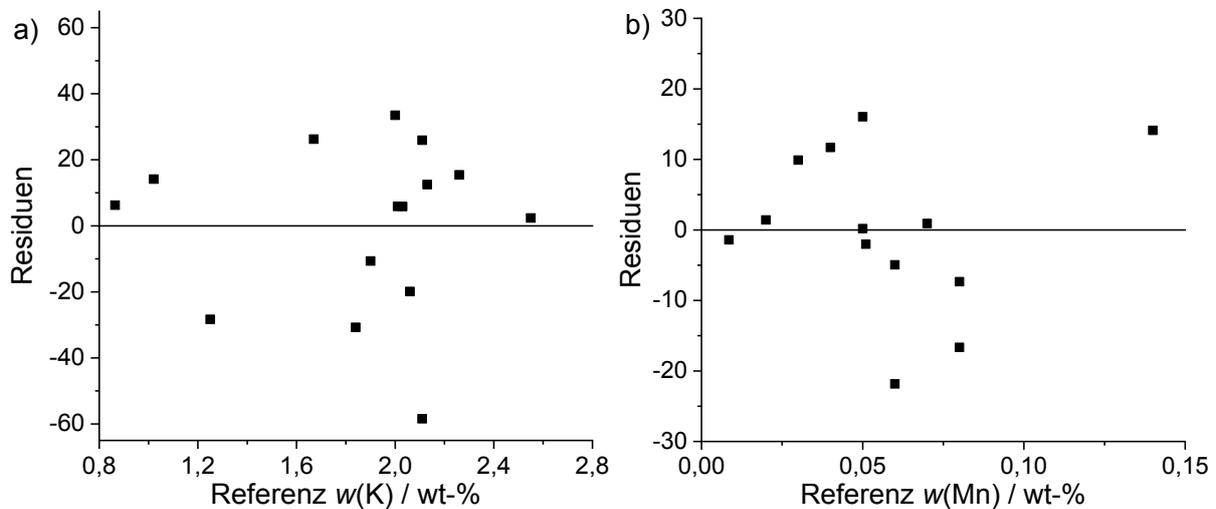


Abbildung 20: Residuen zur univariaten linearen Regression der Peakflächen gegen die Massengehalte der Referenz [wt-%] für a) Kalium und b) Mangan in den zu Tabletten gepressten CRM (10 kN). Die Residuen gehören zu den entsprechenden Kalibrierungen in Abbildung 18.

Aufgrund der teilweise deutlich variierenden Elementgehalte in den CRM können einzelne Proben vergleichsweise stark von anderen abweichen. Gerade bei Mangan weisen die meisten Proben einen Massengehalt unter 0,08 wt-% auf und nur drei Proben einen Anteil über 0,13 wt-%. Diese Proben mit hohen Konzentrationen üben einen besonders starken Einfluss auf die Kalibriergerade aus (engl. *leverage*).^[155] Trotz eines Variationskoeffizienten von 46 % in den Ackerböden sollten zwei CRM von der Kalibrierung ausgeschlossen werden, da sie zu hohe Elementgehalte aufweisen. Die verwendete Anzahl an Proben zum Aufbau der Kalibriergeraden schwankt deshalb von Analyt zu Analyt und ist in den Tabellen der entsprechenden Kapitel zu finden. Werden, wie in diesem Fall, feste Standards mit mehreren Analyten in der Matrix verwendet, ist eine äquidistante Verteilung der Kalibrierpunkte nur bedingt möglich.

Zur besseren Vergleichbarkeit der Korrelationen zwischen der univariaten Datenauswertung und der später behandelten PLSR sind auch die mit der Kalibrierung ermittelten Elementgehalte (Vorhersage w) gegen die Referenzwerte (Referenz w) aufgetragen. Es wurde sowohl eine Kreuzvalidierung, als auch eine externe Validierung mit 20 Bodenproben durchgeführt. Die Bodenproben für das unabhängige Validierdatenset wurden willkürlich anhand ihres durch die WDRFA ermittelten Elementgehalts aus der gesamten Population ausgewählt, um für jedes Element einen möglichst großen linearen dynamischen Bereich zu erreichen. Zusätzlich wurde darauf geachtet, dass die Proben möglichst verschiedene Texturen und Entnahmestandorte abdecken. In Abbildung 21, sowie im Anhang sind die entsprechenden Korrelationsdarstellungen mit der externen Validierung gezeigt. Die Kreuzvalidierung, deren Abbildungen nicht dargestellt sind, beruht darauf, dass jeweils eine Probe aus der Kalibrierung entfernt und diese Probe mit der neuen Kalibrierung ausgewertet wird. So kann mit Hilfe des Kalibrierprobensets validiert werden, ohne dass ein weiteres Probenset zur Verfügung stehen muss. Ein Nachteil liegt allerdings darin, dass einzelne Proben, die einen größeren Abstand zu den anderen Proben aufweisen (hoher *leverage*), insbesondere im niedrigen und hohen Massenbereich die Validierung deutlich schlechter werden lassen, da diese Proben einen großen Einfluss auf die Kalibrierung ausüben.

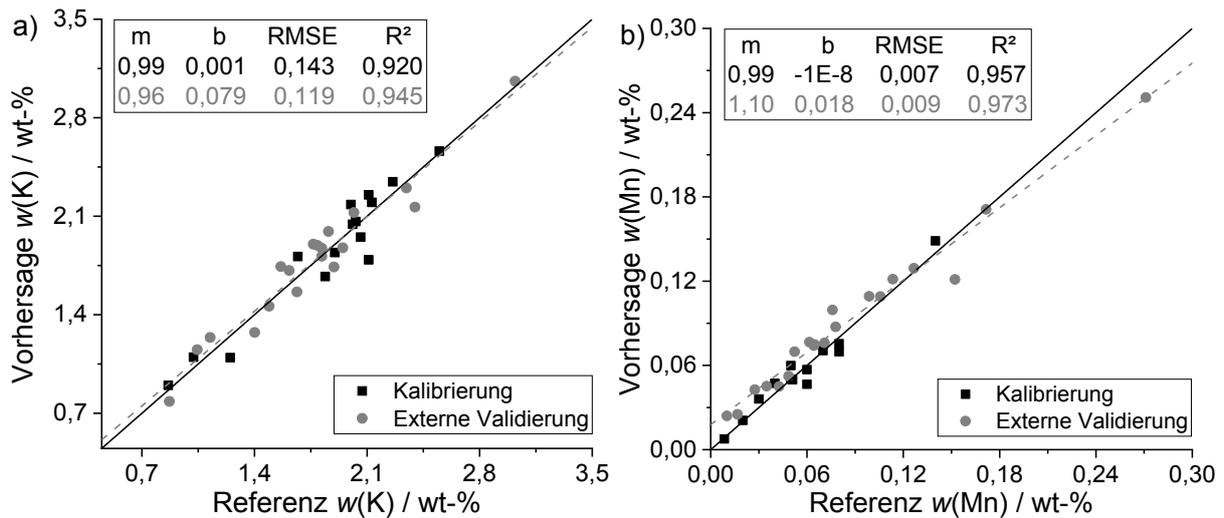


Abbildung 21: Univariat vorhergesagte Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente a) Kalium und b) Mangan in den zu Tabletten gepressten CRM (10 kN). Die Validierung mit einem externen Probenstet ist in grau angegeben.

Wie bereits zuvor ergeben sich lineare Korrelationen zwischen den vorhergesagten Elementgehalten und den Referenzwerten. Die externe Validierung stimmt für die Elemente K, Ca, Ti und $Fe_{\leq 4 \text{ wt-\%}}$ sehr gut überein, für die Elemente Si, Mn, $Fe_{> 4 \text{ wt-\%}}$ und Zn hingegen weicht die externe Validierung stärker von der linearen Regression der Kalibrierung ab. Zur Evaluierung der Modellperformance wurde sowohl das Bestimmtheitsmaß R^2 , als auch der RMSE betrachtet. Das R^2 sollte dabei nahe an 1 liegen und der RMSE möglichst klein sein.^[73, 115] In Tabelle 9 ist die deskriptive Statistik der linearen Regression für die verschiedenen Elemente der univariaten Datenauswertung an gepressten Tabletten aufgelistet. Wird R^2 der Kalibrierung und Validierung miteinander verglichen, so stimmt dieser sehr gut mit einer Abweichung < 3 % überein. Nur bei Silicium ist eine etwas stärkere Abweichung zu erkennen: 0,921 vs. 0,863. Damit liegt die Gesamtvarianz der gemessenen Werte y beschrieben durch den Analytgehalt w bei über 92 % ($R^2 > 0,92$).^[109] Die sehr guten Korrelationen R^2 spiegeln sich auch in einem niedrigen RMSEC und RMSECV wider. Wie zu erwarten, sind die Ergebnisse für die Kreuzvalidierung etwas besser als für die unabhängige externe Validierung.

Tabelle 9: Deskriptive Statistik für die lineare Regression der univariaten Datenauswertung an zu Tabletten gepressten CRM (10 kN). Anzahl der verwendeten Proben N , der Bias, R^2 , sowie der RMSE [wt-%] der vorhergesagten Elementgehalte gegen die Massengehalte der Referenz für die Kalibrierung und Kreuzvalidierung.

Element	N	R^2_{Kal}	R^2_{Val}	RMSEC wt-%	RMSECV wt-%	Bias wt-%
Al	–	–	–	–	–	–
Si	12	0,921	0,863	1,315	1,676	0,142
K	15	0,920	0,903	0,143	0,158	-0,002
Ca	13	0,993	0,986	0,144	0,196	0,005
Ti	14	0,952	0,929	0,029	0,035	0,0007
Mn	13	0,957	0,934	0,007	0,010	-0,0013
Fe	15	0,994	0,993	0,076	0,088	-0,001
		0,998	0,982	0,088	0,297	0,260
Cu	4	0,999	0,992	0,0004	0,0010	0,0003
Zn	11	0,989	0,985	0,0013	0,0018	-0,0007

Um die Modellperformance hinsichtlich der Vorhersagegüte der Elementgehalte in Böden zu untersuchen, wurde das Kalibriermodell auf ein unabhängiges Testset aus 662 Ackerböden angewendet. Die entsprechende deskriptive Statistik bestehend aus der gemittelten relativen Messabweichung (RE_{gem}), der mittleren absoluten Vorhersageabweichung (MAE), dem RMSEP und dem gemittelten Variationskoeffizienten (CV_{gem}) der vorhergesagten Massengehalte ist in Tabelle 10 aufgeführt. Die Formeln zur Berechnung der Parameter finden sich in Kapitel 1.3.3.

Tabelle 10: Statistische Parameter zur Vorhersagegüte der Elementgehalte in 662 Ackerböden mit der univariaten Kalibrierung an zu Tabletten gepressten CRM (10 kN).

Element	RE_{gem} %	MAE wt-%	RMSEP wt-%	CV_{gem} %
Al	–	–	–	–
Si	14,3	4,56	5,14	1,2
K	8,2	0,144	0,175	2,9
Ca	7,3	0,067	0,132	3,8
Ti	10,7	0,041	0,048	6,6
Mn	18,3	0,010	0,013	8,5
Fe	6,7	0,144	0,205	2,2
Cu	–	–	–	–
Zn*	45,4	0,0025	0,0029	16,4

*Es wurden Proben verwendet, die über 0,0059 wt-% Zn als Gehalt vorhergesagen (543 Proben).

Für die Elemente K, Ca und Fe liegt der RE_{gem} unter 9 %, während er für Si, Ti und Mn auf bis zu 19 % ansteigt. Hier lässt sich keine Tendenz der Vorhersagefähigkeit hinsichtlich der Ordnungszahl der Elemente finden. Die Massengehalte von Kupfer und Zink können beide nicht vorhergesagt werden, was sich in einem RE_{gem} von > 100 % für Cu und 46 % für Zn ausdrückt, obwohl für höhere Elementgehalte ein linearer Zusammenhang zwischen Peakfläche und Massengehalt ermittelt wurde. Das Kalibriermodell suggeriert somit eine potentiell mögliche Quantifizierung der beiden Elemente, die allerdings keine genauen und sinnvollen Ergebnisse liefert, wie anhand der Validierung zu sehen. Ein weiterer Parameter, der RMSEP, spiegelt die Genauigkeit der Methode wider. Je kleiner der RMSEP, desto verlässlicher sind die vorhergesagten Elementgehalte.^[43] Dabei ist allerdings zu beachten, dass der RMSEP von der Größenordnung der vorhergesagten Elementgehalte abhängt und somit für Si deutlich größer ist, als zum Beispiel für Mn. Dementsprechend kann der RMSEP nur innerhalb eines Analyten verglichen werden. Der CV_{gem} ist ebenfalls von Bedeutung, da er die Streuung innerhalb der Wiederholungen und damit auch die Homogenität der Probe angibt. Hier liegen für die Elemente Si bis Fe alle Werte unter 9 %.

5.1.2.2 Univariate Kalibrierung mit Ackerböden

Für robuste Kalibriergeraden muss die Matrix der Kalibrierproben möglichst ähnlich zur Matrix der Analyten sein. Aus der heterogenen Gesamtpopulation der 662 Ackerböden wurden 41 unabhängige Proben ($N = 41$) herausgesucht, wobei darauf geachtet wurde, möglichst jede Texturunterklasse, sowie jeden Standort zu berücksichtigen, um ein möglichst diverses Kalibrierprobenset zu erhalten. Diese 41 Proben decken den Bereich der Elementgehalte, so weit möglich, vollständig ab, sodass sie für das Kalibriermodell eines jeden hier untersuchten Elements verwendet werden können. Für die Kalibrierfunktion wurden die mit der EDRFA bestimmten und über fünf Werte gemittelten Peakflächen mit ihrer Standardabweichung gegen die mit der WDRFA bestimmten Referenzwerte aufgetragen. Zusätzlich wurde ein drittes Kalibriermodell durch Erweiterung des Probensets mit den 15 CRM

($N = 56$) erstellt. Die entsprechenden Graphen für die Elemente K und Mn mit dem 95 %igen Konfidenzintervall und dem 95 %igen Prognoseband sind in Abbildung 22 für a, b) die Ackerböden und c, d) die Ackerböden mit CRM dargestellt.

Wie zuvor für die CRM zeigen die hier erhaltenen Kalibriergeraden für alle Elemente, außer Eisen, einen linearen Zusammenhang über den gesamten Konzentrationsbereich. In der Kalibriergeraden von Calcium ist dieser lineare Verlauf auch im Bereich der hohen Massengehalte über 6 wt-% besonders interessant. Das Referenzmaterial NCS DC87104 musste, wie in Kapitel 5.1.2.1 erläutert, von der Kalibrierung ausgeschlossen werden, da bei einem Massengehalt von 6,48 wt-% die ermittelte Peakfläche deutlich zu klein war. Daraus konnte geschlossen werden, dass Calcium ab einem Massengehalt von 6 wt-% keinen funktionalen Zusammenhang mehr aufweist.

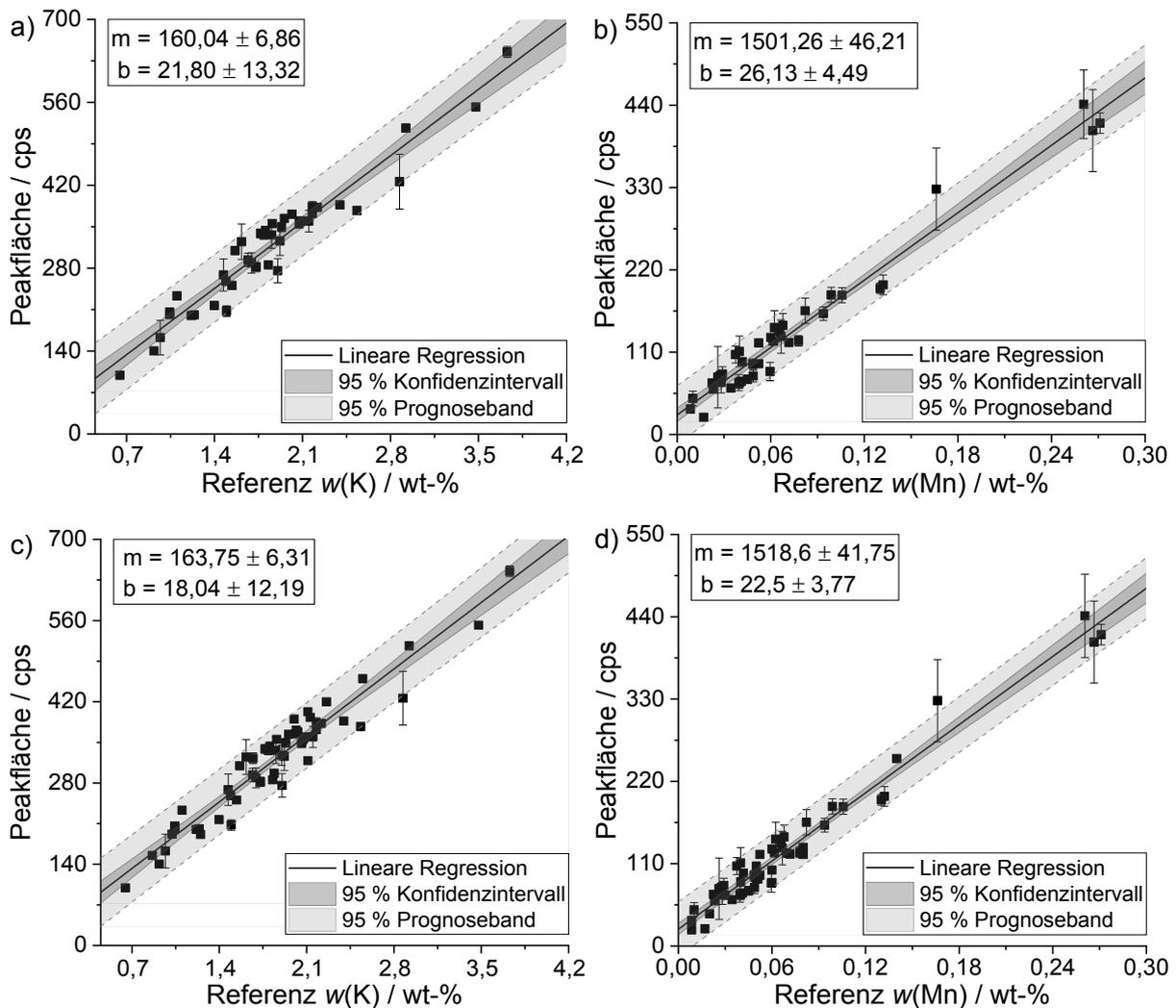


Abbildung 22: Univariat ermittelte Peakflächen [cps] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Kalium und Mangan in den zu Tabletten gepressten Ackerböden (a, b) und in den Ackerböden und den CRM (c, d). Sowohl das 95 % Konfidenzintervall (dunkelgrau), als auch das 95 % Prognoseband (hellgrau) sind angegeben.

Wie in der Abbildung zu sehen ist auch im hohen Konzentrationsbereich ein linearer Zusammenhang gegeben. Die Matrix des CRM weicht somit stark von der Matrix der anderen Böden ab, sodass Matrixeffekte zu verringerten Signalen führen. K als benachbartes Element weist allerdings keine erhöhten Intensitäten auf, was eine Absorption der Strahlung ausschließt. Dieses Beispiel zeigt, wie wichtig es ist, mehrere Proben bei höheren Elementgehalten in den Kalibrierfunktionen zu berücksichtigen, um solche gegebenenfalls entstehenden Fehlinterpretationen auszuschließen. In

Abbildung 23 sind die Empfindlichkeiten der Kalibriergeraden mit zertifizierten Referenzmaterialien (CRM), mit Ackerböden (RA) und der Kalibriergeraden mit beiden Probensets (RA+CRM) für die verschiedenen Elemente aufgetragen.

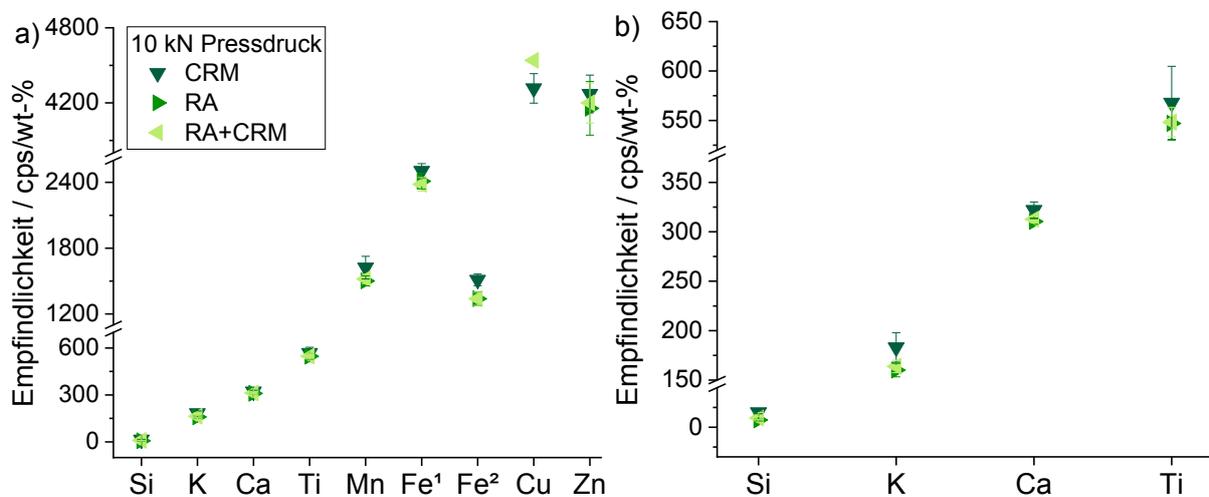


Abbildung 23: a) Vergleich der Empfindlichkeiten [cps/wt-%] der Kalibriergeraden mit CRM, Ackerböden (RA) und Ackerböden + CRM (RA+CRM) für die Elemente Si bis Zn. Fe¹ steht für die Empfindlichkeit der Kalibriergeraden ≤ 4 wt-%, Fe² für die der Kalibriergeraden > 4 wt-%. b) Der Ausschnitt für die Elemente Al bis Ti.

Der Trend, dass die Empfindlichkeit mit sinkender Ordnungszahl abnimmt, lässt sich anhand der Graphen deutlich erkennen. Für leichte Elemente wie Silicium liegt die Empfindlichkeit bei unter 20 cps/wt-%, während sie für schwere Elemente wie Zn mehr als 4000 cps/wt-% erreicht. Es ist zu erkennen, dass für alle Elemente das Kalibriermodell mit den CRM die höchste Steigung aufweist, wobei die Steigungen der Kalibriermodelle mit Ackerböden ca. 3–6 % darunterliegen. Kalium mit 13 % und Fe_{>4 wt-%} mit 11 % weichen von diesen Werten ab. Einzig für Kupfer ist die Empfindlichkeit für Ackerböden mit CRM höher, als für das Kalibriermodell mit CRM. In Abbildung 24 ist die lineare Korrelation der ermittelten Elementgehalte gegen die Referenzwerte zu sehen. Die obere Reihe zeigt die Regression für die Ackerböden (a, b), die untere die für die Ackerböden mit den CRM (c, d).

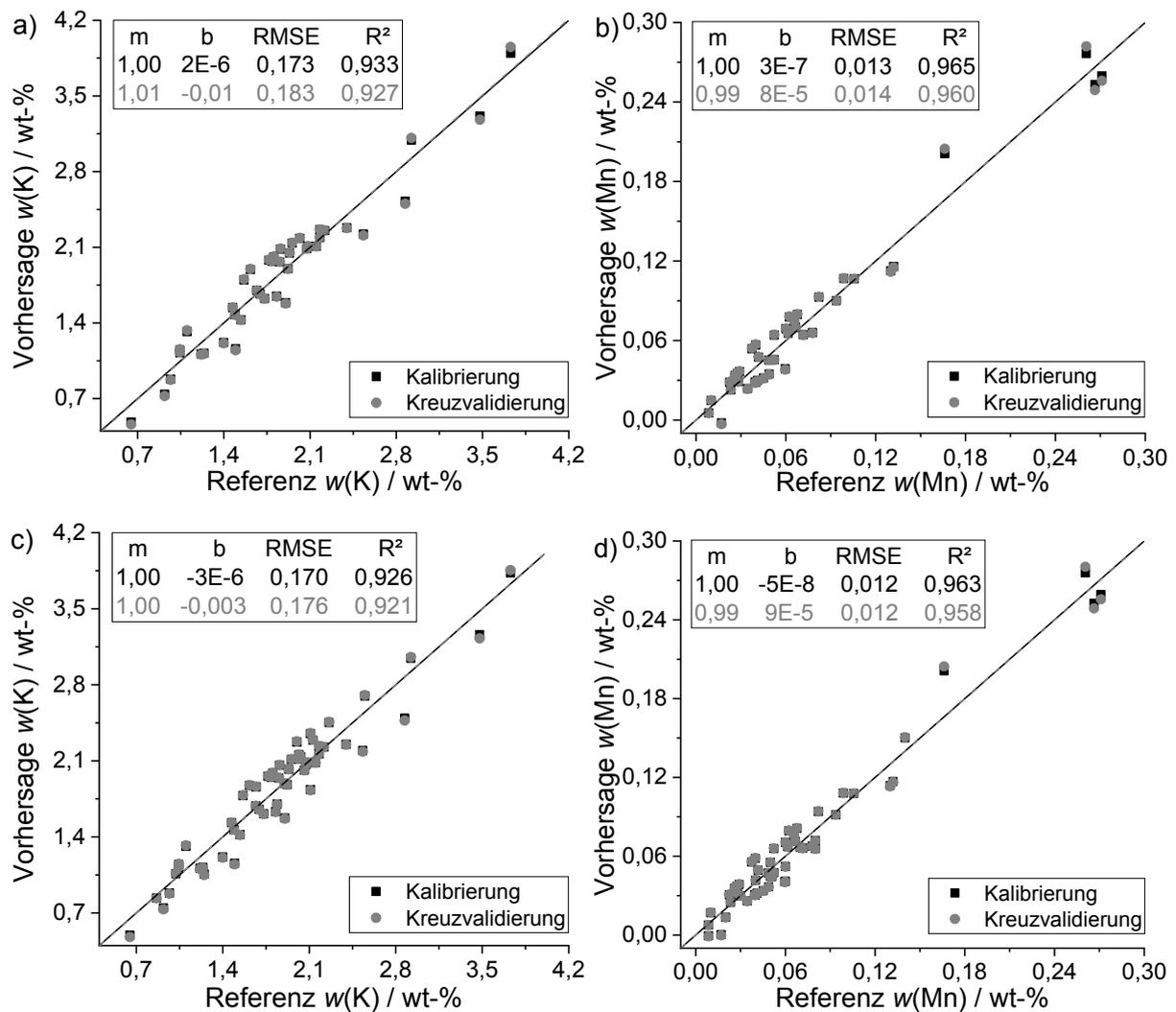


Abbildung 24: Univariat vorhergesagte Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Kalium (a, c) und Mangan (b, d) in den zu Tabletten gepressten Ackerböden (a, b) und den Ackerböden mit CRM (c, d). Alle Daten wurden einer Kreuzvalidierung unterzogen.

Bei beiden Kalibriergeraden fällt eine Clusterung von Proben mit ähnlichen Elementgehalten auf: diese Zentrierung liegt bei Kalium zwischen 1,0–2,4 wt-% und bei Mangan < 0,8 wt-%. Wie zuvor erwähnt, liegen nur einzelne Ackerproben außerhalb dieser Elementgehalte. Der Kalibrierbereich wurde trotzdem so ausgewählt, dass er sowohl den niedrigsten, als auch den höchsten in den Ackerböden dieses Probensets auftretenden Massengehalt abdeckt, auch wenn einzelne Proben einen stärkeren Einfluss auf das Kalibriermodell ausüben. In Tabelle 11 und Tabelle 12 ist die entsprechende deskriptive Statistik der Kalibrierung mit Ackerböden, sowie mit Ackerböden und CRM aufgelistet.

Tabelle 11: Deskriptive Statistik für die lineare Regression der univariaten Datenauswertung an zu Tabletten gepressten Ackerböden (10 kN). Anzahl der verwendeten Proben N , der Bias und R^2 , sowie der RMSE [wt-%] der vorhergesagten Elementgehalte gegen die Massengehalte der Referenz für die Kalibrierung und Kreuzvalidierung.

Element	N	R^2_{Kal}	R^2_{Val}	RMSEC wt-%	RMSECV wt-%	Bias wt-%
Al	–	–	–	–	–	–
Si	39	0,628	0,593	3,420	3,656	0,0123
K	41	0,933	0,927	0,173	0,183	-0,0005
Ca	44	0,997	0,996	0,115	0,128	0,0015
Ti	39	0,965	0,957	0,043	0,047	-0,0007
Mn	40	0,965	0,960	0,013	0,014	-0,00001
Fe	31	0,975	0,973	0,151	0,159	-0,0003
	10	0,983	0,968	0,148	0,201	-0,0092
Cu	–	–	–	–	–	–
Zn	40	0,908	0,883	0,0027	0,0034	0,0002

Tabelle 12: Deskriptive Statistik für die lineare Regression der univariaten Datenauswertung an zu Tabletten gepressten Ackerböden und CRM (10 kN). Anzahl der verwendeten Proben N , der Bias und R^2 , sowie der RMSE [wt-%] der vorhergesagten Elementgehalte gegen die Massengehalte der Referenz für die Kalibrierung und Kreuzvalidierung.

Element	N	R^2_{Kal}	R^2_{Val}	RMSEC wt-%	RMSECV wt-%	Bias wt-%
Al	–	–	–	–	–	–
Si	52	0,478	0,457	4,136	4,504	0,0747
K	56	0,926	0,921	0,170	0,176	-0,0007
Ca	58	0,995	0,994	0,133	0,140	0,0005
Ti	53	0,964	0,958	0,039	0,042	-0,0005
Mn	53	0,963	0,958	0,012	0,012	-0,00001
Fe	43	0,974	0,971	0,165	0,172	-0,0003
	12	0,980	0,970	0,206	0,248	-0,00004
Cu	11	0,912	0,903	0,003	0,0024	0,0002
Zn	51	0,933	0,924	0,0024	0,0027	0,0001

Auch bei den Kalibriermodellen mit Ackerböden und mit Ackerböden und CRM werden sehr gute Korrelationen für die Elemente K, Ca, Ti, Mn, Fe und Zn mit einem $R^2 > 0,92$ erhalten. Für Silicium hingegen werden die Kalibriergeraden deutlich schlechter: $R^2 = 0,921$ vs. $0,628/0,478$. Dieser Trend war zu erwarten, da bereits die externe Validierung beim Kalibriermodell mit CRM eine deutliche Abweichung der Ackerböden von den CRM aufweist. Dementsprechend ist auch der RMSEC und RMSECV fast dreifach so groß im Vergleich zur Kalibrierung mit CRM. Allgemein unterscheidet sich R^2 der drei Kalibriermodelle nur geringfügig innerhalb der einzelnen Elemente. Das höchste R^2 wird für die Kalibrierung mit Ackerböden ermittelt. Dieser Trend weicht nur für die Elemente Si, Fe, Cu und Zn ab. Der RMSE ist bei den meisten Elementen für das Kalibriermodell mit CRM am niedrigsten. Da sich mit den vorhandenen Korrelationen noch keine Aussagen über die Vorhersagefähigkeit der zwei Modelle treffen lassen, wurden die Elementgehalte im Testset vorhergesagt und die entsprechende Statistik angelegt (siehe Tabelle 13).

Tabelle 13: Statistische Parameter zur Vorhersagegüte der Elementgehalte in 662 Ackerböden mit der univariaten Kalibrierung an zu Tabletten gepressten Ackerböden und Ackerböden mit CRM (10 kN).

Element	RA				RA+CRM			
	RE _{gem} %	MAE wt-%	RMSEP wt-%	CV _{gem} %	RE _{gem} %	MAE wt-%	RMSEP wt-%	CV _{gem} %
Si	9,8	3,043	4,027	2,0	8,7	2,732	3,344	1,7
K	11,1	0,195	0,234	3,2	10,3	0,180	0,217	3,2
Ca	14,3	0,100	0,153	3,5	11,7	0,085	0,141	3,9
Ti	11,8	0,045	0,052	6,8	11,6	0,044	0,052	6,8
Mn	14,2	0,008	0,010	10,1	14,9	0,008	0,011	10,7
Fe	7,7	0,152	0,185	2,9	7,8	0,153	0,187	2,3
Cu	–	–	–	–	–	–	–	–
Zn*	54,7	0,0030	0,0033	15,9	52,7	0,0029	0,0032	15,8

*Es wurden Proben verwendet, die über 0,0059 wt-% Zn als Gehalt vorhersagen (558 Proben für RA, 555 für RA+CRM).

Für die Elemente Ti, Mn, Fe und Zn liegt die gemittelte relative Messabweichung beider Modelle dicht beieinander, während für die Elemente Si, K und Ca die Vorhersagefähigkeit mit Ackerböden und CRM besser wird. Im Vergleich aller drei Auswertemethoden liegen die gemittelten RE für die Kalibrierung mit dem kleinsten Probenstet (den CRM) am niedrigsten. Nur Si mit 14,3 % zu 9,8/8,7 % und Mn mit 18,3 zu 14,2/14,8 % weichen hiervon ab. Der gemittelte CV liegt mit allen drei Auswertemethoden für die Nährelemente Si, K, Ca, Ti und Fe bei kleiner 7 %. Mangan weist mit ca. 9–11 % und Zink mit ca. 16 % eine höhere Streuung auf, was sich durch die sehr kleinen Massengehalte im Boden im Vergleich zu denen der anderen Elemente erklären lässt. Die mittlere absolute Vorhersageabweichung und der RMSEP bestätigen die anhand des gemittelten RE getroffenen Trends.

5.1.3 Quantifizierung der Nährelementgehalte mittels PLSR

5.1.3.1 PLSR mit zertifizierten Referenzmaterialien

Die in dieser Arbeit für die partielle lineare Regression verwendeten Proben wurden in ein Trainings- und ein Validierdatenset aufgeteilt.^[157] Das Trainingsstet bildet eine 15 x 1234 Matrix bestehend aus den 15 CRM und der Intensität pro Kanal. Wie bereits zuvor in der univariaten Datenauswertung wurde automatisch eine Kreuzvalidierung durchgeführt und zusätzlich mit den gleichen zuvor ausgewählten 20 Proben eine externe Validierung vorgenommen.^[119] Mittels der CRM wurde mit Kernel als Algorithmus für jedes Element das robusteste PLSR-Modell ermittelt. Zusätzlich wurde der Einfluss der spektralen Datenvorbehandlung auf die Vorhersagegüte des Massengehalts der Elemente betrachtet. Rohdaten (raw), basislinienkorrigierte Daten (BK), Daten mit Gauss-Glättung (G), sowie Savitzky-Golay-Ableitung mit Glättung (SG) oder Savitzky-Golay-Glättung (SmoothSG) wurden systematisch getestet. Die im weiteren Verlauf dieser Arbeit verwendeten Datenvorbehandlungen werden durch entsprechende Abkürzungen ausgedrückt, wobei die Zahl in Klammern die jeweilige Polynomordnung und/oder die Glättungspunkte angibt. Jede Probe wurde an fünf verschiedenen Positionen gemessen und die Spektren in der Software The Unscrambler® zu einem Spektrum pro Probe reduziert. Es wurden auch Modelle ohne reduzierte Spektren getestet. Hier zeigte sich allerdings bei den meisten Elementen eine deutlich schlechtere Vorhersage des Testsets.

Um über die Güte eines Modells zu entscheiden und Modelle miteinander vergleichen zu können, werden verschiedene Parameter genutzt: R² und der RMSE spiegeln die Qualität der Korrelationsdarstellung von Kalibrierung und Validierung wieder, während der RMSEP die Vorhersagegenauigkeit reflektiert.^[14, 156] Alle drei Parameter wurden auch bereits in der univariaten Datenauswertung

eingeführt. Zudem gelten quantitative Modelle als akkurat, wenn sie einen möglichst niedrigen Bias und eine geringe Standardunsicherheit der Vorhersage korrigiert für den Bias (SEP_{Cor}) aufweisen.^[157] Bei allen ausgewählten Modellen wurde teilweise nicht unbedingt das „beste“ Modell anhand der Parameter R^2 und RMSE der Kalibrierung und Validierung ausgewählt, sondern das Modell mit der kleinsten gemittelten relativen Messabweichung der Proben, um ein Überfitten der Spektren auszuschließen. In Tabelle 14 ist die deskriptive Statistik der Modelle mit fünf unterschiedlichen Datenvorbehandlungen am Beispiel von Mangan dargestellt.

Die statistische Signifikanz der Abweichung der Modelle untereinander wurde über den sogenannten Fisher-Test (F -Test) ermittelt:^[157]

$$F = \frac{(SEP_{Cor_2})^2}{(SEP_{Cor_1})^2} > F_{crit} \text{ mit } SEP_{Cor_1} < SEP_{Cor_2} \quad (20)$$

Sofern der ermittelte F -Wert größer als der F_{crit} -Wert ist, weichen die Modelle signifikant voneinander ab. Der F_{crit} -Wert liegt bei 2,16 für $\alpha = 5\%$ und $N-1$ Freiheitsgrade ($N = 12$). Die Modelle mit den Rohspektren, SG(1,2,3) und BK+G(3) unterscheiden sich nicht signifikant von dem Modell mit SG(2,2,9). Lediglich das Modell mit einer einfachen Basislinienkorrektur weicht signifikant bei $\alpha = 5\%$ von der Savitzky-Golay-Ableitung (2,2,9) ab. Aufgrund der deutlich besseren Vorhersagegüte, ausgedrückt durch einen niedrigen RE_{gem} von 6,8 %, wurde das Modell SG(2,2,9) als das beste angesehen. Diese Vorgehensweise wurde auch für alle anderen Elemente in dieser Arbeit beibehalten, wobei je nach Datenvorbehandlung die Unterschiede nicht immer statistisch signifikant zwischen den Modellen waren.

Tabelle 14: Vergleich der deskriptiven Statistik für die PLSR mit Kreuzvalidierung an zu Tabletten gepressten CRM (10 kN) für verschiedene Datenvorbehandlungen der Rohspektren von Mangan. Algorithmus: Kernel. Alle fünf Spektren wurden zuvor zu einem reduziert.

	R^2_{Kal}	R^2_{Val}	RMSEC wt-%	RMSECV wt-%	Bias wt-%	SEP_{Cor}	LV	RE_{gem} %
raw	0,966	0,956	0,0059	0,0072	-0,0007	0,0074	1	9,1
BK	0,994	0,934	0,0025	0,0088	-0,0020	0,0088	5	9,6
BK+G(3)	0,995	0,972	0,0023	0,0057	-0,0009	0,0085	3	10,9
SG(1,2,3)	0,974	0,969	0,0051	0,0060	-0,0003	0,0062	1	10,3
SG(2,2,9)	0,980	0,972	0,0044	0,0057	-0,0007	0,0058	1	6,8

Wie bereits erwähnt ist für die Auswahl eines verlässlichen Modells der RMSEC und RMSECV besonders wichtig. Er zeigt unter anderem die optimale Anzahl an Faktoren an, die benötigt wird, um die Beziehung zwischen dem Spektrum und dem entsprechenden Element in der PLSR zu beschreiben.^[59] In Abbildung 25 ist der Effekt der Anzahl latenter Variablen LV (Faktoren) auf die Wurzel der mittleren Fehlerquadratsumme für die zu Tabletten gepressten CRM (10 kN) dargestellt.

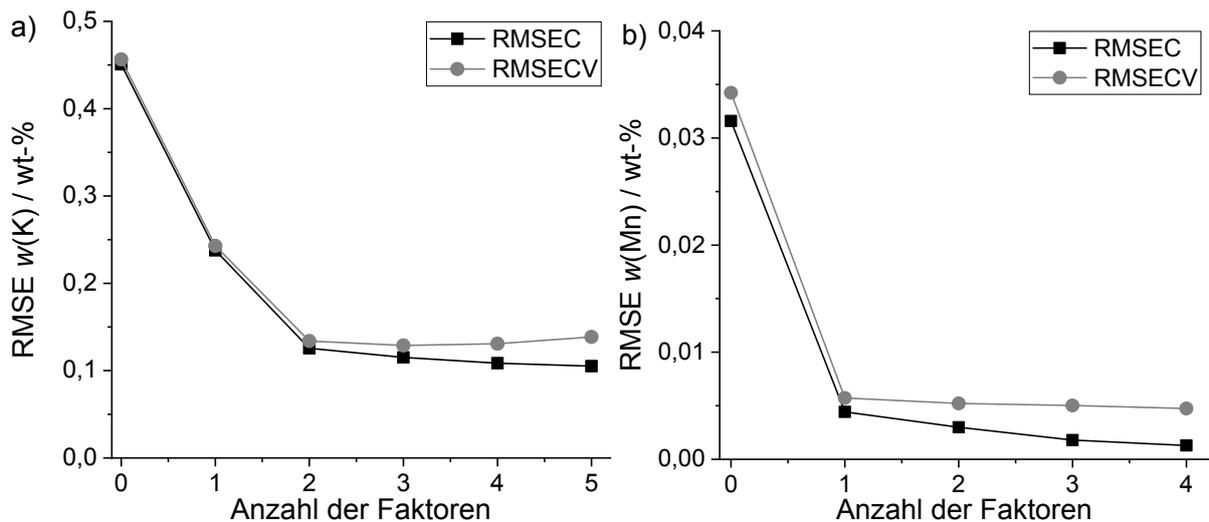


Abbildung 25: Beziehung zwischen der Anzahl latenter Variablen (Faktoren) und dem RMSE für a) Kalium und b) Mangan in den zu Tabletten gepressten CRM (10 kN). Das hier ausgewählte Modell für Kalium hat eine Basislinienkorrektur und das für Mangan eine Savitzky-Golay-Ableitung zweiter Art mit 9 Glättungspunkten.

Wie zu sehen, sinkt sowohl der RMSEC, als auch der RMSECV von Mangan für den ersten Faktor deutlich ab und reduziert sich danach nur noch geringfügig, wobei die Werte für die Kalibrierung und Validierung immer weiter voneinander abweichen. Für das Beispiel Mangan reicht somit ein Faktor von 1, um eine möglichst geringe Abweichung zu erhalten und um das Modell ideal zu beschreiben. Für Kalium ist der Unterschied zwischen Faktor 1 und 2 so drastisch, dass das Modell für Kalium am besten mit 2 Faktoren beschrieben wird. Bei den Faktoren 2 und 1 liegt die erklärte Varianz der Signale bei 92,4 % und 93,2 % für Kalium und 98,1 % und 97,2 % für Mangan. In Abbildung 26 ist die Korrelationsdarstellung der Kalibrierung und der externen Validierung der vorhergesagten Elementgehalte für a) Kalium und b) Mangan gegen den Referenzwert in den zu Tabletten gepressten CRM (10 kN) aufgetragen.

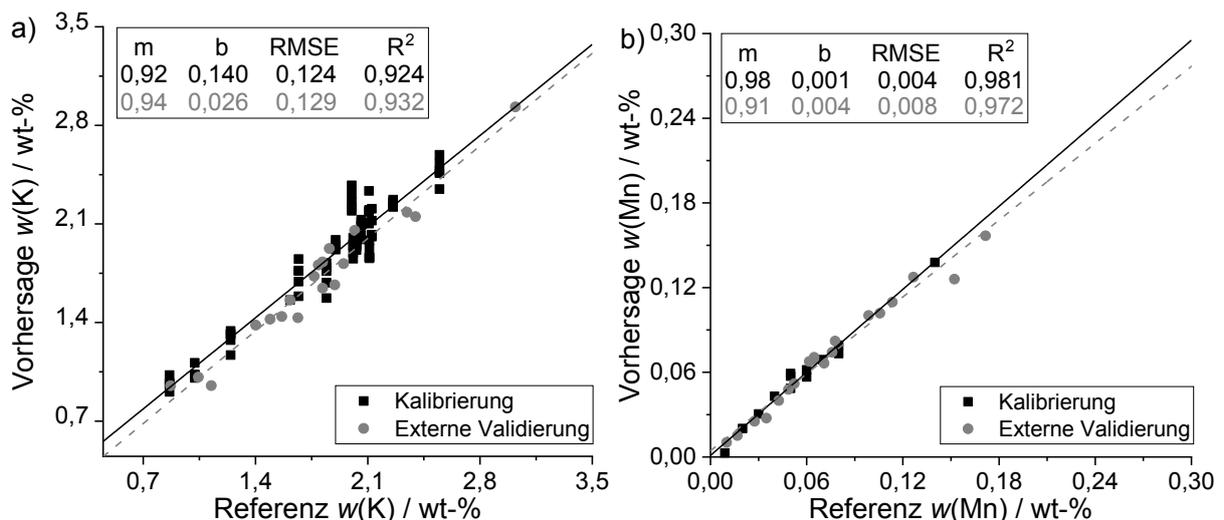


Abbildung 26: Multivariate lineare Regression der vorhergesagten Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente a) Kalium und b) Mangan in den zu Tabletten gepressten CRM (10 kN). Die Validierung mit einem externen Probenstet ist in grau angegeben.

Mittels der hier angewendeten PLSR konnten für alle Elemente lineare Korrelationen zwischen den vorhergesagten Massengehalten aufgetragen gegen die Referenzwerte erzielt werden. Neben den Korrelationen für die bereits zuvor erwähnten Elemente Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe und Zn ist mittels der PLSR auch eine Kalibrierung für das Element Aluminium möglich. Ein R^2 mit 0,748 zeigt zwar nicht die beste Korrelation, allerdings stimmt die externe Validierung mit der Kalibrierung sehr gut überein, so dass diese Korrelation auf Ackerböden angewendet werden kann. Für Eisen konnte im Gegensatz zur univariaten Datenauswertung ein linearer Zusammenhang über den gesamten Konzentrationsbereich von 0,5–8,9 wt-% ermittelt werden. Dies macht eine Auswertung des Elements deutlich leichter, da die ermittelten Peakflächen unbekannter Proben nicht auf niedrige oder hohe Werte überprüft werden müssen.

Die Faktoren, der RMSEC und RMSECV, sowie die anderen relevanten Parameter der besten PLSR-Modelle für 10 kN sind in Tabelle 15 zu sehen. Der für das jeweilige Modell verwendete Bereich des Spektrums (ROI, engl. *region of interest*) ist ebenfalls aufgelistet. Es wurden für jedes Element verschiedene ROI getestet und anhand der erhaltenen Modelle und RE_{gem} der passende Bereich ausgewählt.

Tabelle 15: Deskriptive Statistik für die lineare Regression der PLSR an zu Tabletten gepressten CRM (10 kN). Anzahl der verwendeten Proben N , der Bias und R^2 , sowie der RMSE [wt-%] der vorhergesagten Elementgehalte gegen die Massengehalte der Referenz für die Kalibrierung und Kreuzvalidierung.

Element	N	ROI keV	R^2_{Kal}	R^2_{Val}	RMSEC wt-%	RMSECV wt-%	Bias wt-%	LV
Al	13	1,36–1,56	0,748	0,509	0,764	1,154	0,0013	3
Si	12	1,61–1,92	0,957	0,852	0,863	1,752	-0,2774	3
K	15	3,19–3,48	0,922	0,915	0,126	0,134	-0,0005	2
Ca	13	3,49–4,22	0,991	0,982	0,151	0,224	-0,0088	1
Ti	14	4,26–4,76	0,974	0,941	0,022	0,035	-0,0037	2
Mn	13	5,71–6,08	0,980	0,972	0,004	0,006	-0,0007	1
Fe	15	6,10–7,30	0,994	0,990	0,144	0,189	-0,0237	2
Cu	14	7,76–8,30	0,986	0,962	0,0009	0,0015	-0,0002	3
Zn	11	8,40–8,88	0,999	0,509	0,0004	0,0010	-0,0002	2

Die erhaltenen R^2 der Korrelation von Kalibrierung und Kreuzvalidierung stimmen gut überein und auch die entsprechenden RMSE sind gering. Die Vorhersagegüte der Modelle für die einzelnen Elemente ist in Tabelle 16 dargestellt. Nur die kritischen Elemente Al, Si und Cu benötigen 3 Faktoren, während alle anderen Modelle mit 1–2 Faktoren auskommen.

Tabelle 16: Statistische Parameter zur Vorhersagegüte der Elementgehalte in 662 Ackerböden mit der PLSR an zu Tabletten gepressten CRM (10 kN).

Element	RE_{gem} %	MAE wt-%	RMSEP wt-%	CV_{gem} %
Al	15,8	0,732	0,897	10,5
Si	6,0	1,846	2,288	1,7
K	7,9	0,140	0,172	3,5
Ca	7,0	0,065	0,125	3,2
Ti	7,4	0,027	0,033	5,4
Mn	6,8	0,004	0,006	8,2
Fe	4,6	0,088	0,118	2,3
Cu[#]	12,8	0,0012	0,0024	15,8
Zn[*]	7,1	0,0007	0,0012	10,2

[#]/^{*}Es wurden Proben verwendet, die über 0,003 wt-% Cu/0,0059 wt-% Zn als Gehalt vorhersagen (45/331 Proben).

Die gemittelte relative Messabweichung liegt für alle Elemente, mit Ausnahme von Al, kleiner 8 %. Dementsprechend ist auch der gemittelte Variationskoeffizient mit < 6 % für Si, K, Ca, Ti und Fe, sowie < 11 % für Al, Mn und Zn vergleichsweise niedrig. Für Aluminium wurde das erste Mal ein linearer Zusammenhang gefunden. Mit einem RE_{gem} von 15,8 % ist die Vorhersagefähigkeit dieses Modells gut. Besonders zu erwähnen sind die Ergebnisse der Vorhersagefähigkeit für Zink. Mit einem RE_{gem} von 7,1 % ist im Gegensatz zur univariaten Datenauswertung hier eine genaue Quantifizierung des Elements möglich. Insgesamt wurden für Zink bei allen Modellen nur Proben in der Statistik berücksichtigt, deren vorhergesagter Elementgehalt über 0,0059 wt-% liegt, unabhängig von der Tatsache, ob die Referenz ebenfalls einen Gehalt größer 0,0059 wt-% aufweist. So soll eine Verschlechterung der Statistik durch Proben unter der Nachweisgrenze vermieden werden. 331 Proben weisen einen vorhergesagten Elementgehalt von über 0,0059 wt-% bei der PLSR mit CRM auf, wohingegen bei den drei univariaten Modellen 543, 558 und 555 Proben über diesem Wert liegen. Dieser Unterschied von ca. 40 % erklärt, warum die gemittelte relative Messabweichung für das PLSR-Modell somit deutlich besser ist. Natürlich wäre eine Quantifizierung der Elementgehalte in noch geringeren Spuren wünschenswert, allerdings können so zu mindestens verlässliche Aussagen über besonders hohe Gehalte getroffen werden.

5.1.3.2 PLSR mit Ackerböden

Wie bereits bei der univariaten Datenauswertung wurden auch zwei PLSR-Modelle unter Verwendung der gleichen 41 Ackerböden erstellt. Dies gewährleistet eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse zwischen den verschiedenen Auswertemethoden. In Abbildung 27 sind die entsprechenden Korrelationsdarstellungen der Kalibrierung und Kreuzvalidierung für Kalium und Mangan in den zu Tabletten gepressten Ackerböden (a, b) und den Ackerböden mit CRM (c, d) dargestellt.

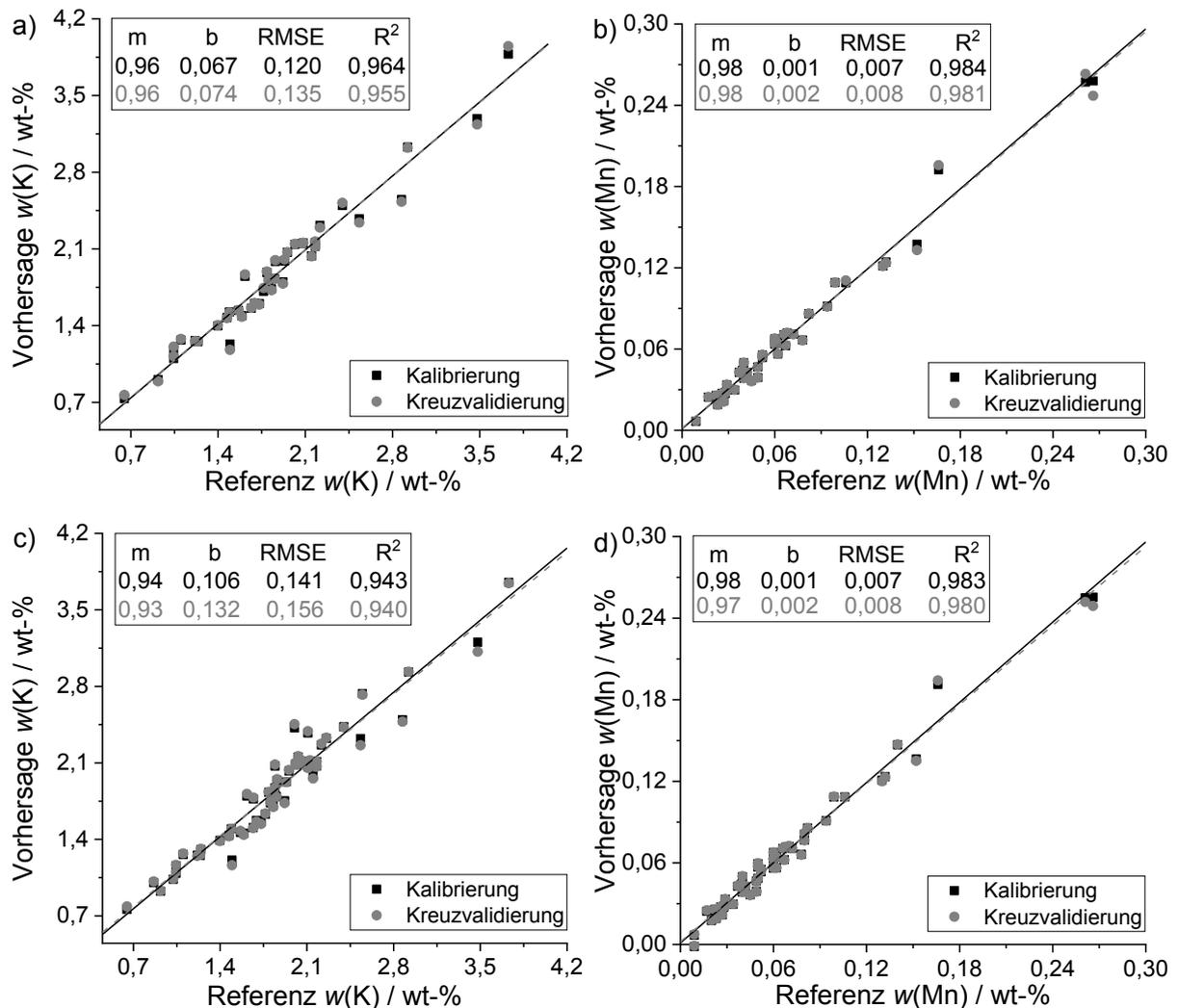


Abbildung 27: Multivariate lineare Regression der vorhergesagten Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massegehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Kalium und Mangan in den zu Tabletten gepressten Ackerböden (a, b) und den Ackerböden mit CRM (c, d). Alle Daten wurden einer Kreuzvalidierung unterzogen.

Der lineare Verlauf der Korrelationsdarstellungen aller Elemente ist mit der PLSR mit CRM zu vergleichen. Für Si, Cu und Zn wird der höchste R² und damit die beste Korrelationsdarstellung für das PLSR-Modell mit CRM erhalten, während bei den Elementen Al, K, Ca, Ti, Mn und Fe das Modell der Ackerböden am besten ist. Gleiche Trends zeigen sich auch bei den anderen bisher erstellten Modellen. Die deskriptive Statistik für die PLSR an zu Tabletten gepressten Ackerböden und Ackerböden mit CRM ist in Tabelle 17 und Tabelle 18 aufgelistet.

Tabelle 17: Deskriptive Statistik für die lineare Regression der PLSR an zu Tabletten gepressten Ackerböden (10 kN). Anzahl der verwendeten Proben N , Bias und R^2 , sowie der RMSE [wt-%] der vorhergesagten Elementgehalte gegen die Massegehalte der Referenz für die Kalibrierung und Kreuzvalidierung.

Element	N	R^2_{Kal}	R^2_{Val}	RMSEC wt-%	RMSECV wt-%	Bias wt-%	LV
Al	41	0,757	0,744	0,773	0,824	-0,0162	2
Si	38	0,944	0,826	1,062	1,882	0,1043	5
K	39	0,964	0,955	0,120	0,135	0,0015	3
Ca	39	0,998	0,997	0,087	0,101	0,0013	1
Ti	40	0,995	0,993	0,020	0,023	-5E-5	2
Mn	40	0,984	0,980	0,007	0,008	-5E-5	1
Fe	41	0,995	0,995	0,127	0,135	-0,0012	2
Cu	–	–	–	–	–	–	–
Zn	37	0,980	0,973	0,0013	0,0015	2E-5	2

Tabelle 18: Deskriptive Statistik für die lineare Regression der PLSR an zu Tabletten gepressten Ackerböden und CRM (10 kN). Anzahl der verwendeten Proben N , der Bias und R^2 , sowie der RMSE [wt-%] der vorhergesagten Elementgehalte gegen die Massegehalte der Referenz für die Kalibrierung und Kreuzvalidierung.

Element	N	R^2_{Kal}	R^2_{Val}	RMSEC wt-%	RMSECV wt-%	Bias wt-%	LV
Al	56	0,677	0,617	0,853	0,831	-0,011	2
Si	54	0,859	0,735	1,790	2,538	0,0039	4
K	54	0,943	0,940	0,141	0,156	-0,0002	3
Ca	52	0,996	0,995	0,114	0,121	-0,0001	1
Ti	54	0,990	0,988	0,024	0,027	-4E-5	2
Mn	53	0,983	0,980	0,007	0,008	-7E-5	1
Fe	56	0,994	0,994	0,134	0,140	-0,0017	2
Cu	26	0,983	0,958	0,0007	0,0012	-0,0001	4
Zn	50	0,984	0,978	0,0021	0,0025	9E-7	2

Der RMSEC der verschiedenen Modelle schwankt insbesondere für K, Ca und Zn vergleichsweise stark, wobei sich kein Trend innerhalb der verschiedenen Modelle erkennen lässt. Das beste Modell mit dem höchsten R^2 weist nicht automatisch auch den niedrigsten RMSEC auf. Die Vorhersagegüte der Elementgehalte an 662 Ackerböden ergibt in Tabelle 19 ähnliche Ergebnisse beider Modelle.

Tabelle 19: Statistische Parameter zur Vorhersagegüte der Elementgehalte in 662 Ackerböden mit der PLSR an zu Tabletten gepressten Ackerböden und an Ackerböden mit CRM (10 kN).

Element	RA				RA+CRM			
	RE _{gem} %	MAE wt-%	RMSEP wt-%	CV _{gem} %	RE _{gem} %	MAE wt-%	RMSEP wt-%	CV _{gem} %
Al	13,0	0,626	0,781	11,9	12,0	0,575	0,715	10,3
Si	6,3	1,936	2,483	10,0	6,7	2,073	2,640	8,1
K	8,9	0,159	0,202	3,7	8,2	0,145	0,183	3,8
Ca	13,7	0,096	0,132	2,7	11,4	0,084	0,123	2,8
Ti	6,8	0,025	0,030	5,5	6,9	0,025	0,031	5,3
Mn	8,4	0,0047	0,0061	9,1	8,2	0,005	0,006	8,5
Fe	5,6	0,104	0,128	2,0	5,1	0,098	0,123	2,1
Cu	–	–	–	–	–	–	–	–
Zn*	16,7	0,0012	0,0014	12,1	10,5	0,0008	0,0010	14,4

*Es wurden Proben verwendet, die über 0,0059 wt-% Zn als Gehalt vorhersagen (401 Proben RA, 364 RA+CRM).

Die Parameter der Vorhersagegüte MAE und RMSEP bestätigen die gemittelte relative Messabweichung: diese liegt für Si, K, Ca, Mn, Fe und Zn deutlich höher bei diesen beiden Kalibriermodellen. Lediglich für Al mit 12 % und Ti mit 6,8 % kann eine Verbesserung durch Modelle mit mehr Kalibrierproben erreicht werden. Ein Grund hierfür kann darin liegen, dass es sich bei den CRM um sehr fein gemahlene Proben handelt. Die Ackerböden hingegen wurden in einer Kugelmühle gemahlen, allerdings liegen die erhaltenen Korngrößen mit < 0,5 mm deutlich über denen der CRM. Die zertifizierten Referenzmaterialien bestehen aus Böden und teilweise auch Flusssedimente aus der ganzen Welt, wohingegen landwirtschaftlich genutzte Ackerböden das Testset bilden. Da sich die Ergebnisse der Modelle mit CRM mit denen der Modelle mit Ackerböden decken, wird von robusten Kalibriermodellen der Probenmatrix gegenüber ausgegangen.

5.1.4 Validierung der ermittelten uni- und multivariaten Modelle

Die Güte eines Kalibriermodells kann beurteilt werden, indem Proben oder Standards bekannter Zusammensetzung eingesetzt werden.^[63] Durch Vergleich des vorhergesagten Massengehalts mit dem des Zertifikats kann im Anschluss die Wiederfindungsrate *W* für jeden Analyten individuell berechnet werden. Neben dem Testset der 662 Bodenproben wurde in dieser Arbeit das Referenzmaterial IAEA Soil-5 zur Überprüfung der Güte der Modelle verwendet. Für die univariate Validierung werden die von der Software ermittelten Peakflächen über die Kalibrierfunktion ausgewertet, während für die multivariate Auswertung das Spektrum eingelesen und ein Massengehalt ausgegeben wird.^[102] Die entsprechenden Einzelwerte der Vorhersagen mit der Standardabweichung für alle drei uni- und multivariaten Kalibriermodelle, sowie die jeweilige Wiederfindungsraten und der Referenzwert der Analyten aus dem Zertifikat sind im Anhang aufgelistet (siehe Tabelle 39 und Tabelle 40). Zur besseren graphischen Darstellung wurden in Abbildung 28 die Abweichungen der Wiederfindungsrate von 100 % für alle drei Kalibriermodelle dargestellt: a) für die univariate Auswertung und b) für die multivariate Auswertung.

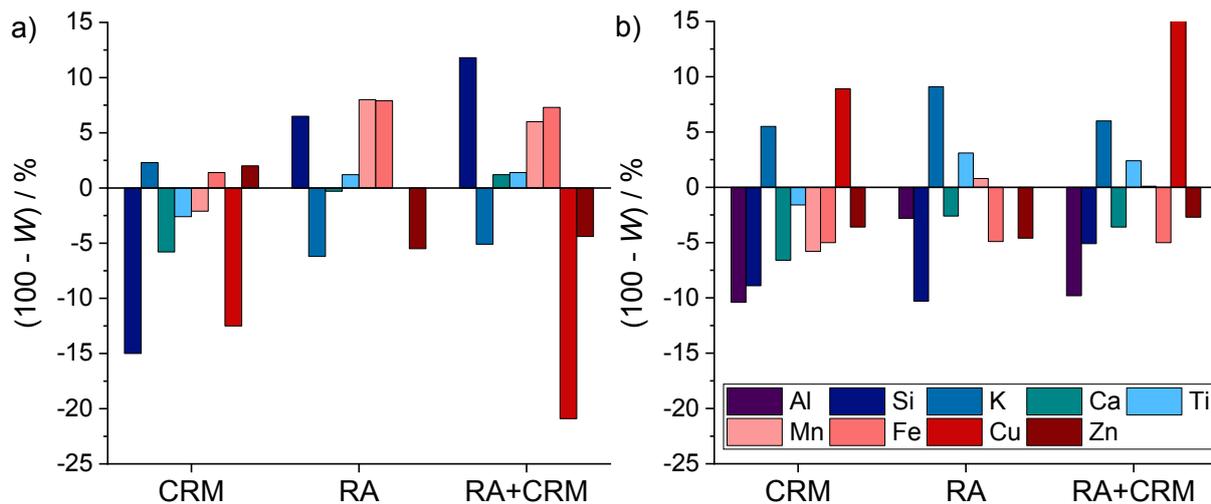


Abbildung 28: Abweichung der Wiederfindungsrate W von 100 % für die Elemente Al bis Zn im CRM IAEA Soil-5. Die Wiederfindungsrate wurde über die Kalibrierung mit CRM, den Ackerböden (RA) und den Ackerböden mit CRM (RA+CRM) als gepresste Tabletten (10 kN) berechnet. a) univariate Datenauswertung ohne Aluminium, b) multivariate Datenauswertung.

Bei allen drei univariaten Kalibriermodellen liegt die Wiederfindungsrate zwischen 94–109 % und damit bei einer Abweichung $(100 - W) < 10$ %. Si mit 85–112 % weicht hiervon stärker ab. Cu wurde zur besseren Vergleichbarkeit ebenfalls dargestellt. Die ermittelte Abweichung liegt bei ca. 13 % für die Kalibrierung mit CRM und ca. 23 % für die Kalibrierung mit Ackerböden und CRM. Die vergleichsweise großen Abweichungen spiegeln den linearen Zusammenhang zwischen Peakflächen und Massengehalt wieder, der nur für hohe Massengehalte gegeben ist. Die Wiederfindungsraten für die drei PLSR-Modelle liegen zwischen 93–109 % und damit im gleichen Bereich wie die der univariaten. Mit 90–98 % lässt sich Si und insbesondere auch Al deutlich besser im CRM IAEA Soil-5 mittels PLSR quantifizieren. Auch die relative Messabweichung zwischen Referenzwert und vorhergesagtem Massengehalt kann für die entsprechenden Elemente und Kalibriermodelle berechnet werden. Dabei sollte die relative Messabweichung maximal ± 20 % des Referenzwertes betragen, um eine hohe Genauigkeit der Elementbestimmung zu erreichen.^[97, 158] Die ermittelten Wiederfindungs-raten zeigen die hohe Güte der erhaltenen Kalibriergeraden für die Elemente K, Ca, Ti, Mn, Fe und Zn bei der univariaten und zusätzlich auch Al und Si bei der multivariaten Datenauswertung.

5.1.5 Diskussion

Die sechs in diesem Kapitel unter idealen Bedingungen erstellten Kalibriermodelle wurden miteinander verglichen und die entsprechenden Residuen der Korrelationen, das Bestimmtheitsmaß, RMSEC und RE_{gem} zur Beurteilung der Güte herangezogen. Insgesamt konnten lineare Korrelationen für alle Elemente Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe und Zn sowohl uni- als auch multivariat jeweils unter Verwendung von CRM, Ackerböden und Ackerböden mit CRM als Kalibrierproben erzielt werden. Die Korrelationen wurden einer Kreuzvalidierung oder im Falle der Kalibrierungen mit CRM, einer externen Validierung unterzogen. Eine gute Übereinstimmung aller Modelle ist dabei gegeben. Bei der univariaten Datenauswertung zeigt die Empfindlichkeit zwischen den drei Kalibrierprobensets nur geringfügige Unterschiede. Sowohl CRM, als auch eine Auswahl an Ackerböden können als Kalibrierproben eingesetzt werden, ohne dass große Abweichungen zu erwarten sind. Für die multivariate Datenauswertung wurden verschiedene Datenvorbehandlungen getestet und anhand des RE_{gem} und der Anzahl der Faktoren ausgewählt. Es kann innerhalb der Kalibriermodelle jedes Analyten die gleiche Vorbehandlung der Spektren genutzt werden. Zwischen den einzelnen Elementen hingegen

unterscheiden sie sich hingegen (siehe Anhang). In Tabelle 20 sind die entsprechenden Werte für das jeweils beste Modell der uni- und multivariaten Datenauswertung aufgelistet. Die hochgestellten Zahlen an den Elementen weisen auf das entsprechende Kalibriermodell hin.

Tabelle 20: R^2_{Kal} , RMSEC und RE_{gem} der besten Modelle für die uni- und multivariate Datenauswertung mit zu Tabletten gepressten Proben (10 kN). Die hochgestellten Zahlen geben wieder, mit welchem Kalibriermodell die besten RE_{gem} für jeweils uni- und multivariat erreicht werden.

Element	Univariat			Multivariat		
	R^2_{Kal}	RMSEC wt-%	RE_{gem} %	R^2_{Kal}	RMSEC wt-%	RE_{gem} %
Al ^{1/2}	–	–	–	0,757	0,744	13,0
Si ^{1/3}	0,921	1,315	14,3	0,859	1,790	6,7
K ^{1/1}	0,920	0,143	8,2	0,922	0,126	7,9
Ca ^{1/1}	0,993	0,144	7,3	0,991	0,151	7,0
Ti ^{3/3}	0,964	0,039	11,6	0,990	0,024	6,9
Mn ^{2/1}	0,965	0,013	14,2	0,980	0,004	6,8
Fe ^{1/1}	0,994	0,076	6,7	0,994	0,144	4,6
Cu ^{1/1}	0,999	0,0004	–	0,986	0,0009	12,8
Zn ^{1/1}	0,989	0,0013	45,4	0,999	0,0004	7,1

Modell mit bester Vorhersage ¹mit CRM; ²mit Ackerböden (RA); ³mit Ackerböden und CRM (RA+CRM)

Für die meisten Elemente ergibt ein Kalibriermodell mit CRM das beste Modell mit der niedrigsten gemittelten relativen Messabweichung. Werden die Daten in der Tabelle miteinander verglichen, fällt auf, dass alle R^2 für die Elemente K, Ca, Ti, Mn, Fe und Zn > 0,92 liegen. Somit werden für diese Elemente, unter Berücksichtigung der Residuen, sehr gute Korrelationen erzielt, sowohl beim uni-, als auch beim multivariaten Modell. Für Al wurde hingegen mit der univariaten Datenauswertung kein linearer Zusammenhang ermittelt. Im Gegensatz dazu ist die PLSR in der Lage, die Schwankungen der Peakflächen auszugleichen und eine Korrelation mit $R^2 = 0,757$ und RMSEC = 0,744 zu erreichen. Der RE_{gem} liegt dementsprechend mit 13 % etwas höher im Vergleich zu dem der anderen Elemente. Für Silicium konnte bei der univariaten Auswertung nicht das Modell mit den besten Vorhersagen verwendet werden, da der R^2 unter 0,7 liegt und der entsprechende RMSEC über 4 wt-%. Das als bestes angesehene Modell ist ein Kompromiss aus Güte der Korrelation und gemitteltem RE. Das niedrigere Bestimmtheitsmaß für Al und Si lässt sich mit der geringeren Signalintensität und der damit verbundenen höheren Unsicherheit erklären.^[145] Neben Al ist auch für Eisen eine multivariate Auswertung zu empfehlen. Neben dem niedrigeren RE_{gem} ist zwar der RMSEC deutlich höher, dies liegt allerdings daran, dass für die PLSR ein Arbeitsbereich von 0,7–8,8 wt-% genutzt werden konnte, während Fe bei der univariaten Auswertung in zwei Kalibriermodelle getrennt werden musste. Auffällig ist zudem Mn, das trotz guter Korrelationen eine schlechte univariate Vorhersagefähigkeit aufweist. Der RE_{gem} ist dementsprechend doppelt so hoch wie der Wert der multivariaten Modelle.

Zur graphischen Darstellung sind in Abbildung 29 die Box-Diagramme der relativen Messabweichung aller 662 Proben ausgewertet über die sechs Modelle zu sehen. Die Boxen A–C (in Rottönen) spiegeln die univariate und die Boxen C–F (in Blautönen) die multivariate Auswertung für a) Kalium und b) Mangan, jeweils nach der Reihenfolge der linearen Regression wieder: Kalibriermodell mit CRM, mit RA und CRM, mit RA. Die Box-Diagramme der anderen Elemente sind im Anhang zu finden.

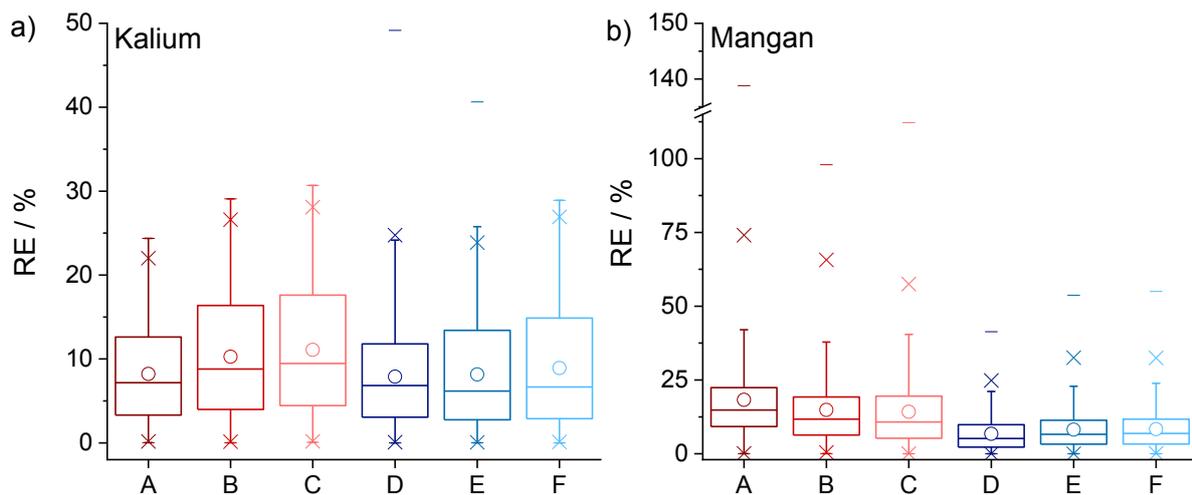


Abbildung 29: Relative Messabweichung RE [%] zwischen den in gepressten Tabletten vorhergesagten Massengehalten und den Referenzwerten der WDRFA in Form eines Box-Diagramms für a) Kalium und b) Mangan. Univariate Auswertung: A, B, C; Multivariate Auswertung: D, E, F; Kalibriermodell mit CRM: A, D; mit Ackerböden und CRM (RA+CRM): B, E; mit Ackerböden (RA): C, F. – Niedrigster und höchster Wert; o Mittelwert; x 1 % und 99 % Grenze.

Anhand des Box-Diagramms ist auf den ersten Blick zu erkennen, dass für Kalium die uni- und die multivariate relative Messabweichung des Modells mit CRM am kleinsten ist. Ein ANOVA-Test ergibt keinen signifikanten Unterschied zwischen der relativen Messabweichung der beiden Auswertemethoden. Im Vergleich dazu sind die Boxen, also die Streuung der Abweichungen, bei allen drei multivariaten Modellen deutlich kleiner. Für Mangan zeigen sich bei allen Modellen statistisch signifikante Unterschiede und bereits auf den ersten Blick ist ersichtlich, was der ANOVA-Test bestätigt: das Modell der PLSR mit CRM liefert die geringsten Abweichungen im Vergleich zu den restlichen Modellen. Wie zu sehen liegen einige Messabweichungen deutlich über 20 %. Dies sind meistens Proben mit Elementgehalten nahe der Bestimmungsgrenze oder Proben mit einer starken Heterogenität.

Zusammenfassend ergibt sich für alle Elemente ein besserer linearer Zusammenhang zwischen vorhergesagtem Massengehalt und Referenzwert für die multivariate Datenauswertung mittels PLSR. Dies zeigt sich auch in der Vorhersagegüte der Elementgehalte. Für K und Ca sind die Unterschiede dabei nicht signifikant, allerdings ist zum Beispiel für Mn eine deutliche Verbesserung zu finden. Die Gehalte der Elemente Al und Zn können zudem nur mit der PLSR vorhergesagt werden, obwohl zum Beispiel für Zn ein univariater linearer Zusammenhang ermittelt wurde. Trotz der sehr guten Korrelation kann die Kalibrierung nicht zur Vorhersage der Ackerböden genutzt werden, da sie in einer RE_{gem} von ca. 45 % resultiert. Gleiches gilt auch für Kupfer. Aufgrund seiner niedrigen Elementgehalte, die unter der Nachweisgrenze liegen, ist eine Quantifizierung nicht möglich. Proben mit Referenzwerten über 0,004 wt-% werden zwar im Schnitt mit einer gemittelten relativen Messabweichung von 29 % bei der PLSR bestimmt, allerdings findet auch eine deutliche Überbestimmung der Proben mit kleineren Referenzwerten statt, so dass nicht zwischen „richtigen“ und „falschen“ Werten über der Nachweisgrenze unterschieden werden kann. Insgesamt stehen zu wenige Proben mit Elementgehalten größer 0,004 wt-% in diesem großen Datenset zur Verfügung.

Um zu überprüfen ob eine der Auswertemethoden höhere Schwankungen innerhalb der vorhergesagten Elementgehalte aufweist, wurde der über alle 662 Proben gemittelte Variationskoeffizient der fünf Einzelmessungen verglichen. Für die Elemente K, Ca und Fe liegt der CV bei kleiner 4 %, somit sind die Schwankungen der Wiederholungsmessungen bei der uni- und der multivariaten Datenauswertung vergleichbar. Die anderen CV liegen bei < 7 % für Ti, < 11 % für Mn und < 17 % für

Zink, wobei die univariaten Schwankungen etwas höher sind, als die der PLSR. Bei Si ist der Effekt besonders stark für die PLSR mit Ackerböden und Ackerböden mit CRM. Hier liegt der CV bei ca. 8–10 %, während er bei den vier anderen Modellen bei < 2 % liegt. Diese deutlich höheren Schwankungen entstehen durch die schlechtere Korrelation der Modelle ($R^2 = 0,628$ und $0,478$). Für Al lässt sich ein CV nur für die Modelle der PLSR ermitteln, der kleiner 12 % ist. Schlussfolgernd lässt sich sagen, dass die Schwankungen innerhalb der fünf Wiederholungsspektren und damit die Heterogenität der Ackerböden in gepressten Proben mit Korngrößen < 500 μm keine signifikante Rolle für die Elemente Si, K, Ca, Ti und Fe spielen. Für Elemente mit geringen Konzentrationen im Boden wie Mn und Zn, sowie für Korrelationen mit geringer Güte muss mit einer stärkeren Streuung gerechnet werden.

Mit reinen Zahlenwerten, insbesondere bei großen Flächen mit mehreren Hektar Land, ist es schwierig, Aussagen über die Elementverteilung auf einem Schlag zu treffen. Um dem Landwirt diese Werte graphisch darzustellen, eignen sich 2D-Elementverteilungskarten. Die Karten bieten den Vorteil, dass sogenannte „Hot-Spots“, also Stellen mit hohem Elementgehalt, besser dargestellt werden.^[85, 158] Prinzipiell kann diese Art von Karten für alle Bodenparameter angefertigt werden.

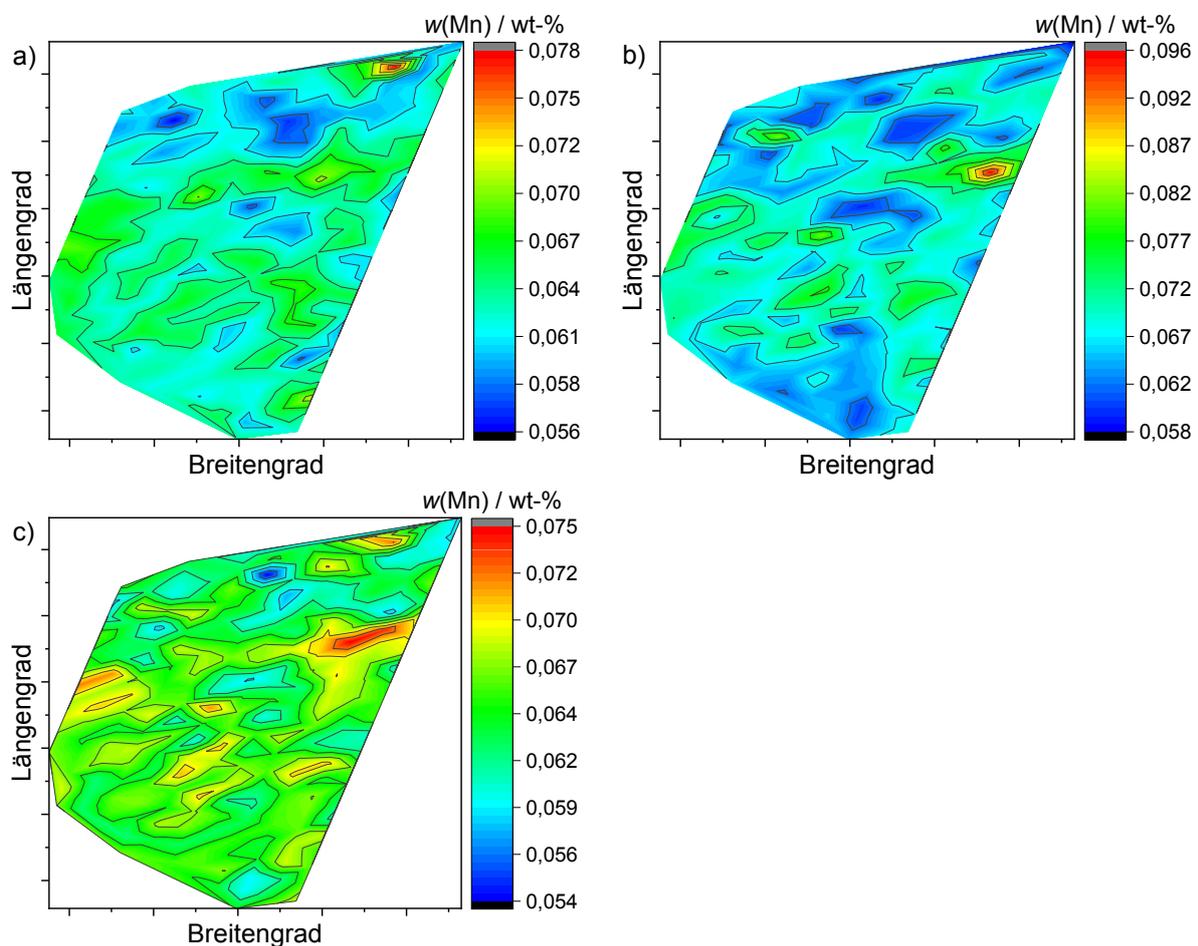


Abbildung 30: 2D-Elementverteilungskarten für Mangan auf einem anonymen Schlag. Die Massen-gehalte $w(\text{Mn})$ [wt-%] wurden über a) die Referenzwerte der WDRFA, b) das univariate Kalibriermodell mit Ackerböden und c) das multivariate Kalibriermodell mit CRM quantifiziert.

Wie anhand der Karten zu sehen, stimmt die Farbverteilung zwischen den Ergebnissen der WDRFA und der univariaten Datenauswertung deutlich besser überein, als zwischen der WDRFA und der multivariaten Datenauswertung. Hier ist immer die Skalierung der Farbskala zu berücksichtigen. Die univariaten Werte liegen zum Beispiel bei bis zu 0,096 wt-%, was zu einer deutlichen Überbestimmung

des Mangangehalts führt, im Vergleich zur WDRFA mit 0,078 wt-%. Werden die Grenzen betrachtet, so stimmen 0,054–0,074 wt-% der PLSR mit 0,056–0,078 wt-% der WDRFA sehr gut überein. Dies bestätigt auch die gemittelte relative Messabweichung von 6,8 % für die multivariate und 14,2 % für die univariate Datenauswertung jeweils mit dem besten Modell an gepressten Tabletten (10 kN).

Der Vergleich der verschiedenen Kalibriermodelle zeigt, dass mit der PLSR eine bessere Vorhersagegüte für alle Elemente Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe und Zn erreicht wird. Dennoch ermöglichen beide Auswertemethoden eine genaue Quantifizierung der Nährelementgehalte in zu Tabletten gepressten landwirtschaftlichen Böden (10 kN) unter idealen Bedingungen: luftgetrocknete Proben mit Korngrößen < 0,5–1 mm. Es ist zu berücksichtigen, dass selbst bei einer Pulverisierung der Probe, die Heterogenitätseffekte und damit die mineralogischen Effekte und Korngrößeneffekte nicht vollständig reduziert werden können.^[100] Im nächste Schritt werden die Einflussparameter der Online-Messung auf dem Feld berücksichtigt.

5.2 Ackerböden als lose Pulver (0 kN)

5.2.1 Probenvorbereitung

Um eine möglichst ähnliche Probendarreichungsform zu späteren Online-Feldmessungen zu simulieren, wurden die vorbehandelten Proben (siehe Kapitel 5.1.1) in Aluschälchen mit 32 mm Durchmesser und 5 mm Höhe eingefüllt. Für eine nach wie vor möglichst planare Oberfläche wurde die Oberfläche leicht mit einem Spatel geglättet.^[71, 159] Diese Art der Probenvorbereitung wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit als 0 kN bezeichnet. Abbildung 31 zeigt sechs verschiedenen landwirtschaftliche Bodenproben, die als lose Bodenproben dargereicht wurden.



Abbildung 31: Bild der Proben A1, G1, G2, G3, A-Feld und OB als lose Bodenproben (0 kN) in einer Aluschale (32 mm Durchmesser, 5 mm Höhe). Die Oberflächen der Proben wurden geglättet.

Es wurden aufgrund der teils sehr kleinen Probenmenge nicht alle 662 Ackerböden auch als lose Bodenproben gemessen. Da Probensets wie ATB oder Goe aus über 200 Proben bestehen, die teilweise nur geringfügig in ihren Elementgehalten untereinander abweichen und zumeist die gleiche Textur aufweisen, wurde ein Testset mit 191 Ackerböden aus der Gesamtpopulation ausgewählt. Insbesondere Proben mit stark variierendem Elementgehalt oder Proben unterschiedlicher Textur wurden dabei berücksichtigt.

5.2.2 Quantifizierung der Nährelementgehalte mittels univariater Datenauswertung

5.2.2.1 Univariate Kalibrierung mit zertifizierten Referenzmaterialien

In Abbildung 32 sind die repräsentativen EDRFA-Spektren einer sandigen Probe ATB_005 (rote Spektren) und einer lehmigen Probe PP_070 (blaue Spektren), jeweils als Tablette (10 kN) und als lose Bodenprobe (0 kN) gemessen, dargestellt. Die entsprechenden Peaks wurden ihrem jeweiligen Element zugeordnet.

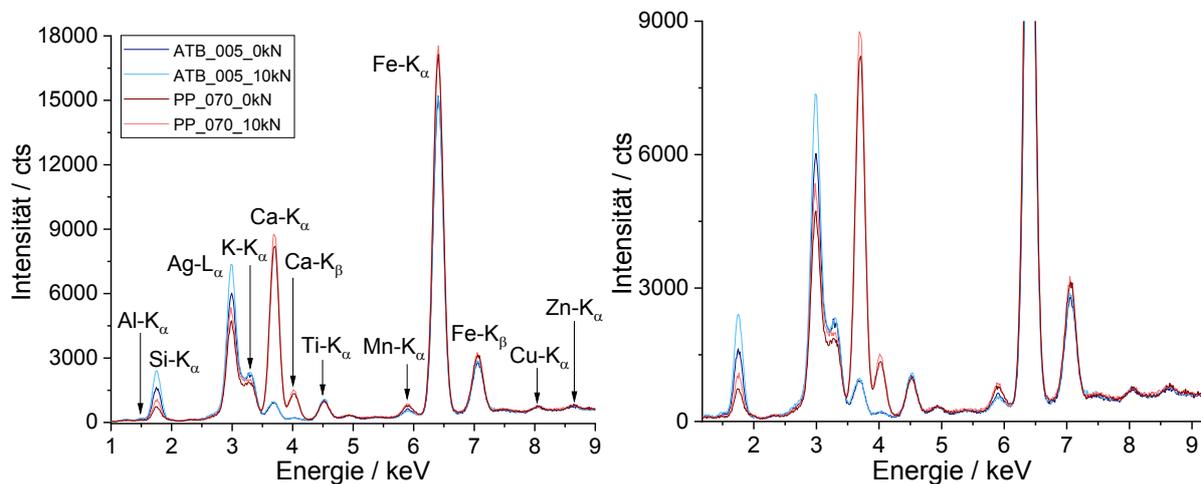


Abbildung 32: EDRFA-Spektren mit verschiedenen Gehalten der Nährelemente einer sandigen (ATB_005) und einer lehmigen Bodenprobe (PP_070) jeweils als loser Boden (0 kN) und als Tablette (10 kN) gemessen. Einstellungen: 29,8 kV Spannung, 492 μ A Strom, 60 s Messzeit. Die Spektren stellen eine Einzelmessung dar.

Anhand dieser Beispielspektren ist ersichtlich, wie stark die Elementgehalte der Bodenproben abhängig vom Standort und der Textur des Bodens variieren können. Insbesondere der Ca K_{α} -Peak bei 3,63 keV ist für PP_070 ca. neun Mal höher als der Peak für ATB_005, was auf einen deutlich höheren Massengehalt von Ca hinweist. Die Referenzwerte der WDRFA bestätigen diese Annahme: ATB_005 besitzt einen Calciumanteil von 0,60 wt-%, während PP_070 einen Gehalt von 6,63 wt-% aufweist. Im Vergleich zu Eisen sind die Peaks der anderen Elemente vergleichsweise gering, oder, wie im Falle von S und P, nicht vorhanden. Grund hierfür ist die Komplexität der Bodenmatrix, die zu einem höheren Untergrund führt, welche die Peaks der schweren Spurenelemente und die der leichten Elemente wegen ihrer niedrigen Elementgehalte maskiert.^[53, 55, 64]

Werden die Spektren der losen Bodenproben mit denen der gepressten Tabletten verglichen, so fällt auf, dass insbesondere im Bereich der schwereren Elemente ab Ca kein großer Unterschied zwischen den beiden Darreichungsformen zu erkennen ist. Für die leichten Elemente Si und K hingegen ist die Peakintensität für gepresste Tabletten höher als für lose Bodenproben, was durch die geringere Dichte der Proben verursacht wird.^[85] Während bei 10 kN mehr Bodenmaterial benötigt wird, um einen Pressling herzustellen, steht bei losen Bodenproben weniger Bodenmaterial zur Anregung durch Röntgenstrahlung zur Verfügung. Dieses Phänomen kann insbesondere bei leichteren Elementen auftreten, da diese eine geringere Fluoreszenzausbeute erreichen.^[37] Der Untergrund, das heißt der Anteil der Röntgenstrahlung, der durch Streuung der Primärstrahlung der Röhre entsteht, deckt sich für beide Probenarreichungsformen. Dieser ist für eine Matrix aus leichten Elementen tendenziell höher als für schwere Elemente, was in diesem Fall allerdings nicht beobachtet werden kann.^[62] Um den Einfluss der Dichte der Probe mit steigendem Pressdruck beispielhaft zu zeigen, sind in Abbildung 33 die Peakflächen der Elemente Al bis Zn mit entsprechender Standardabweichung für zwei Ackerböden, a) sandiger Schluff G1 und b) toniger-Lehm OB, dargestellt.

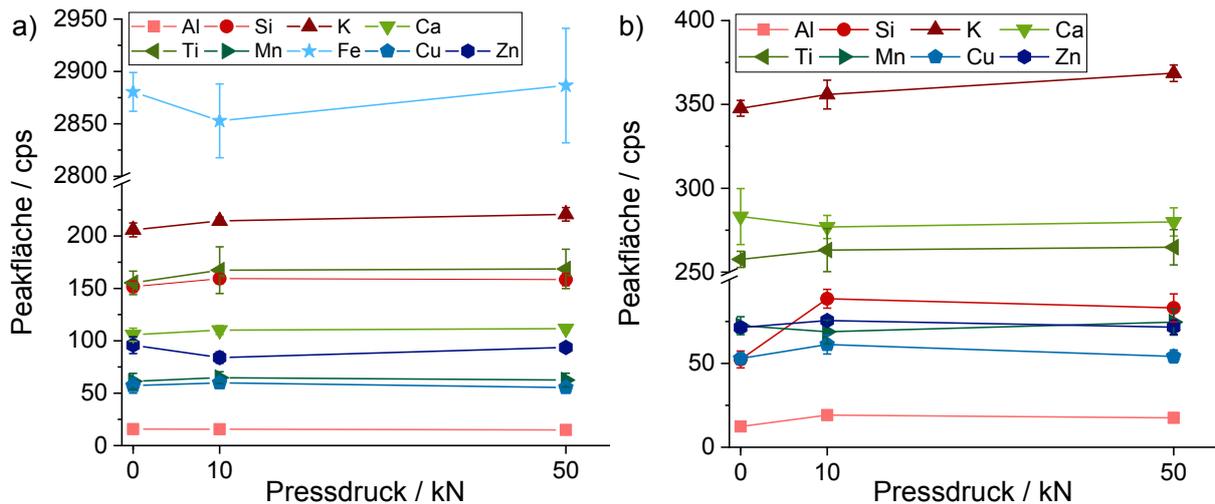


Abbildung 33: Ermittelte Peakflächen [cps] der Elemente Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu und Zn aufgetragen gegen den Pressdruck bei 0, 10 und 50 kN in den Böden a) G1 (sandiger Schluff) und b) OB (toniger Lehm). Die Peakflächen von Eisen (ca. 8200 cps) im Boden OB wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Innerhalb der verschiedenen Pressdrücke ist kein für alle Elemente geltender Trend zu erkennen. Die Elemente Al bis Ti zeigen in beiden Böden einen Anstieg der Peakflächen vor allem zwischen losen Bodenproben und 10 kN Presslingen. Für schwerere Elemente wie Mn, Fe, Cu und Zn ist entweder ein Anstieg oder ein Abfall zu beobachten. Ein Vergleich zwischen den Peakflächen bei 10 kN und bei 50 kN Presslingen zeigt einen relativ geringen Anstieg oder Abfall, der deutlich kleiner ausfällt als der zwischen den losen Bodenproben und den 10 kN Presslingen. Wie bereits zuvor erwähnt, wird bei Presslingen die Probe dichter gepackt. Dementsprechend steht mehr Probenmaterial zur Anregung zur Verfügung, wovon besonders leichte Elemente profitieren. Durch den höheren Einsatz an Probenmaterial für gepresste Tabletten und die Inhomogenität der unterschiedlichen Bodenproben kann auch ein Abfall der Signale zwischen losen Bodenproben und gepressten Tabletten wie zum Beispiel bei Eisen auftreten. Die Schwankung der gemittelten Signale mit Standardabweichung liegt bei kleiner 2 % und zeigt, dass gerade Eisen ein sehr gut anzuregendes Element mit einer hohen Fluoreszenzausbeute ist, so dass hier die Dichte der Probe nur geringfügige Einflüsse auf die Intensität der Strahlung hat. Eine Überprüfung der Abweichungen der Peakflächen zeigt nur bei sehr wenigen Elementen in allen getesteten Böden eine statistische Signifikanz zwischen den verschiedenen Darreichungsformen. In den wenigen Fällen, wie zum Beispiel bei G1 für Kalium, weicht nur die gemittelte Peakfläche für lose Bodenproben von denen der anderen ab.

Wie für gepresste Tabletten bei 10 kN wurden auch für lose Bodenproben Kalibriergeraden erstellt. Obwohl die Proben nicht zu Tabletten gepresst wurden und damit mit verminderten Peakflächen zu rechnen war, sind sehr gute lineare Korrelationen zwischen den ermittelten Peakflächen und dem Referenzwert in den CRM zu finden. Zur besseren Vergleichbarkeit mit der PLSR werden hier nur die Korrelationsdarstellungen der vorhergesagten Massengehalte [wt-%] gegen den Referenzwert [wt-%] gezeigt (siehe Abbildung 34). Validiert wurden die linearen Regressionen sowohl durch eine Kreuzvalidierung, als auch durch eine externe Validierung.

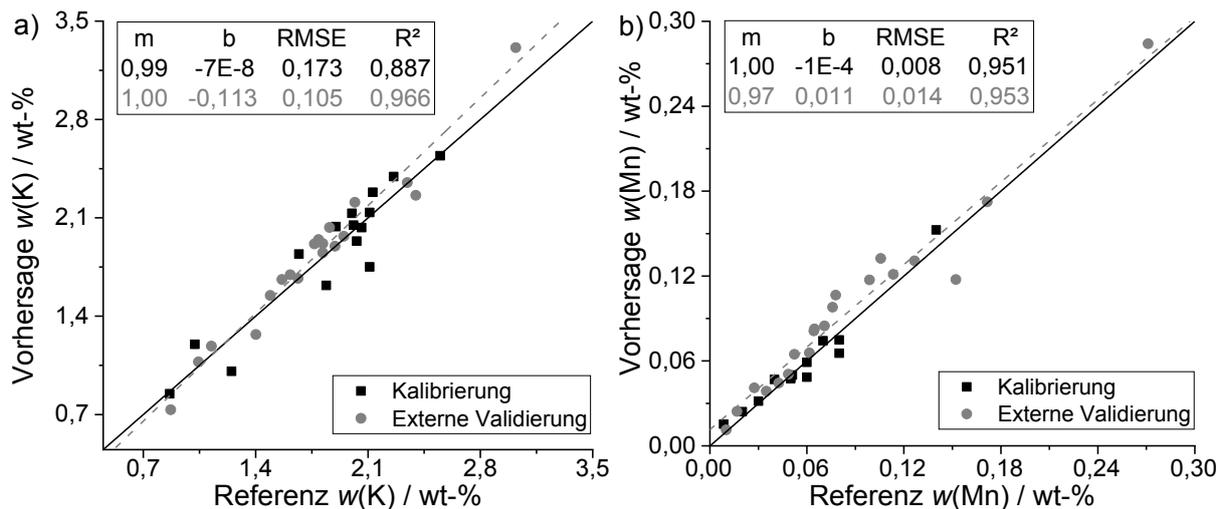


Abbildung 34: Univariat vorhergesagte Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente a) Kalium und b) Mangan in den als lose Bodenproben gemessenen CRM (0 kN). Die Validierung mit einem externen Probenstet ist in grau angegeben.

Auch für lose Bodenproben können, wie anhand der Beispiele für Kalium und Mangan gezeigt, sehr gute Korrelationen erreicht werden. Im direkten Vergleich zu den Graphen für gepresste Tabletten zeigt sich, dass der lineare Verlauf, beschrieben durch R^2 , mit 0,887 zu 0,920 für K und 0,951 zu 0,957 für Mn etwas schlechter wird, was sich auch in einem höheren RMSEC für die Korrelation mit losen Bodenproben bestätigt: 0,173 vs. 0,143 wt-% für Kalium und 0,008 vs. 0,007 wt-% für Mangan. Wie bereits bei der univariaten Datenauswertung an gepressten Tabletten müssen auch bei den losen Bodenproben für Eisen zwei Kalibriermodelle erstellt werden. In Tabelle 21 sind die entsprechenden Parameter der Korrelationsdarstellung für die Kalibrierung an losen CRM gezeigt.

Tabelle 21: Deskriptive Statistik für die lineare Regression der univariaten Auswertung an als lose Bodenprobe gemessenen CRM (0 kN). Anzahl der verwendeten Proben N , Bias und R^2 , sowie der RMSEC der vorhergesagten Elementgehalte gegen die Massengehalte der Referenz für die Kalibrierung und Kreuzvalidierung.

Element	N	R^2_{Kal}	R^2_{Val}	RMSEC wt-%	RMSECV wt-%	Bias wt-%
Al	–	–	–	–	–	–
Si	14	0,758	0,709	3,106	3,546	0,125
K	15	0,887	0,860	0,173	0,197	-0,0002
Ca	13	0,989	0,978	0,182	0,254	0,0014
Ti	14	0,950	0,931	0,029	0,035	0,0002
Mn	13	0,951	0,904	0,008	0,013	-0,0022
Fe	10	0,990	0,988	0,100	0,113	-0,0025
	4	0,992	0,932	0,257	0,514	0,3984
Cu	4	0,997	0,992	0,0006	0,001	0,0002
Zn	11	0,998	0,998	0,0005	0,0006	0,0001

Zur Überprüfung der univariaten Kalibrierung mit losen CRM wurde die Vorhersagegüte getestet, wobei das reduzierte Testprobenstet mit 191 Ackerböden eingesetzt wurde. Die entsprechenden Parameter wurden nach den gleichen Formeln wie für gepresste Tabletten berechnet und sind in Tabelle 22 dargestellt.

Tabelle 22: Statistische Parameter zur Vorhersagegüte der Elementgehalte in 191 Ackerböden mit der univariaten Kalibrierung an als lose Bodenproben gemessenen CRM (0 kN).

Element	RE _{gem} %	MAE wt-%	RMSEP wt-%	CV _{gem} %
Al	–	–	–	–
Si	9,2	2,856	3,966	2,9
K	7,8	0,141	0,181	3,7
Ca	8,5	0,122	0,249	4,0
Ti	10,5	0,039	0,049	6,6
Mn	22,0	0,013	0,016	11,6
Fe	7,8	0,180	0,259	1,1
Cu	–	–	–	–
Zn*	20,8	0,0017	6E-6	15,4

*Es wurden Proben verwendet, die über 0,0059 wt-% Zn als Gehalt vorhersagen (92 Proben).

Die gemittelte relative Messabweichung über die 191 Ackerböden liegt nach wie vor bei den Elementen Si, K, Ca, Ti und Fe kleiner 11 %. Im Vergleich zur Kalibrierung an gepressten Tabletten ist allgemein der RE_{gem} gestiegen. Nur für Si und Zn ist ein Abfall von 14,3 auf 9,2 und 45,4 auf 20,8 % zu erkennen. Entsprechend mit dem RE_{gem} sind auch der MAE und der RMSEP angestiegen oder gesunken. Der Variationskoeffizient innerhalb der fünf Einzelmessungen ist ebenfalls nur geringfügig höher bei dieser Probendarreichungsform. Es kann angenommen werden, dass trotz der Verwendung loser Bodenproben und der Heterogenität der Probe dies keine größere Rolle spielt.

5.2.2.2 Univariate Kalibrierung mit Ackerböden

Insgesamt wurden sechs verschiedene univariate Kalibriermodelle erstellt, jeweils unter Verwendung von CRM, Ackerböden und Ackerböden mit CRM an losen Bodenproben und Presslingen mit 10 kN Pressdruck. Die für lose Bodenproben neu ermittelten Empfindlichkeiten der erhaltenen Kalibriergeraden wurden in Abbildung 23 eingefügt und sind in Abbildung 35 dargestellt.

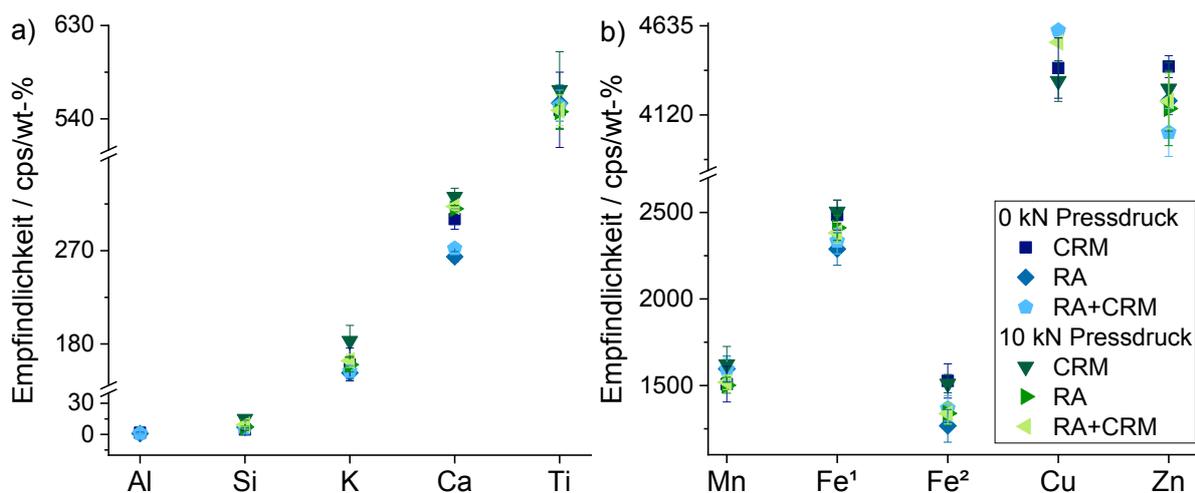


Abbildung 35: Vergleich der Empfindlichkeiten [cps/wt-%] der Kalibriergeraden mit CRM, Ackerböden (RA) und Ackerböden mit CRM (RA+CRM) für die Elemente a) Al bis Ti und b) Mn bis Zn. Fe¹ steht für die Empfindlichkeit bei Massengehalten ≤ 4 wt-%, Fe² für die Empfindlichkeit bei Massengehalten > 4 wt-%. In dunkelblau sind die Empfindlichkeiten an losen Bodenproben und in grün, die Empfindlichkeiten an gepressten Tabletten (10 kN) dargestellt.

Ein Vergleich der Empfindlichkeiten zeigt, dass diese relativ dicht beieinanderliegen und die Unterschiede bis auf wenige Elemente nur geringfügig sind. Wird das Verhältnis der Empfindlichkeiten der jeweiligen Kalibriermodelle zwischen losen Bodenproben und gepressten Tabletten kalkuliert, so ergeben sich Abweichungen von $\pm 7\%$. Für K mit CRM und Ca mit RA und RA+CRM liegen die Abweichungen mit 12–15 % etwas höher. Die größten Schwankungen zeigen sich bei Silicium mit 70 % für CRM und 34 % für RA+CR. Da Silicium allgemein eine niedrige Empfindlichkeit aufweist und bereits an gepressten Tabletten deutlich schlechtere Ergebnisse lieferte als andere Elemente, ist diese Abweichung nicht überraschend und bestätigt auch, weshalb für Aluminium keine Korrelationen ermittelt werden konnten. Bereits im Beispielspektrum in Abbildung 35 war der Einfluss der Probandichte vor allem auf leichte Elemente zu erkennen. In Abbildung 36 ist die lineare Regression für Kalium und Mangan in den als lose Bodenproben gemessenen Ackerböden (a, b) und den Ackerböden mit CRM (c, d) dargestellt.

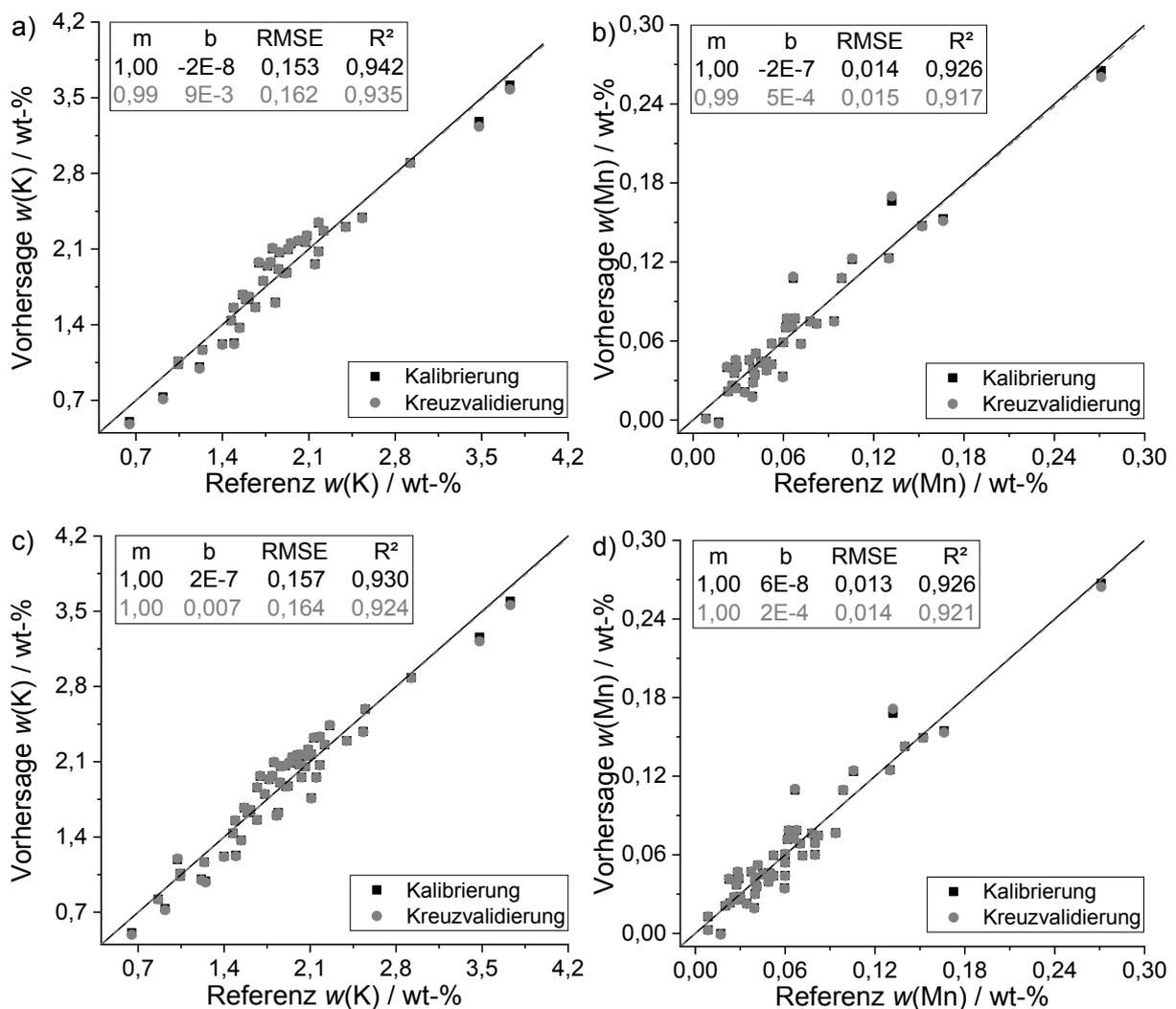


Abbildung 36: Univariat vorhergesagte Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Kalium (a, c) und Mangan (b, d) in den als lose Bodenproben gemessenen Ackerböden (a, b) und den Ackerböden mit CRM (c, d). Alle Daten wurden einer Kreuzvalidierung unterzogen.

Die Streuung der einzelnen Proben um die lineare Regression ist bei beiden Kalibriermodellen vergleichbar und auch dementsprechend ähnlich zu der mit CRM. Somit ist trotz der etwas geringeren Empfindlichkeit und damit verbunden der niedrigeren Peakflächen nach wie vor auch bei losen Bodenproben eine sehr gute Korrelation mit hohem R^2 über 0,92 und niedrigem RMSEC möglich. Die entsprechenden Parameter sind in Tabelle 23 und Tabelle 24 aufgelistet.

Tabelle 23: Deskriptive Statistik für die lineare Regression der univariaten Auswertung an als lose Bodenprobe gemessenen Ackerböden (0 kN). Anzahl der verwendeten Proben N , den Bias und R^2 , sowie der RMSE der vorhergesagten Elementgehalte gegen die Massengehalte der Referenz für die Kalibrierung und Kreuzvalidierung.

Element	N	R^2_{Kal}	R^2_{Val}	RMSEC wt-%	RMSECV wt-%	Bias wt-%
Al	–	–	–	–	–	–
Si	38	0,787	0,761	2,317	2,708	0,1154
K	39	0,942	0,935	0,153	0,162	-0,0036
Ca	44	0,986	0,982	0,209	0,244	0,0045
Ti	39	0,965	0,956	0,043	0,047	-0,0009
Mn	39	0,926	0,917	0,014	0,015	-0,00013
Fe	30	0,955	0,950	0,184	0,196	0,0001
	10	0,958	0,938	0,237	0,287	0,0069
Cu	–	–	–	–	–	–
Zn	39	0,939	0,915	0,0022	0,0028	0,00014

Tabelle 24: Deskriptive Statistik für die lineare Regression der univariaten Auswertung an als lose Bodenprobe gemessenen Ackerböden mit CRM (0 kN). Anzahl der verwendeten Proben N , den Bias und R^2 , sowie der RMSE der vorhergesagten Elementgehalte gegen die Massengehalte der Referenz für die Kalibrierung und Kreuzvalidierung.

Element	N	R^2_{Kal}	R^2_{Val}	RMSEC wt-%	RMSECV wt-%	Bias wt-%
Al	–	–	–	–	–	–
Si	52	0,747	0,716	2,727	3,092	0,0687
K	54	0,930	0,924	0,157	0,164	-0,0022
Ca	57	0,982	0,979	0,232	0,252	0,0017
Ti	53	0,963	0,957	0,040	0,043	-0,0006
Mn	52	0,926	0,921	0,013	0,014	-0,00003
Fe	41	0,962	0,958	0,182	0,190	0,0004
	13	0,970	0,960	0,258	0,296	0,0269
Cu	–	–	–	–	–	–
Zn	49	0,947	0,939	0,0018	0,0020	0,0002

Wie zuvor wurden aus den beiden Kalibriermodellen die Elementgehalte der Nährelemente in den 191 Ackerböden vorhergesagt und die Vorhersagegüte anhand der in Tabelle 25 aufgelisteten Parameter bestimmt.

Tabelle 25: Statistische Parameter zur Vorhersagegüte der Elementgehalte in 191 Ackerböden mit der univariaten Kalibrierung an als lose Bodenproben gemessenen Ackerböden und Ackerböden mit CRM (0 kN).

Element	RA				RA+CRM			
	RE _{gem} %	MAE wt-%	RMSEP wt-%	CV _{gem} %	RE _{gem} %	MAE wt-%	RMSEP wt-%	CV _{gem} %
Al	–	–	–	–	–	–	–	–
Si	7,2	2,222	2,901	2,0	7,6	2,334	3,104	2,3
K	8,6	0,153	0,195	3,9	8,4	0,150	0,191	3,9
Ca	9,6	0,130	0,264	4,3	8,5	0,115	0,226	4,3
Ti	10,3	0,040	0,050	6,3	10,3	0,039	0,050	6,3
Mn	17,5	0,010	0,014	14,2	17,9	0,010	0,014	11,7
Fe	8,7	0,175	0,225	1,6	8,3	0,170	0,221	1,2
Cu	–	–	–	–	–	–	–	–
Zn*	21,3	0,0016	0,0023	15,3	22,9	0,0017	0,0024	17,1

*Es wurden Proben verwendet, die über 0,0059 wt-% Zn als Gehalt vorhergesagen (122 Proben RA, 121 RA+CRM).

Die ermittelte relative Messabweichung aller Elemente ist ähnlich zwischen dem Kalibriermodell mit Ackerböden und den Ackerböden und CRM. Die Abweichungen liegen mit 7–10 % für Si, K, Ca, Ti und Fe allerdings vergleichsweise hoch. Vor allem Mangan mit einer Abweichung von < 20 %, sowie Zn < 23 % zeigen, dass die Vorhersagegüte der univariaten Modelle an losen Bodenproben im Vergleich zu den gepressten Tabletten schlechter wird. Dementsprechend ist bei beiden Elementen auch der gemittelte Variationskoeffizient der Einzelmessungen deutlich höher. Für Zn werden bei den drei verschiedenen Modellen 92, 122 und 121 Proben in die Auswertung mit einbezogen. Diese Proben weisen vorhergesagte Massengehalte über 0,0059 wt-% auf, wobei auch Proben mit einem Referenzgehalt unter dieser Grenze berücksichtigt wurden. Werden nur die Referenzwerte betrachtet, so liegen 109 Proben über diesem Wert. Das Kalibriermodell mit den CRM liefert den geringsten RE_{gem} mit 92 Proben, wobei einige Proben unterbestimmt werden. Mit den anderen Modellen hingegen werden einige Proben überbestimmt.

5.2.2.3 Ermittlung der Nachweisgrenze

Die hier aufgelisteten Nachweisgrenzen wurden über die in Kapitel 1.3.3 angegebene Gleichung 02 berechnet. Normalerweise wird die Standardabweichung einer Blindprobe („Blank“) verwendet. Bei Böden sind aufgrund der Vielzahl an zu analysierenden Analyten keine Leerproben verfügbar. Die Variante der Herstellung synthetischer Bodenproben durch Einwaage einzelner Verbindungen kann ebenfalls nicht angewendet werden, da hier die Probenmatrix zu stark verändert wird. Anstelle der Standardabweichung der Blindprobe wurde die Standardabweichung des Untergrunds direkt neben dem zu analysierenden Peak verwendet. Die Steigung ergibt sich, der Gleichung entsprechend, aus einer Kalibriergeraden der basislinienkorrigierten Peakhöhe, aufgetragen gegen den Referenzgehalt der CRM. Die Nachweisgrenzen (siehe Tabelle 26) wurden für alle Elemente in Ackerböden bei einer Messzeit von 60 s bestimmt.

Tabelle 26: Nachweisgrenzen [wt-%] für verschiedene Nährelemente in zu Tabletten gepressten Ackerböden (10 kN) und losen Ackerböden (0 kN) mit dem mobilen EDRFA-Sensor bei 60 s Messzeit. Berechnet wurde die Nachweisgrenze über die basislinienkorrigierte Peakhöhe der Elemente aufgetragen gegen den zertifizierten Massengehalt in den CRM.

Element	NWG _{10kN} / wt-%	NWG _{0kN} / wt-%
Al	2,862 ± 0,918	3,994 ± 1,591
Si	0,513 ± 0,154	0,619 ± 0,274
P	0,157 ± 0,039	0,147 ± 0,027
S	0,047 ± 0,019	0,059 ± 0,020
K	0,101 ± 0,031	0,125 ± 0,038
Ca	0,042 ± 0,018	0,065 ± 0,020
Ti	0,035 ± 0,012	0,017 ± 0,003
Mn	0,007 ± 0,002	0,007 ± 0,002
Fe	0,009 ± 0,002	0,011 ± 0,003
Cu	0,007 ± 0,002	0,007 ± 0,003
Zn	0,006 ± 0,002	0,005 ± 0,001

Die für gepresste Tabletten (10 kN) ermittelten Nachweisgrenzen liegen für die meisten Elemente etwas niedriger, als für lose Bodenproben (0 kN). Dies lässt sich mit der geringeren Empfindlichkeit der Analyten, aufgrund der geringeren Probedichte in losen Bodenproben, erklären. Weniger Probenmaterial steht zur Anregung zur Verfügung, sodass die Nachweisgrenzen ansteigen. Werden die Nachweisgrenzen mit den minimalen Elementgehalten in den Ackerböden (Tabelle 1) verglichen, so stellt die NWG für die Elemente Si, K, Ti und Fe keine Probleme dar. Bei Ca und Mn liegt eine geringe Anzahl an Proben dicht an der Nachweisgrenze, so dass hier eine Quantifizierung erschwert wird. Werden die Mittelwerte der Massengehalte in den 662 Ackerböden betrachtet, so liegen diese doch deutlich über den Nachweis- und Bestimmungsgrenzen: 0,963 wt-% > 0,090 wt-% für Calcium und 0,062 wt-% > 0,007 wt-% für Mangan. Die sehr hohen Nachweisgrenzen für Aluminium bei beiden Darreichungsformen spiegeln die schlechte lineare Korrelation der Kalibriermodelle wider und zeigen warum eine Quantifizierung mit der univariaten Datenauswertung nicht möglich ist.

Phosphor und Schwefel erreichen, wie bereits zuvor erwähnt, als leichte Elemente eine geringere Fluoreszenzausbeute. Mit mittleren Massengehalten von 0,096 und 0,043 wt-% in Ackerböden liegt ein Großteil der Proben unter der Nachweisgrenze. Damit ist eine Quantifizierung dieser beiden Nährelemente nicht möglich. Zink und Kupfer weisen ebenfalls höhere Nachweisgrenzen auf, wobei die Elementgehalte im Boden für die meisten Proben deutlich darunterliegen. Somit ist eine qualitative und quantitative Auswertung nur für höhere Elementgehalte bei Zn möglich. Ähnliche Nachweisgrenzen wurden auch für eine Hand-RFA von Omega Xpress (Woburn, USA) mit einer Silberröhre ermittelt.^[160] Die NWG des in dieser Arbeit verwendeten mobilen EDRFA-Sensors für beide Probendarreichungsformen bestätigen die jeweils berechnete gemittelte relative Messabweichung für die univariaten Modelle. Der univariate RE_{gem} liegt für all diese Elemente bei über 40 %.

5.2.3 Quantifizierung der Nährelementgehalte mittels PLSR

5.2.3.1 PLSR mit zertifizierten Referenzmaterialien

Für die PLSR an den gekürzten Spektren der als lose Bodenproben gemessenen CRM, wurde eine 15 x 1234 Matrix verwendet. Nach den zuvor in Kapitel 5.1.3 genannten Kriterien und Parametern wurden die verschiedenen Datenvorbehandlungen getestet, wobei hier nicht weiter im Einzelnen darauf eingegangen wird. Als die beste Datenvorbehandlung für jedes Element ergab sich die gleiche wie bei den gepressten Tabletten. Nur für das Modell von Silicium zeigt sich, dass es vorteilhaft ist, die Spektren vor Erstellung der PLSR nicht zu reduzieren. In Abbildung 37 ist die PLSR für die vorhergesagten Elementgehalte aufgetragen gegen den Massegehalt der Referenz für a) Kalium und b) Mangan in den als lose Bodenproben gemessenen CRM (0 kN) zu sehen. Die Modelle der anderen Elemente, sowie die entsprechenden Datenvorbehandlungen sind im Anhang aufgelistet.

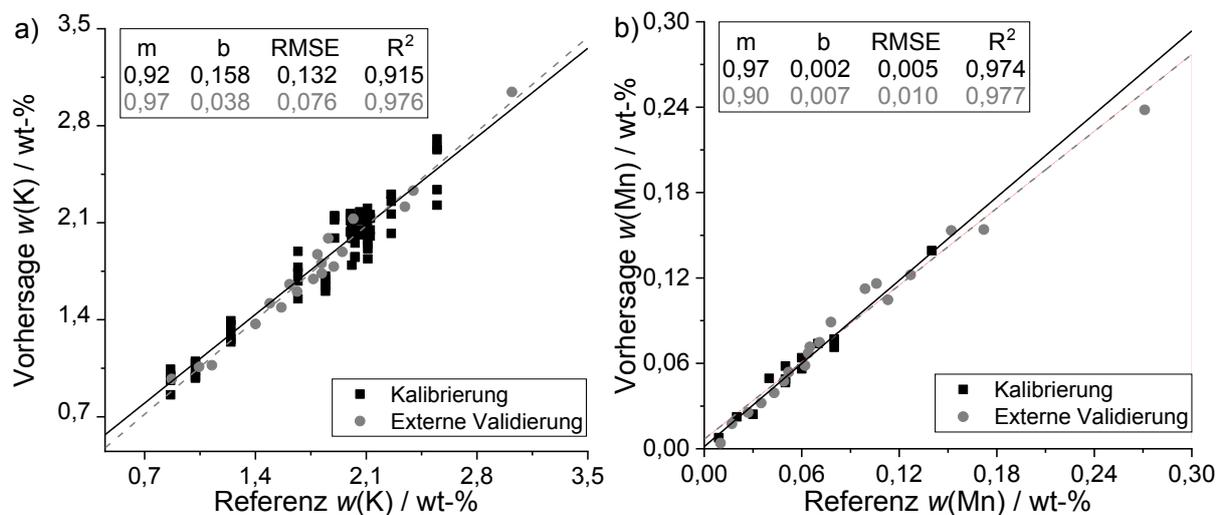


Abbildung 37: Multivariate lineare Regression der vorhergesagten Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massegehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente a) Kalium und b) Mangan in den als lose Bodenproben gemessenen CRM (0 kN). Die Validierung mit einem externen Probenstet ist in grau angegeben.

Die externe Validierung zwischen dem unabhängigen Probenstet und der linearen Korrelation der Kalibrierung stimmt für die Elemente K und Mn, wie in der Abbildung zu sehen, sehr gut überein. Obwohl, wie bei der univariaten Auswertung an losen Bodenproben, von einer Verschlechterung der Korrelationsdarstellung ausgegangen wurde, sind die Ergebnisse doch sehr ähnlich zu den Ergebnissen für gepresste Tabletten. Die entsprechenden Parameter der PLSR an den als lose Bodenproben gemessenen CRM sind in Tabelle 27 aufgelistet.

Tabelle 27: Deskriptive Statistik für die lineare Regression der PLSR an als lose Bodenproben gemessenen CRM (0 kN). Anzahl der verwendeten Proben N , der Bias und R^2 , sowie der RMSE [wt-%] der vorhergesagten Elementgehalte gegen die Massengehalte der Referenz für die Kalibrierung und Kreuzvalidierung. LV ist die Anzahl der latenten Variablen.

Element	N	R^2_{Kal}	R^2_{Val}	RMSEC wt-%	RMSECV wt-%	Bias wt-%	LV
Al	14	0,846	0,717	0,813	1,185	0,0695	3
Si	13	0,936	0,890	1,181	1,680	1,6800	3
K	15	0,914	0,877	0,132	0,169	0,1692	3
Ca	13	0,986	0,973	0,185	0,279	0,2792	1
Ti	14	0,987	0,966	0,015	0,027	0,0269	2
Mn	13	0,974	0,974	0,005	0,006	0,0064	1
Fe	15	0,993	0,990	0,150	0,188	0,1877	2
Cu	14	0,972	0,974	0,0012	0,0013	0,0000	2
Zn	11	0,998	0,994	0,0003	0,0009	0,0010	2

Alle R^2 liegen über 0,91 (außer Al) und drücken die sehr gute lineare Korrelation zwischen dem vorhergesagten Massengehalt und dem Referenzwert aus. Dies bestätigt auch der entsprechende Residuen-Plot. Die statistischen Parameter der Vorhersagegüte an den 191 Ackerböden sind in Tabelle 28 zu finden.

Tabelle 28: Statistische Parameter zur Vorhersagegüte der Elementgehalte in 191 Ackerböden mit der PLSR an als lose Bodenproben gemessenen CRM (0 kN).

Element	RE_{gem} %	MAE wt-%	RMSEP wt-%	CV_{gem} %
Al	13,6	0,697	0,910	19,5
Si	7,0	2,119	2,649	2,6
K	7,5	0,135	0,176	4,4
Ca	8,2	0,114	0,226	3,1
Ti	9,8	0,035	0,042	5,7
Mn	9,0	0,006	0,011	8,2
Fe	6,7	0,142	0,199	2,9
Cu [#]	21,7	0,0008	0,0010	13,8
Zn [*]	8,9	0,001	0,0015	18,4

[#]/^{*}Es wurden Proben verwendet, die über 0,0029 wt-% Cu/0,0059 wt-% Zn als Gehalt vorhersagen (30/92 Proben).

Die statistischen Parameter für die PLSR an losen Bodenproben zeigen nach wie vor sehr gute Ergebnisse für den RE_{gem} , der bis auf bei Al immer < 10 % liegt. Gleiches gilt auch für den gemittelten Variationskoeffizienten innerhalb der 191 Ackerböden. Es war zu erwarten, dass er deutlich ansteigt, da durch das Messen an losen Bodenproben die Homogenitätsprobleme, sowie eine nicht ganz planare Oberfläche zu größeren Schwankungen innerhalb der Einzelmessungen der Proben führen kann. Wie zu sehen, liegt der CV_{gem} für alle Elemente < 8 %, nur Al und Zn mit 18–20 % weichen ab. Auch zuvor haben diese beiden Elemente eine Sonderstellung eingenommen, Al als leichtes Element und Zn als Element im Spurenbereich. Es ist zu berücksichtigen, dass die hier gemittelte relative Messabweichung eine repräsentative Auswahl von 191 Bodenproben berücksichtigt und nicht wie bei den gepressten Tabletten 662 Bodenproben.

5.2.3.2 PLSR mit Ackerböden

Als letzte Korrelationsdarstellung wurde eine PLSR an den als lose Bodenproben gemessenen Ackerböden und den Ackerböden mit CRM (0 kN) durchgeführt. Die entsprechenden Beispielgraphen für Kalium und Mangan sind in Abbildung 38 zu sehen.

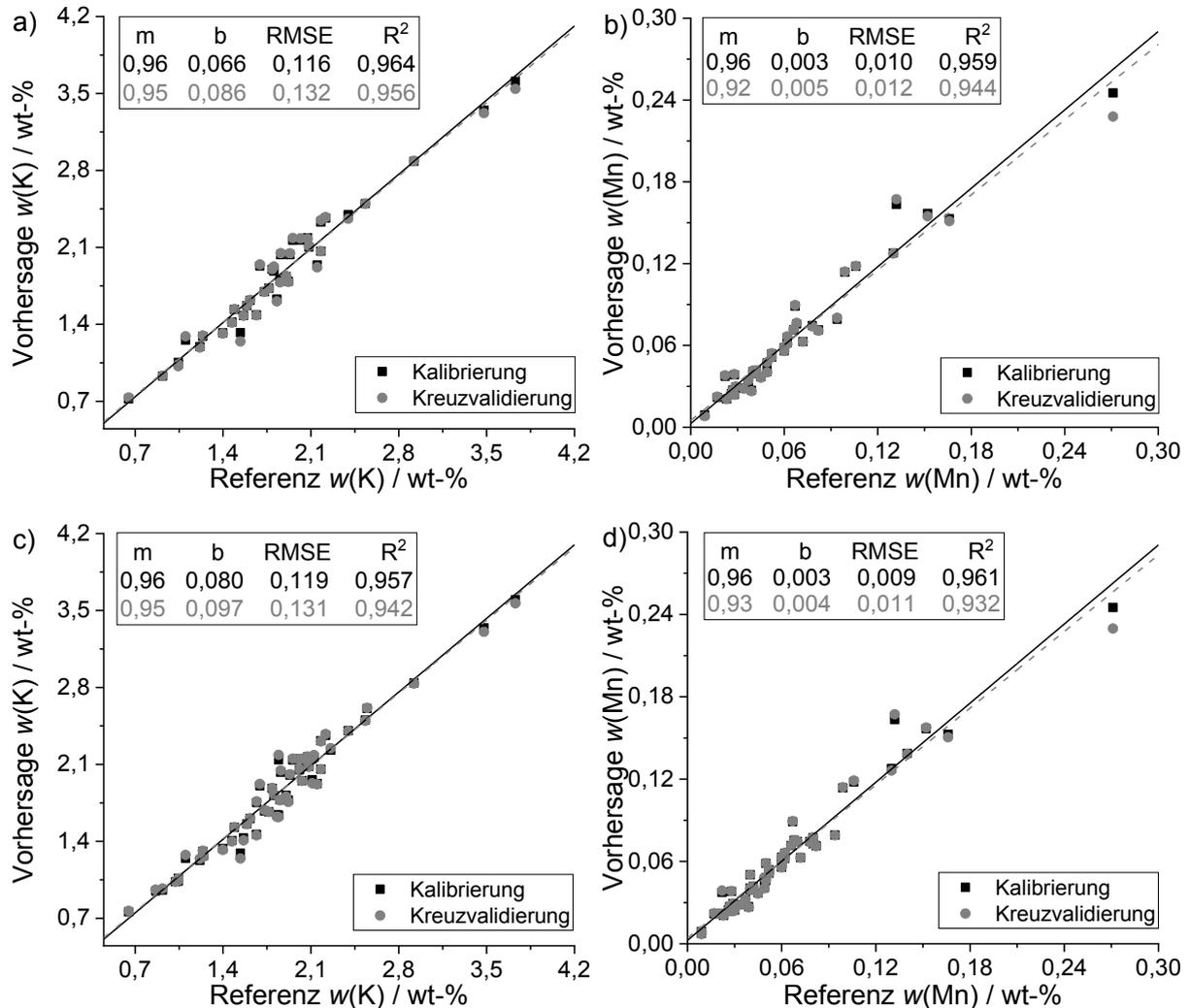


Abbildung 38: Multivariate lineare Regression der vorhergesagten Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Kalium und Mangan in den als lose Bodenproben gemessenen Ackerböden (a, b) und den Ackerböden mit CRM (c, d). Alle Daten wurden einer Kreuzvalidierung unterzogen.

Die deskriptive Statistik für die linearen Regressionen ist in Tabelle 29 und Tabelle 30 dargestellt. Anhand der Parameter R², RMSE und dem SEP_{Cor} wurden die besten Modelle mit entsprechender Datenvorbehandlung ermittelt. Proben, die für die Kalibrierung nicht verwendet wurden, sind anhand ihrer Residuen identifiziert worden.

Tabelle 29: Deskriptive Statistik für die lineare Regression der PLSR an als lose Bodenproben gemessenen Ackerböden (0 kN). Anzahl der verwendeten Proben N , der Bias, R^2 , sowie der RMSE [wt-%] der vorhergesagten Elementgehalte gegen die Massegehalte der Referenz für die Kalibrierung und Kreuzvalidierung.

Element	N	R^2_{Kal}	R^2_{Val}	RMSEC wt-%	RMSECV wt-%	Bias wt-%	LV
Al	37	0,800	0,782	0,674	0,730	-0,0088	2
Si	37	0,902	0,853	1,351	1,655	1,6551	3
K	39	0,964	0,956	0,116	0,132	0,1322	3
Ca	39	0,993	0,990	0,143	0,178	0,1777	1
Ti	40	0,988	0,979	0,028	0,037	0,0368	2
Mn	39	0,959	0,944	0,010	0,012	0,0120	1
Fe	40	0,990	0,989	0,179	0,195	0,1946	2
Cu	–	–	–	–	–	–	–
Zn	35	0,983	0,979	0,011	0,012	0,0012	2

Tabelle 30: Deskriptive Statistik für die lineare Regression der PLSR an als lose Bodenproben gemessenen Ackerböden mit CRM (0 kN). Anzahl der verwendeten Proben N , der Bias, R^2 , sowie der RMSE [wt-%] der vorhergesagten Elementgehalte gegen die Massegehalte der Referenz für die Kalibrierung und Kreuzvalidierung.

Element	N	R^2_{Kal}	R^2_{Val}	RMSEC wt-%	RMSECV wt-%	Bias wt-%	LV
Al	55	0,785	0,742	0,764	0,856	0,0061	4
Si	53	0,853	0,823	1,746	1,985	1,9854	3
K	54	0,957	0,943	0,119	0,131	0,1314	3
Ca	52	0,992	0,989	0,157	0,179	-0,0002	1
Ti	54	0,983	0,975	0,030	0,037	0,0365	2
Mn	52	0,961	0,932	0,009	0,011	0,0106	1
Fe	55	0,991	0,990	0,173	0,181	0,1809	2
Cu	26	0,956	0,953	0,0012	0,0012	0,0000	2
Zn	48	0,979	0,971	0,0014	0,0015	0,0015	2

Ein Vergleich zwischen dem R^2 der PLSR an Ackerböden und an Ackerböden mit CRM zeigt, dass bei letzterem eine minimale Verschlechterung der Korrelation, ausgedrückt durch den R^2 festgestellt werden kann. Die Anzahl latenter Variablen für das jeweils beste Modell ist < 3 und liegt damit in einem guten Bereich, den der niedrige RMSEC vorgibt. So wird zum Beispiel bei Kalium mit drei latenten Variablen eine erklärte Varianz von 96,4 und 95,6 % für das Modell mit Ackerböden, sowie 95,7 und 94,3 % für das Modell mit Ackerböden und CRM erreicht. Aluminium weicht mit den Parametern geringfügig ab. Für Kupfer kann mittels der Ackerböden mit CRM eine Korrelation zwischen dem vorhergesagten Elementgehalt und dem Referenzwert ermittelt werden. Wie bereits zuvor beschrieben, ist eine Korrelation mit den reinen Ackerböden oder nur den CRM aufgrund der geringen Probenmenge mit Elementgehalten über der NWG nicht sinnvoll. Um die Güte der Modelle aufzuzeigen, wurde der Elementgehalt in 191 Ackerböden vorhergesagt und die Parameter in Tabelle 31 zusammengefasst.

Tabelle 31: Statistische Parameter zur Vorhersagegüte der Elementgehalte in 191 Ackerböden mit der PLSR an als lose Bodenproben gemessenen Ackerböden und Ackerböden mit CRM (0 kN).

Element	RA				RA+CRM			
	RE _{gem} %	MAE wt-%	RMSEP wt-%	CV _{gem} %	RE _{gem} %	MAE wt-%	RMSEP wt-%	CV _{gem} %
Al	11,0	0,546	0,708	10,2	11,4	0,568	0,738	13,5
Si	5,1	1,562	2,076	2,4	5,8	1,741	2,237	2,6
K	7,5	0,138	0,182	4,4	7,7	0,140	0,183	4,5
Ca	10,6	0,117	0,200	2,9	9,6	0,112	0,201	2,9
Ti	6,5	0,024	0,030	5,3	7,3	0,027	0,032	5,2
Mn	10,2	0,006	0,0098	8,5	10,0	0,006	0,010	9,2
Fe	6,3	0,140	0,195	2,8	6,3	0,138	0,194	2,9
Cu [#]	–	–	–	–	23,3	0,0008	0,0011	14,5
Zn [*]	12,0	0,001	0,0013	7,7	10,6	0,0010	0,0012	7,8

[#]Es wurden Proben verwendet, die über 0,003 wt-% Cu als Gehalt vorhersagen (34 Proben RA+CRM).

^{*}Es wurden Proben verwendet, die über 0,0059 wt-% Zn als Gehalt vorhersagen (109 Proben RA, 103 RA+CRM).

Es kann keine einheitliche Tendenz zwischen den verschiedenen Parametern festgestellt werden. Während sich die gemittelte relative Messabweichung für Al, Si, K, Mn und Fe kaum unterscheidet, wird bei Ca und Zn mit dem Modell Ackerböden mit CRM eine bessere Vorhersagefähigkeit ermittelt. Bei Titan ist es hingegen genau umgekehrt.

5.2.4 Validierung der ermittelten uni- und multivariaten Modelle

Wie zuvor die uni- und multivariaten Modelle der gepressten Tabletten (10 kN), wurde auch die Performance der Modelle an losen Bodenproben mittels des CRM IAEA Soil-5 getestet. In Abbildung 39 sind die Abweichungen der Wiederfindungsraten von 100 % für alle drei Kalibriermodelle der a) univariaten und b) multivariaten Datenauswertung dargestellt. Die ermittelten Wiederfindungsraten *W* der Elemente liegen alle zwischen 80 und 115 % für die univariaten Kalibriermodelle, wobei Al, Si und Mn sogar Abweichungen > 25 % aufweisen. Im direkten Vergleich liegen die Abweichungen der multivariaten Modelle mit 84–97 % deutlich besser. Nur für das Element Zn beträgt die Wiederfindungsrate ca. 110 %.

Im Vergleich zu den gepressten Tabletten (10 kN) sind die Wiederfindungsraten bei den losen Bodenproben (0 kN) niedriger. Dieser Trend war aufgrund der geringeren Probedichte in den Aluminiumschalen zu erwarten. Die Wiederfindungsraten liegen aber, vor allem bei der multivariaten Datenauswertung, im akzeptablen Bereich. Bereits Delgado *et al.* berichteten, dass selbst laborbasierte Techniken häufig große Schwankungen der Wiederfindungsrate bei Standardreferenzproben aufweisen.^[161] Enzweiler *et al.* kalibrierten beispielsweise eine WDRFA mit zu Tabletten gepressten Böden und Sedimenten. Im Anschluss überprüften sie die Güte der Modelle mit einem weiteren Set aus Referenzmaterialien. Dabei gingen sie von akkuraten Ergebnissen aus, wenn die ermittelten Werte innerhalb der zweifachen Standardabweichung des Referenzwertes lagen.^[162]

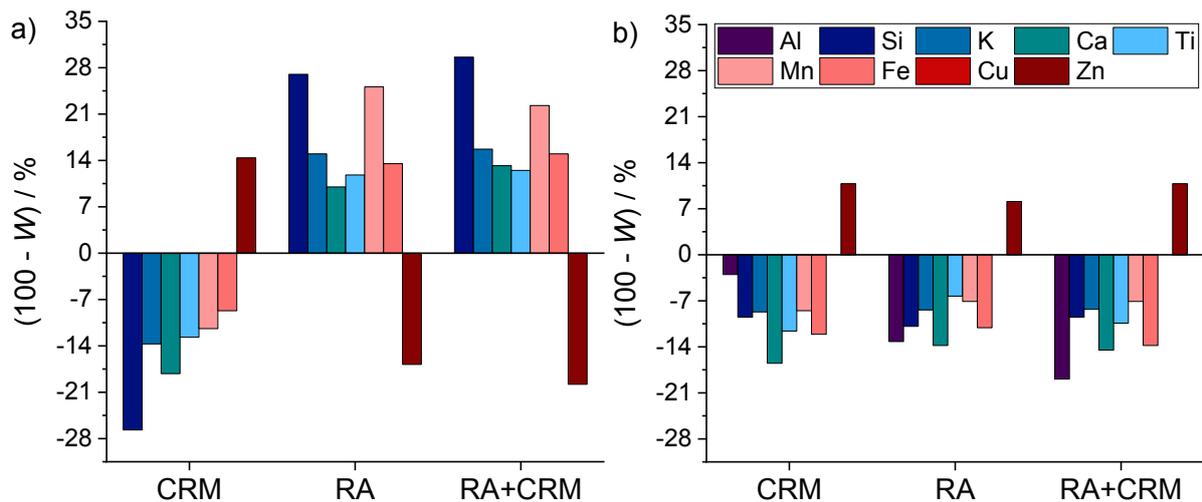


Abbildung 39: Abweichung der Wiederfindungsrate W von 100 % für die Elemente Al bis Zn im CRM IAEA Soil-5. Die Wiederfindungsrate wurde mit der Kalibrierung mit CRM, den Ackerböden (RA) und den Ackerböden mit CRM (RA+CRM) als lose Bodenproben (0 kN) berechnet. a) univariate Datenauswertung ohne Aluminium, b) multivariate Datenauswertung.

5.2.5 Diskussion

Aufbauend auf der in Kapitel 5.1 gezeigten Eignung des mobilen EDRFA-Sensors zur genauen Quantifizierung von Makro- und Mikronährelementen unter idealen Bedingungen an zu Tabletten gepressten Proben, wurde in diesem Kapitel die quantitative Analyse der Proben als lose Bodenprobe evaluiert. Diese Art der Probenvorlage simuliert die spätere Darreichungsform auf der Messplattform. Dort kann in Absprache mit den Projektpartnern von I4S eine Walze installiert werden, die die Oberfläche der Probe ebenfalls mit leichtem Druck glättet. Eine möglichst ebene Oberfläche ist insbesondere wichtig, um Signalfluktuationen durch Abschirmeffekte zu vermeiden, was besonders bei leichten Elementen, wie sie im Boden vorkommen, eine Rolle spielt.^[100]

Wie zuvor, wurden erneut drei Kalibriermodelle mit CRM, Ackerböden und den Ackerböden mit CRM sowohl uni- als auch multivariat erstellt und hinsichtlich der statistischen Parameter miteinander verglichen. Für die Modelle mit Ackerböden wurden dabei die gleichen 41 unabhängigen Kalibrierproben wie zuvor verwendet, um eine bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Die Empfindlichkeiten der Kalibrierungen an losen Bodenproben weichen maximal $\pm 7\%$ von den Empfindlichkeiten an zu Tabletten gepressten Proben ab (außer Si mit CRM, Si mit RA+CRM, K mit CRM, Ca mit RA und RA+CRM). Dieser Trend war zu erwarten, da wie bereits zuvor beschrieben, die Dichte der Probe und damit das anzuregende Probenvolumen deutlich abnimmt, wobei auch wieder die leichten Elemente stärker betroffen sind. Eine Erhöhung des Untergrunds im Vergleich zu den Spektren der gepressten Tabletten konnte nicht beobachtet werden.

Für alle drei multivariaten Modelle wurden verschiedene Datenvorbehandlungen, sowohl für gepresste Tabletten, als auch für lose Bodenproben getestet. Ein Vergleich zeigt, dass für alle Modelle, je Analyt, die gleichen Datenvorbehandlungen verwendet werden können. Jedes Element benötigt zwar eine individuelle Vorbehandlung der Spektren abhängig vom Untergrund und der Peakform, aber diese ändert sich nicht bei Wechsel des Kalibrierprobensets. Für Al ist eine Savitzky-Golay-Glättung über 5 Punkte am besten, für Si und Zn eine Gauss-Glättung über 3 und 7 Punkte, für K und Fe eine Basislinienkorrektur, für Ca und Ti eine Savitzky-Golay Ableitung 1. Art mit 11 und 3 Glättungspunkten und für Mn eine Savitzky-Golay-Ableitung 2. Art mit 9 Glättungspunkten. Nur für Si und K mussten bei insgesamt drei Modellen anstelle der sonst reduzierten Spektren die nicht reduzierten verwendet

werden, um das beste Modell mit einem möglichst niedrigen gemittelten RE zu erhalten. Bei allen Datenvorbehandlungen wurde darauf geachtet, die Spektren nicht zu überfitten. Wird die Anzahl der Faktoren der verschiedenen PLSR-Modelle betrachtet, so ist zu erkennen, dass die ausgewählten Kalibrierproben repräsentativ für das Probenstet sind. Sowohl bei Verwendung der Kalibrierung mit CRM, als auch bei der mit Ackerböden wurden die gleichen Faktoren trotz variierender Proben und Probenanzahl ermittelt.^[109]

Insgesamt konnten lineare Korrelationen für alle sechs Modelle der Elemente Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe und Zn uni- und multivariat ermittelt werden. Sowohl das hohe R², als auch der niedrige RMSEC zeigen einen sehr guten linearen Zusammenhang zwischen vorhergesagtem Massengehalt und Referenzwert. Für Eisen musste, wie bereits bei den gepressten Tabletten, für die univariate Datenauswertung eine Kalibrierung mit niedrigen Eisengehalten (≤ 4 wt-%) und eine Kalibrierung mit hohen Eisengehalten (> 4 wt-%) erstellt werden. Die multivariate PLSR hingegen deckt den gesamten Messbereich ab. Alle Korrelationen wurden einer Kreuzvalidierung unterzogen und die Korrelationen der CRM zusätzlich einer externen Validierung. Sowohl Kalibrierung, als auch Validierung stimmen bei allen Modellen und Elementen sehr gut überein. Um die Performance der Modelle zu überprüfen wurden Ackerböden als lose Bodenproben gemessen und der Massengehalt über die entsprechenden Modelle ermittelt, sowie die gemittelte relative Messabweichung berechnet. Aufgrund der teilweise sehr geringen zur Verfügung stehenden Probenmenge, wurden als Testset 191 repräsentative Proben aus der Gesamtpopulation der 662 Proben ausgewählt. In Tabelle 32 sind die Ergebnisse der uni- und multivariaten Modelle aufgelistet, wobei die entsprechenden hochgestellten Zahlen die besten Modelle angeben.

Tabelle 32: R²_{Kal}, RMSEC und RE_{gem} der besten Modelle für die uni- und multivariate Datenauswertung mit losen Bodenproben (0 kN). Die hochgestellten Zahlen geben wieder mit welcher Kalibrierung die besten RE_{gem} für jeweils uni- und multivariat erreicht werden.

Element	Univariat			Multivariat		
	R ² _{Kal}	RMSEC wt-%	RE _{gem} %	R ² _{Kal}	RMSEC wt-%	RE _{gem} %
Al ^{1/3}	–	–	–	0,785	0,764	11,4
Si ^{3/3}	0,747	2,727	7,6	0,853	1,746	5,8
K ^{1/1}	0,887	0,173	7,8	0,914	0,132	7,5
Ca ^{1/1}	0,989	0,182	8,5	0,986	0,185	8,2
Ti ^{3/3}	0,963	0,043	10,3	0,983	0,030	7,3
Mn ^{2/1}	0,926	0,014	17,5	0,974	0,005	9,0
Fe ^{1/1}	0,990	0,100	7,8	0,993	0,188	6,7
Cu	–	–	–	–	–	–
Zn ^{1/1}	0,998	0,0005	20,8	0,998	0,0003	8,9

beste Vorhersage ¹mit CRM; ²mit Ackerböden (RA); ³mit Ackerböden und CRM (RA+CRM)

Für die Elemente K, Ca, Fe und Zn, sowie Mn multivariat werden die besten Kalibriermodelle mit den CRM erhalten. Für Si und Ti, sowie Al multivariat hingegen ergeben sich die besten Kalibriermodelle mit den Ackerböden und den CRM. Mn ist das einzige Element, das eine univariate Kalibrierung mit Ackerböden benötigt, um den besten Kompromiss zwischen linearer Korrelation und Vorhersagegüte zu erzielen.

Die berechnete relative Messabweichung der vorhergesagten Massengehalte zum Referenzwert wurde für alle drei Kalibriermodelle (mit CRM, mit Ackerböden, mit Ackerböden und CRM) sowohl für

die uni-, als auch die multivariate Auswertung einem einfachen ANOVA-Test unterzogen. Dabei zeigt sich für Kalium kein signifikanter Unterschied zwischen allen sechs Kalibriermodellen. Für die Elemente Al, Si, Ti, Mn, Fe und Zn hingegen unterscheidet sich der Mittelwert der Grundgesamtheit zwischen der uni- und der multivariaten Methode bei einem Niveau von $\alpha = 0,05$ signifikant voneinander. Bei Ca weicht zwar der Mittelwert der Grundgesamtheit signifikant ab, zwischen dem besten uni- und multivariaten Modell ist allerdings kein signifikanter Unterschied zu erkennen. In Abbildung 40 ist die relative Messabweichung als Box-Diagramme für Kalium und Mangan beispielhaft dargestellt.

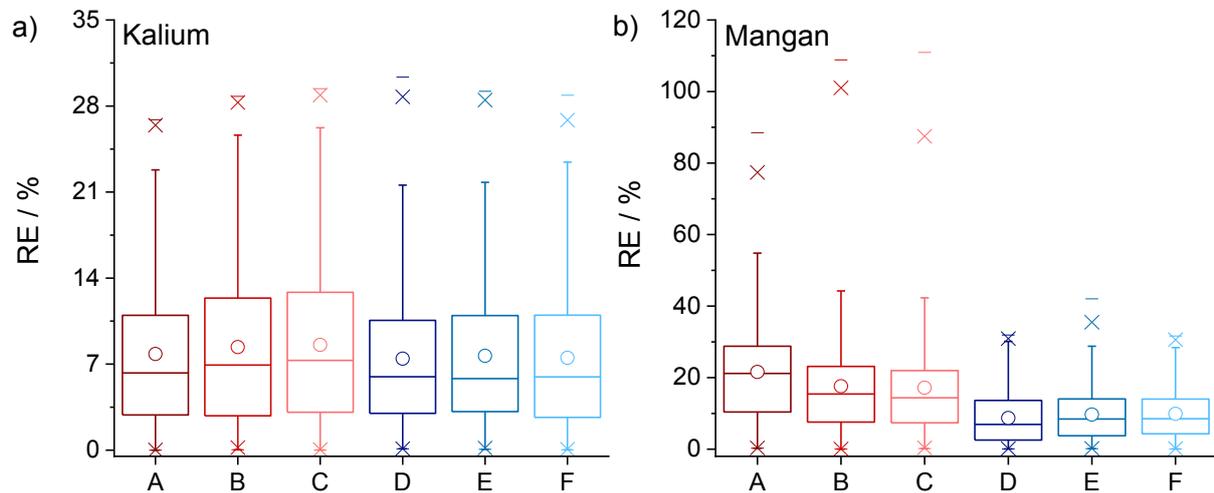


Abbildung 40: Relative Messabweichung [%] zwischen den an losen Bodenproben vorhergesagten Massengehalte und den Referenzwerten der WDRFA in Form eines Box-Diagramms für a) Kalium und b) Mangan. Univariate Auswertung: A, B, C; Multivariate Auswertung: D, E, F; Kalibriermodell mit CRM: A, D; Kalibriermodell mit Ackerböden und CRM (RA+CRM): B, E; Kalibriermodell mit Ackerböden (RA): C, F. – Niedrigster und höchster Wert; o Mittelwert; x 1 % und 99 % Grenze.

Für Kalium liegt die höchste relative Messabweichung bei ca. 27–32 % je nach Auswertemethode. Obwohl kein signifikanter Unterschied zwischen den uni- und den multivariaten Modellen ermittelt wurde, sind insgesamt die Streuungen des RE für die multivariaten Modelle etwas geringer. Im Gegensatz dazu liegt der höchste RE bei Mangan für das univariate Modell bei über 90 %. Zu erwähnen ist, dass es sich bei dieser Probe nicht um einen Boden mit niedrigem Mangangehalt handelt und diese Probe damit nicht an der Nachweisgrenze liegt. Matrixeffekte, auch bedingt durch die Heterogenität der Bodenproben, sind hierfür die Ursache, was sich auch an einer erhöhten Messabweichung zeigt. Die Anwendung der multivariaten Modelle bieten die Möglichkeit diese Matrixeffekte besser auszugleichen. Dementsprechend ist die relative Messabweichung von Mangan mit den PLSR-Modellen in diesem Boden deutlich geringer. Durch das niedrige Signal-zu-Untergrund-Verhältnis lässt sich Mangan mit den multivariaten Modellen besser auswerten.

Die berechneten Nachweisgrenzen liegen für alle Nährstoffe in einem guten Bereich. Für P, S und Cu bestätigen die Nachweisgrenzen noch einmal, dass keine Quantifizierung möglich ist, da die meisten im Boden vorkommenden Gehalte zu niedrig sind. Bei Ca und Mn liegen wenige Proben aus dem Probenstet direkt an der Nachweisgrenze. Ein Vergleich der relativen Messabweichung zeigt allerdings, dass dies kein Problem darstellt. Wie bereits in der Literatur bekannt, beeinflusst die Bestrahlungszeit maßgeblich die erreichten Nachweisgrenzen. Bei Messzeiten über 60 s würden auch entsprechend die Nachweisgrenzen für lose Bodenproben sinken.^[61, 85] Ein späterer Feldeinsatz benötigt allerdings einige hundert Messungen über mehrere Hektar Land, sodass eine Erhöhung der Messzeit den Probenumsatz senken und die Kosten für den Einsatz der Messplattform und der EDRFA deutlich steigern würde. Vom sozioökonomischen Blickpunkt ist eine Messzeit von 60 s somit ein guter Kompromiss für den Kosten-Nutzen-Faktor.

Wie bereits bei der Diskussion für gepresste Tabletten, wird auch der gemittelte Variationskoeffizient der fünf Einzelmessungen für alle 191 Proben verglichen. Er liegt < 3 % für Si und Fe, < 5 % für K und Ca, < 7 % für Ti und < 15 % für Mn. Auch hier sind die Schwankungen in den univariaten Werten für Ti und Mn etwas höher. Al weist prinzipiell einen $CV_{\text{gem}} < 14 \%$ auf, der nur für die PLSR mit CRM abweicht. Für Zn ist der CV_{gem} grundsätzlich vergleichsweise hoch mit < 19 %, dies liegt insbesondere an den sehr kleinen Elementgehalten von Zn in den Bodenproben und die dadurch entstehenden größeren Signalfuktuationen. Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit denen an gepressten Tabletten. Bei beiden Darreichungsformen wird somit eine vergleichbare Reproduzierbarkeit und Präzision erreicht.

Die berechneten Wiederfindungsraten der Elementgehalte im CRM IAEA Soil-5 liegen mit $\pm 20 \%$ Abweichung im akzeptablen Bereich. Im Vergleich zu den Wiederfindungsraten in den gepressten Tabletten ist allerdings eine deutliche Verschlechterung zu erkennen. Lag die Wiederfindungsrate bei dem uni- und dem multivariaten Modell für Kalium noch bei 102,3 und 105,5 %, sind es jetzt in den losen Bodenproben nur noch 86,3 und 91,3 %. Diese niedrigeren Wiederfindungsraten decken sich mit den restlichen Parametern. Sowohl die Korrelationen (R^2 und RMSE), als auch der gemittelte RE und die Nachweisgrenzen sind für Messungen mit losen Bodenproben höher als für die gepressten Tabletten. Bereits zu Beginn wurde von einer Verschlechterung der Empfindlichkeit, damit der Korrelationen und letztendlich auch der Vorhersagegüte ausgegangen. Die ermittelten Ergebnisse zeigen allerdings, dass die Verschlechterung nur geringfügig ist und die Abweichungen für die hier untersuchte Fragestellung akzeptabel sind. Gleiches bestätigt auch ein Vergleich mit der Literatur. Nawar *et al.* erzielten mit einer Hand-RFA über Random Forest Tree mit 74 Kalibrierproben und 31 Validierproben ein R^2 von 0,83, 0,76 und 0,47, sowie einen RMSEP von 0,228, 0,682 und 0,054 für K, Ca und P in Böden.^[73] Die Quantifizierung von Phosphor ist mit dem in der hier vorliegenden Arbeit eingesetzten Sensor zwar nicht möglich, aber die erhaltenen Werte für die multivariate PLSR zeigen für Kalium und Calcium mit $R^2 = 0,91$ und $0,99$, sowie $0,176$ und $0,226$ wt-% als RMSEP deutlich bessere Ergebnisse.

Ein wichtiger Faktor für spätere Online-Messungen ist die Stabilität der Kalibriermodelle. Hierzu wurde die univariate Kalibrierung mit CRM als gepresste Tabletten, sowie als lose Bodenproben unter gleichen Messbedingungen nach jeweils einem halben Jahr wiederholt. Für die Elemente Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu und Zn liegen die Abweichungen der Empfindlichkeiten alle zwischen $\pm 6,5 \%$. Dies zeigt, dass die Modelle stabil für alle Elemente ab Silicium sind. Bestätigt wird dies auch durch die Kontrollprobe, die an jedem Messtag analysiert wird. Treten hier Abweichungen auf, kann davon ausgegangen werden, dass die Kalibrierung auf ihre Gültigkeit überprüft werden muss.

5.3 Einfluss der Bodenfeuchte auf die Online-Bestimmung in Ackerböden

5.3.1 Probenvorbereitung

Um den Einfluss der Bodenfeuchte auf die Quantifizierung von Makro- und Mikronährelementen in den landwirtschaftlichen Ackerböden zu untersuchen, wurden 10 g der jeweiligen luftgetrockneten Probe in ein Probengefäß eingewogen. Der hinzu pipettierte Anteil an Reinstwasser kann über die folgende Gleichung berechnet werden:^[56, 95]

$$\text{Wassergehalt (\%)} = \frac{(m_{\text{nass}} - m_{\text{trocken}})}{m_{\text{trocken}}} * 100 \quad (21)$$

m_{nass} steht dabei für die eingewogene Menge an luftgetrockneter Bodenprobe [g] und m_{trocken} für die eingewogene Menge an befeuchteter Bodenprobe [g]. Um den genauen Gehalt zu bestimmen, wurden die Proben sowohl vor, als auch nach dem Pipettieren des Wassers gewogen. Im Anschluss

wurde das Gefäß für zehn Minuten in der Kugelmühle geschüttelt, um eine homogene Verteilung des Wassers in der Probe zu erreichen. Für die Studien der Bodenfeuchte wurden die Proben A1, G1, G3, und A-Feld mit Wassergehalten zwischen 5–25 % und die Proben G2 und OB mit 5–35 % dotiert. Die Proben wurden direkt im Anschluss sowohl als Presslinge mit 50 kN (siehe Kapitel 5.1.1), als auch als lose Bodenproben (siehe Kapitel 5.2.1) analysiert. Um einen Gewichtsverlust des Wassers durch die Röntgenstrahlung und die Umgebungstemperatur auszuschließen, wurden die Proben sowohl vor der EDRFA-Messung, als auch danach, sowie 10 Minuten nach der Bestrahlung gewogen und die drei Gewichte miteinander verglichen.

Aus der Originalpopulation der Böden wurden zusätzlich 20 weitere Proben für die Erstellung einer Kalibriergeraden ausgewählt und nach dem zuvor beschriebenen Schema mit verschiedenen Wassergehalten versetzt. Je nach Bodentextur wurde zu den sandigen Böden 0, 5, 8, 12, 15 und 20 % Wasser und zu den tonigen, wasserspeichernden Böden 0, 5, 10, 15, 20 und 25 % Wasser hinzu pipettiert. In Abbildung 41 ist der tonige Lehm Boden R1.10 bei verschiedenen Feuchtigkeitsgehalten zwischen 0–30 % als lose Bodenprobe zu sehen. Insbesondere ab einem Wassergehalt von 10 % wird der Boden deutlich dunkler und geht von einem ocker-Ton in ein dunkles Braun über.



Abbildung 41: Toniger-Lehmboden R1.10 mit verschiedenen Feuchtigkeitsgehalten zwischen 0 und 30 %. Nach zehn minütiger Homogenisierung in der Kugelmühle wurde die Probe jeweils in ein Aluminiumschälchen gefüllt und die Oberfläche geglättet.

Um den Einfluss des Bodenwassers zu ermitteln, wurden sechs Teilproben des luftgetrockneten, tonigen Bodens G2 verwendet. Drei Teilproben wurden direkt mit dem EDRFA-Sensor analysiert und die anderen Teilproben im Trockenschrank bei 105 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet. Nach dem Trocknen wurden die Proben ebenfalls direkt mit dem Sensor gemessen.

5.3.2 Evaluierung des Einflusses der Bodenfeuchte

Alle in den vorherigen Abschnitten dieser Arbeit untersuchten Böden waren zuvor an der Luft getrocknet worden. Ungeachtet dessen zeigt eine Bestimmung der Trockensubstanz, dass sechs Böden mit Texturen von sandig bis tonig zwischen 0,3–6,5 % Wasser bei 105 °C verlieren (siehe Tabelle 2). Bei der Bestimmung des Bodenwassers anhand der tonigen Probe G2 ergab sich etwa ein mittlerer Gewichtsverlust von $6,49 \pm 0,04$ %. Da es sich allgemein bei tonigen Böden um wasserspeichernde Böden handelt, ist ein so starker Gewichtsverlust zu erwarten gewesen. Im luftgetrockneten Zustand enthält G2 immer noch deutlich mehr Feuchtigkeit als zum Beispiel sandige Böden. Die aufgenommenen Spektren der drei luftgetrockneten Proben und der drei bei 105 °C getrockneten Proben von G2 wurden miteinander verglichen. Dabei konnte kein Unterschied hinsichtlich der Peakform, Peakhöhe und somit der Peakfläche festgestellt werden. Daraus ergibt sich, dass die in der Probe

vorhandene Restfeuchte bei luftgetrockneten Proben keinen Einfluss auf die Messergebnisse hat. Diese Erkenntnis an luftgetrockneten tonigen Böden sollte auch auf wasserarme Böden wie Sand und Schluff übertragen werden können.^[29]

Die mit Reinstwasser versetzten Proben A, G, A-Feld und OB, als lose Bodenproben (0 kN) und gepresste Tabletten (50 kN), wurden direkt vor der Bestrahlung, direkt nach der Bestrahlung und 10 Minuten nach Messende gewogen. Dabei konnte kein Gewichtsverlust ermittelt werden, so dass der eingewogene Wasseranteil als konstant über die gesamte Messdauer angesehen werden darf. Der Einfluss der Feuchtigkeit auf die ermittelten Peakflächen ist in Abbildung 42 für Kalium und Calcium (a, c), sowie Mangan und Eisen (b, d) in der sandigen Probe A1 (a, b) und der tonigen Probe G2 (c, d) beispielhaft dargestellt. Es wurden sowohl die über fünf Messungen gemittelten Peakflächen der losen Bodenproben, als auch die der gepressten Tabletten gegen den ansteigenden Wasseranteil in den Proben aufgetragen.

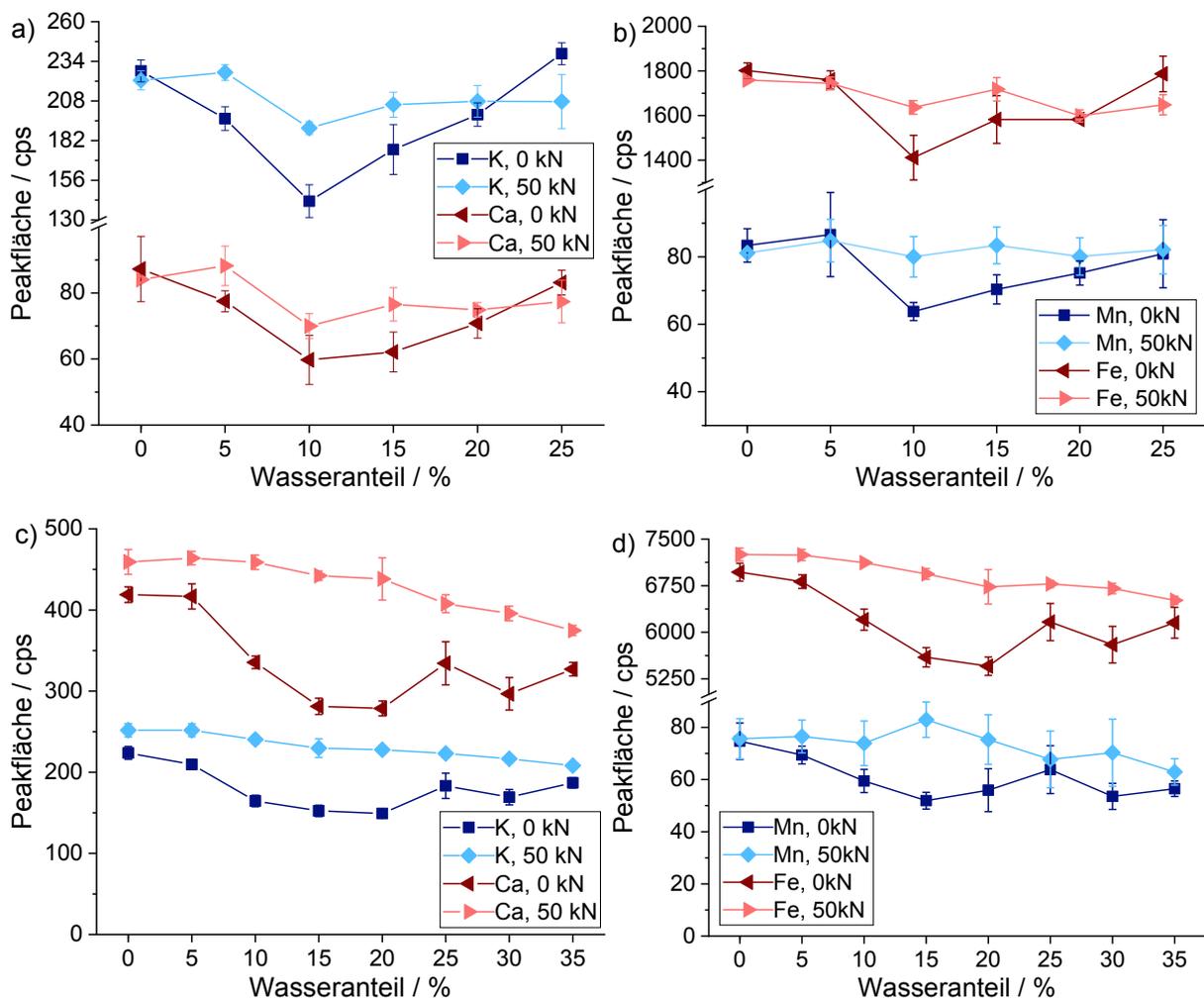


Abbildung 42: Peakflächen [cps] mit Standardabweichung für K und Ca (a, c), sowie Mn und Fe (b, d) in der sandigen Probe A1 (a, b) und der tonigen Probe G2 (c, d) aufgetragen gegen den steigenden Wasseranteil [%]. Die Proben wurden als lose Bodenprobe (0 kN) und gepresste Tablette (50 kN) gemessen.

Die Peakflächen der luftgetrockneten Proben mit 0 % Wasseranteil weichen zwischen den Presslingen und den losen Bodenproben in den meisten Fällen nicht signifikant voneinander ab. Die Ergebnisse für nicht gepresste Proben zeigen einen Abfall der Peakflächen bis ca. 10–15 % Wasseranteil, gefolgt von einem Anstieg der Peakflächen bis zum ursprünglichen Niveau bei 0 %. Dieser Trend wird bei den Elementen K, Ca, Ti, Mn und Fe in allen sechs Böden beobachtet. Dabei weicht nur das Minimum von

Boden zu Boden ab: A1 bei 10 %, G1, A-Feld, OB bei 10–15 % und G2 bei 15–20 %. Die Schwankungen im Boden G3 hingegen sind minimal, so dass hier keine große Veränderung zu erkennen ist. Bei Al und Si hingegen hat der Feuchtigkeitsgehalt einen deutlich stärkeren Einfluss auf die Intensität. Hier ist ein Abfall der Signale mit einem Plateau ab 10 % zu registrieren. Die schweren Elemente Cu und Zn reagieren hingegen erst bei einem hohen Wassergehalt über 30 % mit einem geringfügigen Abfall der Signale. Der V-förmige Verlauf der Peakflächen mit steigendem Wasseranteil kann in gepressten Tabletten (50 kN) nicht beobachtet werden. Durch die planare Oberfläche und die dichter gepackte Probe ist hier ein geringerer und gleichmäßiger Abfall der Peakflächen zu erkennen, insbesondere beim tonigen Boden G2. Der Intensitätsverlust durch Feuchtigkeit spielt somit bei gepressten Proben eine geringere Rolle, als bei nicht gepressten Proben. Zusätzlich hat der Einfluss des Wassers einen größeren Effekt auf die Detektion der leichten Elemente wie Kalium im Vergleich zu den schweren Elementen.^[95] Diese Ergebnisse sind qualitativ ähnlich zu denen von Turner *et al.* an Ästuariensedimenten und Tjallingii *et al.* an Sedimenten mit einem XRF-Core Scanner.^[27, 145] Um zu überprüfen ob die ermittelten Peakflächen bei den verschiedenen Wasseranteilen signifikant voneinander abweichen, wurde der einfache ANOVA- und der Tukey-Test durchgeführt.^[35] Dieser ist im Anhang anhand der Elemente Kalium und Zink in der Probe G1 beispielhaft gezeigt. Bei beiden Elementen haben alle Gruppen eine äquivalente Varianz und mindestens zwei Gruppen weichen signifikant in ihrem Mittelwert voneinander ab.

Der Feuchtigkeitsanteil beeinflusst somit maßgeblich die Konsistenz des Bodens. Die befeuchteten Böden wurden in einer Kugelmühle homogenisiert, um eine gleichmäßige Verteilung des Wassers zu gewährleisten. Im Anschluss wurde die Probe in das entsprechende Probengefäß gefüllt und die Oberfläche geglättet. Bis ca. 10 % ist der Anteil des Wassers so gering, dass die Probe sich gut im Probengefäß verteilen lässt und eine planare Oberfläche erreicht wird. Mit steigendem Wasseranteil, ab 10–20 %, fängt die Probe an zu agglomerieren und lässt sich kaum verteilen, wodurch es zu einer geringeren Dichte und zu schlechteren Anregungsbedingungen kommen kann. Zudem wirkt das Wasser wie eine Art Dämpfer. Durch das Agglomerieren der Probe werden größere Partikel simuliert, die wiederum eine größere Oberfläche aufweisen. Die Wechselwirkung, also Absorption und Streuung der auftreffenden Röntgenstrahlung, wird verstärkt und es findet eine Schwächung der emittierten Fluoreszenz statt, sowie ein Anstieg des gestreuten Anteils an Strahlung. Ab einem gewissen Feuchtigkeitsanteil, der von der Bodentextur abhängt, ist die Probe sozusagen gesättigt und lässt sich deutlich besser verarbeiten, wodurch die Probe dichter in die Aluschale gefüllt werden kann. Demzufolge ist ein Anstieg der Signale wieder zu erwarten. Obwohl die Wasserspannungskurve für tonige Böden einen Haftwasseranteil von bis zu 50 % zeigt, wurden die Proben bis maximal 35 % befeuchtet.^[3] Bei höheren Wasseranteilen entsteht eine Art Aufschlammung der Probe. Treten Böden mit solchen extremen Feuchtigkeitsgehalten in der Natur auf, ist ein Einsatz der Messplattform ohnehin nicht möglich.

Zur besseren Vergleichbarkeit der Böden untereinander ist in Abbildung 43 der Faktor $R_{j,nass}$ gegen den steigenden Wasseranteil für alle sechs Böden anhand der Elemente Kalium (a) und Eisen (b) abgebildet. Das Verhältnis $R_{j,nass}$ errechnet sich aus der Peakfläche der nassen Probe des jeweiligen Elements geteilt durch die Peakfläche der luftgetrockneten Probe (siehe Gleichung 22):

$$R_{j,nass} = \frac{I_{j,nass}}{I_{j,trocken}} \text{ mit } j = \text{Element} \quad (22)$$

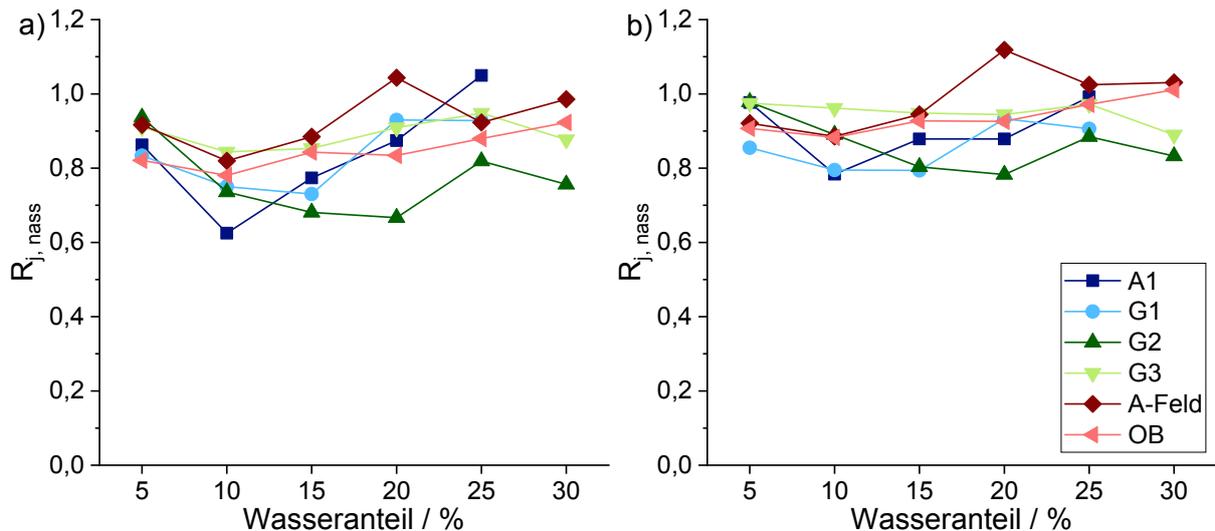


Abbildung 43: $R_{j,nass}$ aufgetragen gegen den Wasseranteil [%] für die sechs Ackerböden A1, G1, G2, G3, A-Feld und OB anhand der Elemente a) Kalium und b) Eisen.

In der Abbildung ist zu sehen, dass das Verhalten der beiden Elemente K und Fe innerhalb des gleichen Bodens mit steigendem Wassergehalt ähnlich ist. Werden die beiden Elemente miteinander verglichen, so fällt auf, dass die ermittelten $R_{j,nass}$ für Kalium etwas kleiner sind als für Eisen. Dies bestätigt die Annahme, dass der Wassergehalt einen stärkeren Einfluss auf die leichteren Elemente aufgrund des größeren Massenabsorptionskoeffizienten des Wassers hat.^[95] Der Boden A-Feld zeigt zusätzlich auch, dass ein Boden bei einem gewissen Wassergehalt eine höhere Intensität aufweisen kann, als der gleiche luftgetrocknete Boden. Dieser Effekt kann durch die Streuungseffekte, bedingt durch das Wasser, beschrieben werden.^[163] Der hier abfallende Trend der Peakflächen lässt noch keine Aussage über die daraus resultierende Schwankung des vorhergesagten Massengehalts zu. Über die in Kapitel 5.2.2 erhaltenen univariaten Kalibriermodelle für lose Bodenproben wurden die entsprechenden Massengehalte für die verschiedenen Wasseranteile und die luftgetrocknete Probe berechnet und der gemittelte Variationskoeffizient bestimmt. Die Werte liegen bei < 34 % Al, < 29 % Si, < 17 % K, < 14 % Ca, < 16 % Ti, < 22 % Mn, < 9 % Fe und < 21 % Zn.

Um eine Kalibrierung mit verschiedenen feuchten Bodenproben durchzuführen, wurden zusätzlich zu den bereits erwähnten sechs, weitere 20 Proben aus dem gesamten Probenset ausgewählt. Dabei wurde darauf geachtet, Proben aller Texturklassen nach VDLUFA und von allen Standorten einzubeziehen. Ein möglichst großer Konzentrationsbereich wurde für jeden Nährstoff abgedeckt. Anhand der Wasserspannungskurve wurde der Feuchtigkeitsbereich der verschiedenen Texturen festgelegt.^[3] Eine Einteilung der Proben in ein Kalibrier- und ein unabhängiges Validierset erfolgte zu je 50 %. Wie in Abbildung 44 gezeigt, lassen sich mittels der PLSR für alle Elemente lineare Korrelationsdarstellungen erstellen.

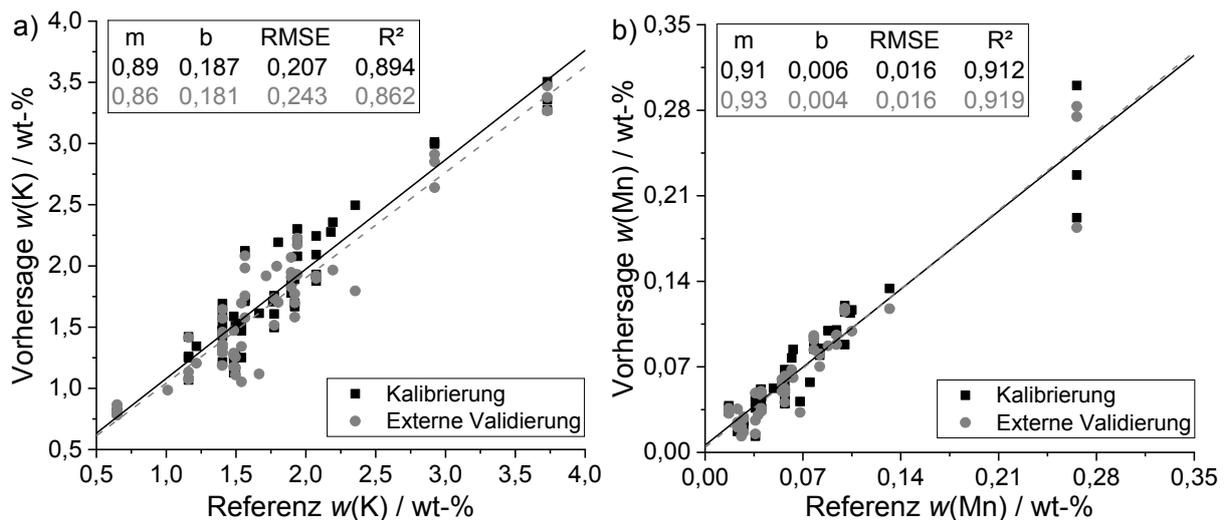


Abbildung 44: Multivariate lineare Regression der vorhergesagten Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente a) Kalium und b) Mangan in den bei verschiedenen Wassergehalten als lose Bodenproben (0 kN) gemessenen Ackerböden ($N = 58$). Die Validierung mit einem externen Probenstet ist in grau angegeben ($N = 57$).

Wie in der Abbildung zu sehen ist, liegen das Kalibriermodell und die externe Validierung mit ihrem R^2 und ihrem RMSE sehr dicht beieinander. In Tabelle 33 ist die entsprechende deskriptive Statistik der linearen Regression an feuchten losen Bodenproben dargestellt.

Tabelle 33: Deskriptive Statistik für die lineare Regression der PLSR an losen feuchten Bodenproben (0 kN). R^2 , sowie der RMSE der vorhergesagten Elementgehalte gegen die Massengehalte der Referenz für die Kalibrierung und die externe Validierung.

Element	R^2_{Kal}	R^2_{Val}	RMSEC wt-%	RMSECV wt-%	Bias wt-%	LV
Al	0,818	0,816	0,758	0,751	-0,1314	3
Si	0,713	0,636	2,748	3,143	0,0479	3
K	0,894	0,862	0,207	0,243	-0,0641	2
Ca	0,991	0,986	0,143	0,178	0,0184	1
Ti	0,975	0,971	0,042	0,047	-0,0178	2
Mn	0,912	0,919	0,016	0,016	-0,0010	2
Fe	0,986	0,982	0,216	0,248	-0,0927	3
Zn	0,942	0,965	0,0021	0,0019	-0,0002	2

Ein Vergleich der Parameter R^2 und RMSEC zwischen den Modellen mit feuchten Proben und dem besten multivariaten Modell an luftgetrockneten Proben zeigt, dass die Abweichungen vergleichsweise gering ausfallen. Das Bestimmtheitsmaß sinkt etwas und der RMSEC steigt bei dem Modell mit feuchten Bodenproben. Für Kalium wird bei der PLSR an luftgetrockneten CRM ein R^2 von 0,914 und RMSEC von 0,132 wt-% erreicht. Im Vergleich dazu liegt R^2 bei 0,894 und der RMSE bei 0,207 wt-% für die PLSR an feuchten Ackerböden. Dieser Trend war aufgrund des zuvor gezeigten Einflusses von Wasser auf die Signale der Elemente zu erwarten.

5.4 Einfluss der Partikelgröße auf die Online-Bestimmung in Ackerböden

5.4.1 Probenvorbereitung

Die Probenvorbereitung spielt eine elementare Rolle, wenn es um die Entwicklung analytisch genauer Methoden geht. Für alle bisherigen Versuche wurden gemahlene Proben mit Korngrößen $< 0,5$ mm verwendet. Um den Einfluss der Partikelgröße auf die Genauigkeit der Quantifizierung der Makro- und Mikronährelemente zu untersuchen, wurden für diese Versuchsreihe zusätzlich auch nicht gemahlene Proben eingebunden. Die Bodenproben A-Feld und OB wurden mittels einer Siebanalyse mit Prüfsieben (nach DIN 4188, Retsch, Deutschland) in ihre einzelnen Fraktionen aufgeteilt und als lose Bodenproben mit dem mobilen EDRFA-Sensor gemessen: $< 0,5$ mm, $0,5-1$ mm, $1-1,4$ mm und $1,4-2$ mm. Die Größenverteilung der Probe wird somit über die Maschenweite des Siebs ermittelt. Ein entsprechender Vergleich zwischen einer Probe mit Korngrößen $< 0,5$ mm und $1,4-2$ mm ist in Abbildung 45 durch Bilder mit dem Rasterelektronenmikroskop dargestellt.

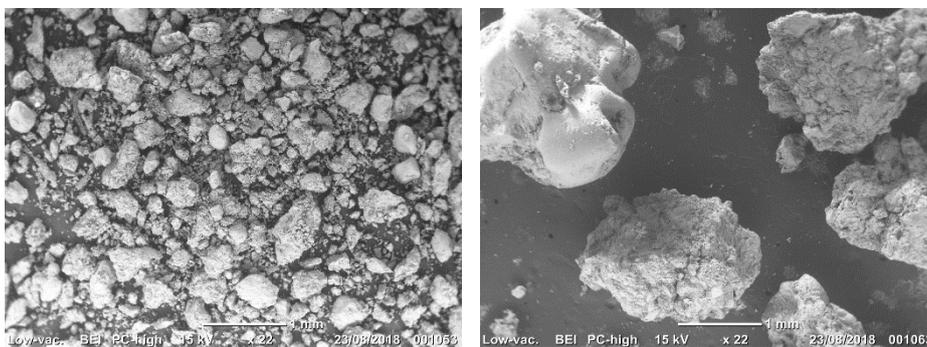


Abbildung 45: Bilder des Rasterelektronenmikroskop (SEM, engl. *scanning electron microscope*) der Probe OB mit Korngrößen $< 0,5$ mm (links) und Korngrößen zwischen $1,4-2,0$ mm (rechts). Beobachtungsabstand von 1 cm, Niedervakuum, 15 kV.

Wie zu sehen unterscheiden sich die Oberflächen der losen Bodenproben bei den verschiedenen Korngrößenfraktionen. Bei gleichem Betrachtungsabstand von 1 cm sind durch die steigende Partikelgröße deutlich weniger einzelne Partikel zu erkennen. Des Weiteren wurden aus den einzelnen Siebfraktionen Mischungen erstellt, um auch hier den Einfluss der Korngrößen zu ermitteln: $< 0,5 + 0,5-1$ mm, $< 0,5 + < 1-1,4$ mm, $< 0,5 + 1,4-2$ mm, $0,5-1 + 1-1,4$ mm, $0,5-1 + 1,4-2$ mm und $< 1-1,4 + 1,4-2$ mm. Dabei wurden die zuvor erhaltenen einzelnen Fraktionen im Verhältnis 50:50 in einen Behälter eingewogen und durch vorsichtiges Drehen des Behälters durchmischt.

Sechs verschiedene Böden A1, A-Feld, G1, G2, G3 und OB wurden im Anschluss als nicht gemahlene Proben mit Korngrößen < 2 mm und für 10 min in einer Kugelmühle gemahlene Proben mit Korngrößen $< 0,5$ mm sowohl zu einer Tablette gepresst (10 kN), als auch als lose Bodenprobe (0 kN) gemessen. Es ist zu berücksichtigen, dass sich die Korngrößen bei nicht gemahlene Proben durch das Pressen geringfügig verändern. Daneben wurden 15 weitere aus der Gesamtpopulation ausgewählte Bodenproben ebenfalls nicht gemahlen und gemahlen analysiert. Durch Auswahl von Proben unterschiedlicher Textur soll ein Einfluss durch diese ausgeschlossen werden.

5.4.2 Evaluierung des Einflusses der Korngrößen

Um den Einfluss der Korngrößen auf die Signale des EDRFA-Sensors detailliert zu untersuchen, wurden die zwei Böden A-Feld und OB in vier verschiedene Siebfraktionen zwischen 0–2 mm aufgetrennt. Werden die Oberflächen der Proben betrachtet, so kann nur bei Proben mit Korngrößen < 0,5 mm von einer planaren Oberfläche gesprochen werden. Je größer die Korngrößen, umso unebener wird die Oberfläche der losen Bodenprobe, wodurch es zu Streuungseffekten der Strahlung kommen kann. Des Weiteren findet keine dichte Packung der unterschiedlichen Korngrößen im Probengefäß statt. Der entsprechende Verlauf der Peakflächen mit steigenden Korngrößen ist für alle Elemente in Abbildung 46 zusammengefasst.

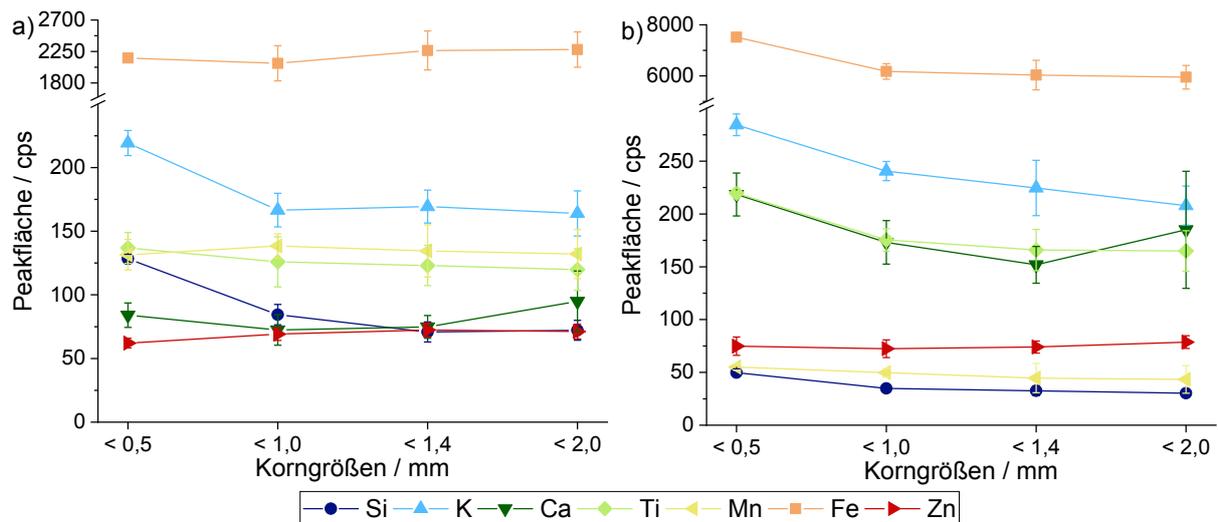


Abbildung 46: Peakflächen [cps] mit Standardabweichung für verschiedene Korngrößen < 0,5 mm, 0,5–1 mm, 1–1,4 mm, 1,4–2 mm in a) der sandigen Probe A-Feld und b) der tonig-lehmigen Probe OB für die Elemente Si bis Zn.

Für die untersuchten Siebfraktionen ist kein einheitlicher Verlauf der Peakflächen mit steigenden Korngrößen zu erkennen, allerdings sind die Trends in den beiden untersuchten Böden gleich. Während Si, K, Ti und Mn einen Abfall der Peakflächen zeigen, weist Zn einen Anstieg auf. Ca hingegen fällt zuerst ab, um dann mit größeren Korngrößen wieder anzusteigen. Nur für das Element Eisen wird kein einheitlicher Trend ermittelt. Auch die Signifikanz der Abweichungen unterscheidet sich. Während der Anstieg für Zn im Boden A-Feld signifikant ist, ist es für OB nicht.

Werden Bodenproben auf dem Feld entnommen so treten dort keine einzelnen Korngrößenfraktionen auf, sondern immer heterogene Partikelgrößen. Eine Untersuchung der Proben wie sie aktuell bei der Probenentnahme auf der Messplattform entstehen zeigt, dass die Böden Korngrößen kleiner 2 mm aufweisen. Um den Einfluss verschiedener Korngrößenfraktionen auf die Detektion der Makro- und Mikronährelemente zu betrachten sind die ermittelten Peakflächen anhand zweier Beispielböden in Abbildung 47 dargestellt.

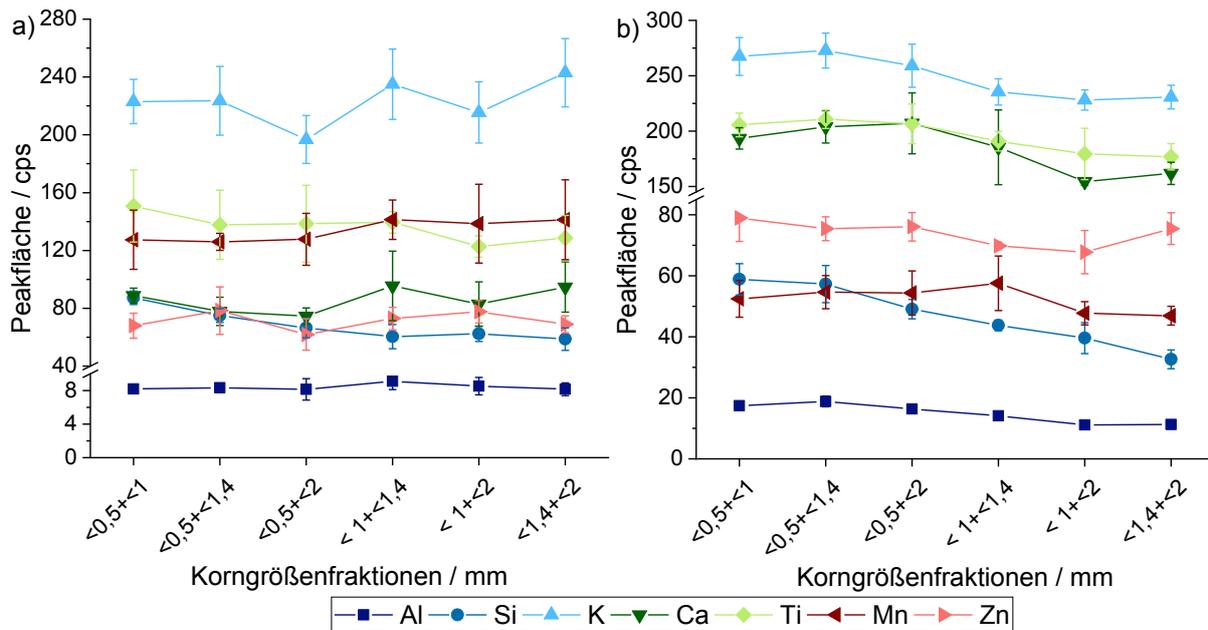


Abbildung 47: Peakflächen [cps] mit Standardabweichung für verschiedene Korngrößenfraktionen <math><0,5 + <1</math> mm, <math><0,5 + <1,4</math> mm, <math><0,5 + <2</math> mm, <math><1 + <1,4</math> mm, <math><1 + <2</math> mm und <math><1,4 + <2</math> mm in a) der sandigen Probe A-Feld und b) der tonig-lehmigen Probe OB für die Elemente Al bis Zn. Fe wurde bei beiden Graphen aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Peakflächen der Elemente im Boden OB, außer für Mangan, zeigen einen geringfügigen Abfall bei größeren Fraktionsmischungen ab <math><1 + <1,4</math> mm. Dieser Trend kann hingegen nicht für den sandigen Boden A-Feld bestätigt werden. Die ermittelten Peakflächen tendieren eher zu höheren Werten bei höheren Korngrößenfraktionen. Allgemein zeigt sich vor allem bei leichten Elementen wie Aluminium und Silicium eine starke Abhängigkeit von der Heterogenität der Partikelgrößen. Steigen die Korngrößen in der Probe an, so sinkt die detektierte Intensität wegen des größeren Einfallswinkels.^[106, 163] Da variierende Peakflächen je nach Empfindlichkeit der Kalibrierfunktion unterschiedlich große Streuungen der ermittelten Elementgehalte hervorrufen, wurden diese über das jeweils beste univariate Modell errechnet und der Variationskoeffizient bestimmt. Dieser liegt unter Berücksichtigung der sechs Korngrößenfraktionen für Si, K, Ca, Ti und Fe <math><10\%</math>, für Mn <math><15\%</math> und für Al und Zn <math><20\%</math>.

Im nächsten Schritt wurden die univariat ermittelten Peakflächen der verschiedenen Elemente in den gemahlene und nicht gemahlene Proben bei 0 und 10 kN Pressdruck anhand der beiden Böden a) A-Feld und b) OB in Abbildung 48 miteinander verglichen. Die nicht gemahlene Proben mit Korngrößen <math><2</math> mm simulieren dabei die Partikelgrößen, wie sie später auf der Messplattform vorliegen werden.

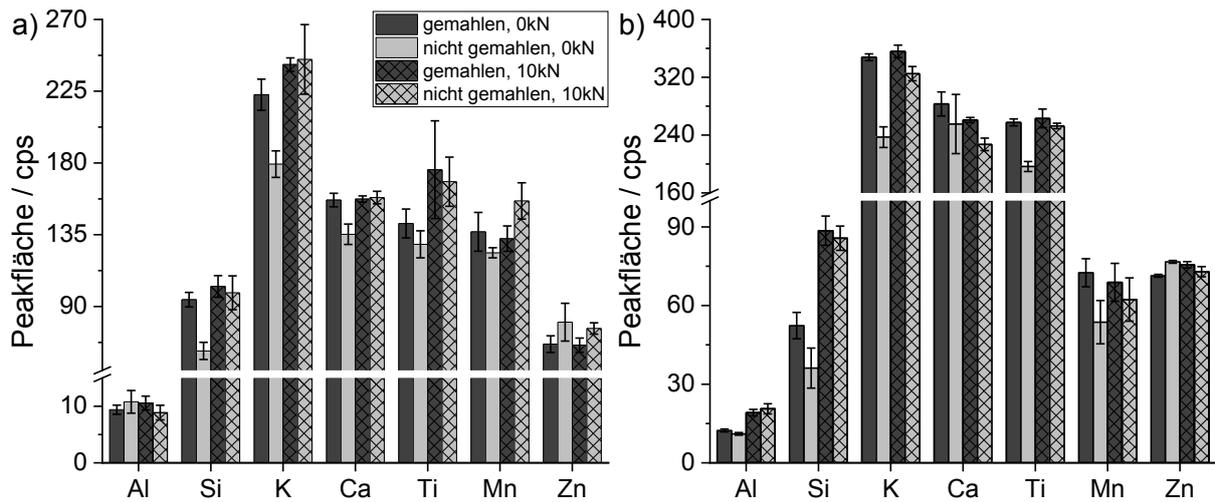


Abbildung 48: Peakflächen [cps] mit Standardabweichung für gemahlene (< 0,5 mm) und nicht gemahlene (< 2 mm) lose Bodenproben (0 kN) und gepresste Tabletten (10 kN) im a) sandigen Boden A-Feld und b) tonig-lehmigen Boden OB für die Elemente Al bis Zn.

Unter Berücksichtigung der anderen vier untersuchten Böden und Elemente lässt sich tendenziell ein Anstieg der Peakflächen mit steigendem Pressdruck zwischen 0 und 10 kN erkennen. Dieser Trend wurde auch in Kapitel 5.2.2 in Abbildung 33 gezeigt. Des Weiteren sind die ermittelten Peakflächen deutlich geringer für die nicht gemahlene Proben (< 2 mm), als für gemahlene Proben (< 0,5 mm). Dieser Effekt ist bei den Presslingen nicht so stark ausgeprägt, da hier die Korngrößen durch den Einfluss des Pressdrucks zum einen verkleinert werden, zum anderen sorgt das Pressen für eine gleichmäßigere und dichtere Oberfläche. Bei losen Bodenproben hingegen ist deutlich zu erkennen, dass die Peakflächen der nicht gemahlene Proben kleiner sind als die der gemahlene. Auf Grund der heterogenen Partikelgrößen an der Oberfläche der Probe kann es durch Abschirmeffekte zu verminderten Signalen kommen, da nicht alle Partikel angeregt werden. Zudem ist eine Absorption der emittierten Fluoreszenz möglich.^[159] Wie anhand der Probe OB für Calcium zu sehen ist, muss dieser Trend nicht immer auftreten. Diese Effekte äußern sich für Elemente bei niedrigen Energien stärker als für Elemente bei höheren Energien. Der Grund hierfür liegt in der unterschiedlichen Eindringtiefe der Röntgenstrahlung. Bei leichten Elementen werden nur die direkten Oberflächenschichten angeregt, so dass hier unterschiedliche Partikelgrößen stärkere Effekte hervorrufen.^[100]

Insgesamt wurden 56 Bodenproben unterschiedlicher Texturen und von unterschiedlichen Standorten sowohl gemahlen (< 0,5 mm), als auch nicht gemahlen (< 2 mm) als lose Bodenprobe gemessen. Das zuvor erstellte Kalibriermodell der PLSR mit feuchten Böden (siehe Abbildung 44) wurde nun um diese Proben erweitert, wobei 50 % des Probensets zur Kalibrierung und 50 % zur externen Validierung verwendet wurden. Die entsprechenden Regressionen sind in Abbildung 49, sowie im Anhang dargestellt.

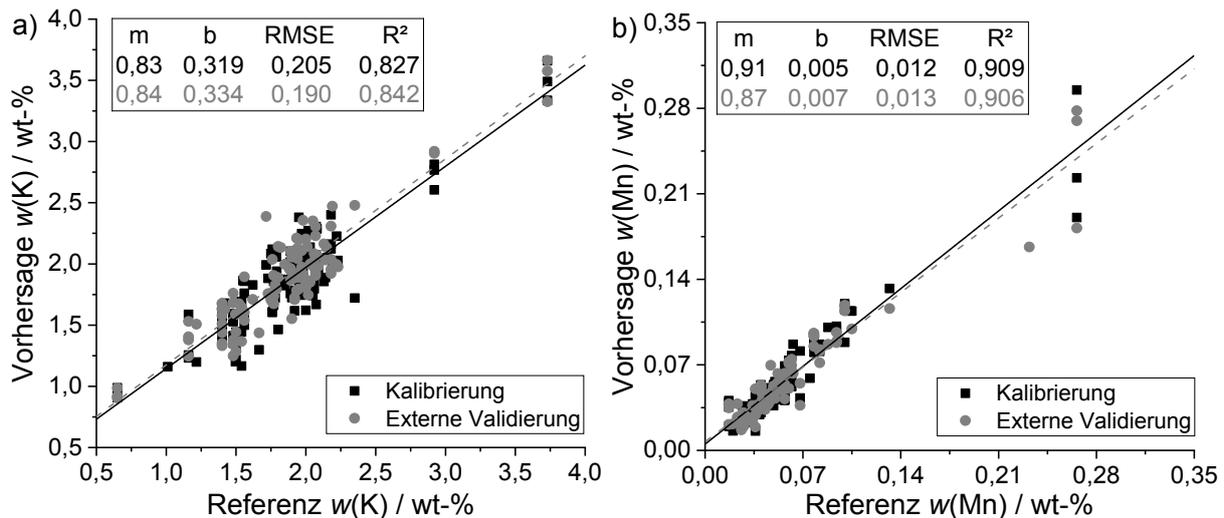


Abbildung 49: Erweiterung der PLSR-Modelle von feuchten Proben mit gemahlene (< 0,5 mm) und nicht gemahlene (< 2 mm) luftgetrockneten Proben für a) Kalium und b) Mangan. 50 % des Probensets sind Kalibrierproben (schwarz) und die anderen 50 % bilden das Validierprobenset (grau).

Für alle Elemente ist ein linearer Verlauf der Regression zu sehen und die Kalibrierung stimmt mit der externen Validierung gut über ein. Die deskriptive Statistik der entsprechenden Kalibriermodelle ist in Tabelle 34 zu finden.

Tabelle 34: Deskriptive Statistik für die Erweiterung der PLSR-Modelle von feuchten Proben mit gemahlene (< 0,5 mm) und nicht gemahlene (< 2 mm) luftgetrockneten Proben als lose Bodenproben (0 kN) gemessen. R², sowie der RMSE der vorhergesagten Elementgehalte gegen die Massegehalte der Referenz für die Kalibrierung und die externe Validierung.

Element	R ² _{Kal}	R ² _{Val}	RMSEC wt-%	RMSECV wt-%	Bias wt-%	LV
Al	0,763	0,739	0,689	0,704	-0,055	3
Si	0,581	0,605	2,648	2,556	-0,625	3
K	0,827	0,842	0,205	0,190	-0,044	3
Ca	0,989	0,986	0,137	0,152	-0,005	3
Ti	0,953	0,964	0,038	0,039	-0,006	2
Mn	0,909	0,906	0,012	0,013	-0,0003	2
Fe	0,976	0,983	0,207	0,192	-0,036	3
Zn	0,952	0,961	0,0015	0,0016	-0,0003	2

Insgesamt wird ein R² > 0,90 für die Elemente Ca, Ti, Mn, Fe und Zn erreicht. Wie bereits zuvor liegt der Korrelationskoeffizient für K im Bereich von 0,83 und für Al und Si < 0,8. Der RMSEC und RMSECV ist für alle Nährelemente im Vergleich zu den multivariaten Modellen an losen gemahlene Proben angestiegen, wobei die Ergebnisse nach wie vor eine gute Vorhersagefähigkeit ergeben. Auch bei diesen Modellen clustern Proben in bestimmten Konzentrationsbereichen zusammen. Durch den Einsatz realer Proben anstelle von synthetischen Proben lässt sich keine äquidistante Verteilung der Böden auf der Kalibriergeraden erzielen. Es ist zu berücksichtigen, dass diese Modelle alle auf dem Feld auftretende Parameter berücksichtigen: nicht gemahlene und feuchte Böden, die als lose Bodenprobe gemessen wurden.

5.5 Diskussion der Einflüsse von Korngrößen und Feuchtigkeit

Der Einfluss physikalischer Eigenschaften wie Korngrößeneffekte und Feuchtigkeit spielt bei der Quantifizierung von Nährelementen in Böden eine elementare Rolle. Insbesondere bei einem späteren Online-Feldeinsatz müssen die Kalibriermodelle des EDRFA-Sensors diesen Einflussfaktoren gegenüber robust sein. Nur so kann eine ausreichende Genauigkeit der vorhergesagten Massengehalte der Nährelemente gewährleistet werden, wobei mit einem Anstieg der Messunsicherheit gerechnet werden muss.^[85] An einer Auswahl verschiedener Bodenproben wurde sowohl der Feuchtigkeitsgehalt, als auch verschiedene Korngrößeneffekte untersucht. Dabei wurde darauf geachtet, Böden unterschiedlicher Texturen zu berücksichtigen, um möglichst universell gültige Kalibriermodelle zu erhalten.

Ein Vergleich der Feuchtigkeit und der Korngrößeneffekte zeigt, dass beide einen ähnlich großen Einfluss auf die Signale der Analyten aufweisen. Während bei unterschiedlichen Korngrößen keine einheitlichen Trends ersichtlich sind, ist für die Feuchtigkeit ein V-förmiger Verlauf zu erkennen. Dieser kommt durch das Agglomerieren der Probe mit steigendem Feuchtigkeitsanteil zustande. Sobald die Probe sozusagen gesättigt ist, lässt sie sich wieder besser im Probengefäß verteilen und die Signale steigen. Bei beiden Faktoren beeinflusst sehr stark die Beschaffenheit der Probenoberfläche die Auswirkungen auf die Signale. Sowohl durch die agglomerierte Probe, als auch durch größere und ungleichmäßige Partikel bildet sich eine nicht-planare Oberfläche, wodurch es zu Abschirm- und Absorptionseffekten kommen kann, die die Signale sinken lassen. Aluminium und Silicium als leichte Elemente werden von beiden Parametern am stärksten beeinflusst. Die Intensität dieser Elemente sinkt vergleichsweise stark, da zum einen die Fluoreszenzausbeute gering ist und zum anderen durch das Wasser und die größeren Korngrößen stärkere Abweichungen zu erwarten sind. Da diese beiden Nährelemente nur für einige Nutzpflanzen essentiell sind, können größere Werte der relativen Messabweichungen akzeptiert werden. Im Gegensatz dazu wird das deutlich schwerere Element Zink sowohl von den Korngrößeneffekten, als auch von der Feuchtigkeit nur geringfügig beeinflusst.

Eine Kalibrierung mit einer Auswahl an feuchten Bodenproben zeigt, dass auch mit Proben unterschiedlicher Wasseranteile ein guter linearer Zusammenhang erzielt werden kann. Mittels eines externen Validiersets, bestehend aus unabhängigen Proben mit ebenfalls variierendem Wassergehalt, zeigte sich eine gute Übereinstimmung zwischen Kalibrierung und Validierung. Diese Modelle wurden mit gemahlene und nicht gemahlene Bodenproben erweitert, so dass insgesamt 50 % des Probensets als Kalibrier- und die restlichen 50 % als Validierproben eingesetzt wurden. Im direkten Vergleich der Kalibriermodelle zeigt sich ein Anstieg der Faktoren und eine geringfügige Verschlechterung der Modelle. Auch hier ist erneut der stärkere Einfluss auf die leichten Elemente zu erkennen. Im Vergleich zu den vorherigen Modellen sinkt die Korrelation und der RMSE steigt, da immer mehr Einflussfaktoren in der multivariaten PLSR berücksichtigt wurden: von luftgetrockneten gepressten Tabletten ($R^2(K) = 0,922$, $R^2(Mn) = 0,980$) zu losen Bodenproben ($R^2(K) = 0,914$, $R^2(Mn) = 0,974$) und schließlich zu Modellen mit feuchten und nicht gemahlene Proben ($R^2(K) = 0,827$, $R^2(Mn) = 0,909$).

Zur Überprüfung der in Kapitel 5.4.2 erstellten Modelle wurde eine feldfrische Ackerprobe eingesetzt. Diese Probe wurde vom Projektpartner ATB direkt nach der Entnahme in einen haushaltsüblichen Gefrierbeutel verpackt und somit weder homogenisiert, noch luftgetrocknet. Sofort nach Erhalt der Probe wurde eine Teilprobe mit dem mobilen EDRFA-Sensor gemessen und die Massengehalte der Elemente mit den entsprechenden Modellen (siehe Tabelle 34) ausgewertet. Im Anschluss wurde die gleiche Teilprobe an der Luft getrocknet, um sie erst ebenfalls mit dem mobilen Sensor und im Anschluss mit der WDRFA zu analysieren. Die relativen Messabweichungen der Massengehalte der Elemente vom Referenzwert der WDRFA wurden ermittelt und sind in Abbildung 50 dargestellt.

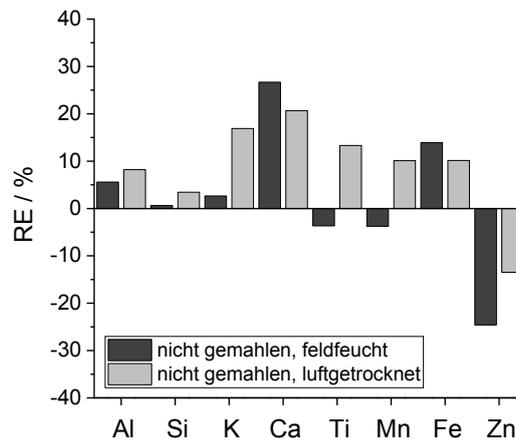


Abbildung 50: Relative Messabweichungen [%] der ermittelten Massengehalte von der Referenz für die Elemente Al bis Zn. Schwarz: nicht gemahlene feldfeuchte Probe, grau: nicht gemahlene luftgetrocknete Probe.

Alle relativen Messabweichungen der Elemente liegen kleiner 15 % und damit in einem akzeptablen Bereich. Ein Ausreißer zeigt sich bei Calcium. Hier weichen die vorhergesagten Massengehalte um 20–26 % vom Referenzwert ab und Ca wird deutlich überbestimmt. Dies gilt sowohl für die feuchte Probe, als auch für die luftgetrocknete Probe. Zum einen kann es hier zu Matrixeffekten gekommen sein, zum anderen wäre auch Inhomogenität eine mögliche Ursache.

Zum Vergleich der Schwankungen der Peakflächen zwischen luftgetrockneten gemahlene, feuchten und nicht gemahlene Proben wurde der Mittelwert und das Maximum des Variationskoeffizienten für 56 Proben in Tabelle 35 betrachtet.

Tabelle 35: Gemittelter Variationskoeffizient und Maximum des Variationskoeffizienten in [%] für 56 Bodenproben mit unterschiedlicher Textur, eingeteilt nach luftgetrockneten gemahlene Proben (< 0,5 mm), nicht gemahlene Proben (< 2 mm) und feuchten Proben (bis max. 40 wt-% Wassergehalt).

	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn
Mittelwert des CV / %									
gemahlene Proben	7,2	5,0	2,9	4,4	5,4	7,8	2,7	9,5	7,5
nicht gemahlene Proben	6,7	6,1	4,5	6,5	6,5	9,5	3,6	9,6	8,7
feuchte Proben	6,8	7,1	3,6	4,5	5,0	6,8	2,9	7,2	6,3
Maximum des CV / %									
gemahlene Proben	15,8	11,0	7,3	13,6	13,8	31,5	7,5	21,0	14,9
nicht gemahlene Proben	15,0	17,1	12,3	15,6	15,1	21,4	9,8	22,5	19,9
feuchte Proben	14,2	19,7	10,1	14,2	12,4	16,3	10,3	22,7	21,9

Werden die Mittelwerte des Variationskoeffizienten von 56 Proben jeweils luftgetrocknet gemahlen, nicht gemahlen und feucht miteinander verglichen, so ist keine Tendenz innerhalb der Schwankungen zu erkennen. Der gemittelte CV liegt für alle Elemente unter 10 % und nur der gemittelte CV für luftgetrocknete gemahlene Proben ist etwas niedriger. Der höchste Variationskoeffizient innerhalb des Probensets aus 56 Proben liegt jeweils deutlich höher und geht je nach Element bis ca. 31 %. Diese großen Schwankungen treten hauptsächlich bei Mangan, Kupfer und Zink auf, die meist sehr kleine Elementgehalte im Boden aufweisen. Innerhalb der Wiederholungsmessungen einer Probe macht es somit keinen Unterschied, ob es sich um eine ideale Probe oder um eine feuchte/nicht gemahlene Probe handelt.

5.6 Dynamisches Messen an einer Spur

Der Vorteil des vorliegenden Geräteaufbaus liegt in einem beweglichen Probenhalter, auf dem die Probe mittels eines Trichters aufgetragen werden kann. Durch einen Zylinder (nicht abgebildet) wird die Probe zu einer trapezförmigen Spur geformt, deren Oberfläche durch eine Walze auf ca. 1 cm Breite geglättet wird. Die Breite wurde an den Messfleck des Röntgenmesskopfs angepasst. In Abbildung 51 ist eine Spur der gemahlten Bodenprobe A1 zu sehen.



Abbildung 51: Fotografie der Spur des gemahlten Bodens A1 auf dem beweglichen Probenhalter. Die Walze ebnet die Oberfläche der Spur. Der Röntgenmesskopf ist dabei links von der Walze positioniert.

Der RFA Probenhalter lässt sich vorwärts und rückwärts bewegen und bietet so die Möglichkeit, die Probe sowohl statisch, wie bisher, als auch dynamisch zu messen, wobei Winkelgeschwindigkeiten zwischen 0–220 °/min möglich sind. Bei 220 °/min ist die höchste Geschwindigkeit erreicht, allerdings darf der Teller bei dieser Geschwindigkeit nur kurzzeitig betrieben werden. Da das manuelle Ziehen von Bodenproben sehr aufwendig ist und die meisten Proben allen Projektpartnern zur Verfügung gestellt wurden, stand für die meisten Bodenproben nicht genug Material zum Legen einer Spur zur Verfügung, so dass nur statische Messungen möglich waren. Einzig die für dieses Projekt hergestellten Referenzböden A und G waren in ausreichender Menge vorhanden, um hier das dynamische Messen an der Spur zu ermöglichen und zu untersuchen.

Insgesamt wurden vier Bodenproben von drei verschiedenen Standorten und mit unterschiedlicher Textur zum Legen einer Spur verwendet. Bei den Proben A1 und G4 handelt es sich um einen sandigen Boden und einen sandigen Schluff, wobei beide Proben homogenisiert wurden und Korngrößen < 500 µm aufweisen. Die Proben A2 und G3 hingegen, ein sandiger Boden und ein lehmiger Schluff, wurden beide weder homogenisiert noch gemahlen, so dass hier die Korngrößen bei < 2 mm liegen. Die Peakflächen der Elemente wurden bei verschiedenen Winkelgeschwindigkeiten erfasst: 0, 20, 60, 100, 140, 180 und 220 °/min. Wie in Abbildung 52 zu sehen weichen die von der Software ermittelten Peakflächen für den Boden A2 (nicht gemahlen) und G4 (gemahlen) unter Berücksichtigung der Standardabweichung nicht signifikant voneinander ab (Peakflächen bei 20 °/min sind nicht gezeigt).

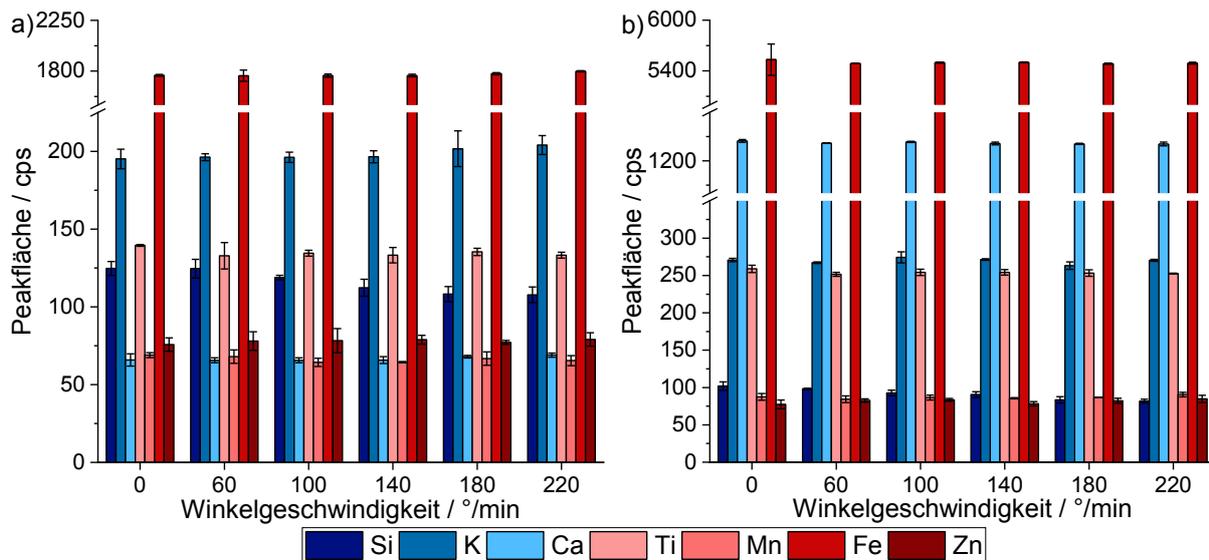


Abbildung 52: Univariat ermittelte Peakflächen [cps] mit Standardabweichung für die Elemente Si bis Zn im a) nicht-gemahlene Boden A2 und b) gemahlene Boden G4 bei Winkelgeschwindigkeiten des Probentellers zwischen 0, 60, 100, 140, 180 und 220 °/min.

Ab einer Geschwindigkeit von 180 °/min ist bei Kalium und Calcium in A2 ein geringfügiger Anstieg der Peakflächen zu erkennen. Anhand einer weiteren Probe wurde dieses hier aufgetretene Verhalten untersucht, um einen etwaigen Trend auszuschließen. Die Peakflächen der Probe A1 schwanken unter Berücksichtigung ihrer Standardabweichung ohne ersichtliche Tendenz. Somit kann dieser minimale Anstieg bei A2 auf die Heterogenität und die Wiederholbarkeit des Geräts zurückgeführt werden. Ein Vergleich des Variationskoeffizienten der berechneten Massengehalte bei den Winkelgeschwindigkeiten zeigt für alle vier Proben, dass der CV aller Elemente in jeder Probe < 4 % beträgt. Nur für die leichten Elemente Aluminium und Silicium liegt er mit < 18 % und < 6 % höher. Dieser Trend lässt sich erneut mit der geringen Fluoreszenzausbeute der leichten Elemente erklären. Auch für Zn liegt er mit < 6 % leicht erhöht, dies ist auf den geringen Massengehalt von Zn in den Ackerböden zurückzuführen.

Die Messungen zeigen, dass je nach späterem Einsatz auf dem Feld sowohl statisch, als auch dynamisch gemessen werden kann. Da die leichten Elemente Al und Si nicht unbedingt im Fokus stehen, muss hier bei einer dynamischen Messung von einer größeren Standardabweichung ausgegangen und ein abfallender Trend der Peakflächen sollte berücksichtigt werden. Es ist wichtig zu beachten, dass sowohl Proben mit Korngrößen < 0,5 mm, als auch Proben mit Korngrößen < 2 mm, wie sie auf der Messplattform vorliegen werden, analysiert wurden. Da keine signifikanten Unterschiede ermittelt wurden, kann davon ausgegangen werden, dass durch das Bewegen der Probe und damit einem größeren analysierten Probenvolumen, Abschattungseffekte eine vernachlässigbare Rolle spielen. Somit kann der Einfluss der heterogenen Korngrößen auf der Plattform durch dynamisches Messen berücksichtigt werden.

6. Vergleich zweier mobiler EDRFA-Sensoren

Da es sich bei dem vom IAP gebauten mobilen EDRFA-Sensor um kein kommerziell erhältliches Spektrometer handelt, wurde dieses mit einem kommerziell erhältlichen mobilen Hand-RFA Gerät von ThermoFisher Scientific™ (*Niton XL3t 950 He GOLDD+*) auf die Quantifizierung von Makro- und Mikronährelementen in Ackerböden hin verglichen.

6.1 Geräteaufbau der mobilen Hand-RFA und Probenvorbereitung

Die mobile Energie-dispersive Hand-RFA *Niton™ XL3t 950 He GOLDD+* von ThermoFisher Scientific™ besteht aus einer Ag-Röhre mit einer maximalen Leistung von 10 W. Als Detektoreinheit wird ein geometrisch optimierter Großflächen-Driftdetektor (*GOLDD™*) eingesetzt. Der Detektor wurde vom Hersteller speziell so optimiert, dass er zur verbesserten Analyse leichter Elemente beiträgt. Die Auflösung für die Mangan K_{α} -Linie bei 5,9 keV liegt somit bei < 185 eV.^[164] Zur verbesserten Detektion leichter Elemente kann zusätzlich der Bereich zwischen Röhre, Probe und Detektor mit Helium gespült werden. Das Handgerät wurde mit der Spitze nach unten in einen dafür vorgesehenen Halter am beweglichen Probenteller eingesetzt, so dass die Probe, wie bei der EDRFA, von oben gemessen werden kann. Der Abstand zwischen Probe und Folie der RFA ist somit bei beiden Spektrometern so weit möglich gleich.

Die Proben wurden als lose Bodenprobe in eine Aluschale gefüllt und die Oberfläche mit einem Spatel geglättet. Insgesamt wurden für den Vergleich sieben Proben ausgewählt: drei CRM TILL-2, BAM U110 und VS 2498-83 und vier Ackerböden ATB 165, Goe_46, UB09 und Tex11. Es wurde darauf geachtet, dass sowohl niedrige, als auch hohe Massengehalte der einzelnen Analyten in den Proben vertreten sind. Zur besseren Vergleichbarkeit mit dem mobilen EDRFA-Sensor wurde eine Bestrahlungszeit von 60 s pro Messung gewählt. Die Hand-RFA wechselt dabei automatisch zwischen verschiedenen Messeinstellung, wobei sich die Messzeit in jeweils 20 s pro Messeinstellung 40 kV/50 μ A (Main Filter), 20 kV/100 μ A (Low Filter) und 6 kV/200 μ A (Light Filter) unterteilt. Die Auswertung fand mit der geräteinternen Software Niton Data Transfer (NDT) Version 7.1.1 statt, wobei die über die Zeit gemittelten Spektren anhand der Fundamentalparameterkoeffizienten ausgewertet werden. Insgesamt wurde jede Probe an fünf verschiedenen Positionen gemessen und der Mittelwert, sowie die Standardabweichung unter Berücksichtigung des entsprechenden Faktors berechnet.

6.2 Vergleich der beiden Sensoren

Die hier eingesetzte Hand-RFA besitzt mehrere Messprogramme, wobei insbesondere der sogenannte Soil-Modus für Böden konzipiert wurde. Da die Hand-RFA allerdings überwiegend für die Quantifizierung von Schwermetallen eingesetzt wird, werden Elemente $Z < 19$ (Kalium) in diesem Programm nicht berücksichtigt.^[35, 158] Es wurden drei mögliche Messprogramme sowohl mit, als auch ohne Helium-Spülung getestet: Soil, Test all Geo und Mineral mit Cu/Zn. Ein Vergleich der Ergebnisse der drei Messprogramme mit den Ergebnissen der uni- und multivariaten Datenauswertung des hier verwendeten mobilen EDRFA-Sensors und dem Referenzwert der WDRFA ist in Abbildung 53 für a) Kalium im Boden ATB 165 und für b) Mangan im Boden Tex11 dargestellt.

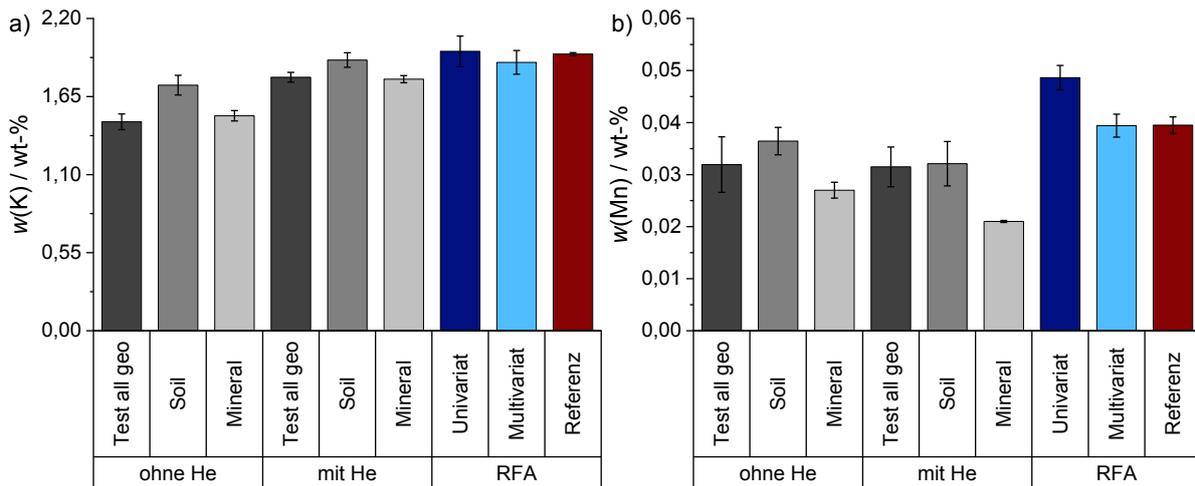


Abbildung 53: Ermittelte Elementgehalte [wt-%] in den als loser Boden gemessenen Proben a) Kalium in der Probe ATB 165 und b) Mangan in der Probe Tex11. Auswertung über die Hand-RFA in den drei Messprogrammen Test all geo, Bodenproben (Soil) und Mineral mit Cu/Zn jeweils mit und ohne Helium-Spülung, uni- und multivariate Datenauswertung der EDRFA mit Helium und der Referenzwert der WDRFA.

Wie in Abbildung 53 zu sehen streuen die mit der Hand-RFA ermittelten Elementgehalte in den drei Messmoden unter Berücksichtigung der Standardabweichung. Zwischen der Verwendung mit und ohne Helium-Spülung zeigt sich keine einheitliche Tendenz. Während für Kalium die ermittelten Massengehalte ansteigen, findet bei Mangan vielmehr eine Erniedrigung statt. Da die Helium-Spülung zur verbesserten Detektion leichter Elemente verwendet wird, war dieser Trend für K zu erwarten. Im Umkehrschluss bedeutet dies allerdings auch, dass die Helium-Spülung tatsächlich nur für die Detektion der leichteren Elemente verwendet werden darf, um eine Unterbestimmung der schwereren wie Mangan zu vermeiden. Nur der mit der Hand-RFA (Soil, mit He) ermittelte Massengehalt für K ist mit dem der uni- und multivariaten Auswertung der mobilen EDRFA (mit He) vergleichbar. Im Gegensatz dazu weichen die Ergebnisse für Mangan drastisch ab und nur die multivariate Auswertung der EDRFA zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Referenzwert. Allgemein können innerhalb der sieben untersuchten Proben keine systematischen Abweichungen bzgl. der drei Programme mit oder ohne Helium festgestellt werden. Die relative Messabweichung schwankt bei allen Elementen ohne erkennbaren Trend: so wird Fe in der Probe UB09 mit einer relativen Messabweichung von 1 % bestimmt, in der Probe ATB 165 hingegen mit einer Messabweichung von 18 %, obwohl der Elementgehalt bei ATB 165 fast doppelt so hoch ist (0,69 zu 1,35 wt-%). Auffällig ist, dass für das Element Silicium bei fast allen Programmen eine Unterbestimmung mit einem Faktor von ca. 24 % stattfindet.

Im Gegensatz zum Soil-Programm werden beim Mineral und Test all geo Programm auch leichte Elemente wie Magnesium oder Phosphor ausgewertet. Ein Vergleich der ermittelten Mg- und P-Gehalte mit dem Referenzwert der WDRFA zeigen eine starke Unter- oder Überbestimmung des Massengehalts in allen sieben Proben. Wie in Abbildung 54 zu sehen, ist der mit der Hand-RFA ermittelte Phosphorgehalt in der Probe UB09 (b) mindestens um das 10-fache höher als der ermittelte Phosphorgehalt der WDRFA und der ICP-OES. In der Probe BAM U110 (a) mit einem hohen Referenzgehalt für Phosphor liegt der vorhergesagte Elementgehalt hingegen doppelt so hoch wie der Referenzwert. Die Abweichung ist hier zwar nicht so drastisch wie bei kleinen Phosphorgehalten, der Wert wird allerdings ebenfalls deutlich zu hoch ermittelt. Dabei wird insbesondere unter Verwendung der Helium-Spülung Phosphor noch stärker überbestimmt, die die Messbedingungen für leichte Elemente eigentlich verbessern sollte.

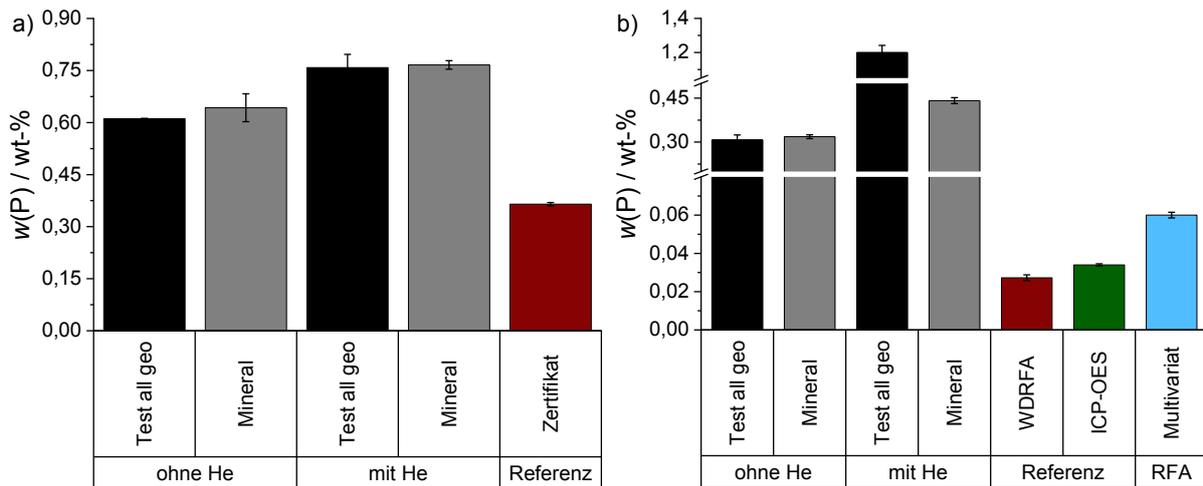


Abbildung 54: Ermittelte Elementgehalte [wt-%] für Phosphor in den als loser Boden gemessenen Proben a) BAM U110 und b) UB09. Auswertung über die Hand-RFA in den zwei Messmoden Test all geo und Mineral mit Cu/Zn jeweils mit und ohne Helium-Spülung, sowie die entsprechenden Referenzwerte. UB09 enthält mit 0,016 wt-% sehr wenig und BAM U110 mit 0,364 wt-% sehr viel P.

Werden die relativen Abweichungen der Überbestimmung von Phosphor für alle sieben verschiedenen Bodenproben von unterschiedlichen Standorten miteinander verglichen, so ist kein Trend zu erkennen. Es wird nur deutlich, dass sowohl das Test al Geo, als auch das Mineral mit Cu/Zn Programm ohne Helium immer relativ ähnliche RE für alle leichten Elemente \leq K aufweisen. Eine Erhöhung der Messzeit könnte zu einer Verbesserung der Quantifizierung leichter Elemente führen.

Der Variationskoeffizient der Messungen an verschiedenen Positionen der Probe wurde für alle Messprogramme und alle Proben sowohl mit Helium-Spülung, als auch ohne gemittelt. Zwischen beiden Varianten kann kein Unterschied hinsichtlich der Schwankungen festgestellt werden. Insgesamt liegt der CV_{gem} für alle Elemente $< 7\%$, wobei Elemente wie Mg, Mn und Zn ihr Maximum bei bis zu 20% haben. Wie gezeigt, weichen die ermittelten Massengehalte insbesondere der leichten Elemente und der schwereren Spurenelemente zum Teil deutlich von denen der Referenz ab. Es wird ersichtlich, dass die multivariat ermittelten Werte des mobilen EDRFA-Sensors deutlich besser mit der Referenz übereinstimmen. Auch der Vorteil der Detektion leichter Elemente wie Mg und P ist unter Berücksichtigung der Genauigkeit nicht gegeben. Somit ist der hier eingesetzte nicht kommerzielle EDRFA-Sensor in Verbindung mit der multivariaten Datenauswertung der geräteinternen Datenauswertung der Hand-RFA vorzuziehen.

Die Hand-RFA *Niton XL3T* wurde auch in der Literatur zum Beispiel zur Bestimmung von Elementen in Sedimenten eingesetzt. Dabei ermittelten Turner *et al.* bei der Referenzanalyse des CRM NIST 2709 im Mineral-Modus für Kalium eine Wiederfindungsrate von $73,9\%$.^[27] Im Vergleich dazu wird für das gleiche Referenzmaterial mit der in dieser Arbeit verwendeten mobilen EDRFA unter Helium-Spülung eine Wiederfindungsrate für K von $94,9\%$ erzielt. Diese gute Wiederfindungsrate zeigt, dass ein Einsatz an losen Bodenproben unter realen Bedingungen möglich ist.

7. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer robusten Online-Methode zur Quantifizierung ausgewählter Makro- und Mikronährelemente in landwirtschaftlich genutzten Ackerböden mit einem mobilen EDRFA-Sensor. Das prozessnahe Verfahren wurde zunächst in der Laborpraxis getestet, sodass erste Erkenntnisse genutzt werden können, um über eine zukünftige Verwendung als Online-EDRFA auf der Messplattform zu entscheiden. Zu den hier evaluierten Makro- und Mikronährelementen zählen Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu und Zn. Die leichten Elemente Na und Mg mit niedriger Fluoreszenzausbeute lassen sich hingegen mit einem Energie-dispersiven Aufbau ohne Vakuum nicht bestimmen.

Zunächst wurden die Messparameter auf die Matrix Boden sowohl als gepresste Tablette (10 kN), als auch als lose Bodenprobe optimiert. Für die in dieser Arbeit vorwiegend betrachteten leichteren Elemente $< \text{Mn}$ erreicht eine Spannung von 29,8 kV bei einem Strom von 492 μA das höchste Signal-zu-Untergrund-Verhältnis, wenn die Messkammer mit einem konstanten Helium-Fluss gespült wird. Die Messzeit von 60 s ergibt sich aus den Anforderungen an das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis leichter Elemente und dem Kosten-Nutzen-Faktor der sozioökonomischen Rechnung. Ein Vergleich zwischen Proben mit Schichtdicken von 5 oder 8 mm Höhe zeigt keinen signifikanten Unterschied der Peakflächen für beide Darreichungsformen. Die Wiederholbarkeit und die externe Präzision, also die Erfassung der Heterogenität von Proben liegt bei $< 10\%$ für Al, Si, K, Ca, Ti, Fe und $< 15\%$ für Mn, Cu und Zn. Die ermittelten Nachweisgrenzen für Si, K, Ti und Fe liegen sowohl in gepresste Tabletten, als auch in losen Bodenproben deutlich unter den in Boden vorkommenden Elementgehalten. Bei Ca und Mn liegt die Nachweisgrenze mit 0,065 und 0,007 wt-% etwas näher an den niedrigsten Elementgehalten im Boden von 0,09 und 0,01 wt-%. Al als sehr leichtes Element hat durch seine geringere Fluoreszenzausbeute eine deutlich höhere Nachweisgrenze. Die Spurengehalte P, S und Cu können aufgrund ihrer hohen Nachweisgrenzen nicht quantifiziert werden.

Vor der Kalibrierung des mobilen EDRFA-Sensors wurde das Probenset mittels einer Hauptkomponentenanalyse auf Gemeinsamkeiten und Ausreißer untersucht. Eine Klassifizierung der Textur mit der PCA als chemometrisches Tool in Kombination mit dem Sensor konnte an einer Auswahl von 409 Ackerböden vorgenommen werden. Da alle Proben innerhalb des 95 % Konfidenzintervalls liegen werden sie vom Modell vollständig beschrieben. Entsprechend der deutschen VDLUFA^[32] findet eine Aufspaltung entlang der PC-1 Achse basierend auf dem Eisengehalt statt, wobei tonige Böden den höchsten Eisengehalt aufweisen, der mit steigendem Schluff- und Sandanteil abnimmt. Zudem können Proben mit einem besonders hohen Ca-Gehalt aufgrund ihrer Lage entlang der PC-2 Achse identifiziert werden. Die PCA wurde sowohl an zu Tabletten gepressten Proben, also auch an losen Bodenproben durchgeführt, wobei keine Unterschiede hinsichtlich der Lage der Proben zu erkennen waren. Mit Blick auf die spätere Feldapplikation ist eine Einteilung der Böden in ihre Texturklassen Ton, Lehm, Schluff und Sand somit möglich.^[134] Ein Einfluss der Entnahmetiefe kann ausgeschlossen werden. Die Textur im Boden zu kennen ist wichtig, da diese die Wachstumsbedingungen der Pflanzen beeinflusst, z.B. die Kapazität des Bodens Wasser zu speichern oder Metalle zu absorbieren.^[11, 43]

Im Hauptteil dieser Arbeit wird eine Messstrategie zur robusten Quantifizierung der Makro- und Mikronährstoffe beschrieben. Da Böden aufgrund ihrer variierenden Elementgehalte zu Matrixeffekten neigen können, wurde neben der univariaten Datenauswertung auch die multivariate partielle lineare Regression (PLSR) eingesetzt. Als Kalibrierproben dienten zertifizierte Referenzmaterialien, eine Auswahl an Ackerböden und eine Kombination aus beiden Probensets. Bei der Auswahl der Proben wurde auf eine möglichst große Varianz der Parameter Analytgehalt, Entnahmestandort und Textur geachtet, um möglichst robuste Kalibriermodelle zu erhalten. Nach Erstellung der Kalibriermodelle wurden die Massengehalte der Nährelemente in einem Testset vorhergesagt und die über alle Proben gemittelte relative Messabweichung und der gemittelte

Variationskoeffizient bestimmt. Das Testset besteht dabei aus gut charakterisierten 662 Proben realer Ackerböden von über 15 Standorten in Deutschland mit unterschiedlicher Textur. Alle Ackerböden wurden zur Referenz mit einer stationären WDRFA analysiert, sowie eine Auswahl von 97 Proben mit einem Mikrowellen-assistierte HF-Aufschluss in Lösung gebracht und anschließend mit der ICP-OES gemessen. Beide Referenzmethoden stimmen gut überein.

Aufbauend auf den Ergebnissen, die zuerst für ideale Bodenproben (luftgetrocknete Proben mit Korngrößen $< 0,5$ mm) an gepressten Tabletten (10 kN) und losen Bodenproben (0 kN) gewonnen wurden, wurde im Verlauf dieser Arbeit die Probenvorbereitung immer weiter reduziert und der Einfluss verschiedener Kenngrößen untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass sowohl an gepressten Tabletten (10 kN), als auch an losen Bodenproben (0 kN) für alle Elemente Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe und Zn geeignete Kalibriermodelle gefunden werden konnten. Sehr gute Korrelationen zwischen den vorhergesagten Massengehalten und den Referenzwerten mit hohem R^2 und niedrigem RMSEC konnten für die uni- und die multivariate Datenauswertung erhalten werden. Im Vergleich zur Kalibrierung mit CRM sinkt die Empfindlichkeit geringfügig unter Einsatz von Ackerböden als Kalibrierproben. Auch durch die Verwendung loser Bodenproben sinkt die Empfindlichkeit aufgrund der geringeren Dichte der Probe. Im Untergrund der Spektren lässt sich dabei kein Unterschied zwischen den beiden Darreichungsformen feststellen. Die Übereinstimmung zwischen den Modellen mit den drei Kalibrierprobensets ist sehr gut, wobei für jedes Element das beste Modell ausgesucht wurde.

Die kleinen RMSEC der Kalibriermodelle äußern sich auch in der gemittelten relativen Messabweichung. Mit dem jeweils besten Modell an gepressten Tabletten wird univariat ein RE_{gem} von < 9 % für K, Ca und Fe und < 15 % für Si, Ti und Mn erzielt. Die gemittelten Messabweichungen für die multivariate Auswertung sind hingegen mit Werten < 8 % für alle Elemente außer Al deutlich besser. In den losen Bodenproben werden ebenfalls sehr gute Messabweichungen mit < 11 % für die univariaten Modelle, außer für Al, Mn und Zn, und < 9 % für die multivariaten Modelle außer für Al gefunden. Zusätzlich wurde auch die Richtigkeit der Kalibriermodelle durch die Wiederfindungsrate im CRM IAEA Soil-5 bestimmt. Diese liegt für alle Elemente außer Si in den gepressten Tabletten zwischen 93–109 %. Im Gegensatz dazu sinkt die Wiederfindungsrate in den losen Bodenproben auf 80–115 % (außer Al, Si und Mn mit > 25 %) bei der univariaten und auf 84–97 % bei der multivariaten Datenauswertung. Es wurde auch die Homogenität der Proben ausgedrückt durch den gemittelten Variationskoeffizienten CV_{gem} betrachtet. Sowohl in den gepressten Tabletten, als auch in den losen Bodenproben liegt dieser < 8 % und steigt nur für Elemente mit niedrigen Konzentrationen an.

Mittels der jeweils besten Modelle können genaue Vorhersagen der Elementgehalte in den jeweiligen Testsets aus Ackerböden sowohl an gepressten Tabletten, als auch an losen Bodenproben erzielt werden. Die bevorzugte Verwendung der multivariaten Datenauswertung wird empfohlen. Im Gegensatz zur univariaten Datenauswertung konnte mittels der PLSR ein Kalibriermodell für Al erstellt werden und eine Quantifizierung mit guten Vorhersagen war möglich. Für die Mikronährstoffe Zn und Mn stimmen zudem die multivariaten Vorhersagen deutlich besser mit der Referenz überein, als die univariaten. Dies zeigt sich an einem Abfall des RE_{gem} von 45,4 auf 7,1 % für Zn und von 14,2 auf 6,8 % für Mn unter Berücksichtigung des jeweils besten uni- und multivariaten Modells an gepressten Tabletten. Für die losen Bodenproben ergibt sich der gleiche Trend.

Durch die hohe Diversität der Elementgehalte in dem eingesetzten Testset decken die Kalibriermodelle einen großen dynamischen Arbeitsbereich ab. Zudem ist die Methode selektiv gegenüber den Analyten.^[124] Matrixeffekte wurden nur geringfügig bei der Quantifizierung der Elementgehalte in den vorliegenden Ackerböden festgestellt. Um die Stabilität des Sensors und die Reproduzierbarkeit zu überprüfen, wurden die Kalibrierproben der CRM nach einem halben Jahr erneut hergestellt,

gemessen und die entsprechenden Modelle erstellt (0 und 10 kN). Die Abweichungen liegen im Bereich der Wiederholpräzision und zeigen damit die Stabilität der Kalibriermodelle.

Nach erfolgreicher Erstellung der Kalibriermodelle an idealen Bodenproben wurden die physikalischen Einflussfaktoren Feuchtigkeit und Korngröße betrachtet. Um den Einfluss der Feuchtigkeit auf die Bestimmung der Elemente zu untersuchen, wurden verschiedene Bodenproben mit unterschiedlichen Wassergehalten versetzt. Dabei zeigt sich ein V-förmiger Verlauf der Peakflächen mit steigendem Wassergehalt, wobei ein Minimum bei ca. 10–20 % erreicht wird. Bei niedrigen Wasseranteilen agglomerieren die Proben und es werden größere Partikel mit größerer Oberfläche simuliert. Steigt der Wasseranteil lässt sich die Probe besser verarbeiten, wodurch es zu einer Erhöhung der Signale kommt. Durch die planare Oberfläche und die dichter gepackte Probe bei gepressten Tabletten (50 kN) ist hier ein gleichmäßiger Abfall der Peakflächen zu erkennen. Es zeigte sich zudem eine Abhängigkeit des Einflusses von der Textur der Probe. Wasserspeichernde, tonige Böden werden dabei stärker beeinflusst als sandige Böden.

Zur Untersuchung des Einflusses der Korngrößenverteilung wurden die Peakflächen verschiedener Korngrößenfraktionen < 2 mm miteinander verglichen. Da reine Korngrößenfraktionen unter Realbedingungen so nicht auf der Messplattform auftreten werden, wurden die verschiedenen Fraktionen zusätzlich miteinander vermischt. Es zeigt sich kein Trend innerhalb der Elemente, noch innerhalb der untersuchten Böden. Wird der Pressdruck von gemahlene (< 0,5 mm) und nicht gemahlene (< 2 mm) Proben von 0 auf 10 kN verändert, steigen die Peakflächen unter Berücksichtigung ihrer Standardabweichung an. Die Unterschiede zwischen Proben mit Korngrößen < 0,5 mm und < 2 mm sind deutlich größer bei nicht gepressten Proben im Vergleich zu den Presslingen. Mit zunehmendem Druck wird die Probe stärker verdichtet und mehr Probenmaterial steht zur Anregung durch die primäre Röntgenstrahlung zur Verfügung.

Sowohl Feuchtigkeit, als auch Korngrößeneffekte wirken sich stärker auf leichte Elemente als auf schwere aus. Da beide Faktoren sehr stark von der Oberflächenbeschaffenheit der Probe beeinflusst werden, ist ihr Einfluss auf die Signale gepresster Proben geringer. Dies bietet die Möglichkeit durch eine gezielte Darreichungsform auf der Plattform die Oberfläche und die Dichte der Probe zu beeinflussen und dadurch den Einfluss beider Faktoren zu reduzieren.

Die multivariate Datenauswertung hat allgemein gezeigt, dass sehr gute Kalibriermodelle mit niedrigen Abweichungen zu den Referenzwerten erreicht werden können. Um die physikalischen Einflussfaktoren in den PLSR-Modellen zu berücksichtigen, wurde zuerst mit feuchten Böden ein Kalibriermodell erstellt. Die Kalibrierung stimmt für die Elemente Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe und Zn gut mit der externen Validierung überein mit hohem R^2 und niedrigem RMSEC. Im Anschluss wurden Kalibriermodelle mit den feuchten, sowie gemahlene und nicht gemahlene Proben erstellt. Die Kalibrierung stimmt auch hier gut mit der externen Validierung überein. Im Vergleich zu den Korrelationsdarstellungen an gepressten Tabletten und an luftgetrockneten losen Bodenproben streuen die Proben etwas stärker um die Regressionsgerade. Dieser Trend ist mit der steigenden Anzahl berücksichtigter Einflussfaktoren im Kalibriermodell zu erklären. Zur Überprüfung der Modelle wurde abschließend eine feldfeuchte, nicht gemahlene Probe mit dem EDRFA-Sensor gemessen und ihr Elementgehalt vorhergesagt. Die Abweichungen der Analyten in dieser Probe zwischen vorhergesagtem Gehalt und Referenz liegen bis auf Ca unter 15 %. Die Quantifizierung der Elementgehalte Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe und Zn in feldfrischen Proben ist somit möglich unter der Berücksichtigung, dass die Messunsicherheit und die relative Messabweichung im Vergleich zu luftgetrockneten und gemahlene Proben ansteigen. Die sinkende Genauigkeit im Vergleich zu den Laboranalysen an idealen Proben kann unter realen Feldbedingungen durch die große Probenanzahl und damit die flächendeckende Kartierung bis zu einem gewissen Grad kompensiert werden.

Neben den Einflussfaktoren auf die Kalibriermodelle spielt auch die Probenzuführung auf der Messplattform eine elementare Rolle. Für einen Vergleich der statischen und der dynamischen Detektion der Peakflächen standen verschiedene Böden mit unterschiedlicher Textur zur Verfügung, zwei gemahlene (< 0,5 mm) und zwei nicht gemahlene (< 2 mm). Messungen bei Winkelgeschwindigkeiten des beweglichen Proben-tellers von 20 bis 220 °/min zeigen für alle Elemente keine signifikanten Unterschiede zwischen den Peakflächen. Der Einfluss der verschiedenen Winkelgeschwindigkeiten und auch der Einfluss durch unterschiedliche Korngrößen bei gemahlene und nicht gemahlene Proben ist vernachlässigbar. Somit ist sowohl eine bewegte, als auch eine statische Messung von realen Proben auf der Messplattform möglich.

Hinsichtlich seines Quantifizierungspotentials von Makro- und Mikronährelementen wurde der Sensor zusätzlich mit einem kommerziell erhältlichen Handgerät verglichen. Drei Messprogramme wurden dabei am Hand-Gerät getestet: Mineralien mit Cu/Zn, Test all Geo und das Bodenprogramm. Keins der drei Messprogramme weist für alle Elemente eine gute Quantifizierung auf. Auch unter Verwendung der Helium-Spülung schwanken die Ergebnisse stark. Für alle vier untersuchten Ackerböden und drei CRM zeigt sich eine bessere Übereinstimmung der multivariaten Ergebnisse des hier evaluierten EDRFA-Sensors mit der Referenz der WDRFA oder dem Zertifikat der CRM.

Der hier evaluierte EDRFA-Sensor hat sich unter Laborbedingungen als geeignet erwiesen und zeigt deutliches Potential für einen späteren Einsatz als kostengünstiger und schneller Online-Sensor auf der Messplattform. Die erstellten multivariaten Kalibriermodelle an losen Bodenproben unter Berücksichtigung der Einflussfaktoren Feuchtigkeit und Korngröße zeigen an einer feldfrischen Ackerprobe, dass eine robuste Quantifizierung der Elemente Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe und Zn möglich ist. Durch die sehr gute Übereinstimmung der Kalibriermodelle der CRM (Böden und Flusssedimente), mit denen der Ackerböden kann von, der Probenmatrix gegenüber, robusten Kalibriermodellen ausgegangen werden. Eine Übertragung des Sensors auf die Messplattform und damit auf Proben unter realen Feldbedingungen sollte universell in Deutschland und in Regionen mit ähnlichen klimatischen Bedingungen wie Deutschland möglich sein.^[8]

8. Ausblick

Die Eignung des mobilen EDRFA-Sensors und damit der Modelle unter Feldbedingungen auf der Messplattform wird in den nächsten drei Jahren dieses Projekts untersucht. In dieser Phase muss der Sensor in die Messplattform integriert werden und über die entsprechende Probendarreichungsform ist zu entscheiden. Dabei müssen einige in dieser Arbeit evaluierte Faktoren berücksichtigt werden. Zu Beginn ist die Entscheidung über eine statische oder eine dynamische Messmethode nötig. Dynamisches Messen bietet den Vorteil, dass die Spektren über eine größere Probenmenge gemittelt werden. Durch das größere Probenvolumen können Schwankungen der Homogenität und der Korngrößenpartikel statistisch besser erfasst werden. Welche Variante letztendlich auf der Messplattform eingesetzt wird hängt stark vom Platzbedarf und dem benötigten Probenvolumen, sowie der Probenzufuhr der anderen Sensoren ab. Bei der Installation auf der Plattform ist darauf zu achten, dass der mobile Sensor möglichst so positioniert wird, dass sich der Abstand zwischen der Probe und dem Sensor nicht verändert. Um dies zu vermeiden und allgemein den Sensor gegenüber Erschütterungen und Schwingungen zu schützen, sollte er gefedert eingebaut werden. Hier ist die kompakte und vor allem gegenüber anderen Sensoren robustere Bauweise von Vorteil. Neben dem konstanten Abstand zwischen der Probe und dem Messkopf ist auch auf einen ausreichend großen Abstand zu achten, damit die Folie, die die Messkammer abschirmt, nicht beschädigt wird. Unabhängig davon, ob die Probe dynamisch oder statisch gemessen wird sollte die minimale Probenhöhe auf der Messplattform 5 mm nicht unterschreiten, wobei eine Höhe von 1 cm empfohlen wird. So kann der Einfluss auf die Probenvorlage durch Erschütterungen reduziert werden. Wichtig sowohl für Online-Labormessungen, als auch die spätere Feldapplikation, ist eine möglichst glatte Oberfläche der Probe. Bei Unebenheiten an der Oberfläche kann es zu Messunsicherheiten bis zu 20 % relative Abweichung kommen. Die I4S-Messplattform wird deshalb nach aktueller Planung eine Walze erhalten, die die Oberfläche der Probe glättet und die Probe im Gerätezufuhr leicht verdichtet. Um dies zu simulieren, wurde die Oberfläche der Probe unter Laborbedingungen mit einem Spatel ohne Anwendung von Druck geglättet. Mit einer Walze würde auch der Einfluss der Feuchtigkeit und der Korngrößen sinken, da beide Faktoren sehr stark von der Oberflächenbeschaffenheit abhängen.

Nach Inbetriebnahme des Sensors auf der Messplattform muss anhand von Feldstudien auf verschiedenen Ackerflächen in Deutschland die Eignung der Modelle unter realen Bedingungen überprüft werden. Hierzu sollten an entsprechenden Monitor-Punkten die zuvor vom Sensor gemessenen Proben gesammelt werden, um sie nachträglich im Labor mit den Referenzmethoden WDRFA und nasschemischer Aufschluss mit ICP-OES zu analysieren. Ein entsprechender Abgleich der vorhergesagten Elementgehalte zeigt die Güte der Modelle. Dazu zählt auch die Überprüfung der Modelle unter realen Einsatzbedingungen, wie sie im Labor nicht simuliert werden können. Die Messungen im Labor wurden unter Raumbedingungen ± 3 °C durchgeführt. Ein Einsatz der Messplattform ist vor allem in den wärmeren Jahreszeiten zu erwarten, dementsprechend sollte der eingesetzte EDRFA-Sensor auf seine Temperaturbeständigkeit untersucht werden. Dazu gehört auch die Berücksichtigung unterschiedlicher Wetterbedingungen wie beispielsweise die Luftfeuchtigkeit. Eine andere Option wäre eine Einhausung des Sensors mit einer Kühlung, so dass der Sensor auch bei hohen Außentemperaturen stabile und reproduzierbare Ergebnisse liefert. Die Einhausung würde zudem auch als Schutz gegen Staub oder Regen auf dem Acker helfen.

Die Modelle müssen im Laufe der Zeit nachjustiert werden. Zur Qualitätskontrolle ist es somit wichtig, regelmäßig Referenzproben zu messen, diese vorherzusagen und die Werte mit Referenzwerten zu vergleichen. So werden die in dieser Arbeit ermittelten PLSR Modelle für alle Nährelemente robuster und können über einen großen Zeitraum eingesetzt werden.^[109] Hier hilft die Verwendung einer Kontrollkarte, um die Einsatzfähigkeit des Sensors im qualifizierten Bereich sicherzustellen und

gegebenenfalls Abweichungen rechtzeitig zu ermitteln. Die Qualität der Rohspektren und der Daten beeinflusst dabei maßgeblich die Güte der Modelle.^[45, 165]

Zum aktuellen Zeitpunkt soll die Messplattform mit ca. 2,4 km/h über die Ackerflächen bewegt werden, wobei ein Messwert pro 10 x 10 m Fläche mit einem GPS-Wert von allen Messsensoren geliefert wird. Durch die relativ kurze Messzeit des EDRFA-Sensors von 60 s und die fehlende Probenvorbereitung kann der Probendurchsatz im Vergleich zur manuellen Probennahme deutlich gesteigert werden. Durch das Sammeln der Proben mit einer Kettensäge wird auch die räumliche Verteilung innerhalb der Bodenprofile bis 30 cm abgedeckt.^[96] Die Nährelementgehalte in dieser Tiefe sind besonders relevant, denn dort sind die Wurzeln der jungen Pflanzen zu finden. Da keine Unterschiede hinsichtlich der Quantifizierung der Nährelementgehalte in unterschiedlichen Bodentiefen festgestellt werden konnte, sollte später eine Analyse tieferer Bodenschichten möglich sein. Im nächsten Schritt des Projekts ist zudem eine Datenfusion mit den anderen auf der Messplattform installierten Sensoren wichtig. Durch Berücksichtigung der Parameter wie Ertragsdaten in Verbindung mit Klimadaten kann die Vorhersagefähigkeit der Bodeneigenschaften verbessert und die Qualität des Bodenscreenings gesteigert werden.^[43] Im Fokus dieser Arbeit stehen die Makro- und Mikronährelemente im Boden. Die Quantifizierung von Schwermetallen wurde dementsprechend nicht berücksichtigt. Da Schwermetalle sehr gut mit der RFA angeregt werden können wäre eine Modellerstellung dieser im weiteren Verlauf des Projekts nicht auszuschließen. Hierzu müsste allerdings das Strom-/Spannungspärchen auf schwere Elemente angepasst werden.

Nach endgültiger Installation und Evaluierung aller externen Einflussparameter durch die Umgebung ist ein weiterer Schritt zum Feldeinsatz die Erstellung der nötigen Gefahrenbeurteilung und einer an die Feldbedingungen angepassten Standardarbeitsanweisung. So kann sichergestellt werden, dass eine fehlerfreie und gefahrlose Anwendung durch zuvor geschultes Personal stattfinden kann. Hier liegt ein großer Vorteil der RFA: im Routinebetrieb können die Spektrometer auch von nicht technischem Personal nach Einweisung betrieben werden.^[100] Da nach dem Strahlenschutzgesetz eine effektive Dosis von über 1 mSv pro Jahr für den Menschen verboten ist, muss zudem sichergestellt werden, dass diese keiner Strahlenexposition ausgesetzt sind. Eine Abnahme des eingebauten Sensors durch einen anerkannten Sachverständigen gemäß des Strahlenschutzgesetzes (StrlSchG) ist somit zwingend erforderlich.

Durch das gezielte und flächenspezifische Aufbringen des Düngers können sowohl die Kosten reduziert und durch im besten Fall steigende Ernteerträge, sowie Verbesserung der Qualität der Pflanzen die Gewinne erhöht werden. Neben den Kosten für den Kauf des Düngers müssen natürlich auch die Kosten für den Transport und damit den Aufwand den Dünger auf das Feld auszubringen berücksichtigt werden.^[6] Zum einen wird so die Wirtschaftlichkeit der Schläge im Laufe der Zeit verbessert, zum anderen nimmt auch die Umweltbelastung durch die gezielte Düngung ab und die Schläge werden nachhaltiger bewirtschaftet.

9. Literatur

1. G. Guo, G. Niu, *et al.*, *Anal. Methods*, 2019, **11**, 3006-3013.
2. www.bmel.de/DE/Landwirtschaft/Pflanzenbau/Boden/Texte/Boden.html?docId=5816502, (besucht im Juni 2019).
3. https://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Boden/Bodenbewusstsein/Jahr_des_Bodens/Jahr_des_Bodens_node.html, (besucht im August 2019).
4. U. Gisi, R. Schenker, *et al.*, *Bodenökologie*, Thieme, Stuttgart, New York, 2. Auflage, 1997.
5. H.-P. Blume, G. W. Brümmer, *et al.*, *Scheffer/Schachtschabel: Lehrbuch der Bodenkunde*, Spektrum Akademischer Verlag, 16. Auflage, 2010.
6. K. Goulding, S. Jarvis, *et al.*, *Philos. Trans. R. Soc. Lond., B, Biol. Sci.*, 2008, **363**, 667-680.
7. R. Raliya, V. Saharan, *et al.*, *J. Agric. Food Chem.*, 2018, **66**, 6487-6503.
8. Y. Ge, J. A. Thomasson, *et al.*, *Front. Eart Sci.*, 2011, **5**, 229-238.
9. A. Qishlaqi, F. Moore, *et al.*, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **172**, 374-384.
10. K. Sahrawat, *Plant nutrients: Sufficiency and requirements*, in *Encyclopedia of Soil Science*, 1. Auflage, 2006, 1306-1310.
11. V. I. Adamchuk, J. W. Hummel, *et al.*, *Comput. Electron. Agric.*, 2004, **44**, 71-91.
12. R. Gebbers, V. I. Adamchuk, *Science*, 2010, **327**, 828-831.
13. S. G. Lemos, A. R. A. Nogueira, *et al.*, *J. Agric. Food Chem.*, 2004, **52**, 5810-5815.
14. J. Yongcheng, S. Wen, *et al.*, *J. Appl. Spectrosc.*, 2017, **84**, 731-737.
15. G. A. Achari, M. Kowshik, *J. Agric. Food Chem.*, 2018, **66**, 8647-8661.
16. H.-J. Kim, K. A. Sudduth, *et al.*, *J. Environ. Monit.*, 2009, **11**, 1810-1824.
17. B. Kuang, H. S. Mahmood, *et al.*, *Adv. Agron.*, 2012, **114**, 155-223.
18. T. Hussain, M. A. Gondal, *et al.*, *Environ. Monit. Assess.*, 2007, **124**, 131-139.
19. T. Baumgärtel, S. Wölfel, *et al.*, *Leitlinie zur effizienten und umweltverträglichen Erzeugung von Sojabohnen*, Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft, 2014.
20. S. Czarnecki, R. A. Düring, *SOIL*, 2015, **1**, 23-33.
21. BonaRes – Centre for soil research, <https://www.bonares.de/>, (besucht im August 2019).
22. V. Singh, H. M. Agrawal, *et al.*, *Appl. Radiat. Isot.*, 2011, **69**, 969-974.
23. Z. H. Fernández, J. A. Dos Santos Júnior, *et al.*, *Environ. Monit. Assess.*, 2017, **189**, 447.
24. J. Moros, A. Gredilla, *et al.*, *Talanta*, 2010, **82**, 1254-1260.
25. K. N. Yu, Z. L. L. Yeung, *et al.*, *Appl. Radiat. Isot.*, 2002, **57**, 279-284.
26. M. I. Kaniu, K. H. Angeyo, *et al.*, *Talanta*, 2012, **98**, 236-240.
27. A. Turner, A. Taylor, *Talanta*, 2018, **190**, 498-506.
28. A. R. Conklin, *Introduction to soil chemistry: Analysis and instrumentation*, John Wiley & Sons, New Jersey, 1. Auflage, 2005.
29. A. Azizi, N. Bischoff, *et al.*, *Die Böden Deutschlands*, Umwelt Bundesamt, 2010.
30. R. Terzano, M. A. Denecke, *et al.*, *Pure Appl. Chem.*, 2019, **91**, 1029-1063.
31. *Reservoir und Filter - Die Rolle des Bodens im Wasserkreislauf*, Bayerisches Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz.
32. N. Geologischer Dienst, www.landwirtschaftskammer.de/landwirtschaft/ackerbau/duengung/basisinfos/einteilung-bodenarten-pdf.pdf, (besucht im Januar 2019).
33. *Antrag auf Forschungsförderung BonaRes (Modul A)*, Grant: 031A564, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, 2015.
34. J. Brunotte, R. Duttmann, *et al.*, *Gute fachliche Praxis - Bodenfruchtbarkeit*, 2016.
35. A. Sharma, D. C. Weindorf, *et al.*, *Geoderma*, 2014, **232-234**, 141-147.
36. S. M. O'rourke, U. Stockmann, *et al.*, *Geoderma*, 2016, **279**, 31-44.
37. G. G. Arantes De Carvalho, M. B. Bueno Guerra, *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2018, **33**, 919-944.
38. J. Peng, F. Liu, *et al.*, *Trends Anal. Chem.*, 2016, **85**, 260-272.
39. Y. W. Zhu, David C., *Soil Science*, 2009, **174**, 151-155.
40. A. V. P. Barker, David J., *Handbook of Plant Nutrition*, CRC Press, Boca Raton, 2. Auflage, 2015.
41. J. Hasikova, A. Sokolov, *et al.*, *Procedia Engineering*, 2014, **83**, 455-461.

42. G. Tóth, T. Hermann, *et al.*, *Environ. Int.*, 2016, **88**, 299-309.
43. S.-Q. Wang, W.-D. Li, *et al.*, *Soil Science*, 2013, **178**, 626-638.
44. V. C. Costa, F. a. C. Amorim, *et al.*, *Food Chemistry*, 2019, **273**, 91-98.
45. Y. D. L. C. G. Fiamegos, Maria B., *Spectrochim. Acta, Part B*, 2018, **150**, 59-66.
46. M. Bettinelli, G. M. Beone, *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, 2000, **424**, 289-296.
47. D. A. Binstock, W. F. Gutknecht, *et al.*, *Remediation Journal*, 2008, **18**, 55-61.
48. B. T. Ribeiro, S. H. G. Silva, *et al.*, *Cienc. Agrotec.*, 2017, **41**, 245-254.
49. M. I. Kaniu, K. H. Angeyo, *et al.*, *X-Ray Spectrom.*, 2011, **40**, 432-440.
50. S. Clark, W. Menrath, *et al.*, *Ann. Agric. Environ. Med.*, 1999, **6**, 27-32.
51. R. A. Viscarra Rossel, V. I. Adamchuk, *et al.*, *Proximal Soil Sensing: An effective approach for soil measurements in space and time*, in *Adv. Agron.*, Academic Press, 2011, **113**, 243-291.
52. M. I. A. Kaniu, K. H., *Geoderma*, 2015, **241**, 32-40.
53. M. I. Kaniu, K. H. Angeyo, *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, 2012, **729**, 21-25.
54. E. K. Towett, K. D. Shepherd, *et al.*, *Soil Fertility & Plant Nutrition*, 2015, **79**, 1375-1385.
55. E. K. Towett, K. D. Shepherd, *et al.*, *Sci. Total Environ.*, 2013, **463-464**, 374-388.
56. A. R. Schneider, B. Cancès, *et al.*, *J. Soils Sed.*, 2016, **16**, 438-448.
57. M. B. Bueno Guerra, A. Adame, *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2015, **30**, 1646-1654.
58. K. Chojnacka, M. Samoraj, *et al.*, *Molecules*, 2018, **23**, 2076.
59. L. Herreros-Chavez, A. Morales-Rubio, *et al.*, *Talanta*, 2019, **194**, 158-163.
60. M. B. Bueno Guerra, E. De Almeida, *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2014, **29**, 1667-1674.
61. C. Vanhoof, V. Corthouts, *et al.*, *J. Environ. Monit.*, 2004, **6**, 344-350.
62. R. Schlotz, *Die "standardlose Analyse" in der WDRFA - Möglichkeiten und Grenzen*, 2013.
63. M. F. Haschke, J., *Röntgenfluoreszenzanalyse in der Laborpraxis*, WILEY-VCH, Weinheim, 1.Auflage, 2017.
64. D. J. S. Kalnicky, Raj, *J. Hazard. Mater.*, 2001, **83**, 93-122.
65. D. a. L. Skoog, J. J., *Instrumentelle Analytik - Grundlagen, Geräte, Anwendungen*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2.Auflage, 2013.
66. R. E. Jenkins, M. F., *Einführung in die Röntgenspektrometrie*, Heyden & Son Ltd., 1.Auflage, 1977.
67. P. Hahn-Weinheimer, A. Hirner, *et al.*, *Grundlagen und praktische Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)*, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig/Wiesbaden, 1.Auflage, 1984.
68. R. M. Van Grieken, A., *Handbook of X-Ray Spectrometry*, Taylor & Francis, 2.Auflage, 2001.
69. R. Redus, *Amptek application note XRF-1: XRF spectra and spectra analysis software*, Amptek Inc., 2008.
70. K. H. Angeyo, S. Gari, *et al.*, *X-Ray Spectrom.*, 2012, **41**, 321-327.
71. Y. Sapkota, L. M. Mcdonald, *et al.*, *Front. Plant Sci.*, 2019, **10**, 1-9.
72. A. Van Der Ent, G. Echevarria, *et al.*, *Scientific Reports*, 2019, **9**, 4746.
73. S. Nawar, N. Delbecque, *et al.*, *Geoderma*, 2019, **350**, 29-39.
74. E. K. Towett, K. D. Shepherd, *et al.*, *X-Ray Spectrom.*, 2016, **45**, 117-124.
75. M. F. Gazulla Barreda, M. Rodrigo Edo, *et al.*, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, 2016, **55**, 185-196.
76. M. J. Farquharson, K. Geraki, *X-Ray Spectrom.*, 2004, **33**, 240-245.
77. P. J. Potts, P. C. Webb, *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1986, **1**, 467-471.
78. B. Casanelli, R. Saavedra, *et al.*, *J. Phys.: Conference Series*, 2018, **1043**, 1-6.
79. J. Parus, W. Raab, *et al.*, *X-Ray Spectrom.*, 2001, **30**, 296-300.
80. D. Bonvin, *X-ray Fluorescence Spectrometry in the iron and steel industry*, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, 2006.
81. E. Eftekhari Zadeh, S. a. H. Fegghi, *et al.*, *Radiochemistry*, 2016, **58**, 216-220.
82. T. a. P. Fernandes, J. a. A. Brito, *et al.*, *Food Anal. Methods*, 2015, **8**, 52-57.
83. A. K. Krishna, T. C. Khanna, *et al.*, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2016, **122**, 165-171.
84. E. Frahm, G. F. Monnier, *et al.*, *J. Archaeol. Sci.*, 2016, **75**, 115-138.
85. A. Horta, B. Malone, *et al.*, *Geoderma*, 2015, **241-242**, 180-209.
86. J. V. P. P. Laiho, Paavo, *Special Paper of the Geological Survey of Finland*, 2005, 73-82.

87. S. Reidinger, M. H. Ramsey, *et al.*, *New Phytol.*, 2012, **195**, 699-706.
88. L. C. Peruchi, L. C. Nunes, *et al.*, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2014, **100**, 129-136.
89. N. G. Paltridge, P. J. Milham, *et al.*, *Plant and Soil*, 2012, **361**, 261-269.
90. D. Sacristán, R. A. Viscarra Rossel, *et al.*, *Geoderma*, 2016, **265**, 6-11.
91. J.-J. S. Huang, S.-C. Lin, *et al.*, *Scientific Reports*, 2019, **9**, 6601.
92. T. D. Radu, Dermot, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **171**, 1168-1171.
93. A. R. Schneider, X. Morvan, *et al.*, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2016, **23**, 15164-15174.
94. J. Laursen, B. T. Vestergaard, *et al.*, *X-Ray Spectrom.*, 2001, **30**, 186-189.
95. Y. Kido, T. Koshikawa, *et al.*, *Marine Geology*, 2006, **229**, 209-225.
96. J. T. Padilla, J. Hormes, *et al.*, *Geoderma*, 2019, **337**, 143-149.
97. T. C. Kenna, F. O. Nitsche, *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, **26**, 395-405.
98. H. Matsunami, K. Matsuda, *et al.*, *Soil Sci. Plant Nutr.*, 2010, **56**, 530-540.
99. R. Rousseau, *The Rigaku Journal*, 2001, **18**, 33-47.
100. Y. Yamada, *The Rigaku Journal*, 2014, **30**, 26-29.
101. R. O. Bastos, F. L. Melquiades, *et al.*, *X-Ray Spectrom.*, 2012, **41**, 304-307.
102. G. Custo, S. Boeykens, *et al.*, *X-Ray Spectrom.*, 2002, **31**, 132-135.
103. D. C. Weindorf, N. Bakr, *et al.*, *Pedosphere*, 2014, **24**, 1-12.
104. C. Parsons, E. Margui Grabulosa, *et al.*, *J. Hazard. Mater.*, 2013, **262**, 1213-1222.
105. L. Ge, W. Lai, *et al.*, *X-Ray Spectrom.*, 2005, **34**, 28-34.
106. Z. Mzyk, I. Baranowska, *et al.*, *X-Ray Spectrom.*, 2002, **31**, 39-46.
107. Y. Imanishi, A. Bando, *et al.*, *Adv. X-Ray Anal.*, 2010, **53**, 248-255.
108. K. Danzer, H. Hobert, *et al.*, *Chemometrik - Grundlagen und Anwendungen* Springer, Berlin, Heidelberg, 1.Auflage, 2001.
109. W. Kessler, *Multivariate Datenanalyse für die Pharma-, Bio- und Prozessanalytik*, Wiley-VCH, Weinheim, 1.Auflage, 2006.
110. T. Kessler, P. Hoffmann, *et al.*, *X-Ray Spectrom.*, 2002, **31**, 383-390.
111. C. Papachristodoulou, A. Oikonomou, *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, 2006, **573-574**, 347-353.
112. F. Rosi, A. Burnstock, *et al.*, *Spectrochim. Acta, Part A*, 2009, **71**, 1655-1662.
113. V. A. Singh, H. M., *Radiat. Phys. Chem.*, 2012, **81**, 1796-1803.
114. N. Jørgensen, J. Laursen, *et al.*, *Environ. Int.*, 2005, **31**, 43-52.
115. D. C. Weindorf, Y. Zhu, *et al.*, *Geoderma*, 2012, **189-190**, 268-277.
116. P. L. Van Espen, P., *Adv. X-Ray Anal.*, 2000, **43**, 560-569.
117. P. K. Geladi, B. R., *Anal. Chim. Acta*, 1986, **185**, 1-17.
118. M. D. Dyar, C. I. Fassett, *et al.*, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2016, **123**, 93-104.
119. F. M. Westad, Federico, *Anal. Chim. Acta*, 2015, **893**, 14-24.
120. S. Wold, M. Sjöström, *et al.*, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 2001, **58**, 109-130.
121. P. Valderrama, J. W. B. Braga, *et al.*, *J. Agric. Food Chem.*, 2007, **55**, 8331-8338.
122. F. O. Allegrini, Alejandro C., *Anal. Chem.*, 2014, **86**, 7858-7866.
123. A. N. a.-E. Kadachi, Mohammad A., *X-Ray Spectrom.*, 2012, **41**, 350-354.
124. D. C. Harris, *Lehrbuch der Quantitativen Analyse*, Springer Spektrum, 8.Auflage, 2014.
125. N. Kläntschi, P. Lienemann, *et al.*, *Elementanalytik: Instrumenteller Nachweis und Bestimmung von Elementen und deren Verbindungen*, Spektrum Akademischer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1.Auflage, 1996.
126. S. Kromidas, *Methodenvalidierung in der Analytik*, NOVIA GmbH.
127. F. Adunka, *Meßunsicherheiten - Theorie und Praxis*, Vulkan-Verlag, Essen, 1.Auflage, 1998.
128. H. Kaiser, *Anal. Chem.*, 1970, **42**, 26A-59A.
129. *Ermittlung und Angabe der Messunsicherheit nach Forderungen der DIN EN ISO/IEC 17025*, Deutsche Akkreditierungsstelle, 2011.
130. J. Dally, *Experimental Mechanics*, 1979, **19**, 421-428.
131. T. T. Takahashi, Blair, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2017, **138**, 31-42.
132. R. J. Vancott, B. J. Mcdonald, *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, 1999, **422**, 801-804.
133. T. Heggemann, G. Welp, *et al.*, *Soil Till. Res.*, 2017, **168**, 99-109.

134. D. Büchele, M. Chao, *et al.*, *Scientific Reports*, 2019, **9**, 1-12.
135. I. Janotková, L. Prokeš, *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2013, **28**, 1940-1948.
136. J. P. Willis, C. E. Feather, *et al.*, *Guidelines for XRF Analysis*, James Willis Consultants, 1. Auflage, 2014.
137. C. Kilbride, J. Poole, *et al.*, *Environ. Pollut.*, 2006, **143**, 16-23.
138. S. Melaku, R. Dams, *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, 2005, **543**, 117-123.
139. *DIN EN 13346: Charakterisierung von Schlämmen - Bestimmung von Spurenelementen und Phosphor - Extraktionsverfahren mit Königswasser; Deutsche Fassung, EN 13346:2000.*
140. H. Rüdell, J. Kösters, *et al.*, *Richtlinie zur chemischen Analyse - Aufschluss von Umweltproben*, Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie, 2011.
141. M. H. Gey, *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2. Auflage, 2008.
142. J. W. Olesik, *Anal. Chem.*, 1991, **63**, 12A-21A.
143. J. H. Gross, *Massenspektrometrie*, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, 1. Auflage, 2013.
144. K.-Q. Yu, Y.-R. Zhao, *et al.*, *Scientific Reports*, 2016, **6**, 1-10.
145. R. Tjallingii, U. Röhl, *et al.*, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 2007, **8**, 1-12.
146. S. Pessanha, A. Samouco, *et al.*, *X-Ray Spectrom.*, 2017, **46**, 102-106.
147. R. Schramm, *Röntgenfluoreszenzanalyse in der Praxis*, FluXana, Bedburg-Hau, 2. Auflage, 2017.
148. A. Steland, *Basiswissen Statistik - Kompaktkurs für Anwender aus Wirtschaft, Informatik und Technik*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2. Auflage, 2010.
149. K. F. Varmuza, Peter, *Introduction to multivariate statistical analysis in chemometrics*, CRC Press, Boca Raton, 1. Auflage, 2009.
150. H. Bormann, *Adv. Geosci.*, 2007, **11**, 7-13.
151. Y. W. Zhu, David C.; Zhang, Wentai, *Geoderma*, 2011, **167-168**, 167-177.
152. C. Saccà, D. Saccà, *et al.*, *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 2011, **92**, 564-572.
153. M. Román Dobarco, T. G. Orton, *et al.*, *Geoderma Regional*, 2016, **7**, 279-292.
154. S. Burke, *Regression and Calibration*, Statistics and data analysis, 2001.
155. V. Barwick, *Preparation of calibration curves - A guide to best practice*, LGC, 2003.
156. M. Otto, *Chemometrics: Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry*, Wiley, 2. Auflage, 2007.
157. Y. Roggo, L. Duponchel, *et al.*, *J. Mol. Struct.*, 2003, **654**, 253-262.
158. W. Hu, B. Huang, *et al.*, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 2014, **92**, 420-426.
159. Y. Maruyama, K. Ogawa, *et al.*, *Earth, Planets and Space*, 2008, **60**, 293-297.
160. D. C. Weindorf, Y. Zhu, *et al.*, *Environ. Monit. Assess.*, 2012, **184**, 217-227.
161. J. Delgado, J. M. Nieto, *et al.*, *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 2010, **88**, 71-83.
162. J. V. Enzweiler, Maria Aparecida, *Geostand. Geoanal. Res.*, 2004, **28**, 103-112.
163. U. Stockmann, H. J. Jang, *et al.*, *The effect of soil moisture and texture on Fe concentration using portable X-Ray fluorescence spectrometers*, in *Digital Soil Morphometrics*, Springer International Publishing, Cham, 1. Auflage, 2016, 63-71.
164. <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/XL3TGOLDDPLUS>, (besucht im September 2019).
165. M. Maiwald, W. Bremser, *et al.*, *Nachr. Chem.*, 2013, **61**, 149-152.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Körnungsdreieck nach Ad-hoc-AG Boden (KA5, 2005).	2
Abbildung 2: Entstehung der Röntgenfluoreszenz (a) und der Auger-Emission (b).....	6
Abbildung 3: Schematischer Geräteaufbau einer Wellenlängen-dispersiven RFA.	9
Abbildung 4: Schemata der Hauptkomponentenanalyse.....	14
Abbildung 5: Graphische Darstellung der Matrizes der Variablen X und Y.....	15
Abbildung 6: Gauß'sche Normalverteilung	18
Abbildung 7: Aufzeichnung der fünfzehn Probenentnahme-Standorte in Deutschland.	19
Abbildung 8: Elementare Zusammensetzung der Böden A1 (Ss, Sand) und Tex01 (Tt, Ton).....	20
Abbildung 9: Schematischer Aufbau der ICP-OES	25
Abbildung 10: Lineare Regression der mittels ICP-OES ermittelten Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen die Elementgehalte der WDRFA [wt-%] für Mangan.....	27
Abbildung 11: 2D-Verteilungskarte von Mangan auf einem anonymen Schlag.	27
Abbildung 12: Schematischer Aufbau der EDRFA, sowie eine Photographie des Geräteaufbaus mit der Hand-RFA und dem mobilen EDRFA-Sensor von oben.	29
Abbildung 13: Änderung der Peakflächen [cps] mit Standardabweichung durch Variation des Strom-/Spannungspärchens	30
Abbildung 14: Einfluss der Eindringtiefe [mm] auf die ermittelten Peakflächen [cps].....	32
Abbildung 15: Mittels des Shapiro-Wilk-Test ermittelte Normalverteilung der Peakflächen [cps].....	34
Abbildung 16: a) Score-Plot der PCA mit zwei Hauptkomponenten (PC-1, 89 % und PC-2, 6 %) und einer Gesamtvarianz von 95 % für 14 zertifizierte Referenzmaterialien.....	36
Abbildung 17: Score-Plot der PCA mit zwei Hauptkomponenten (PC-1, 97 % und PC-2, 2 %) für die 409 projizierten Ackerböden aus Deutschland.....	37
Abbildung 18: Univariat ermittelte Peakflächen [cps] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente a) Kalium und b) Mangan in den zu Tabletten gepressten CRM (10 kN).	40
Abbildung 19: Univariat ermittelte Peakflächen [cps] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für das Element Eisen in den zu Tabletten gepressten CRM (10 kN).	41
Abbildung 20: Residuen zur univariaten linearen Regression der Peakflächen.....	42
Abbildung 21: Univariat vorhergesagte Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente a) Kalium und b) Mangan in den zu Tabletten gepressten CRM (10 kN).	43
Abbildung 22: Univariat ermittelte Peakflächen [cps] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Kalium und Mangan in den zu Tabletten gepressten realen Ackerböden (a, b) und in den realen Ackerböden und den CRM (c, d).	45
Abbildung 23: a) Vergleich der Empfindlichkeiten [cps/wt-%] der Kalibriergeraden mit CRM, realen Ackerböden (RA) und realen Ackerböden + CRM (RA+CRM)	46
Abbildung 24: Univariat vorhergesagte Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Kalium (a, c) und Mangan (b, d)	

in den zu Tabletten gepressten realen Ackerböden (a, b) und den realen Ackerböden mit CRM (c, d).	47
Abbildung 25: Beziehung zwischen der Anzahl latenter Variablen (Faktoren) und dem RMSE	51
Abbildung 26: Multivariate lineare Regression der vorhergesagten Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente a) Kalium und b) Mangan in den zu Tabletten gepressten CRM (10 kN).....	51
Abbildung 27: Multivariate lineare Regression der vorhergesagten Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Kalium und Mangan in den zu Tabletten gepressten realen Ackerböden (a, b) und den realen Ackerböden mit CRM (c, d).....	54
Abbildung 28: Abweichung der Wiederfindungsrate W von 100 %.....	57
Abbildung 29: Relative Messabweichung RE [%] zwischen den in gepressten Tabletten vorhergesagten Massengehalten und den Referenzwerten der WDRFA in Form eines Box-Diagramms an den Beispielen a) Kalium und b) Mangan.....	59
Abbildung 30: 2D-Elementverteilungskarten für Mangan auf einem anonymen Schlag. Die Massengehalte $w(\text{Mn})$ [wt-%] wurden über a) die Referenzwerte der WDRFA	60
Abbildung 31: Bild der Proben A1, G1, G2, G3, A-Feld und OB als lose Bodenproben (0 kN)	61
Abbildung 32: EDRFA-Spektren mit verschiedenen Gehalten an Makro- und Mikronährelementen ..	62
Abbildung 33: Ermittelte Peakflächen [cps] der Elemente Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu und Zn aufgetragen gegen den Pressdruck bei 0, 10 und 50 kN	63
Abbildung 34: Univariat vorhergesagte Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente a) Kalium und b) Mangan in den als lose Bodenproben gemessenen CRM (0 kN).....	64
Abbildung 35: Vergleich der Empfindlichkeiten [cps/wt-%] der Kalibriergeraden mit CRM, realen Ackerböden (RA) und realen Ackerböden mit CRM (RA+CRM).....	65
Abbildung 36: Univariat vorhergesagte Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Kalium (a, c) und Mangan (b, d) in den als lose Bodenproben gemessenen realen Ackerböden (a, b) und den realen Ackerböden mit CRM (c, d).....	66
Abbildung 37: Multivariate lineare Regression der vorhergesagten Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente a) Kalium und b) Mangan in den als lose Bodenproben gemessenen CRM (0 kN).	70
Abbildung 38: Multivariate lineare Regression der vorhergesagten Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Kalium und Mangan in den als lose Bodenproben gemessenen realen Ackerböden (a, b) und den realen Ackerböden mit CRM (c, d).....	72
Abbildung 39: Abweichung der Wiederfindungsrate W von 100 %.....	75
Abbildung 40: Relative Messabweichung [%] zwischen den an losen Bodenproben vorhergesagten Massengehalte und den Referenzwerten der WDRFA in Form eines Box-Diagramms	77
Abbildung 41: Toniger-Lehmboden R1.10 mit verschiedenen Feuchtigkeitsgehalten	79
Abbildung 42: Peakflächen [cps] mit Standardabweichung für K und Ca (a, c), sowie Mn und Fe (b, d) in der sandigen Probe A1 (a, b) und der tonigen Probe G2 (c, d) aufgetragen gegen den steigenden Wasseranteil [%].....	80

Abbildung 43: $R_{j,nass}$ aufgetragen gegen den Wasseranteil [%]	82
Abbildung 44: Multivariate lineare Regression der vorhergesagten Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente a) Kalium und b) Mangan in den bei verschiedenen Wassergehalten als lose Bodenproben (0 kN) gemessenen realen Ackerböden ($N = 58$)	83
Abbildung 45: Bilder des Rasterelektronenmikroskop (SEM, engl. <i>scanning electron microscope</i>)	84
Abbildung 46: Detektierte Peakflächen [cps] mit Standardabweichung für verschiedene Korngrößen	85
Abbildung 47: Peakflächen [cps] mit Standardabweichung für verschiedene Korngrößenfraktionen	86
Abbildung 48: Peakflächen [cps] mit Standardabweichung der Elemente Al bis Zn gemahlener (< 0,5 mm) und nicht gemahlener (< 2 mm) loser Bodenproben (0 kN) und mit gepressten Tabletten (10 kN). a) sandiger Boden A-Feld, b) tonig-lehmiger Boden OB.	87
Abbildung 49: Erweiterung der PLSR-Modelle von feuchten Proben mit gemahlener (< 0,5 mm) und nicht gemahlener (< 2 mm) luftgetrockneten Proben für a) Kalium und b) Mangan. 50 % des Probensets sind Kalibrierproben (schwarz) und die anderen 50 % bilden das Validierprobenset (grau).	88
Abbildung 50: Relative Messabweichungen [%] der ermittelten Massengehalte von der Referenz für die Elemente Al bis Zn. Schwarz: nicht gemahlene feldfrische Probe, grau: nicht gemahlene luftgetrocknete Probe	90
Abbildung 51: Fotografie der Spur A1, gemahlen auf dem beweglichen Probensteller.	91
Abbildung 52: Univariat ermittelte Peakflächen [cps] mit Standardabweichung für die Elemente Si bis Zn im Boden a) A2, nicht gemahlen und b) G4, gemahlen bei Winkelgeschwindigkeiten des Probenstellers	92
Abbildung 53: Ermittelte Elementgehalte [wt-%] in den als loser Boden gemessenen Proben a) Kalium in der Probe ATB 165 und b) Mangan in der Probe Tex11.	94
Abbildung 54: Ermittelte Elementgehalte [wt-%] für Phosphor	95
Abbildung 55: Änderung der Peakflächen [cps] durch Variation der Spannung [kV] bei einem konstanten Strom von 492 μ A für die Elemente Si bis Zn. a) als gepresste Tablette (10 kN) gemessenes CRM NCS DC 73023, b) als lose Bodenprobe (0 kN) gemessener realer Ackerboden ATB_094.	XIV
Abbildung 56: Univariat ermittelte Peakflächen [cps] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Al, Si, Ca, Ti, Cu und Zn in den zu Tabletten gepressten CRM (10 kN). Sowohl das 95 % Konfidenzintervall (dunkelgrau), als auch das 95 % Prognoseband (hellgrau) sind angegeben	XV
Abbildung 57: Univariat vorhergesagte Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Si, Ti, Mn, Fe und Zn in den zu Tabletten gepressten CRM (10 kN). Die Validierung mit einem externen Probenset ist in dunkelgrau angegeben	XVI
Abbildung 58: Univariat ermittelte Peakflächen [cps] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Al, Si, Ca, Ti, Fe und Zn in den zu Tabletten gepressten realen Ackerböden (10 kN). Sowohl das 95 % Konfidenzintervall (dunkelgrau), als auch das 95 % Prognoseband (hellgrau) sind angegeben.	XVII

- Abbildung 59: Univariat ermittelte Peakflächen [cps] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Al, Si, Ca, Ti, Fe, Cu und Zn in den zu Tabletten gepressten realen Ackerböden und CRM (10 kN). Sowohl das 95 % Konfidenzintervall (dunkelgrau), als auch das 95 % Prognoseband (hellgrau) sind angegeben. XIX
- Abbildung 60: Univariat vorhergesagte Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Si, Ca, Ti, Fe und Zn in den zu Tabletten gepressten realen Ackerböden (10 kN). Die Kreuzvalidierung ist in dunkelgrau dargestellt. XX
- Abbildung 61: Univariat vorhergesagte Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Si, Ca, Ti, Fe, Cu und Zn in den zu Tabletten gepressten realen Ackerböden und CRM (10 kN). Die Kreuzvalidierung ist in dunkelgrau dargestellt. XXI
- Abbildung 62: Lineare Korrelation der mit PLSR vorhergesagten Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Al, Si, Ca, Ti, Fe und Zn in den zu Tabletten gepressten CRM (10 kN). Die Validierung mit einem externen Probenstich ist in dunkelgrau angegeben. XXII
- Abbildung 63: Lineare Korrelation der mit PLSR vorhergesagten Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen die Referenzwerte [wt-%] für die Elemente Al, Si, Ca, Ti, Fe und Zn in den zu Tabletten gepressten realen Ackerböden (10 kN). Die Kreuzvalidierung ist in dunkelgrau dargestellt. XXIII
- Abbildung 64: Lineare Korrelation der mit PLSR vorhergesagten Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen die Referenzwerte [wt-%] für die Elemente Al, Si, Ca, Ti, Fe und Zn in den zu Tabletten gepressten realen Ackerböden und CRM (10 kN). Die Kreuzvalidierung ist in dunkelgrau dargestellt. XXIV
- Abbildung 65: Relative Messabweichung [%] zwischen den an gepressten Tabletten vorhergesagten Massengehalten und den Referenzwerten der WDRFA in Form eines Box-Diagramms. Univariate Auswertung: A, B, C; Multivariate Auswertung: D, E, F; Kalibriermodell mit CRM: A, D; Kalibriermodell mit realen Ackerböden und CRM (RA+CRM): B, E; Kalibriermodell mit realen Ackerböden (RA): C, F. – Niedrigster und höchster Wert; o Mittelwert; x 1 und 99 % Grenze. XXVI
- Abbildung 66: Univariat ermittelte Peakflächen [cps] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Al, Si, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu und Zn in den als loser Boden gemessenen CRM (0 kN). Sowohl das 95 % Konfidenzintervall (dunkelgrau), als auch das 95 % Prognoseband (hellgrau) sind angegeben. XXVIII
- Abbildung 67: Univariat vorhergesagte Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Si, Ca, Ti, Fe und Zn in den als loser Boden gemessenen CRM (0 kN). Die externe Validierung ist in dunkelgrau dargestellt. XXIX
- Abbildung 68: Univariat ermittelte Peakflächen [cps] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Al, Si, Ti, Mn, Fe und Zn in den als loser Boden gemessenen realen Ackerböden (0 kN). Sowohl das 95 % Konfidenzintervall (dunkelgrau), als auch das 95 % Prognoseband (hellgrau) sind angegeben. XXXI
- Abbildung 69: Univariat ermittelte Peakflächen [cps] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu und Zn in den als loser Boden gemessenen realen Ackerböden und CRM (0 kN). Sowohl das 95 % Konfidenzintervall (dunkelgrau), als auch das 95 % Prognoseband (hellgrau) sind angegeben. XXXIII

- Abbildung 70: Univariat vorhergesagte Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Si, Ca, Ti, Fe und Zn in den als loser Boden gemessenen realen Ackerböden (0 kN). Die Kreuzvalidierung ist in dunkelgrau dargestellt.XXXIV
- Abbildung 71: Univariat vorhergesagte Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Si, Ca, Ti, Fe, Cu und Zn in den als loser Boden gemessenen realen Ackerböden und CRM (0 kN). Die Kreuzvalidierung ist in dunkelgrau dargestellt.XXXVI
- Abbildung 72: Multivariate lineare Korrelation der vorhergesagten Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Al, Si, Ca, Ti, Fe und Zn in den lose gemessenen CRM (0 kN). Die Validierung mit einem externen Probenstet ist in dunkelgrau angegeben.XXXVII
- Abbildung 73: Multivariate lineare Korrelation der vorhergesagten Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Al, Si, Ca, Ti, Fe und Zn in den lose gemessenen realen Ackerböden (0 kN). Die Validierung mit einem externen Probenstet ist in dunkelgrau angegeben. Alle Daten wurden einer Kreuzvalidierung unterzogen.XXXVIII
- Abbildung 74: Multivariate lineare Korrelation der vorhergesagten Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Al, Si, Ca, Ti, Fe und Zn in den lose gemessenen realen Ackerböden mit CRM (0 kN). Die Validierung mit einem externen Probenstet ist in dunkelgrau angegeben. Alle Daten wurden einer Kreuzvalidierung unterzogen.XXXIX
- Abbildung 75: Relative Messabweichung [%] zwischen den an als lose Bodenproben vorhergesagten Massengehalten und den Referenzwerten der WDRFA in Form eines Box-Diagramms. Univariante Auswertung: A, B, C; Multivariate Auswertung: D, E, F; Kalibriermodell mit CRM: A, D; Kalibriermodell mit realen Ackerböden und CRM (RA+CRM): B, E; Kalibriermodell mit realen Ackerböden (RA): C, F. – Niedrigster und höchster Wert; o Mittelwert; x 1 und 99 % Grenze.XLI
- Abbildung 76: Abweichungen der mittleren Differenz der Peakflächen durch die verschiedenen Wasseranteile zwischen 0 und 25 % im Boden G3 für die Elemente a) Kalium und b) Zink in Form eines Tukey-Diagramms. In rot sind signifikante und in schwarz nicht signifikante Abweichungen dargestellt.XLII
- Abbildung 77: Multivariate lineare Regression der vorhergesagten Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Al, Si, Ca, Ti, Fe und Zn in den bei verschiedenen Wassergehalten als lose Bodenproben gemessenen realen Ackerböden (N = 58). Die Validierung mit einem externen Probenstet ist in dunkelgrau angegeben (N = 57).XLIII
- Abbildung 78: Multivariate lineare Regression der vorhergesagten Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Al, Si, Ca, Ti, Fe und Zn in den bei verschiedenen Wassergehalten und mit unterschiedlichen Korngrößen als lose Bodenproben gemessenen realen Ackerböden (N = 58). Die Validierung mit einem externen Probenstet ist in dunkelgrau angegeben (N = 57). XLIV
- Abbildung 79: Univariat ermittelte Peakflächen [cps] mit Standardabweichung für die Elemente Si bis Zn im Boden A1, gemahlen (links) und G3, nicht gemahlen (rechts) bei Winkelgeschwindigkeiten des Probenstellers zwischen 0, 60, 100, 140, 180 und 220 °/min. XLV

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Deskriptive Statistik [wt-%] der Makro- und Mikronährelemente	21
Tabelle 2: Trockenrückstand [%], entsprechender Wassergehalt [%] und Glühverlust [%].....	21
Tabelle 3: Optimierte Messeinstellungen für jedes mit der <i>MagiXPro</i> detektierte Element.	22
Tabelle 4: Mikrowellenprogramme zum Aufschluss der Bodenproben.....	23
Tabelle 5: Spezifikationen der verwendeten <i>Agilent 5110</i> ICP-OES.....	25
Tabelle 6: Mit der ICP-OES detektierte Wellenlängen [nm].....	26
Tabelle 7: Energien [keV] der K_{α} -Linien für die jeweiligen Elemente.	30
Tabelle 8: Interne Präzision (aus 10 Wiederholungsmessungen an der gleichen Position) und externe Präzision (aus 10 Wiederholungsmessungen an verschiedenen Positionen) in [%].....	33
Tabelle 9: Deskriptive Statistik für die lineare Regression der univariaten Datenauswertung an zu Tabletten gepressten CRM (10 kN).	43
Tabelle 10: Statistische Parameter zur Vorhersagegüte der Elementgehalte in 662 realen Ackerböden mit der univariaten Kalibrierung an zu Tabletten gepressten CRM (10 kN)..	44
Tabelle 11: Deskriptive Statistik für die lineare Regression der univariaten Datenauswertung an zu Tabletten gepressten Ackerböden (10 kN).	48
Tabelle 12: Deskriptive Statistik für die lineare Regression der univariaten Datenauswertung an zu Tabletten gepressten Ackerböden und CRM (10 kN).....	48
Tabelle 13: Statistische Parameter zur Vorhersagegüte der Elementgehalte in 662 Ackerböden mit der univariaten Kalibrierung an zu Tabletten gepressten Ackerböden und Ackerböden mit CRM (10 kN).	49
Tabelle 14: Vergleich der deskriptiven Statistik für die PLSR mit Kreuzvalidierung an zu Tabletten gepressten CRM (10 kN) für verschiedene Datenvorbehandlungen	50
Tabelle 15: Deskriptive Statistik für die lineare Regression der PLSR an zu Tabletten gepressten CRM (10 kN).....	52
Tabelle 16: Statistische Parameter zur Vorhersagegüte der Elementgehalte in 662 Ackerböden mit der PLSR an zu Tabletten gepressten CRM (10 kN).....	53
Tabelle 17: Deskriptive Statistik für die lineare Regression der PLSR an zu Tabletten gepressten Ackerböden (10 kN).....	55
Tabelle 18: Deskriptive Statistik für die lineare Regression der PLSR an zu Tabletten gepressten Ackerböden und CRM (10 kN).....	55
Tabelle 19: Statistische Parameter zur Vorhersagegüte der Elementgehalte in 662 Ackerböden mit der PLSR an zu Tabletten gepressten Ackerböden und an Ackerböden mit CRM (10 kN).	56
Tabelle 20: R^2_{Kal} , RMSEC und RE_{gem} der besten Modelle für die uni- und multivariate Datenauswertung mit zu Tabletten gepressten Proben (10 kN).	58
Tabelle 21: Deskriptive Statistik für die lineare Regression der univariaten Auswertung an als lose Bodenprobe gemessenen CRM (0 kN).	64
Tabelle 22: Statistische Parameter zur Vorhersagegüte der Elementgehalte in 191 realen Ackerböden mit der univariaten Kalibrierung an als lose Bodenproben gemessenen CRM (0 kN).....	65

Tabelle 23: Deskriptive Statistik für die lineare Regression der univariaten Auswertung an als lose Bodenprobe gemessenen Ackerböden (0 kN).	67
Tabelle 24: Deskriptive Statistik für die lineare Regression der univariaten Auswertung an als lose Bodenprobe gemessenen Ackerböden mit CRM (0 kN).....	67
Tabelle 25: Statistische Parameter zur Vorhersagegüte der Elementgehalte in 191 realen Ackerböden mit der univariaten Kalibrierung an als lose Bodenproben gemessenen Ackerböden und Ackerböden mit CRM (0 kN).	68
Tabelle 26: Nachweisgrenzen [wt-%] für verschiedene Makro- und Mikronährelemente.....	69
Tabelle 27: Deskriptive Statistik für die lineare Regression der PLSR an als lose Bodenproben gemessenen CRM (0 kN).	71
Tabelle 28: Statistische Parameter zur Vorhersagegüte der Elementgehalte in 191 realen Ackerböden mit der PLSR an als lose Bodenproben gemessenen CRM (0 kN).....	71
Tabelle 29: Deskriptive Statistik für die lineare Regression der PLSR an als lose Bodenproben gemessenen Ackerböden (0 kN).	73
Tabelle 30: Deskriptive Statistik für die lineare Regression der PLSR an als lose Bodenproben gemessenen Ackerböden mit CRM (0 kN).....	73
Tabelle 31: Statistische Parameter zur Vorhersagegüte der Elementgehalte in 191 realen Ackerböden mit der PLSR an als lose Bodenproben gemessenen Ackerböden und Ackerböden mit CRM (0 kN).....	74
Tabelle 32: R^2_{Kal} , RMSEC und RE_{gem} der besten Modelle für die uni- und multivariate Datenauswertung mit losen Bodenproben (0 kN).	76
Tabelle 33: Deskriptive Statistik für die lineare Regression der PLSR an losen feuchten Bodenproben (0 kN). R^2 , sowie der RMSE der vorhergesagten Elementgehalte gegen die Massengehalte der Referenz für die Kalibrierung und die externe Validierung.	83
Tabelle 34: Deskriptive Statistik für die Erweiterung der PLSR-Modelle von feuchten Proben mit gemahlene (< 0,5 mm) und nicht gemahlene (< 2 mm) luftgetrocknete Proben als lose Bodenproben (0 kN) gemessen. R^2 , sowie der RMSE der vorhergesagten Elementgehalte gegen die Massengehalte der Referenz für die Kalibrierung und die externe Validierung.	88
Tabelle 35: Gemittelter Variationskoeffizient und Maximum des Variationskoeffizienten in [%]	90
Tabelle 36: Liste aller in dieser Arbeit verwendeten Bodenproben aus Deutschland mit den entsprechenden Standorten, der jeweiligen Abkürzung, der Entnahmetiefe und der Anzahl der Proben (N) im jeweiligen Probenst. n.a es sind keine Angaben zu diesen Proben vorhanden.....	XII
Tabelle 37: Hersteller und Herstellungsort der zugekauften zertifizierten Referenzmaterialien (CRM).....	XIII
Tabelle 38: Elementgehalte [wt-%] der zertifizierten Referenzmaterialien (CRM).	XIII
Tabelle 39: Referenzwert w_{Ref} . [wt-%], sowie vorhergesagter Massengehalt w_{Kalk} . [wt-%] und Wiederfindungsrate W [%] für die verschiedenen Elemente im CRM IAEA Soil-5 unter Verwendung der univariaten Regression an zu Tabletten gepressten CRM, Ackerböden (RA) und Ackerböden mit CRM (RA + CRM).	XXV
Tabelle 40: Referenzwert w_{Ref} . [wt-%], sowie vorhergesagter Massengehalt w_{Kalk} . [wt-%] und Wiederfindungsrate W [%] für die verschiedenen Elemente im CRM IAEA Soil-5 unter Verwendung der PLSR an zu Tabletten gepressten CRM, Ackerböden (RA) und Ackerböden mit CRM (RA + CRM).	XXV

- Tabelle 41: Datenvorbehandlung der Rohspektren für die PLSR mit CRM, mit Ackerböden und mit Ackerböden und CRM an gepressten Tabletten und an losen Bodenproben für alle Elemente von Al bis Zn. Dick markiert: andere Datenvorbehandlung der losen Bodenproben.....XXXVI
- Tabelle 42: Referenzwert w_{Ref} [wt-%], sowie vorhergesagter Massengehalt w_{Kalk} [wt-%] und Wiederfindungsrate W [%] für die verschiedenen Elemente im CRM IAEA Soil-5 unter Verwendung der univariaten Regression an als lose Bodenproben gemessenen CRM, Ackerböden (RA) und Ackerböden mit CRM (RA + CRM).....XL
- Tabelle 43: Referenzwert w_{Ref} [wt-%], sowie vorhergesagter Massengehalt w_{Kalk} [wt-%] und Wiederfindungsrate W [%] für die verschiedenen Elemente im CRM IAEA Soil-5 unter Verwendung der PLSR an als lose Bodenproben gemessenen CRM, Ackerböden (RA) und Ackerböden mit CRM (RA + CRM).....XL

Publikationsliste

Zeitschriftenartikel

M.Ostermann, T.Schmid, D.Büchele, M.Rühlmann, *In Echtzeit durch's Periodensystem – Per Online-RFA und -LIBS Elementgehalte in Böden bestimmen*, Laborpraxis, Dezember 2016, 22-24.

M.Rühlmann, D.Büchele, M.Ostermann, I.Bald, T.Schmid, *Challenges in the quantification of nutrients in soils using laser-induced breakdown spectroscopy – A case study with calcium*, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 146, 2018, 115-121.

D.Büchele, M.Chao, M.Ostermann, M.Leenen, I.Bald, *Multivariate Chemometrics as a key tool for prediction of K and Fe in a diverse German agricultural soil-set using EDXRF*, Scientific Reports, 2019, 9, 1-12.

Poster und Vorträge

D.Büchele, M.Rühlmann, M.Ostermann, T.Schmid, *Mobile-XRF and -LIBS analysis of soils*, BonaRes Statusseminar, 14.–15.11.2016, Leipzig, Poster.

M.Rühlmann, D.Büchele, M.Ostermann, T.Schmid, *Establishment of reference values for sensor based soil analysis*, BonaRes Statusseminar, 14.–15.11.2016, Leipzig, Poster.

M.Rühlmann, D.Büchele, M.Ostermann, T.Schmid, *Development of an online-analysis technique for the determination of plant essential nutrients in soils using XRF/LIBS*, 12. Kolloquium des AK Prozessanalytik, 28.–30.11.2016, Berlin, Poster

D.Büchele, M.Rühlmann, M.Ostermann, T.Schmid, *Entwicklung einer Online-RFA Methode zur Bestimmung der Makro- und Mikronährstoffe im Boden*, Anakon, 03.–06.04.2017, Tübingen, Poster.

D.Büchele, M.Rühlmann, M.Ostermann, T.Schmid, *Entwicklung einer Online-RFA Analyse zur Bestimmung Bodennährstoffen*, 13. Kolloquium des AK Prozessanalytik, 21.–22.11.2017, Esslingen, Poster.

D.Büchele, M.Rühlmann, M.Ostermann, T.Schmid, *Comparison between uni- and multivariate data analysis for the determination of nutrients in soils using XRF*, BonaRes Conference, 26.–28.02.2018, Berlin, Poster.

D.Büchele, M.Rühlmann, M.Ostermann, T.Schmid, *Comparison between uni- and multivariate data analysis for the determination of nutrients in soils using XRF*, ESAS & CANAS, 20.–23.03.2018, Berlin, Poster.

D.Büchele, M.Chao, M.Ostermann, *Development of a robust calibration model for determination of nutrients in soils using EDXRF*, 14. Kolloquium des AK Prozessanalytik, 03.–05.12.2018, Hannover, Poster.

D.Büchele, M.Rühlmann, M.Ostermann, T.Schmid, *Influence of moisture and grain sizes on the determination of nutrients in German agricultural soils using EDXRF*, BonaRes Statusseminar, 19.–21.02.2019, Leipzig, Poster.

D.Büchele, M.Rühlmann, M.Ostermann, T.Schmid, *Herausforderungen bei der Quantifizierung von Nährstoff-Gehalten in Böden mittels RFA*, PRORA, 09. Fachtagung Prozessnahe Röntgenanalytik, 30.11.–01.12.2017, Berlin, Vortrag.

D.Büchele, M.Chao, M.Ostermann, *Herausforderungen bei der robusten Online-Bestimmung von Nährstoffen in Böden mittels eines Röntgenfluoreszenzensors*, 13. Interdisziplinäres Doktorandenseminar des AK Prozessanalytik, 18.–20.03.2019, Berlin, Vortrag.

A - Anhang

Danksagung

Mit dieser Danksagung möchte ich mich kurz bei allen Personen, die mich während dem Erstellen dieser Arbeit unterstützt haben, bedanken.

Bei Herr Dr. habil. Michael Maiwald bedanke ich mich für die Möglichkeit, meine Promotion in seiner Fachgruppe Prozessanalytik an der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM) zu schreiben, sowie für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Für die universitäre Betreuung im Fach Physikalische Chemie und die Erstellung des Erstgutachtens möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Ilko Bald von der Universität Potsdam bedanken.

Herrn Prof. Dr. Karsten Rebner von der Hochschule Reutlingen möchte ich für die Erstellung des Drittgutachtens danken.

Herrn Dr. Markus Ostermann von der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung möchte ich für die mentorische Unterstützung während der Promotion in den letzten drei Jahren bedanken.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) danke ich für die finanzielle Förderung des Projekts BonaRes, in dessen Rahmen diese Arbeit erstellt wurde. Durch dieses Projekt hatte ich die Möglichkeit an Tagungen und Konferenzen teilzunehmen. Insbesondere das Herbstkolloquium des AK Prozessanalytik der GDCH, sowie die BonaRes Statusseminare ermöglichten mir den fachlichen Austausch mit anderen Wissenschaftlern. Mein Dank gilt hier natürlich auch den Projektpartnern von I4S die, die Bodenproben zur Verfügung gestellt haben und die mir jederzeit mit ihrem Fachwissen im Bereich der Bodenkunde weitergeholfen haben, insbesondere Frau Dr. Evelyn Wallor, Herrn Dr. Stefan Pätzold und Herrn Matthias Leenen.

Zudem Danke ich meiner Fachgruppe Prozessanalytik an der BAM für den regen Austausch bei allen möglichen Frage- und Problemstellungen. Bei meiner Bürokollegin Madlen Chao möchte ich mich für die tolle Arbeitsatmosphäre und die gute Zusammenarbeit in den letzten drei Jahren bedanken. Ihre Hilfe und Unterstützung hat sehr zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen.

Zuletzt möchte ich mich noch bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken. Ohne eure moralische Unterstützung wäre diese Arbeit nicht entstanden. Danke, dass ihr jederzeit ein offenes Ohr für mich hattet.

A - 2.1: Charakterisierung des verwendeten Probensets und Anforderungen an die Kalibrierproben

Tabelle 36: Liste aller in dieser Arbeit verwendeten Bodenproben aus Deutschland mit den entsprechenden Standorten, der jeweiligen Abkürzung, der Entnahmetiefe und der Anzahl der Proben (*N*) im jeweiligen Probenset. n.a es sind keine Angaben zu diesen Proben vorhanden

Standort	Name	Entnahmetiefe cm	Textur	<i>N</i>
Marquardt	A	0–25; 25–50; 70–95	Su2	3
Gut Wilmersdorf, An der Chaussee	ATB	0–30	Sl2, Sl3, Sl4, Su3, Su4, Ls4	70
Gut Wilmersdorf, Kohlgarten	ATB	0–30	Sl2, Sl3, Sl4, Su3	21
Gut Wilmersdorf, Rotes Meer	ATB	0–30	Su2, Su3, Su4	44
Gut Wilmersdorf, Waschpuhl	ATB	0–30	Su3, Sl4, Ls4	82
Potsdam	ATB_TB, A-Feld	0–30; 0–10	n.a.	7
n.a.	OB	0–10	n.a.	1
n.a.	PP, GW, KL, WK	0–30	Ss, Sl3, St2, Su2, Su3, Lt2, Ls4, Lts, Tl	28
Ascheberg	G1, G2	0–30	Sl3, Tl	1
Campus Klein- Altendorf	G3, G4	0–30; 130–150	Ut3, Uu	2
Wesseling, Hilberath, Siebeldingen	UB	n.a.	Ut2, n.a.	11
Grafschaft-Bölingen	R	0–30	Lt2, Lt3, Lu, Ut4, Tu3, Tu2	71
n.a.	Tex	n.a.	Ss, St2, Us, Uls, Ut2, Ut3, Ut4, Lu, St3, Ls3, Ls2, Lt2, Lts, Lt3, Tu3, Tl, Tu2, Tt	18
Görzig	Gö	0–30	Su3, Su4, Us, Ut2	230
Görzig	Goe_tief	0–30; 30–60; 60–90	Ss, Sl2, Sl3, Su3, Slu, Uls, Ut4, Lu	21
Müncheberg	Z	0–30	Sl2, Su2, Su3	48
Speyer	Lufa	n.a.	Sl3, Su3	2
Ellerstadt	El	0–10	n.a.	1

Tabelle 37: Hersteller und Herstellungsort der zugekauften zertifizierten Referenzmaterialien (CRM).

CRM	Hersteller	Ort
BAM U110	Federal Institute of Material Research and Testing	Berlin, Germany
TILL1, TILL2, TILL3	Canadian Centre for Mineral and Energy Technology	Ottawa, Kanada
NCS DC73023, NCS DC73030, NCS DC85109, NCS DC87104	National Analysis Centre for Iron and Steel	Beijing, China
NIST 1646a, NIST 2704, NIST 2709, NIST 2710	National Institute of Standards and Technology	Gaithersburg, USA
GBW07402, GBW07405	National Research Centre for Certified Reference Materials	Beijing, China
VS 2498-83	ICRM-Centre	Moskau, Russland
IAEA Soil-5	International Atomic Energy Agency	Wien, Österreich
LUFA 2.2, LUFA 2.3	Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt Speyer	Speyer, Deutschland

Tabelle 38: Elementgehalte [wt-%] der zertifizierten Referenzmaterialien (CRM).

	U110	Till1	Till2	Till3	NCS 85109	NCS 87104	NCS 73023	NCS 73030
Na	0,578	2,011	1,625	1,959	0,734	1,291	1,714	0,616
Mg	1,000	1,296	1,103	1,031	1,260	1,103	0,470	0,699
Al	5,100	7,250	8,467	6,456	7,800	5,705	5,107	7,187
Si	25,700	28,465	28,418	32,297	25,109	28,399	36,597	32,302
P	0,364	0,096	0,074	0,048	0,086	0,038	0,023	0,040
S	1,100	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,008	0,048	0,010	0,200
K	1,900	1,843	2,548	2,009	2,258	1,669	2,125	2,059
Ca	4,100	1,944	0,908	1,880	5,668	6,482	1,308	0,243
Ti	0,321	0,587	0,527	0,294	0,390	0,330	0,191	0,450
Mn	0,062	0,139	0,077	0,046	0,082	0,045	0,030	0,070
Fe	2,800	4,770	3,770	2,742	4,001	2,483	1,448	3,476
Cu	0,026	0,005	0,015	0,002	0,003	0,002	0,001	0,003
Zn	0,099	0,010	0,013	0,006	0,010	0,005	0,003	0,008

	NIST1646a	NIST2704	NIST2709	NIST2710	GBW07402	GBW07405	VS 2498-83	Soil-5
Na	0,741	0,547	1,160	1,140	1,202	0,091	0,378	1,920
Mg	0,388	1,200	1,510	0,853	0,627	0,368	0,078	1,500
Al	2,297	6,110	7,500	6,440	5,456	11,420	1,778	8,194
Si	40,000	29,080	29,660	28,970	34,284	24,571	42,646	33,000
P	0,027	0,100	0,062	0,106	0,045	0,039	0,016	0,110
S	0,352	0,397	0,089	0,240	0,021	0,041		
K	0,864	2,000	2,030	2,110	2,108	1,245	1,021	1,860
Ca	0,519	2,600	1,890	1,250	1,687	0,068	0,193	2,200
Ti	0,456	0,457	0,342	0,283	0,271	0,629	0,174	0,470
Mn	0,023	0,056	0,054	1,010	0,051	0,136	0,009	0,085
Fe	2,008	4,110	3,500	3,380	2,462	8,826	0,692	4,450
Cu	0,001	0,010	0,003	0,295	0,002	0,014	0,001	0,008
Zn	0,005	0,044	0,011	0,695	0,004	0,049	0,001	0,037

A - 3.2: Optimierung der Geräteparameter

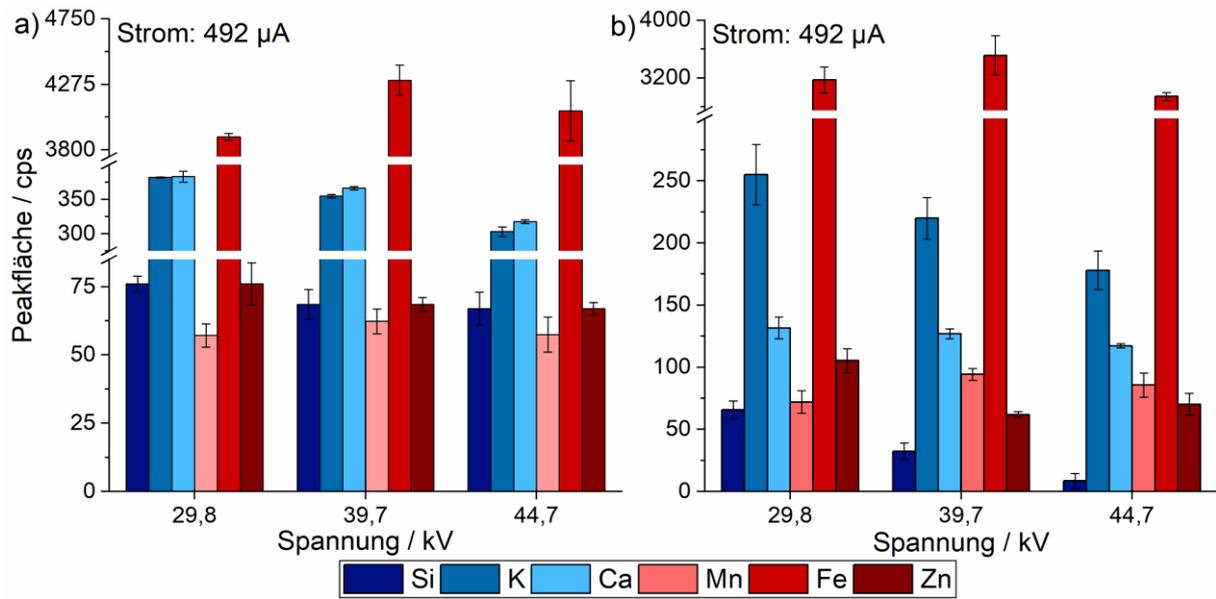


Abbildung 55: Änderung der Peakflächen [cps] durch Variation der Spannung [kV] bei einem konstanten Strom von 492 µA für die Elemente Si bis Zn. a) als gepresste Tablette (10 kN) gemessenes CRM NCS DC 73023, b) als lose Bodenprobe (0 kN) gemessener realer Ackerboden ATB_094.

A - 5.1.2.1 Univariate Kalibrierung mit zertifizierten Referenzmaterialien

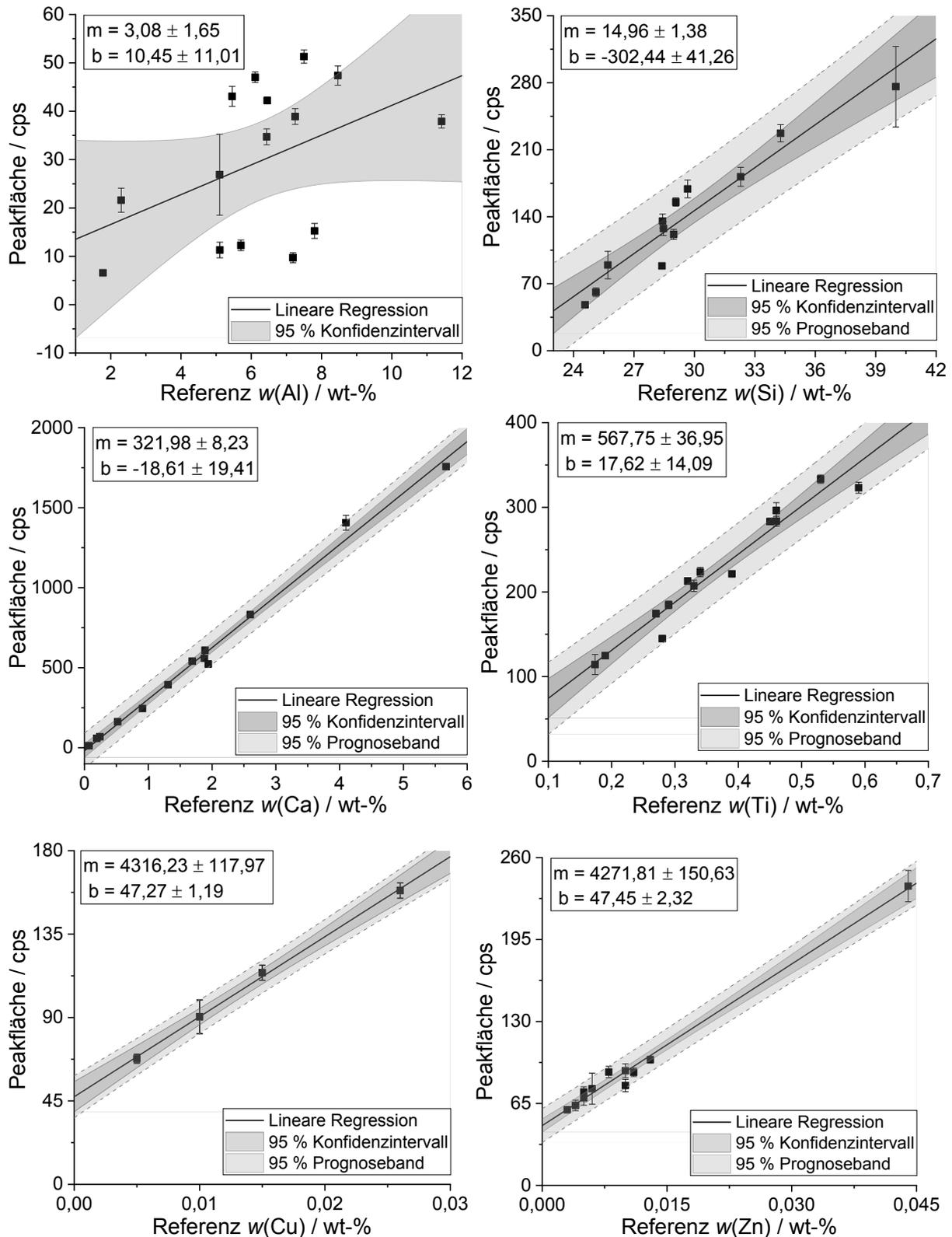


Abbildung 56: Univariat ermittelte Peakflächen [cps] aufgetragen gegen den Massegehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Al, Si, Ca, Ti, Cu und Zn in den zu Tabletten gepressten CRM (10 kN). Sowohl das 95 % Konfidenzintervall (dunkelgrau), als auch das 95 % Prognoseband (hellgrau) sind angegeben.

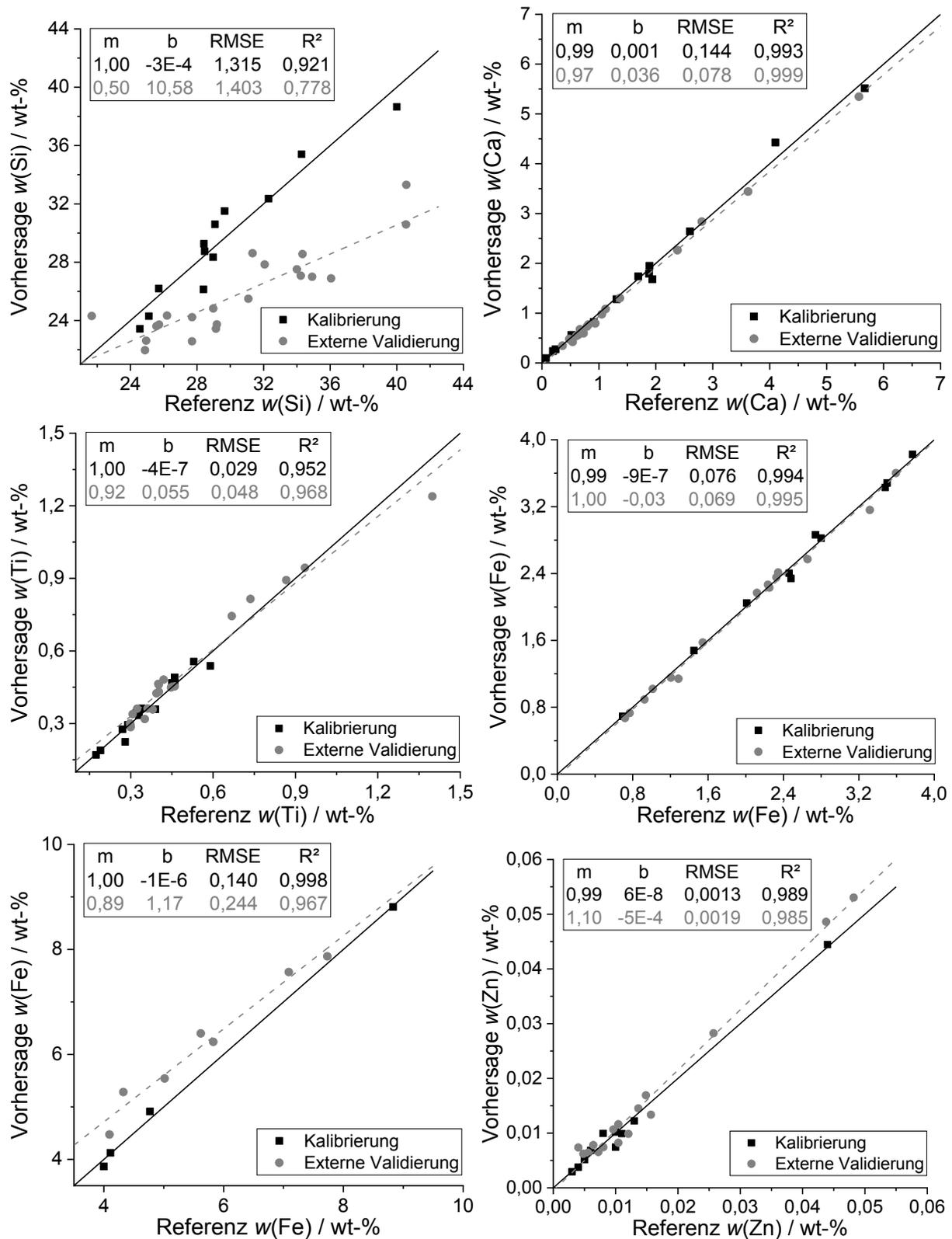


Abbildung 57: Univariat vorhergesagte Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Si, Ti, Mn, Fe und Zn in den zu Tabletten gepressten CRM (10 kN). Die Validierung mit einem externen Probenstet ist in dunkelgrau angegeben.

A - 5.1.2.2 Univariate Kalibrierung mit Ackerböden

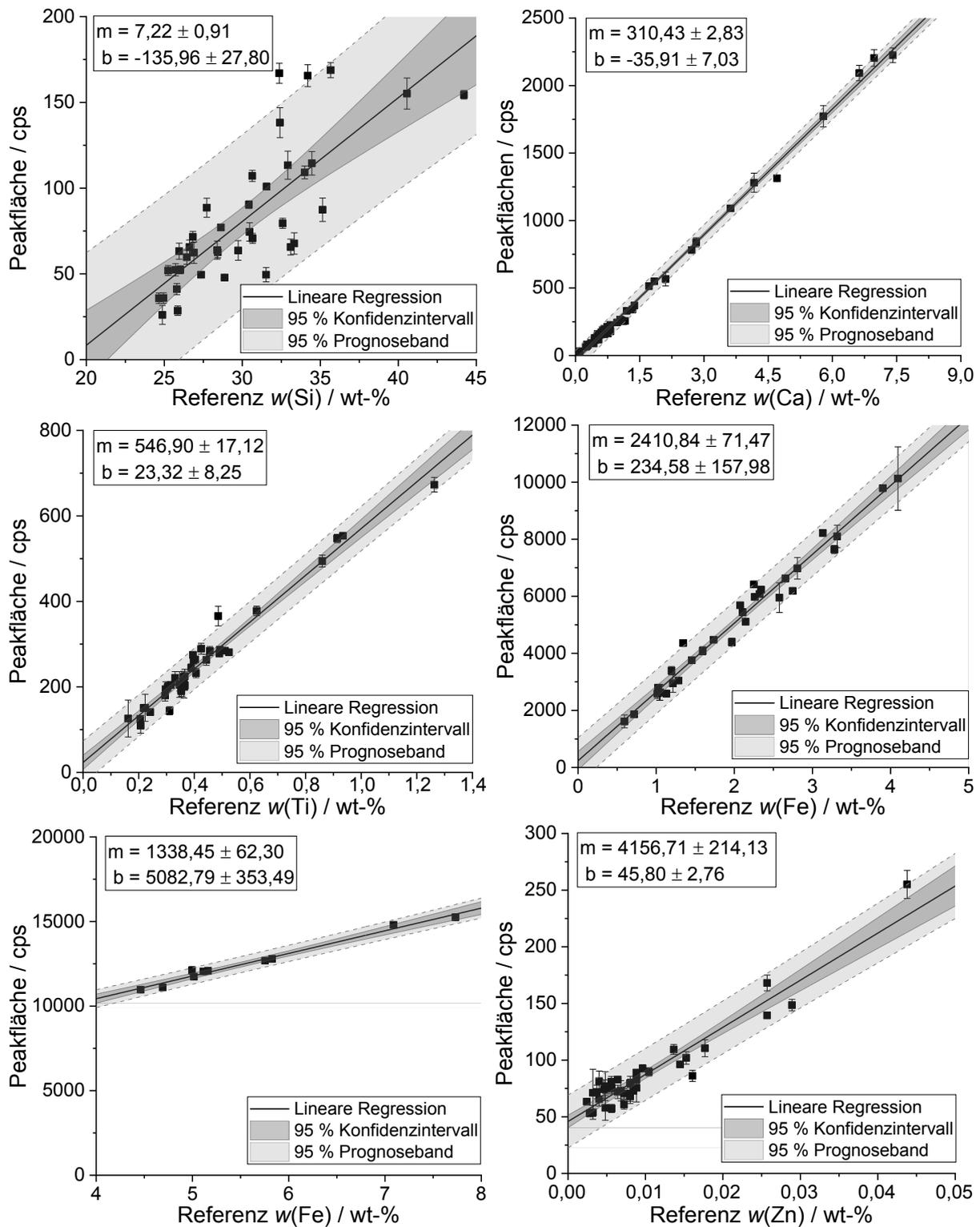
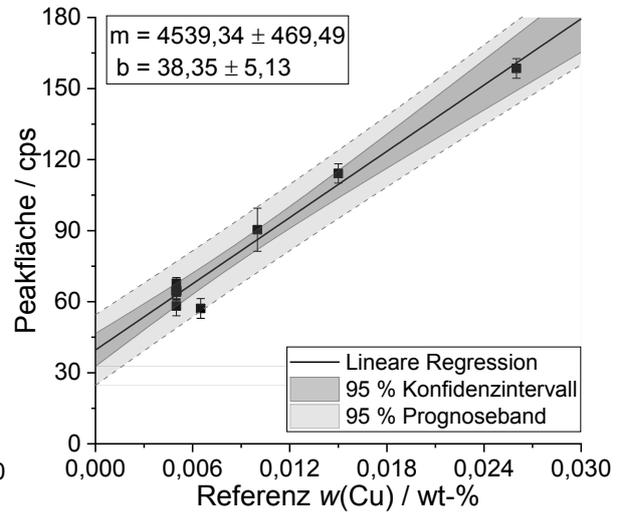
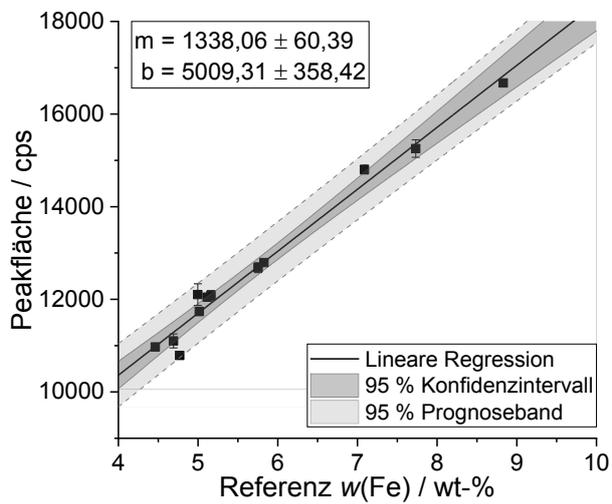
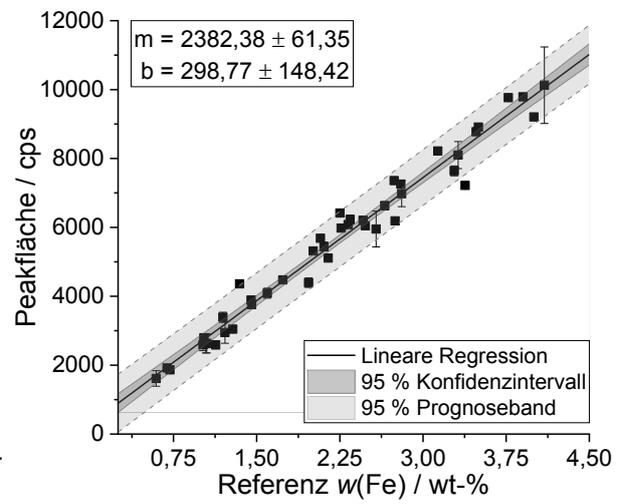
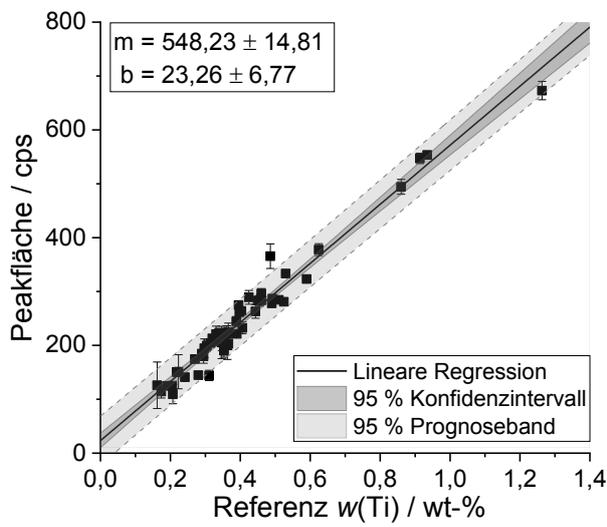
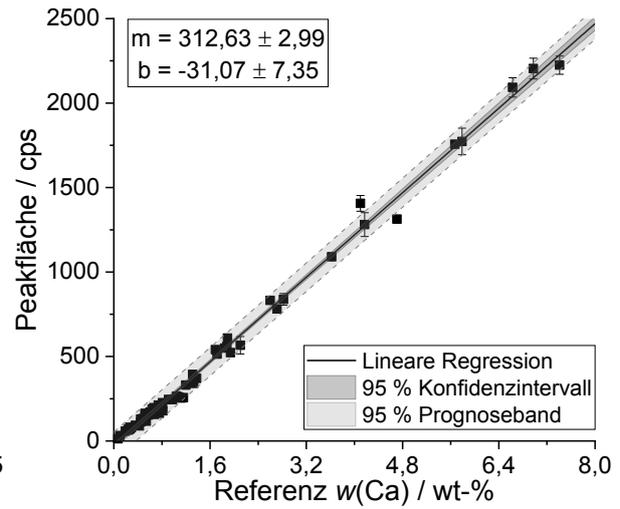
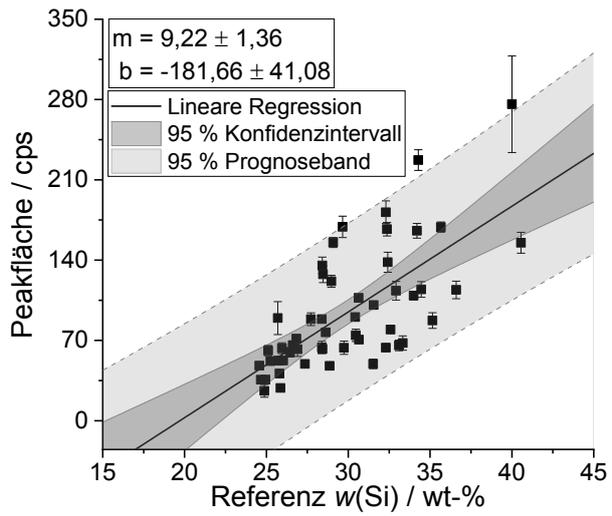


Abbildung 58: Univariat ermittelte Peakflächen [cps] aufgetragen gegen den Massegehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Al, Si, Ca, Ti, Fe und Zn in den zu Tabletten gepressten realen Ackerböden (10 kN). Sowohl das 95 % Konfidenzintervall (dunkelgrau), als auch das 95 % Prognoseband (hellgrau) sind angegeben.



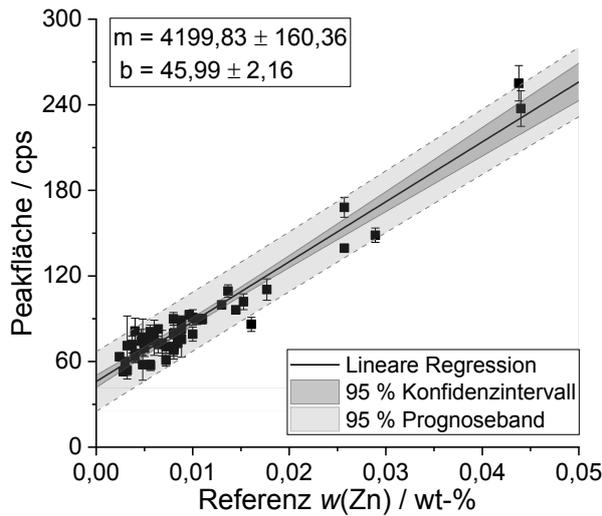
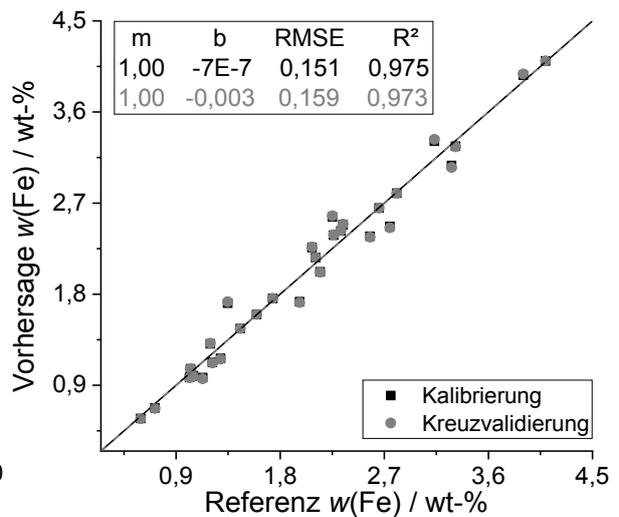
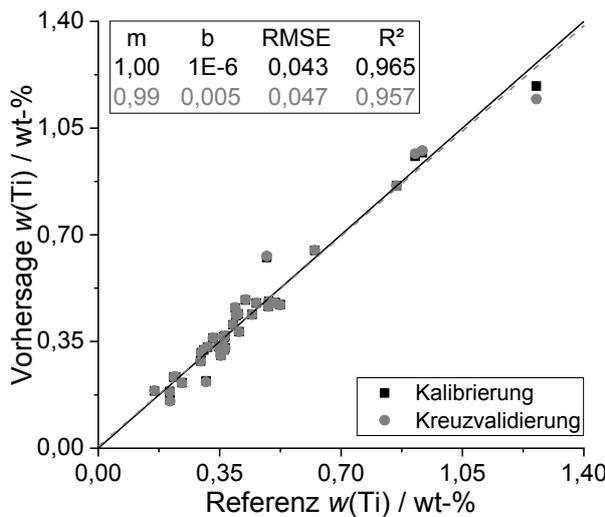
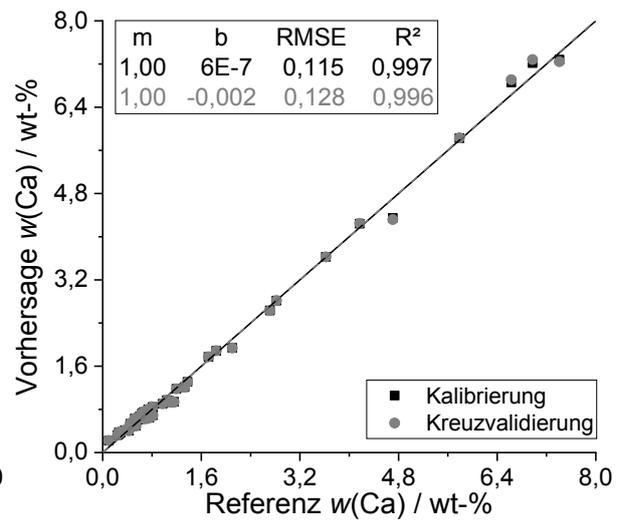
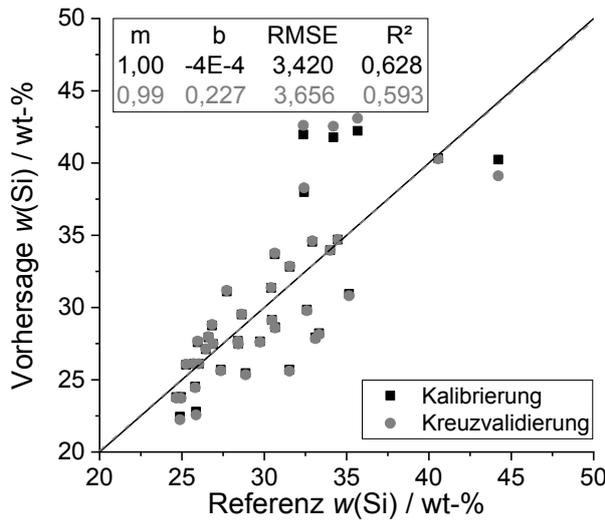


Abbildung 59: Univariat ermittelte Peakflächen [cps] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Al, Si, Ca, Ti, Fe, Cu und Zn in den zu Tabletten gepressten realen Ackerböden und CRM (10 kN). Sowohl das 95 % Konfidenzintervall (dunkelgrau), als auch das 95 % Prognoseband (hellgrau) sind angegeben.



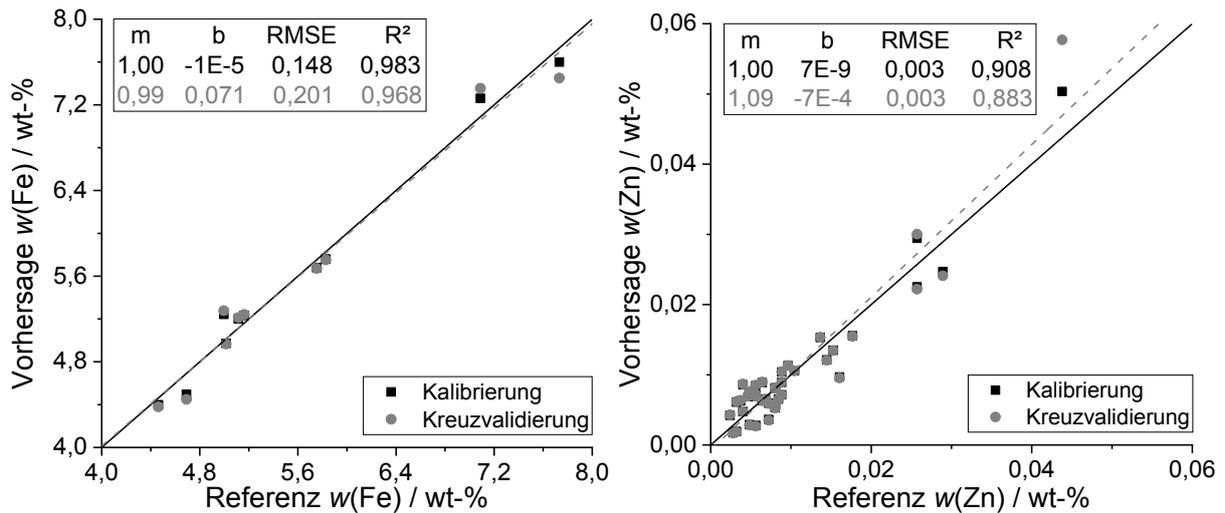
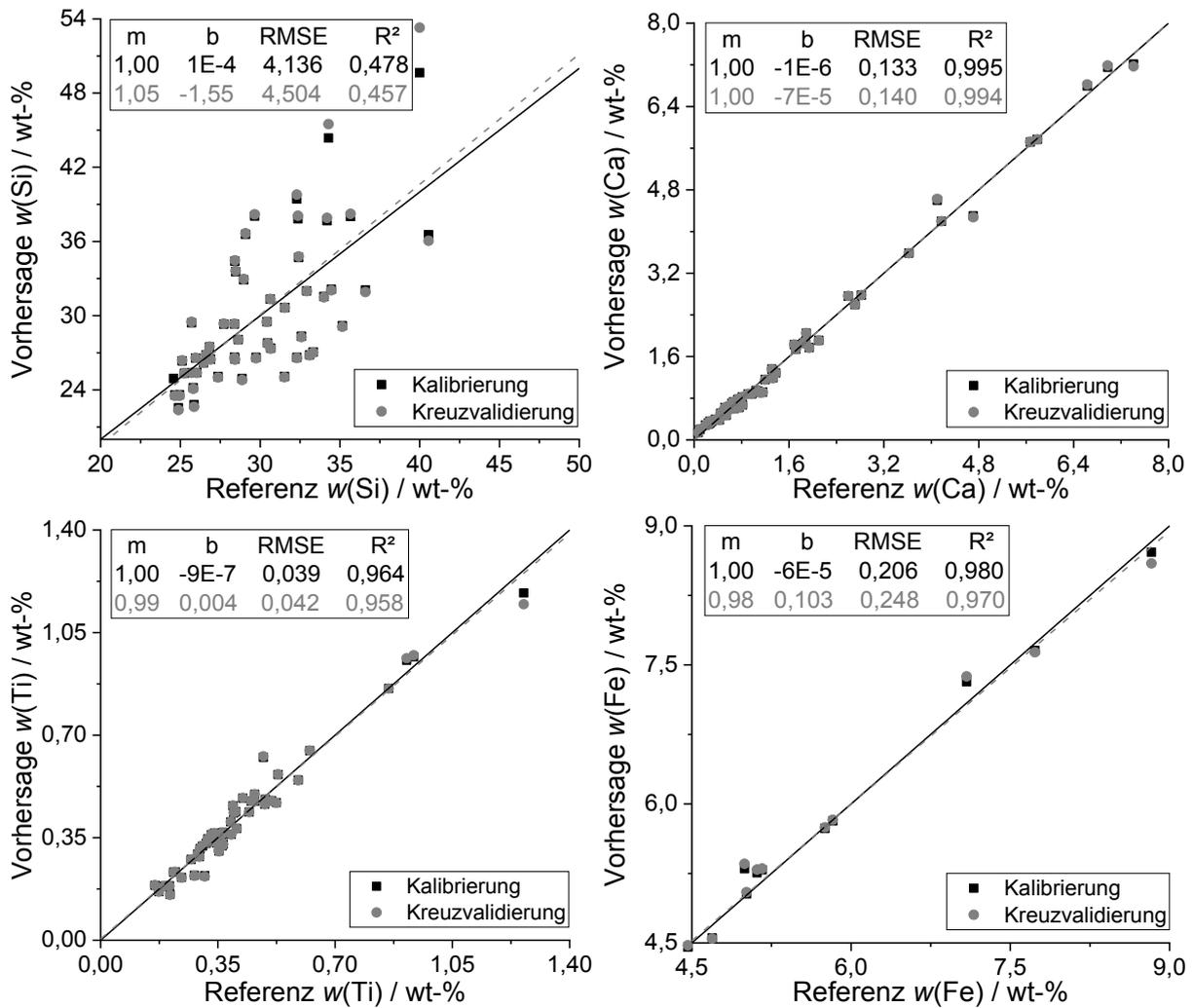


Abbildung 60: Univariat vorhergesagte Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Si, Ca, Ti, Fe und Zn in den zu Tabletten gepressten realen Ackerböden (10 kN). Die Kreuzvalidierung ist in dunkelgrau dargestellt.



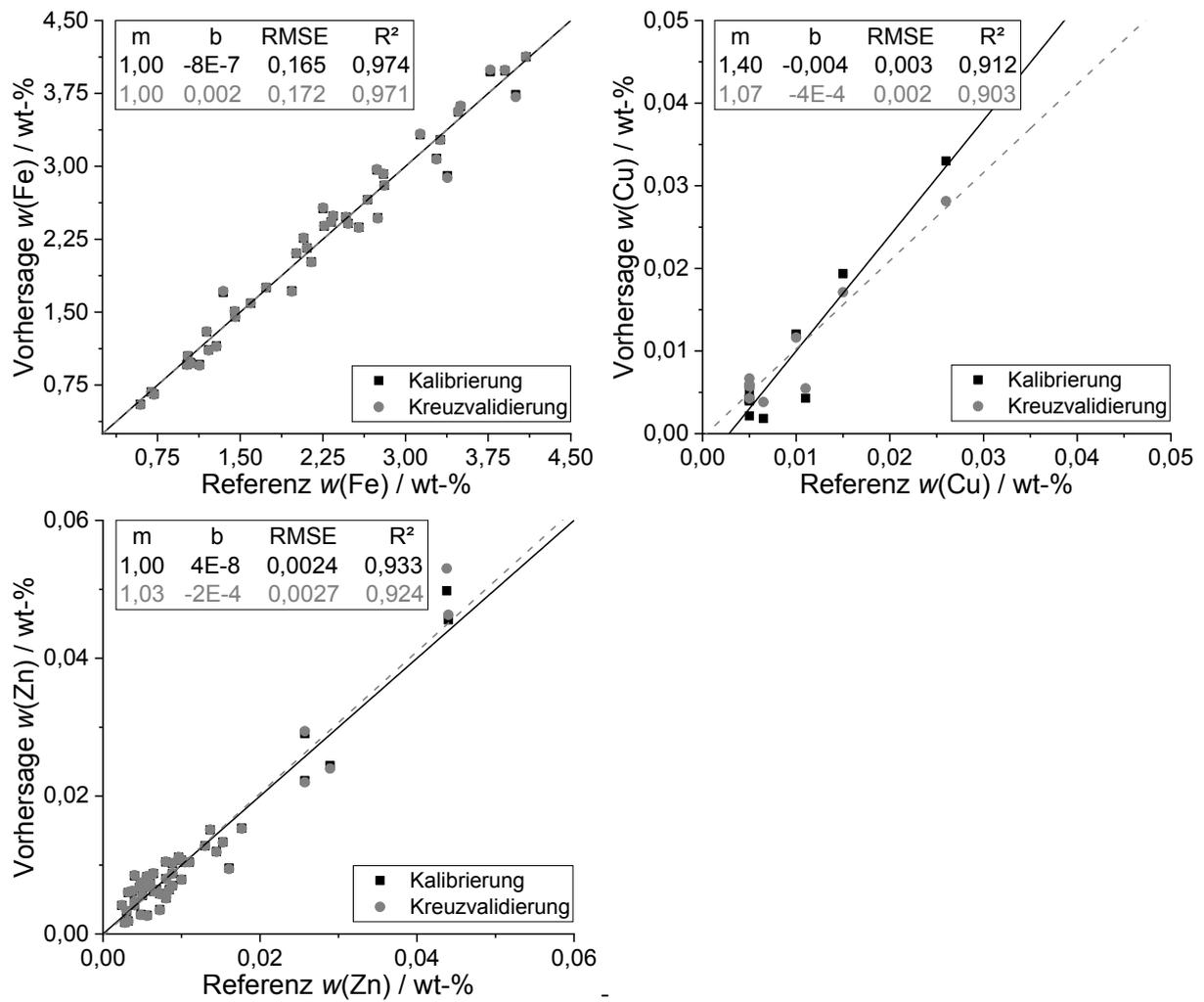


Abbildung 61: Univariat vorhergesagte Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Si, Ca,Ti, Fe, Cu und Zn in den zu Tabletten gepressten realen Ackerböden und CRM (10 kN). Die Kreuzvalidierung ist in dunkelgrau dargestellt.

A - 5.1.3.1 PLSR mit zertifizierten Referenzmaterialien

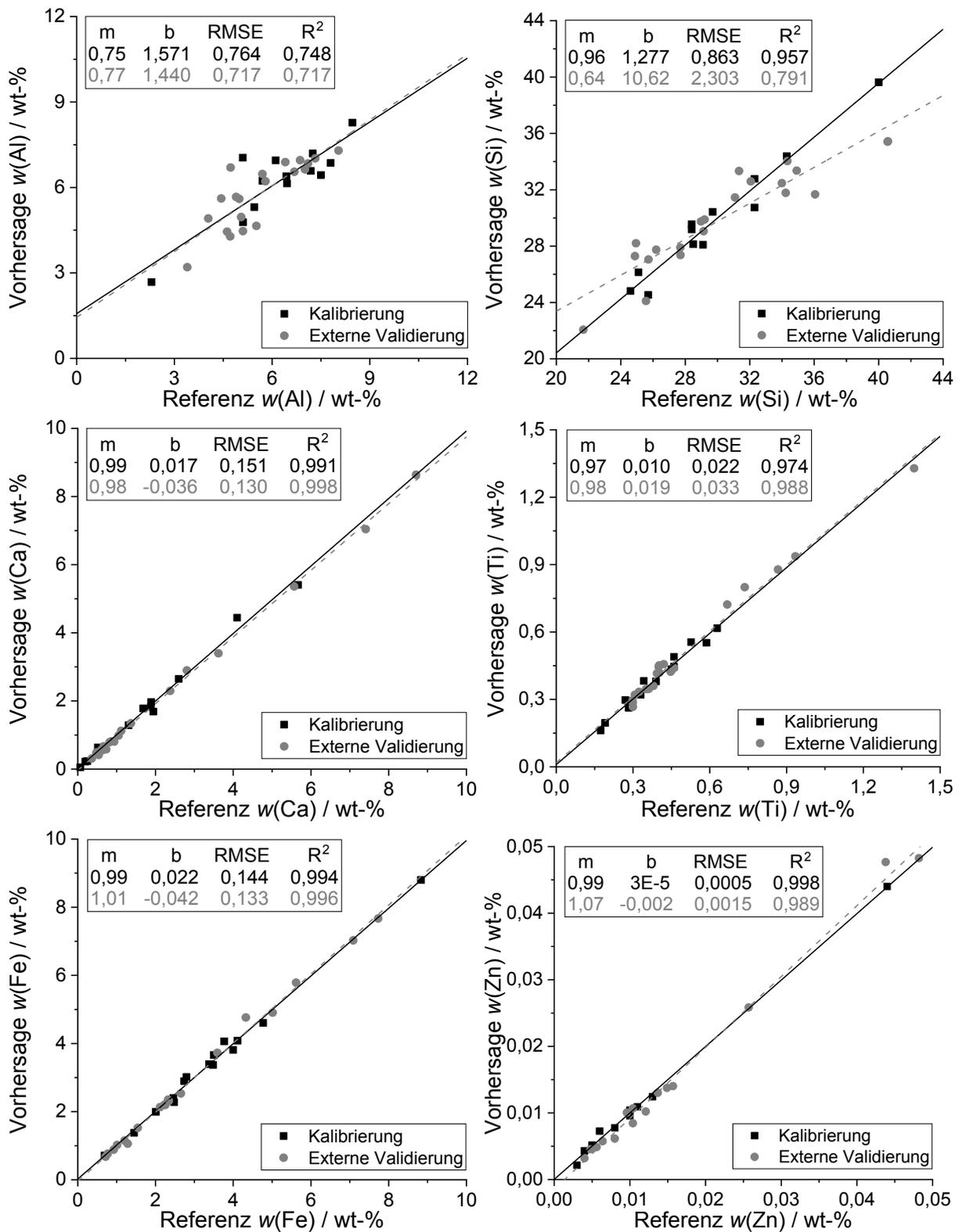


Abbildung 62: Lineare Korrelation der mit PLSR vorhergesagten Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Al, Si, Ca, Ti, Fe und Zn in den zu Tabletten gepressten CRM (10 kN). Die Validierung mit einem externen Probenstet ist in dunkelgrau angegeben.

A - 5.1.3.2 PLSR mit Ackerböden

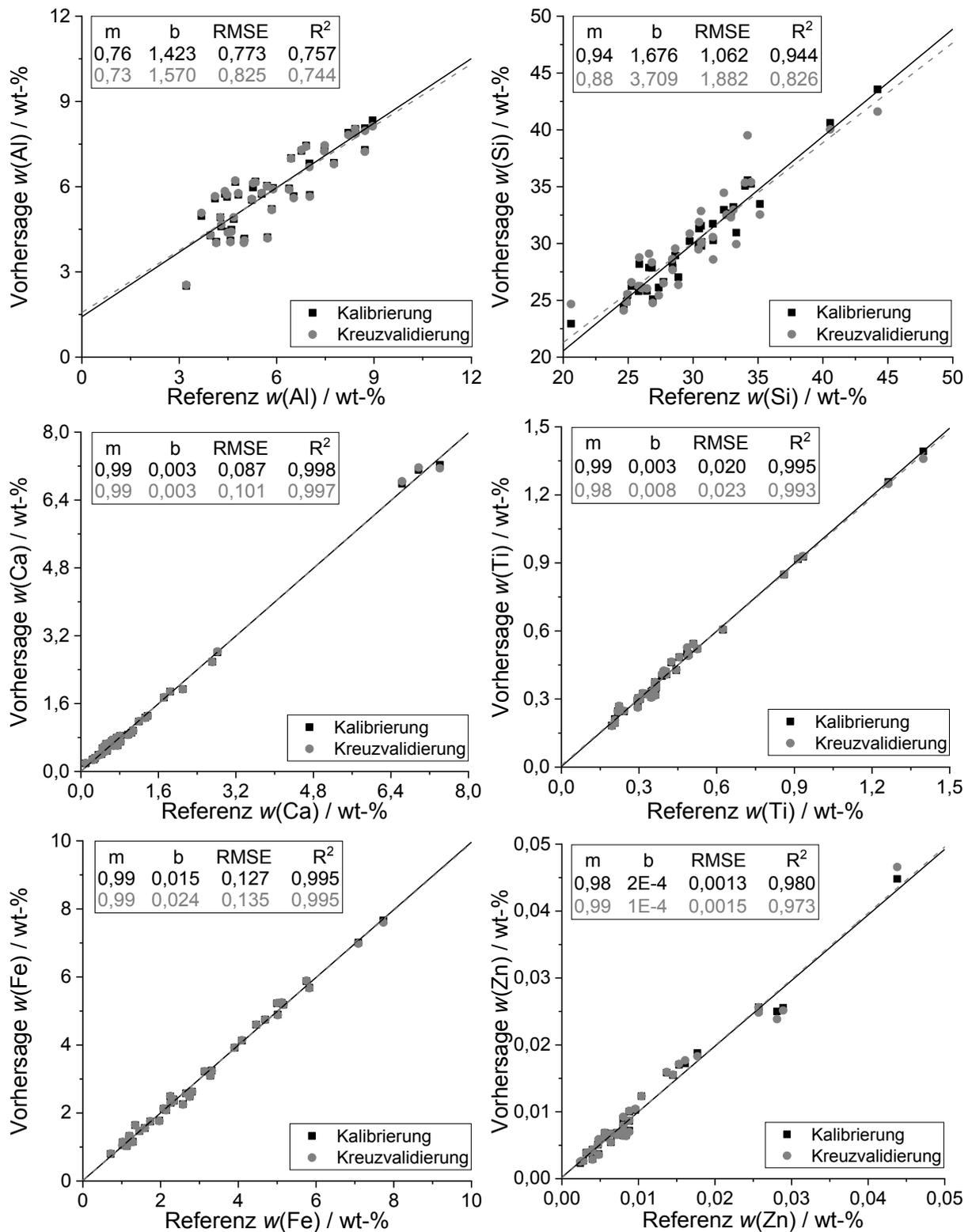


Abbildung 63: Lineare Korrelation der mit PLSR vorhergesagten Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen die Referenzwerte [wt-%] für die Elemente Al, Si, Ca, Ti, Fe und Zn in den zu Tabletten gepressten realen Ackerböden (10 kN). Die Kreuzvalidierung ist in dunkelgrau dargestellt.

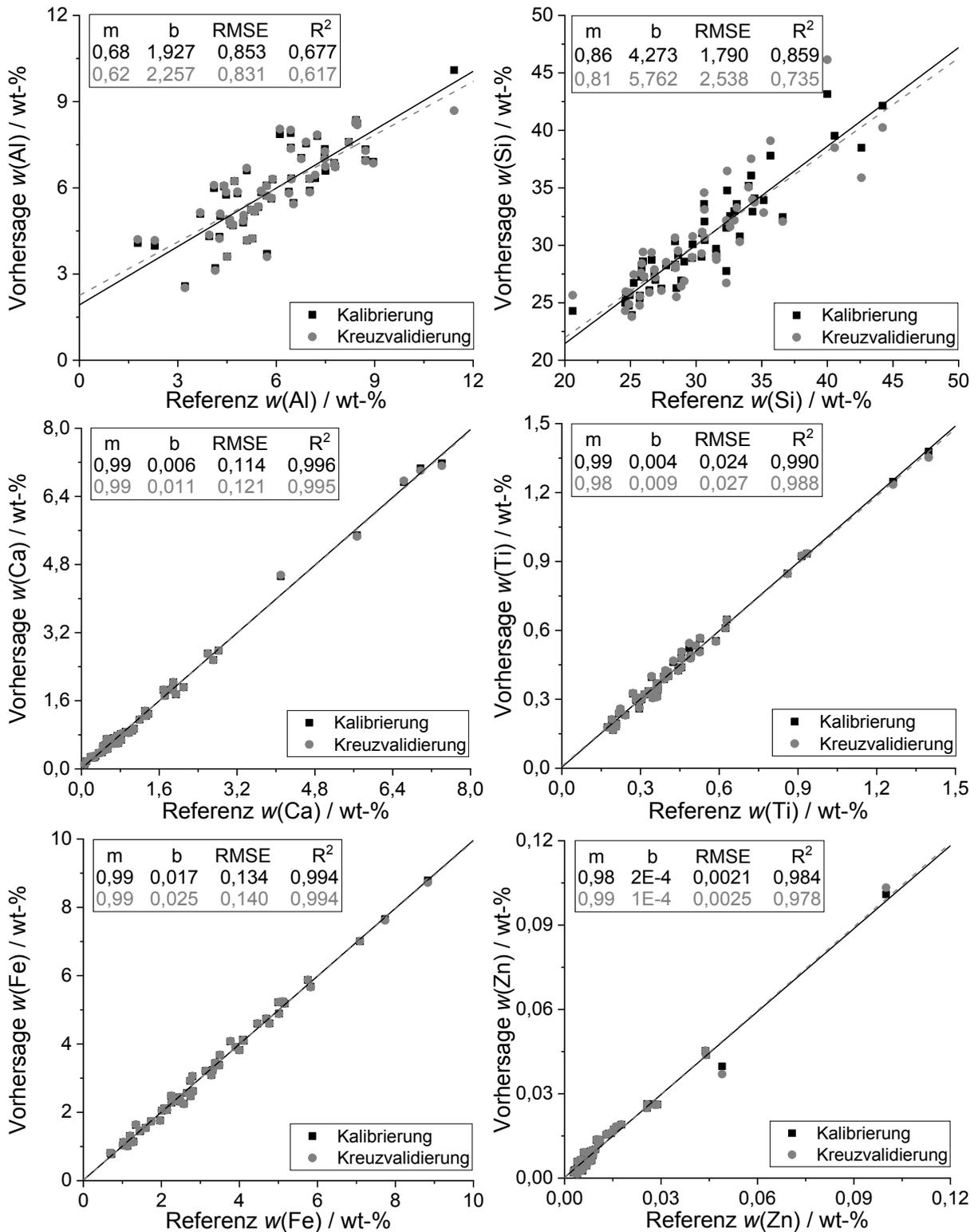


Abbildung 64: Lineare Korrelation der mit PLSR vorhergesagten Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen die Referenzwerte [wt-%] für die Elemente Al, Si, Ca, Ti, Fe und Zn in den zu Tabletten gepressten realen Ackerböden und CRM (10 kN). Die Kreuzvalidierung ist in dunkelgrau dargestellt.

A - 5.1.4 Validierung der ermittelten uni- und multivariaten Modelle

Tabelle 39: Referenzwert $w_{Ref.}$ [wt-%], sowie vorhergesagter Massengehalt $w_{Kalk.}$ [wt-%] und Wiederfindungsrate W [%] für die verschiedenen Elemente im CRM IAEA Soil-5 unter Verwendung der univariaten Regression an zu Tabletten gepressten CRM, realen Ackerböden (RA) und realen Ackerböden mit CRM (RA + CRM).

Element	CRM			RA		RA + CRM	
	$w_{Ref.}$ wt-%	$w_{Kalk.}$ wt-%	W %	$w_{Kalk.}$ wt-%	W %	$w_{Kalk.}$ wt-%	W %
Al	8,19 ± 0,28	1,97 ± 0,43	24,0	–	–	5,89 ± 0,86	139,1
Si	31,1 ± 3,4*	26,4 ± 0,4	85,0	29,2 ± 1,0	106,5	27,8 ± 1,1	111,8
K	1,86 ± 0,15	1,88 ± 0,03	102,3	1,98 ± 0,05	93,8	1,96 ± 0,05	94,9
Ca	2,20 ± 0,28*	2,11 ± 0,05	94,2	2,21 ± 0,07	99,7	2,17 ± 0,07	101,2
Ti	0,47 ± 0,04*	0,46 ± 0,02	97,4	0,47 ± 0,03	101,2	0,47 ± 0,03	101,4
Mn	0,085 ± 0,004	0,085 ± 0,005	97,9	0,079 ± 0,006	108,0	0,080 ± 0,006	106,0
Fe	4,45 ± 0,19	4,51 ± 0,09	101,4	4,13 ± 0,06	107,9	4,15 ± 0,06	107,3
Cu [#]	77 ± 5	70 ± 1	87,5	–	–	100 ± 1	79,1
Zn [#]	370 ± 8	410 ± 10	102,0	390 ± 10	94,5	390 ± 10	95,6

*nicht zertifizierte Werte; #Werte in mg/kg

Tabelle 40: Referenzwert $w_{Ref.}$ [wt-%], sowie vorhergesagter Massengehalt $w_{Kalk.}$ [wt-%] und Wiederfindungsrate W [%] für die verschiedenen Elemente im CRM IAEA Soil-5 unter Verwendung der PLSR an zu Tabletten gepressten CRM, realen Ackerböden (RA) und realen Ackerböden mit CRM (RA + CRM).

Element	CRM			RA		RA + CRM	
	$w_{Ref.}$ wt-%	$w_{Kalk.}$ wt-%	W %	$w_{Kalk.}$ wt-%	W %	$w_{Kalk.}$ wt-%	W %
Al	8,19 ± 0,28	7,34 ± 0,41	89,6	7,97 ± 0,69	97,2	7,39 ± 0,63	90,2
Si	31,1 ± 3,4*	28,3 ± 0,3	91,1	27,9 ± 0,7	89,7	29,5 ± 1,1	94,9
K	1,86 ± 0,15	1,96 ± 0,09	105,5	2,03 ± 0,08	109,1	1,97 ± 0,08	106,0
Ca	2,20 ± 0,28*	2,06 ± 0,03	93,4	2,14 ± 0,05	97,4	2,12 ± 0,05	96,4
Ti	0,47 ± 0,04*	0,47 ± 0,03	98,4	0,49 ± 0,03	103,1	0,48 ± 0,05	102,4
Mn	0,085 ± 0,004	0,080 ± 0,006	94,2	0,086 ± 0,005	100,8	0,085 ± 0,005	100,1
Fe	4,45 ± 0,19	4,23 ± 0,08	95,0	4,23 ± 0,08	95,1	4,23 ± 0,08	95,0
Cu [#]	77 ± 5	84 ± 7	108,9	–	–	–	–
Zn [#]	370 ± 8	360 ± 10	96,4	350 ± 5	95,4	358 ± 4	97,3

*nicht zertifizierte Werte; #Werte in mg/kg

A - 5.1.5 Diskussion

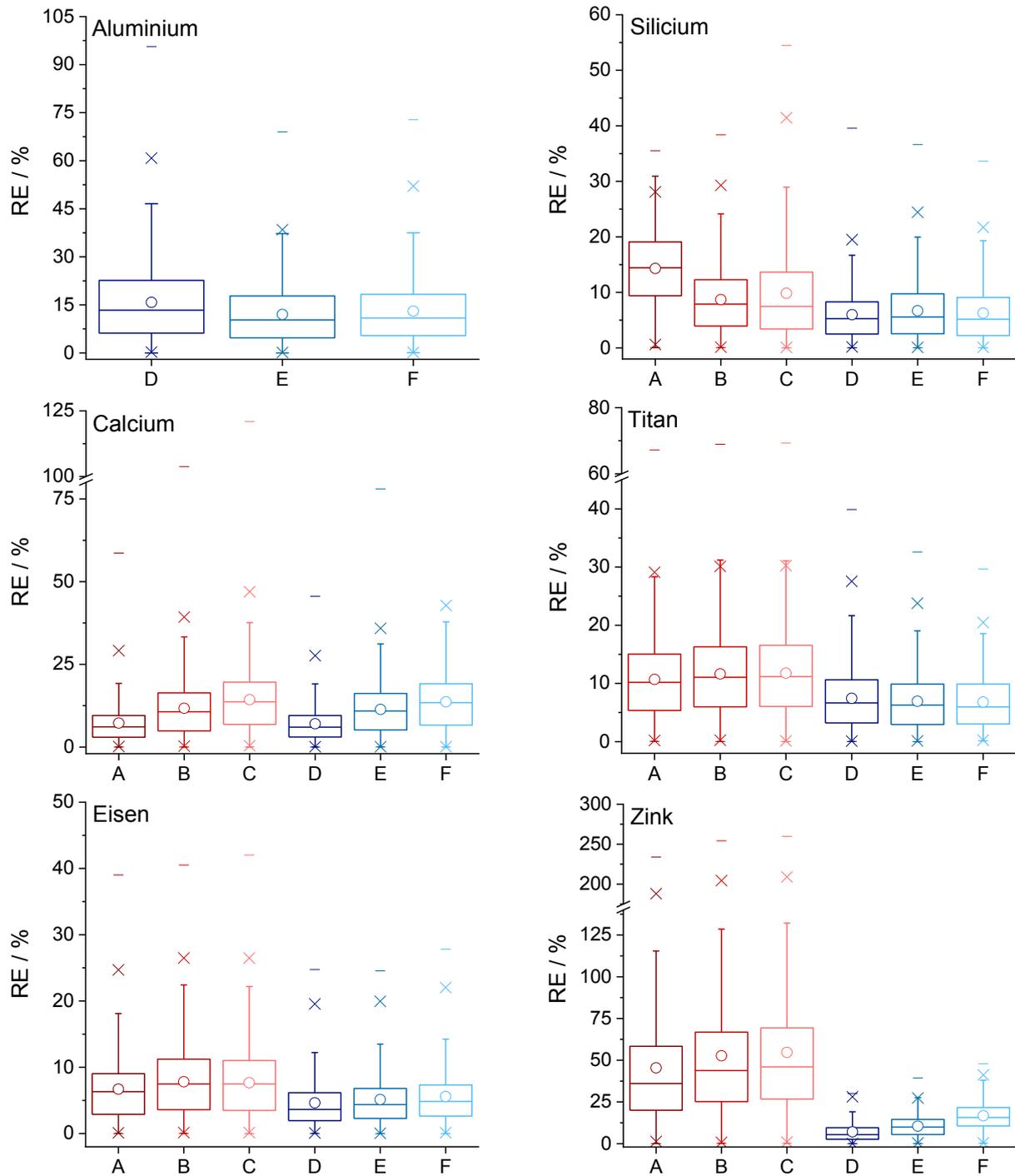
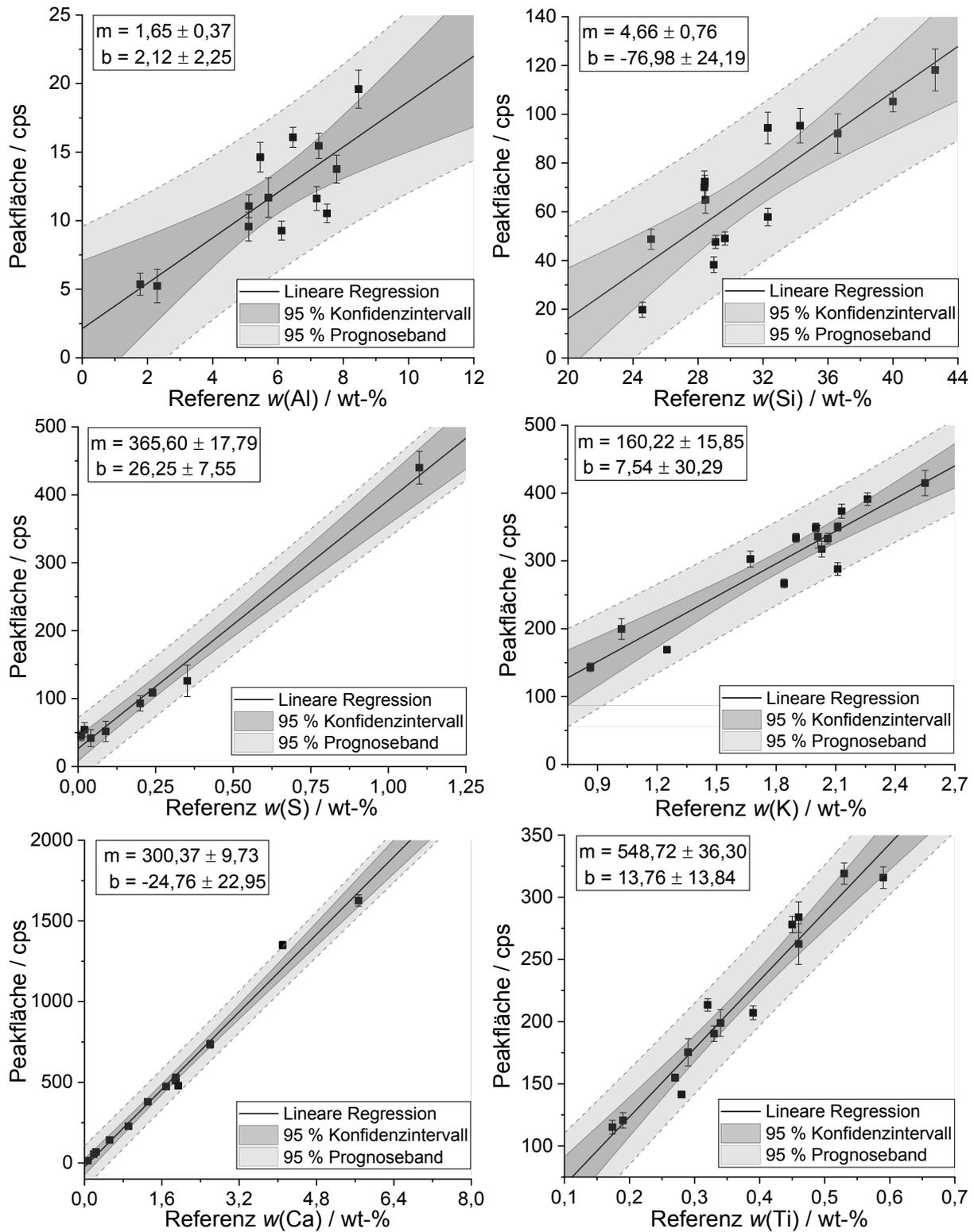


Abbildung 65: Relative Messabweichung [%] zwischen den an gepressten Tabletten vorhergesagten Massengehalte und den Referenzwerten der WDRFA in Form eines Box-Diagramms. Univariate Auswertung: A, B, C; Multivariate Auswertung: D, E, F; Kalibriermodell mit CRM: A, D; Kalibriermodell mit realen Ackerböden und CRM (RA+CRM): B, E; Kalibriermodell mit realen Ackerböden (RA): C, F. – Niedrigster und höchster Wert; o Mittelwert; x 1 und 99 % Grenze.

A - 5.2.2.2 Univariate Kalibrierung mit zertifizierten Referenzmaterialien



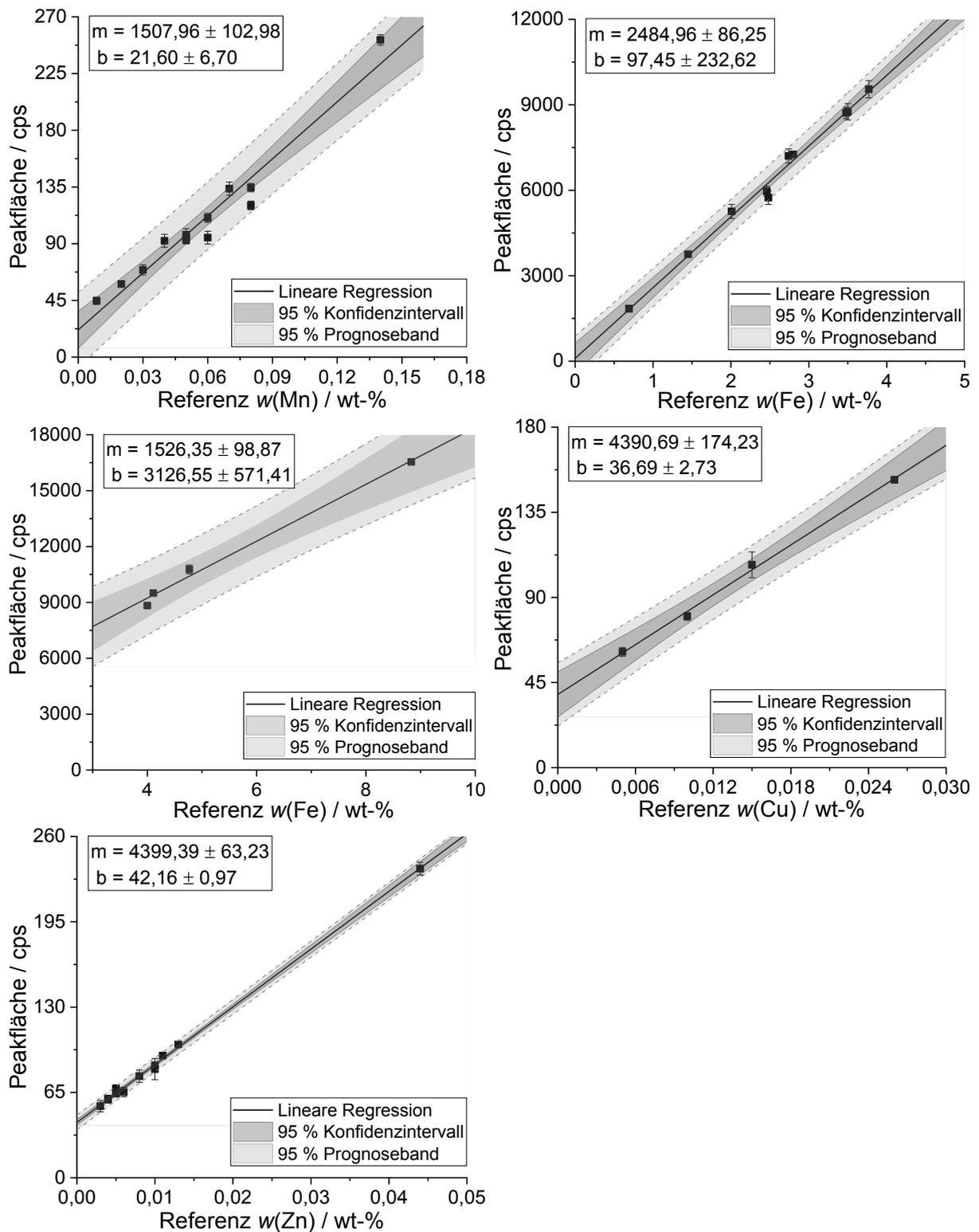


Abbildung 66: Univariat ermittelte Peakflächen [cps] aufgetragen gegen den Massegehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Al, Si, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu und Zn in den als loser Boden gemessenen CRM (0 kN). Sowohl das 95 % Konfidenzintervall (dunkelgrau), als auch das 95 % Prognoseband (hellgrau) sind angegeben.

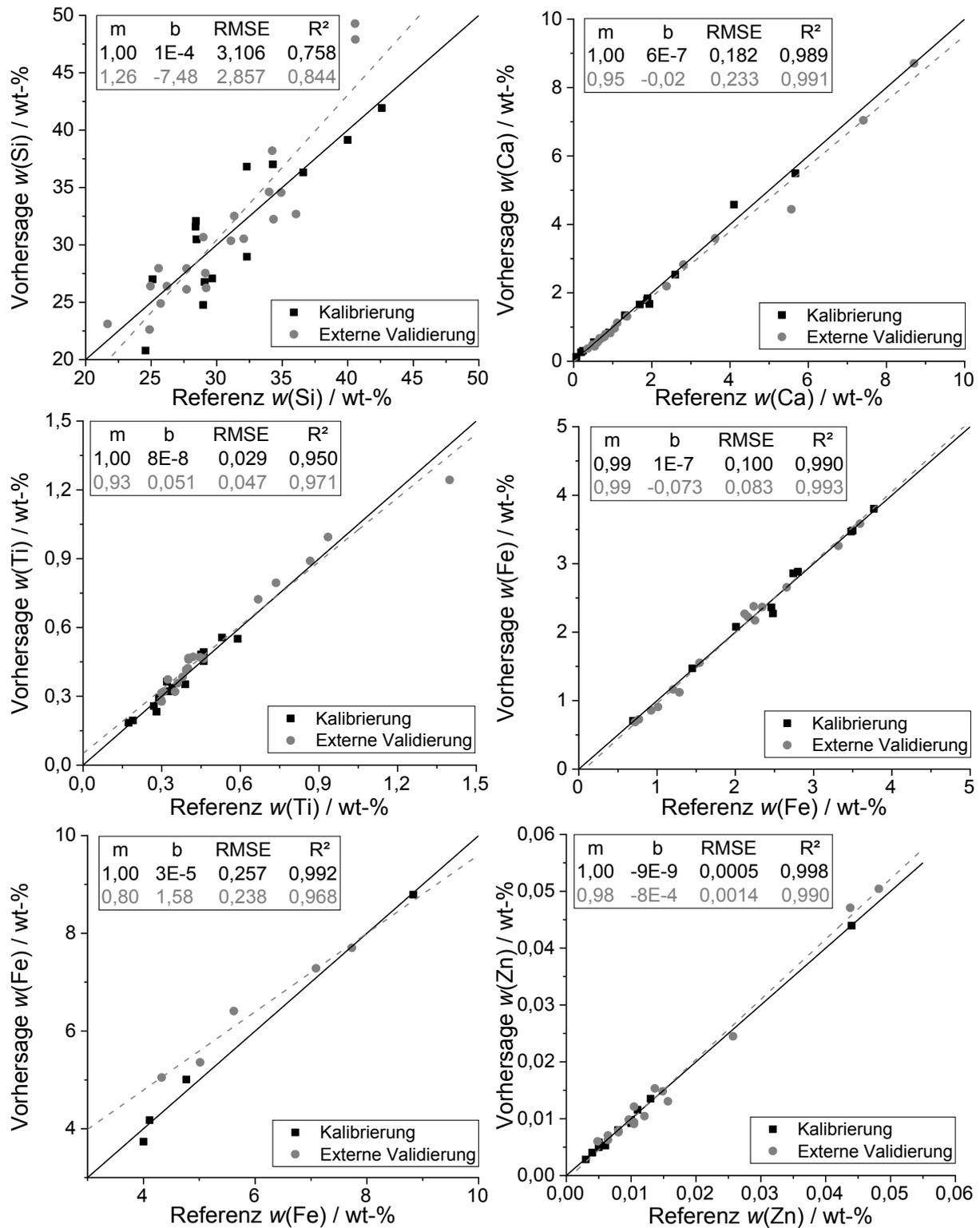
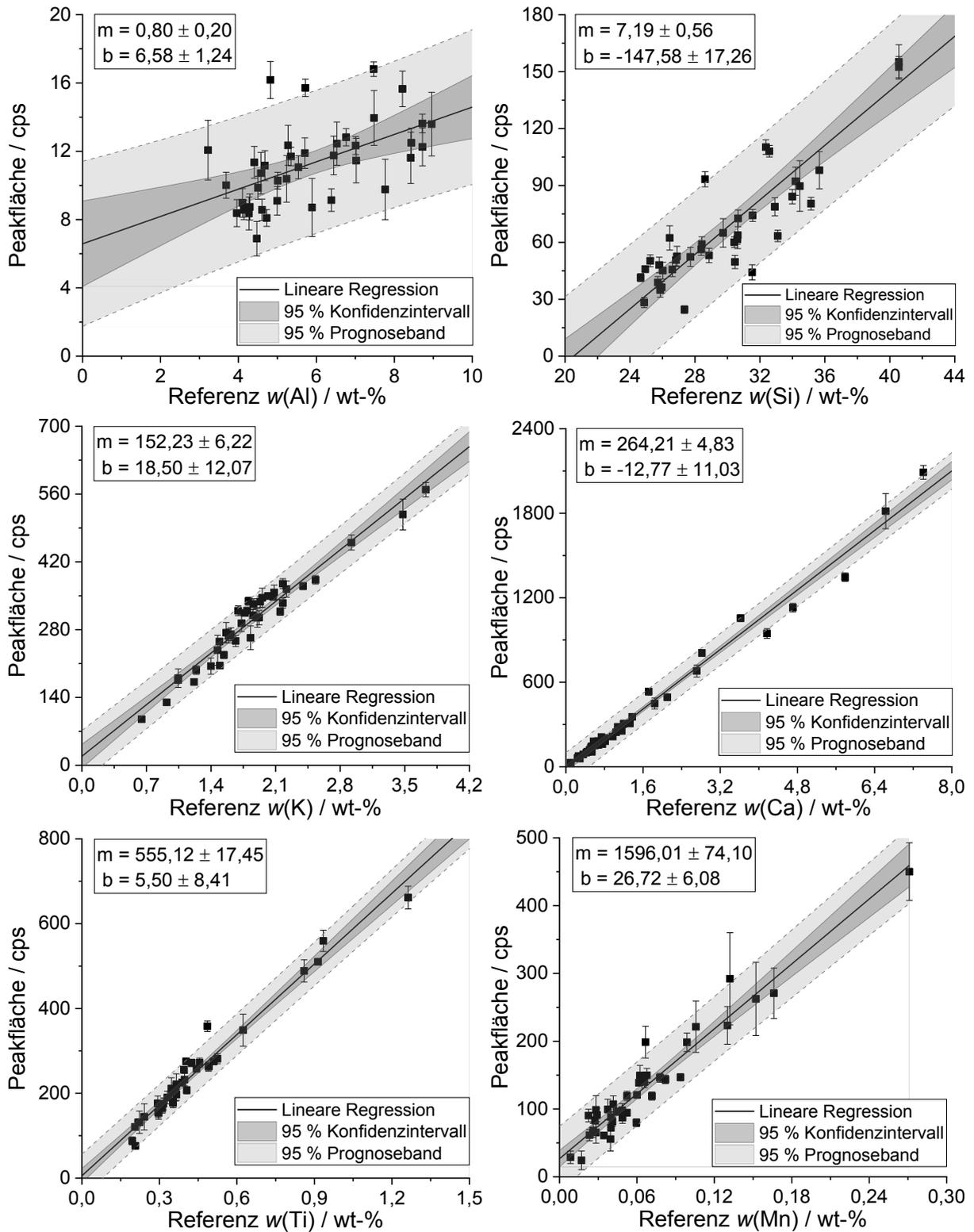


Abbildung 67: Univariat vorhergesagte Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Si, Ca, Ti, Fe und Zn in den als loser Boden gemessenen CRM (0 kN). Die externe Validierung ist in dunkelgrau dargestellt.

A - 5.2.2.3 Univariate Kalibrierung mit Ackerböden



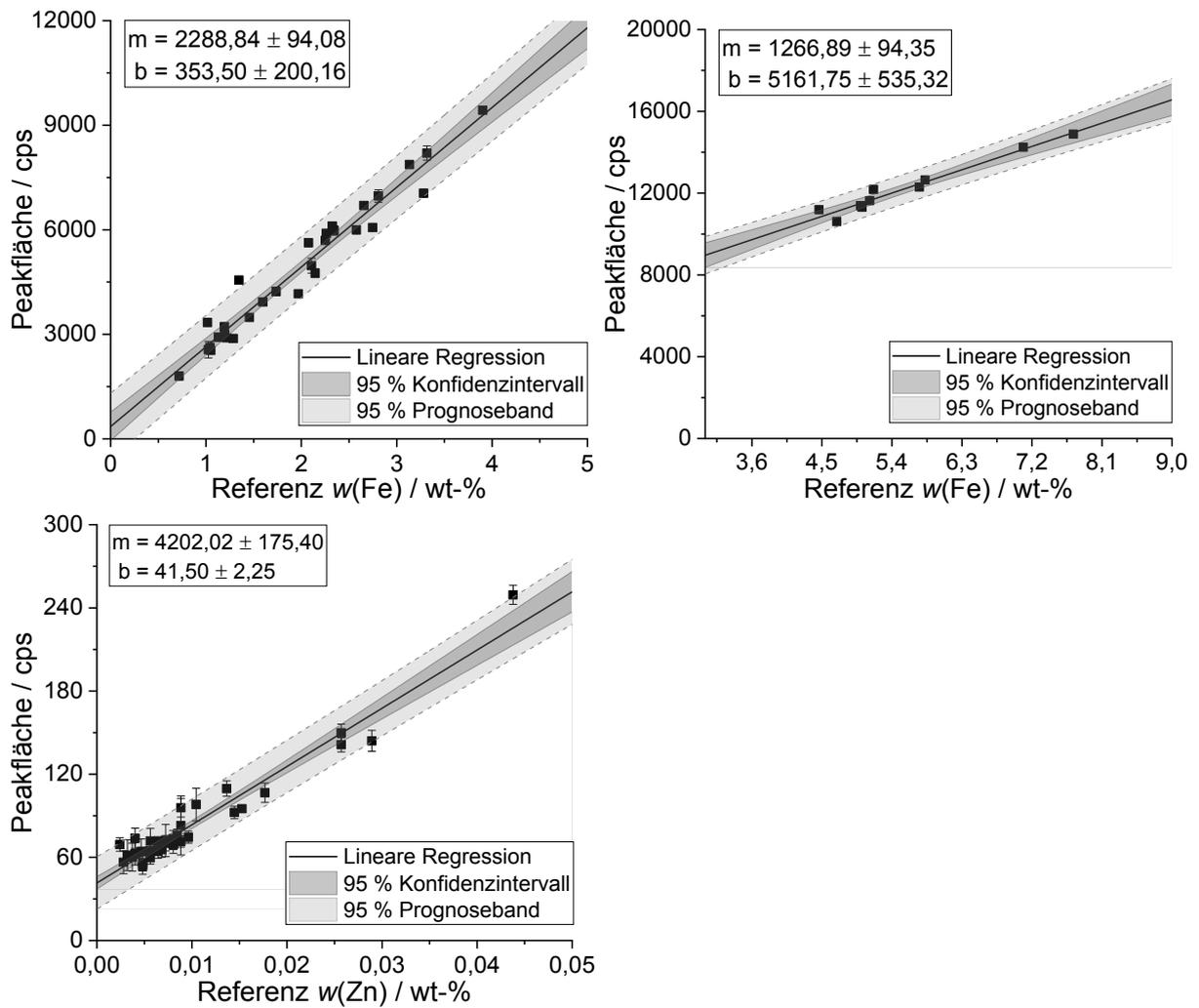
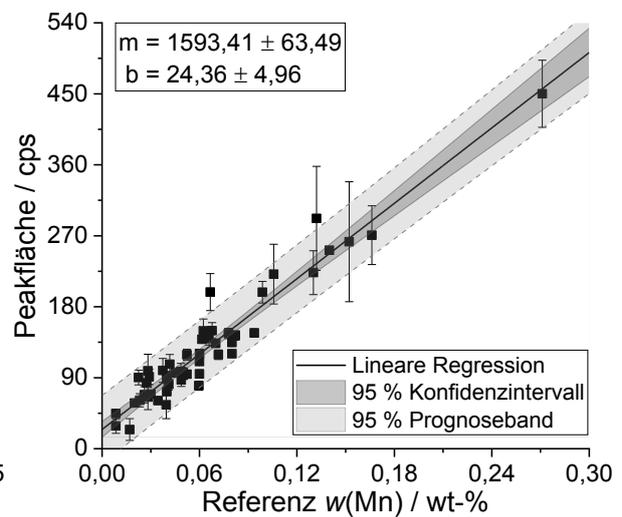
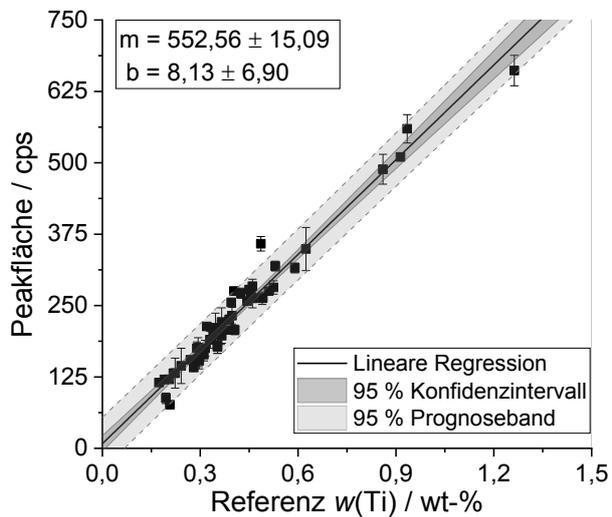
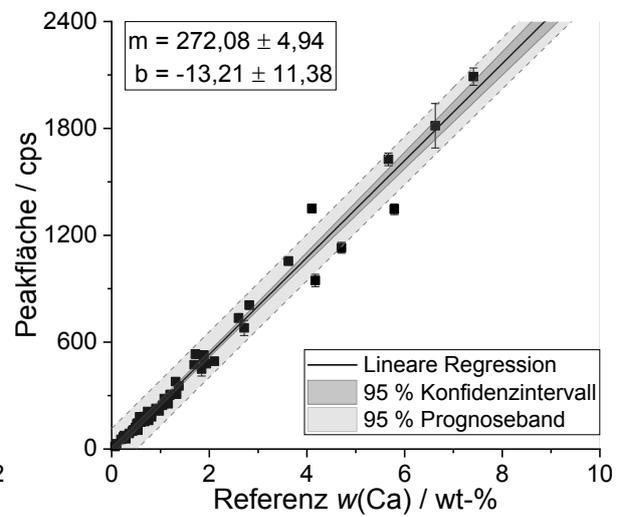
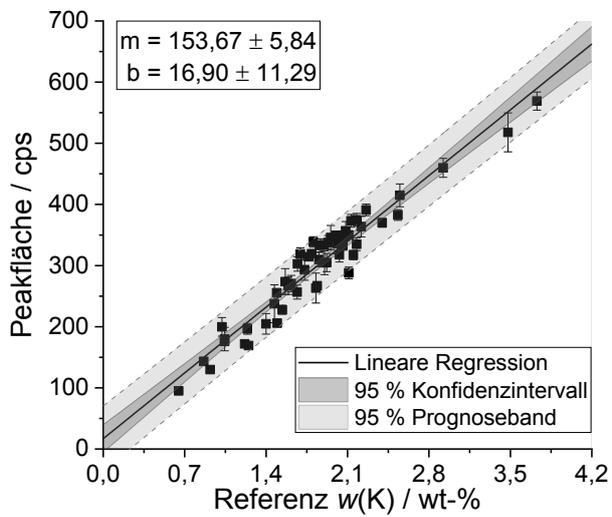
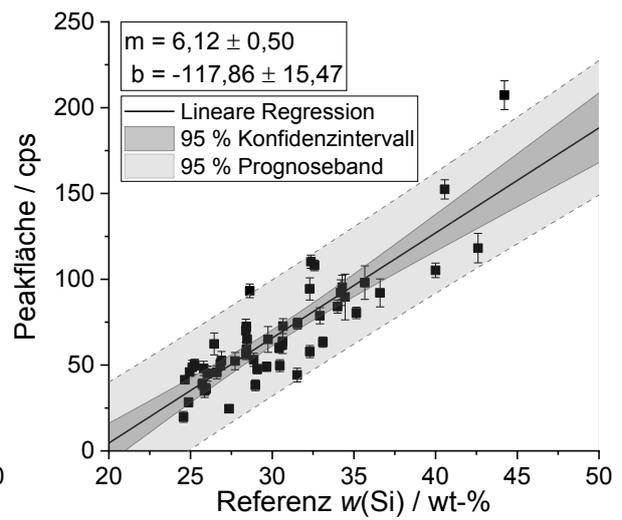
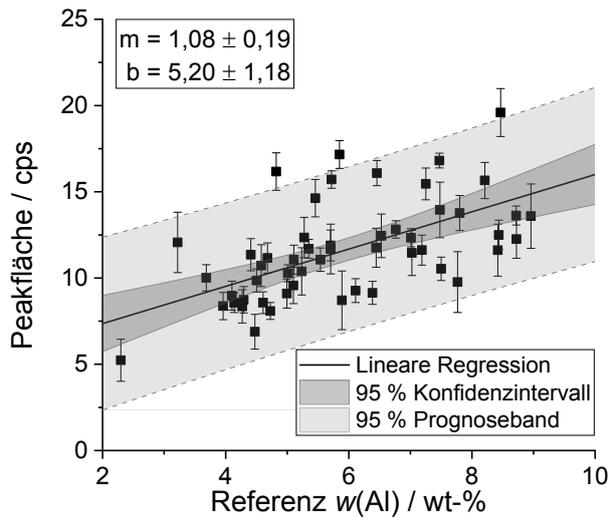


Abbildung 68: Univariat ermittelte Peakflächen [cps] aufgetragen gegen den Massegehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Al, Si, Ti, Mn, Fe und Zn in den als loser Boden gemessenen realen Ackerböden (0 kN). Sowohl das 95 % Konfidenzintervall (dunkelgrau), als auch das 95 % Prognoseband (hellgrau) sind angegeben.



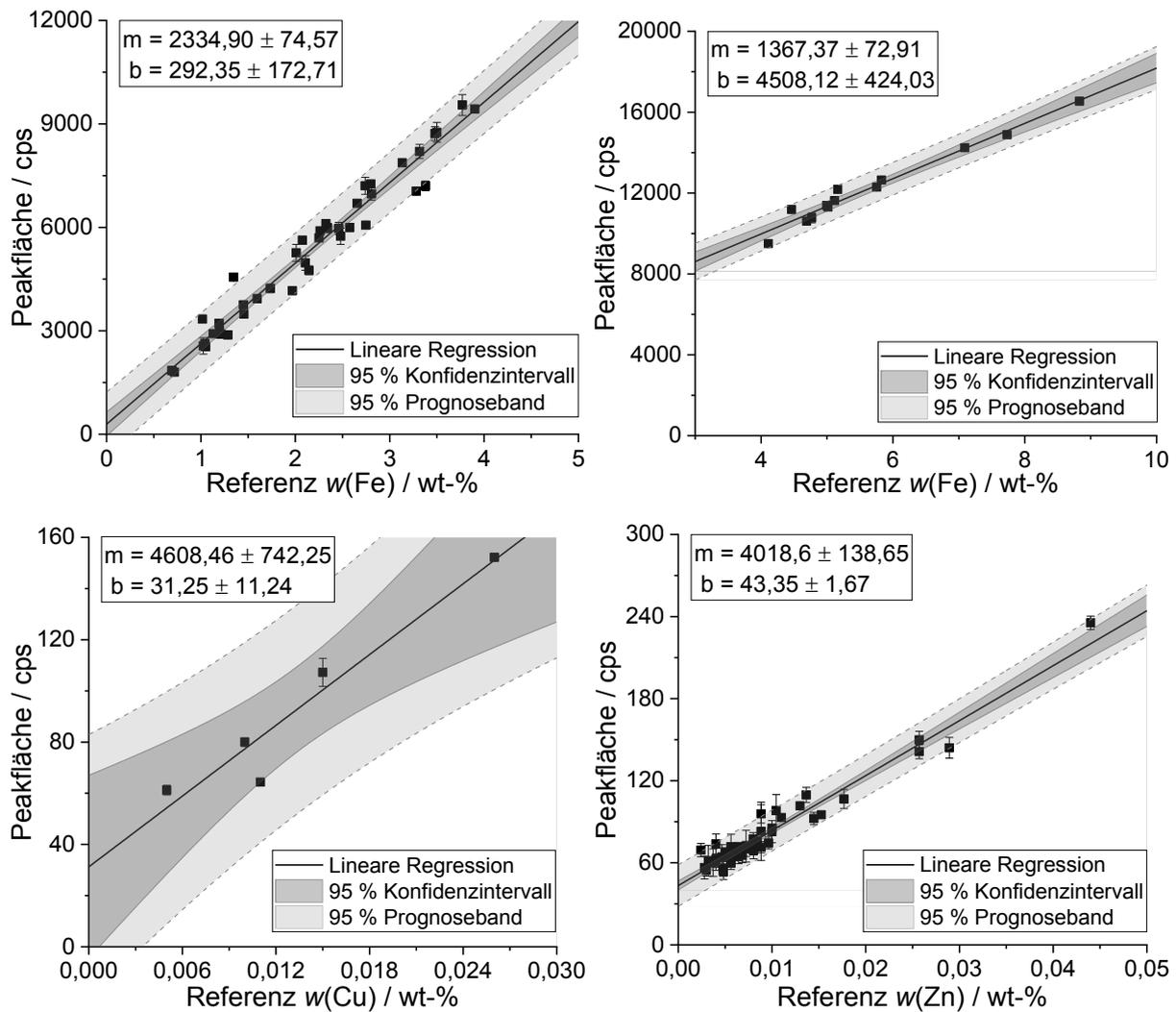


Abbildung 69: Univariat ermittelte Peakflächen [cps] aufgetragen gegen den Massegehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu und Zn in den als loser Boden gemessenen realen Ackerböden und CRM (0 kN). Sowohl das 95 % Konfidenzintervall (dunkelgrau), als auch das 95 % Prognoseband (hellgrau) sind angegeben.

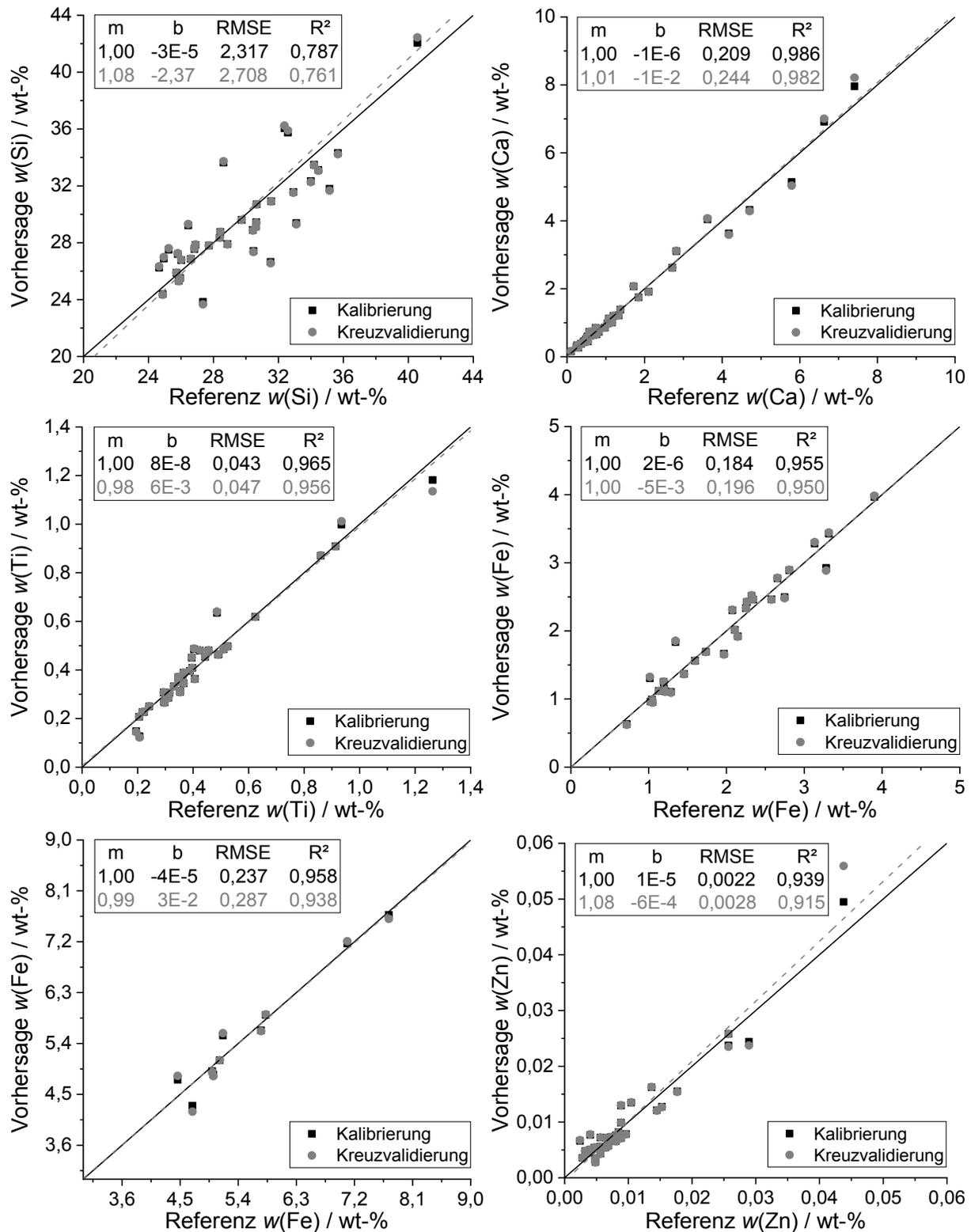
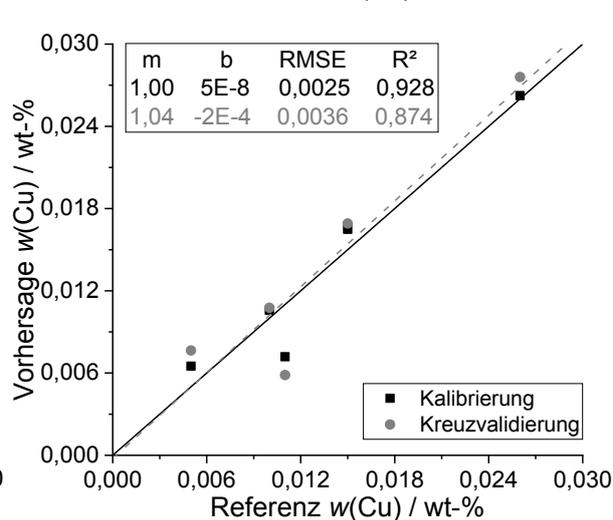
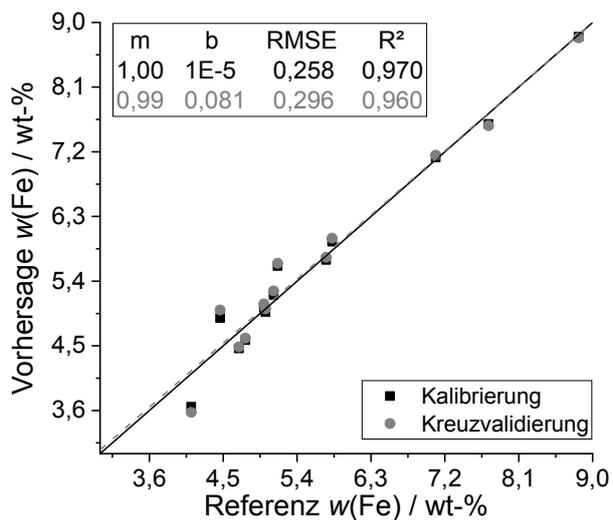
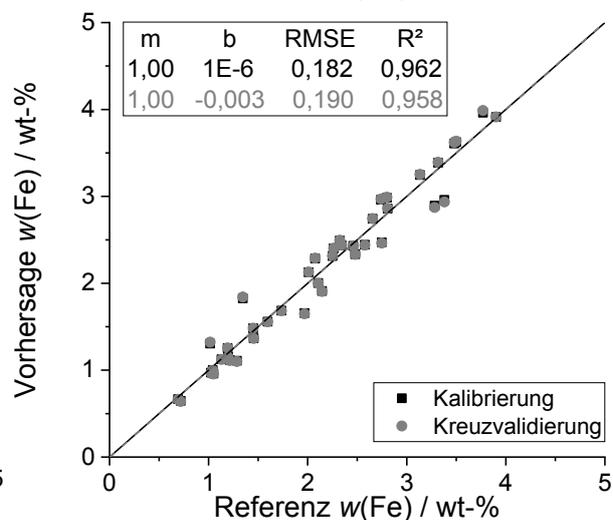
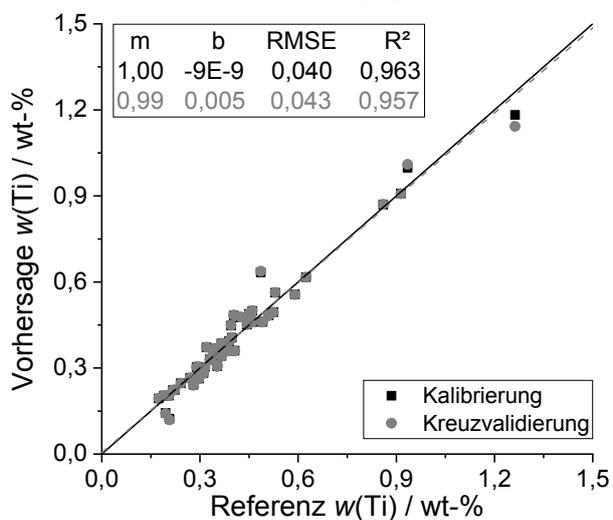
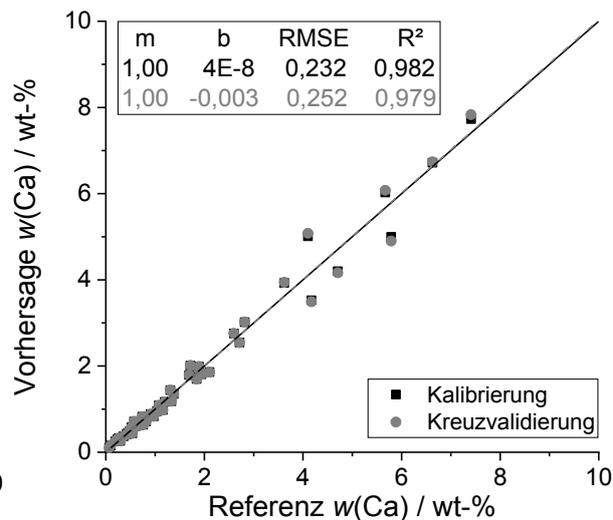
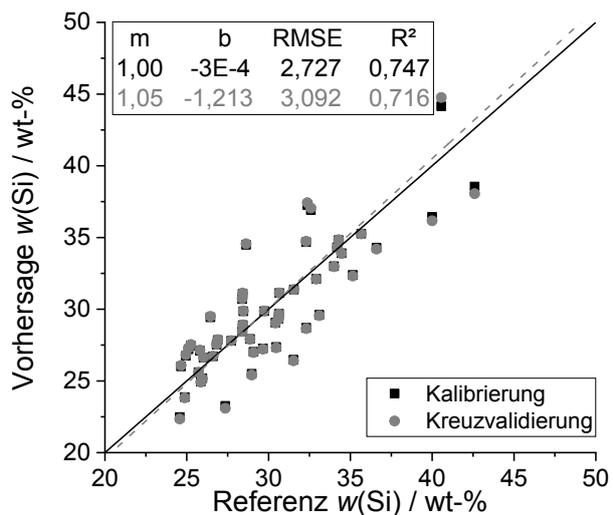


Abbildung 70: Univariat vorhergesagte Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Si, Ca, Ti, Fe und Zn in den als loser Boden gemessenen realen Ackerböden (0 kN). Die Kreuzvalidierung ist in dunkelgrau dargestellt.



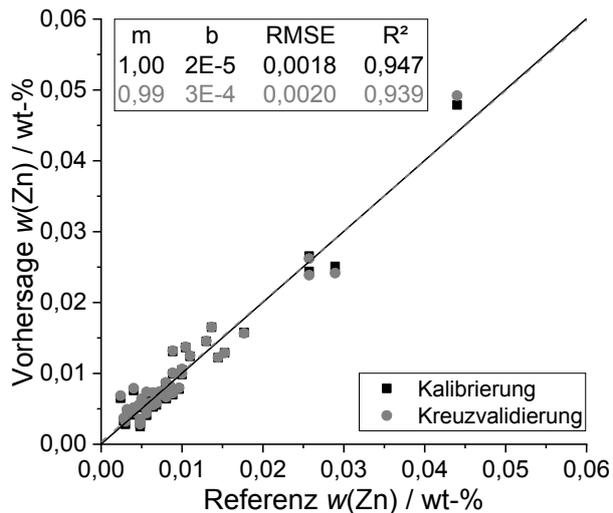


Abbildung 71: Univariat vorhergesagte Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Si, Ca, Ti, Fe, Cu und Zn in den als loser Boden gemessenen realen Ackerböden und CRM (0 kN). Die Kreuzvalidierung ist in dunkelgrau dargestellt.

A - 5.2.3 Quantifizierung der Nährelementgehalte mittels PLSR

Tabelle 41: Datenvorbehandlung der Rohspektren für die PLSR mit CRM, mit realen Ackerböden und mit realen Ackerböden und CRM an gepressten Tabletten und an losen Bodenproben für alle Elemente von Al bis Zn. Dick markiert: andere Datenvorbehandlung der losen Bodenproben.

Element	Vorbehandlung CRM	Vorbehandlung RA	Vorbehandlung RA+CRM
Al	SmoothSG(1,5)	SmoothSG(1,5)	SmoothSG(1,5)
Si	G(3)[#]	G(3)	G(3)
K	BK, nicht reduziert	BK, nicht reduziert[*]	BK, nicht reduziert[*]
Ca	SG(1, 2PO, 11)	SG(1, 2PO, 11)	SG(1, 2PO, 11)
Ti	SG(1, 2PO, 3)	SG(1, 2PO, 3)	SG(1, 2PO, 3)
Mn	SG(2, 2PO, 9)	SG(2, 2PO, 9)	SG(2, 2PO, 9)
Fe	BK	BK	BK
Cu	SmoothSG(1,5)[°]	SmoothSG(1,5)	SmoothSG(1,5)[°]
Zn	G(7)	G(7)	G(7)

[#]Datenvorbehandlung für Si in losen Bodenproben: G(3), nicht reduziert

^{*}Datenvorbehandlung für K in losen Bodenproben: BK, reduzierte Spektren

[°]Datenvorbehandlung für Cu in losen Bodenproben: SmoothSG(1,5), nicht reduzierte Spektren

A - 5.2.3.1 PLSR mit zertifizierten Referenzmaterialien

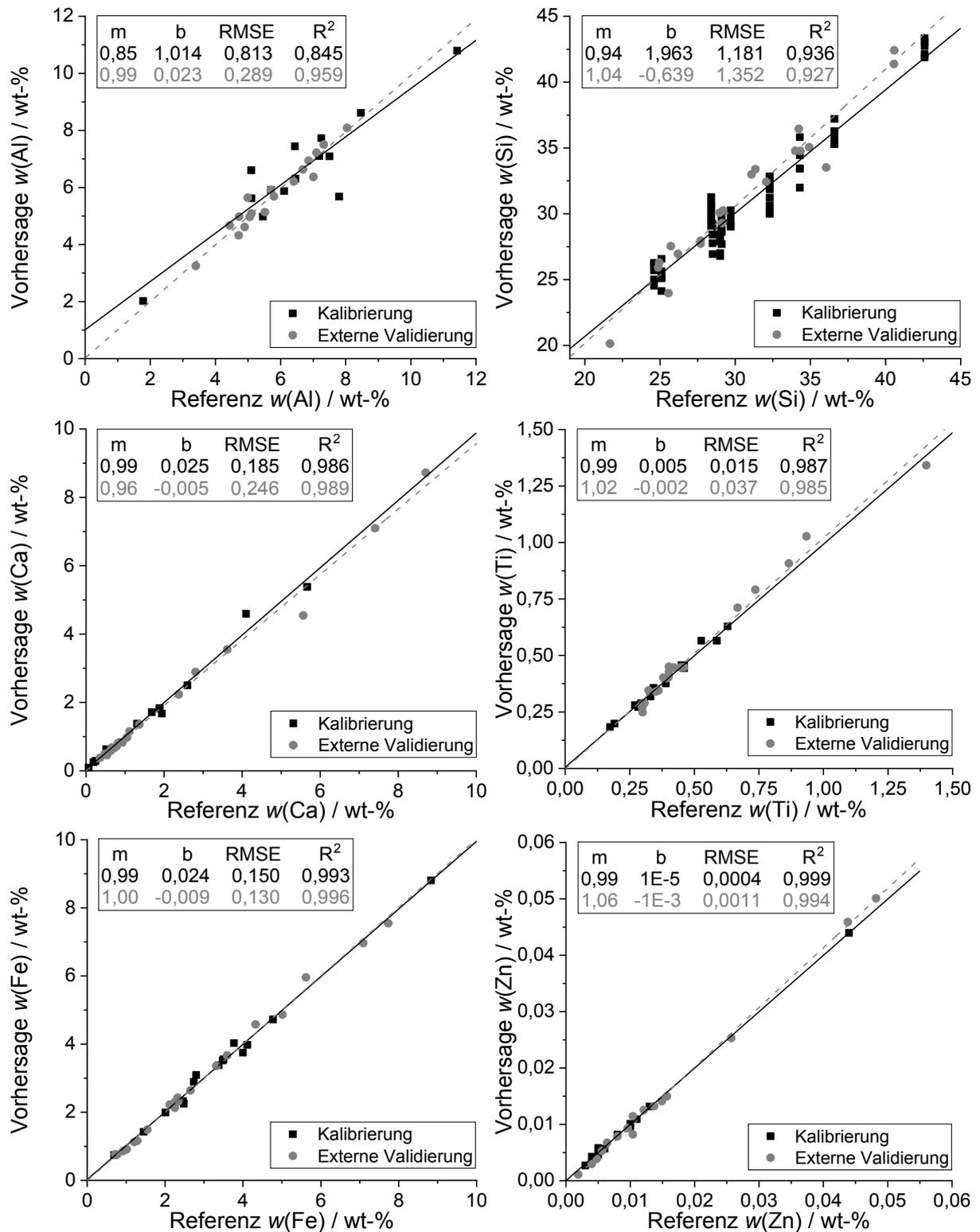


Abbildung 72: Multivariate lineare Korrelation der vorhergesagten Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Al, Si, Ca, Ti, Fe und Zn in den lose gemessenen CRM (0 kN). Die Validierung mit einem externen Probenstet ist in dunkelgrau angegeben.

A - 5.2.3.2 PLSR mit Ackerböden

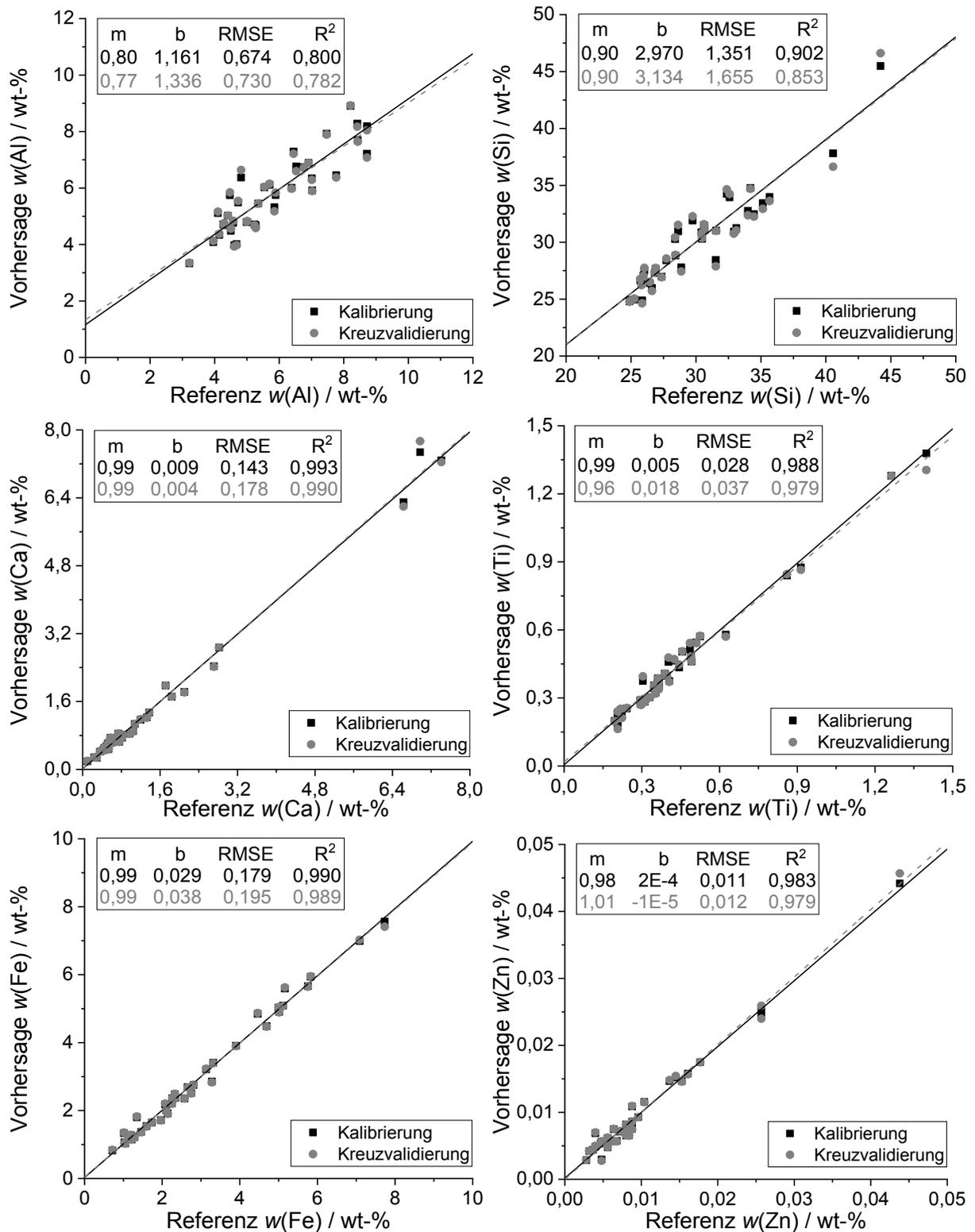


Abbildung 73: Multivariate lineare Korrelation der vorhergesagten Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Al, Si, Ca, Ti, Fe und Zn in den lose gemessenen realen Ackerböden (0 kN). Die Validierung mit einem externen Probenet ist in dunkelgrau angegeben. Alle Daten wurden einer Kreuzvalidierung unterzogen.

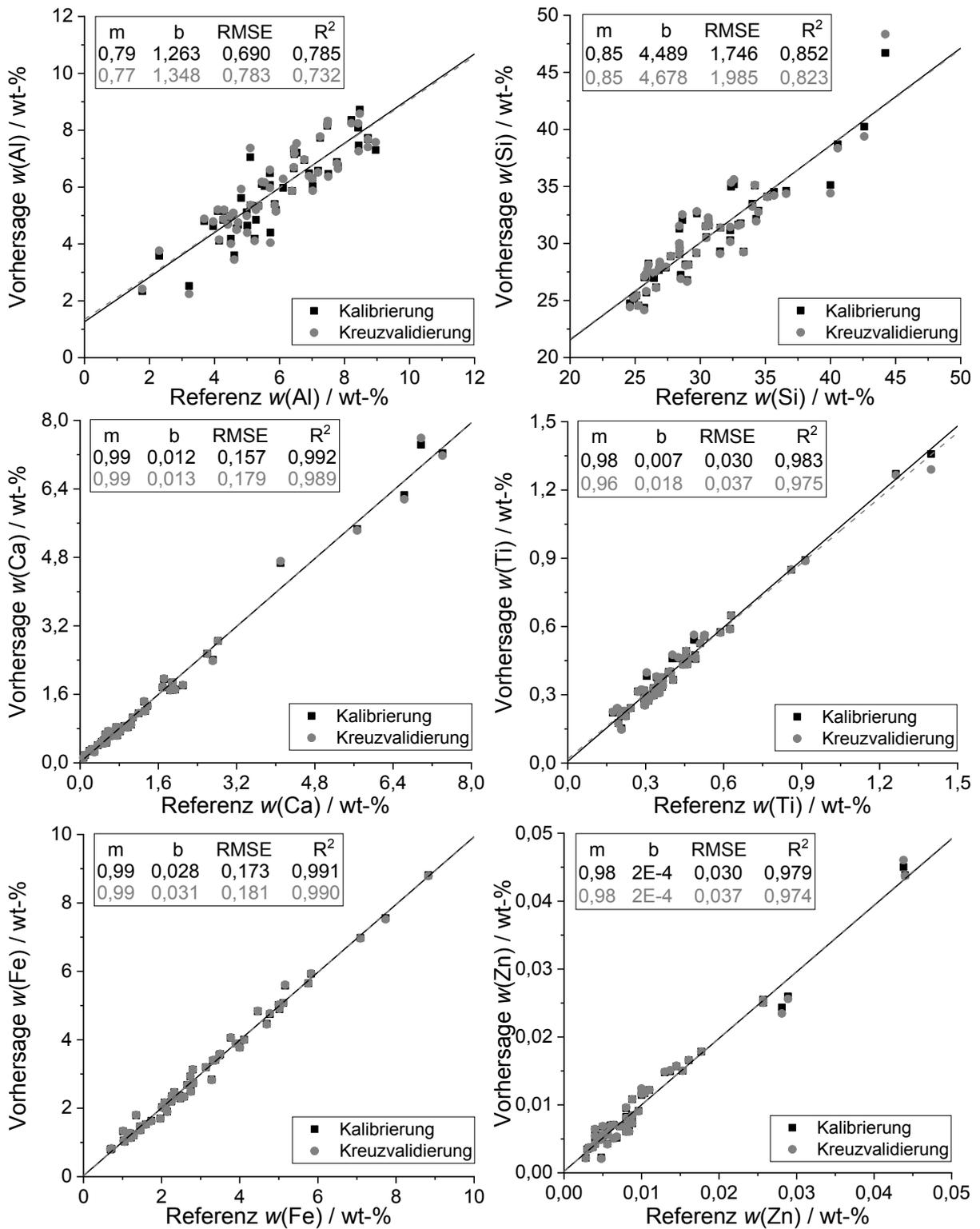


Abbildung 74: Multivariate lineare Korrelation der vorhergesagten Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Al, Si, Ca, Ti, Fe und Zn in den lose gemessenen realen Ackerböden mit CRM (0 kN). Die Validierung mit einem externen Probenstet ist in dunkelgrau angegeben. Alle Daten wurden einer Kreuzvalidierung unterzogen.

A - 5.2.4 Validierung der ermittelten uni- und multivariaten Modelle

Tabelle 42: Referenzwert $w_{Ref.}$ [wt-%], sowie vorhergesagter Massegehalt $w_{Kalk.}$ [wt-%] und Wiederfindungsrate W [%] für die verschiedenen Elemente im CRM IAEA Soil-5 unter Verwendung der univariaten Regression an als lose Bodenproben gemessenen CRM, realen Ackerböden (RA) und realen Ackerböden mit CRM (RA + CRM).

Element	CRM			RA		RA + CRM	
	$w_{Ref.}$ wt-%	$w_{Kalk.}$ wt-%	W %	$w_{Kalk.}$ wt-%	W %	$w_{Kalk.}$ wt-%	W %
Al	8,19 ± 0,28	4,30 ± 0,63	52,5	–	–	–	–
Si	31,1 ± 3,4*	22,8 ± 0,8	73,3	24,5 ± 0,5	127,0	24,0 ± 0,6	129,6
K	1,86 ± 0,15	1,60 ± 0,05	86,3	1,61 ± 0,05	115,0	1,60 ± 0,05	115,7
Ca	2,20 ± 0,28*	1,80 ± 0,07	81,8	2,00 ± 0,08	110,0	1,94 ± 0,08	113,2
Ti	0,47 ± 0,04*	0,41 ± 0,01	87,3	0,42 ± 0,01	111,8	0,42 ± 0,01	112,5
Mn	0,085 ± 0,004	0,075 ± 0,002	88,6	0,068 ± 0,002	125,1	0,070 ± 0,002	122,3
Fe	4,45 ± 0,19	4,07 ± 0,14	91,3	3,93 ± 0,09	113,5	3,87 ± 0,09	115,0
Cu [#]	77 ± 5	–	–	–	–	–	–
Zn [#]	370 ± 8	420 ± 10	114,4	44 ± 4	83,2	460 ± 4	80,2

*nicht zertifizierte Werte; #Werte in mg/kg

Tabelle 43: Referenzwert $w_{Ref.}$ [wt-%], sowie vorhergesagter Massegehalt $w_{Kalk.}$ [wt-%] und Wiederfindungsrate W [%] für die verschiedenen Elemente im CRM IAEA Soil-5 unter Verwendung der PLSR an als lose Bodenproben gemessenen CRM, realen Ackerböden (RA) und realen Ackerböden mit CRM (RA + CRM).

Element	CRM			RA		RA + CRM	
	$w_{Ref.}$ wt-%	$w_{Kalk.}$ wt-%	W %	$w_{Kalk.}$ wt-%	W %	$w_{Kalk.}$ wt-%	W %
Al	8,19 ± 0,28	7,95 ± 1,14	97,0	7,11 ± 0,15	86,8	6,64 ± 0,33	81,1
Si	31,1 ± 3,4*	28,1 ± 0,41	90,5	27,7 ± 0,4	89,1	28,2 ± 0,4	90,5
K	1,86 ± 0,15	1,69 ± 0,11	91,3	1,70 ± 0,08	91,6	1,71 ± 0,09	91,7
Ca	2,20 ± 0,28*	1,84 ± 0,05	83,5	1,90 ± 0,05	86,2	1,88 ± 0,05	85,5
Ti	0,47 ± 0,04*	0,42 ± 0,01	88,4	0,44 ± 0,01	93,7	0,42 ± 0,01	89,6
Mn	0,085 ± 0,004	0,078 ± 0,003	91,5	0,079 ± 0,002	92,9	0,079 ± 0,002	92,9
Fe	4,45 ± 0,19	3,91 ± 0,10	87,9	3,96 ± 0,10	88,9	3,84 ± 0,147	86,2
Cu [#]	77 ± 5	111 ± 1	144,2			121 ± 6	157,1
Zn [#]	370 ± 8	410 ± 10	110,8	400 ± 10	108,1	410 ± 4	110,8

*nicht zertifizierte Werte; #Werte in mg/kg

A - 5.2.5 Diskussion

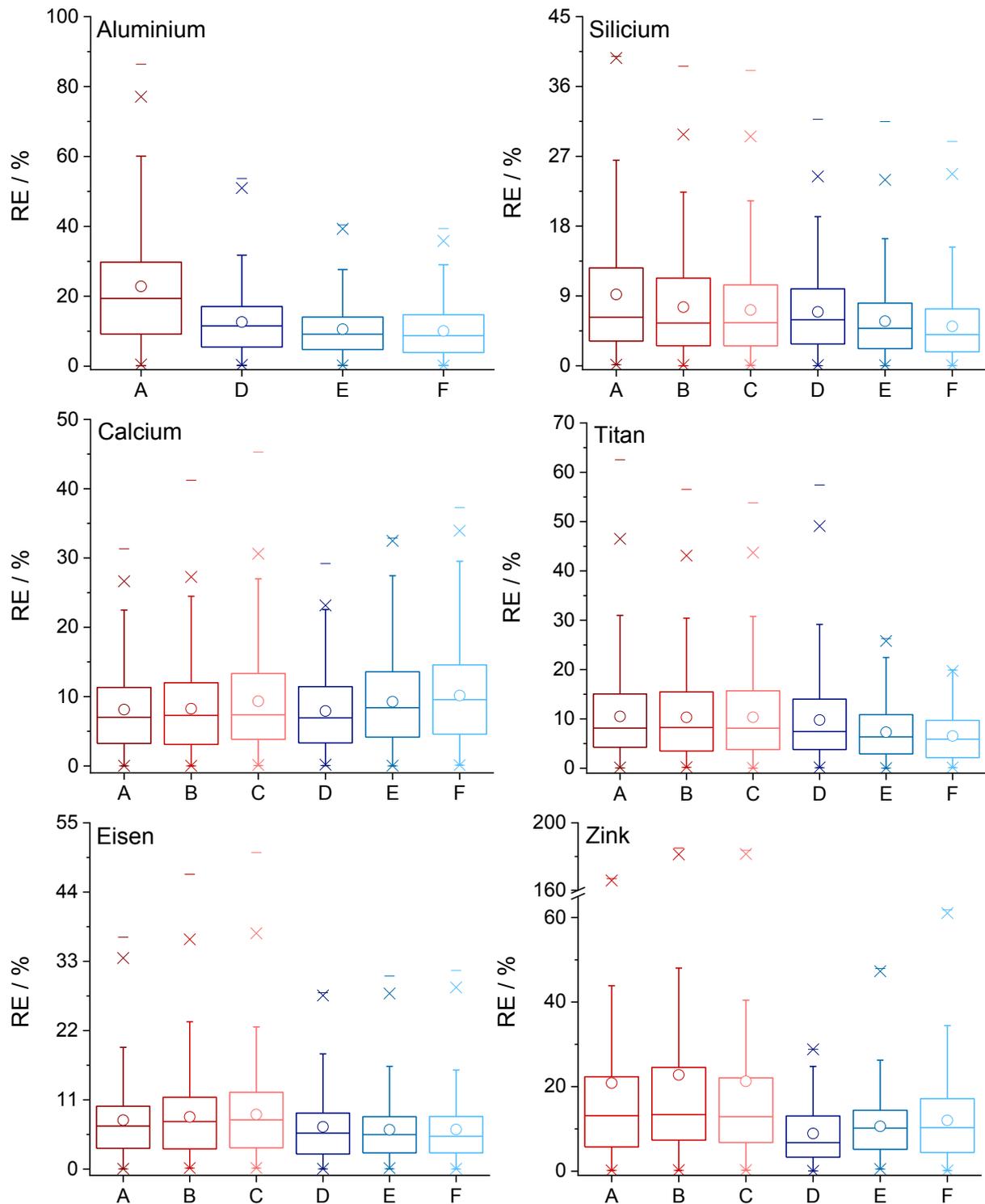


Abbildung 75: Relative Messabweichung [%] zwischen den an als lose Bodenproben vorhergesagten Massegehalten und den Referenzwerten der WDRFA in Form eines Box-Diagramms. Univariate Auswertung: A, B, C; Multivariate Auswertung: D, E, F; Kalibriermodell mit CRM: A, D; Kalibriermodell mit realen Ackerböden und CRM (RA+CRM): B, E; Kalibriermodell mit realen Ackerböden (RA): C, F. – Niedrigster und höchster Wert; o Mittelwert; x 1 und 99 % Grenze.

A - 5.3.2: Evaluierung des Einflusses der Feuchtigkeit

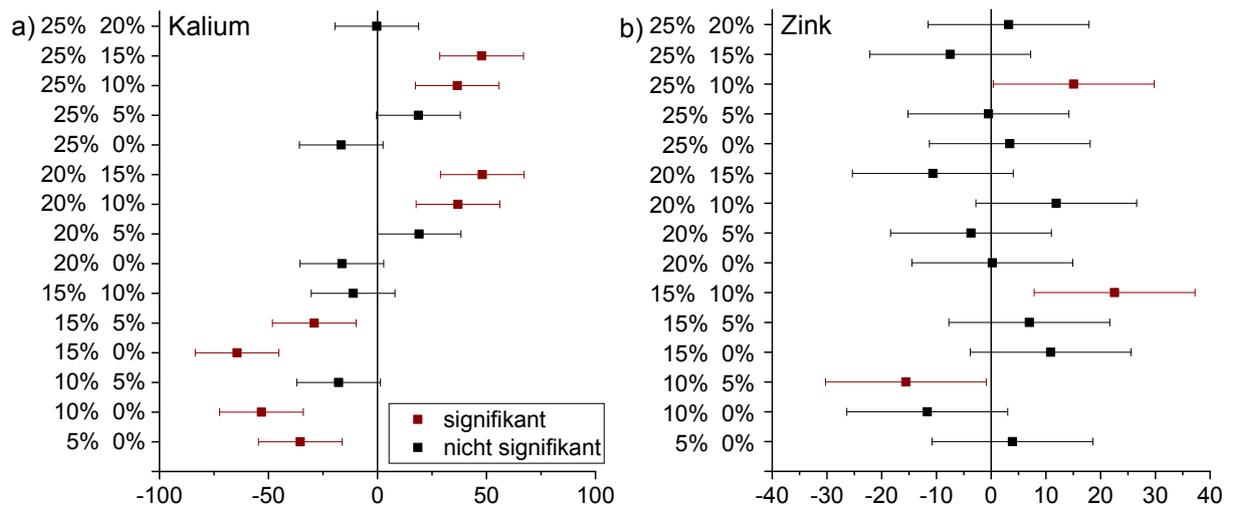


Abbildung 76: Abweichungen der mittleren Differenz der Peakflächen durch die verschiedenen Wasseranteile zwischen 0 und 25 % im Boden G3 für die Elemente a) Kalium und b) Zink in Form eines Tukey-Diagramms. In rot sind signifikante und in schwarz nicht signifikante Abweichungen dargestellt.

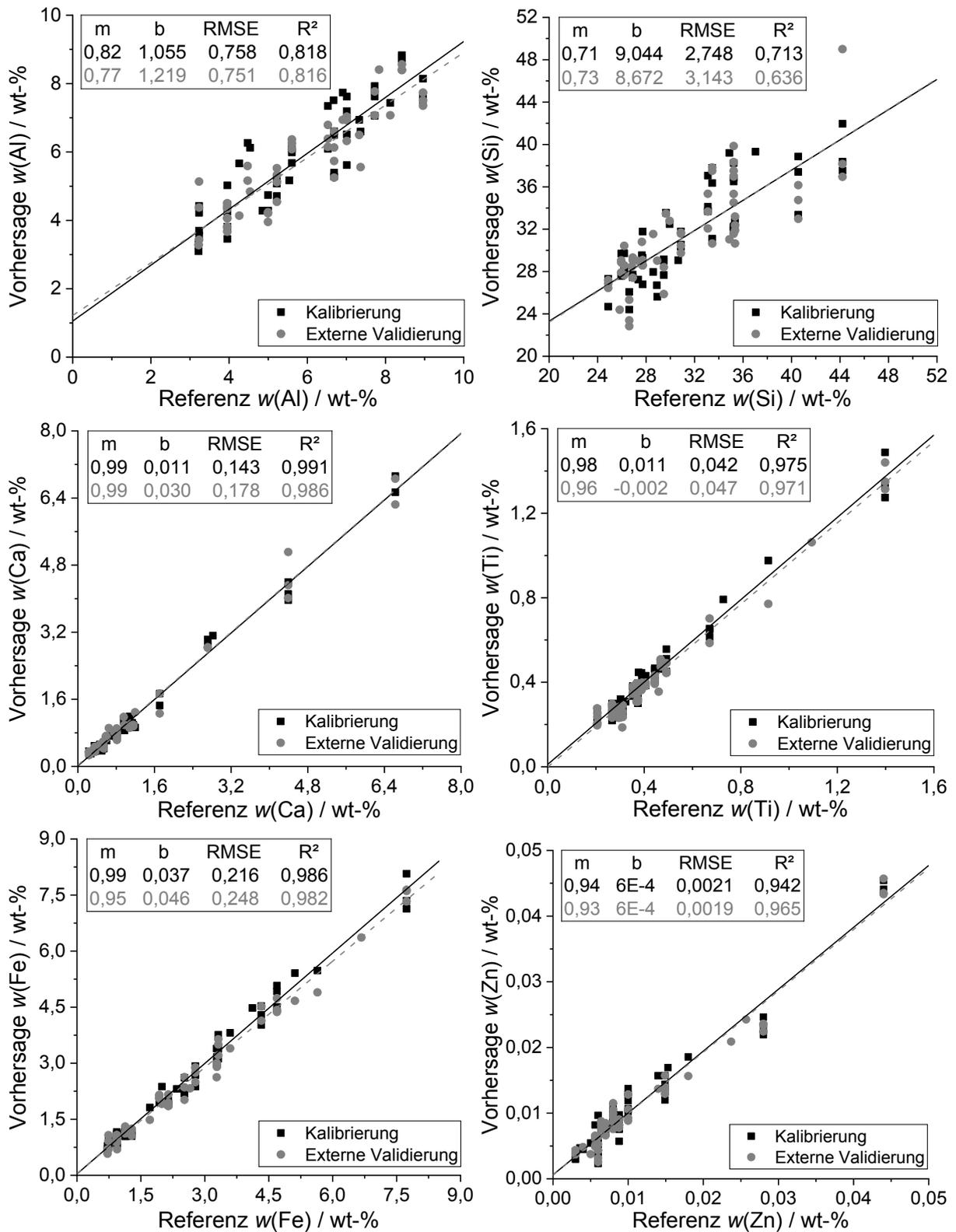


Abbildung 77: Multivariate lineare Regression der vorhergesagten Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Al, Si, Ca, Ti, Fe und Zn in den bei verschiedenen Wassergehalten als lose Bodenproben gemessenen realen Ackerböden ($N = 58$). Die Validierung mit einem externen Probenstet ist in dunkelgrau angegeben ($N = 57$).

A - 5.4.2: Evaluierung des Einflusses der Korngrößen

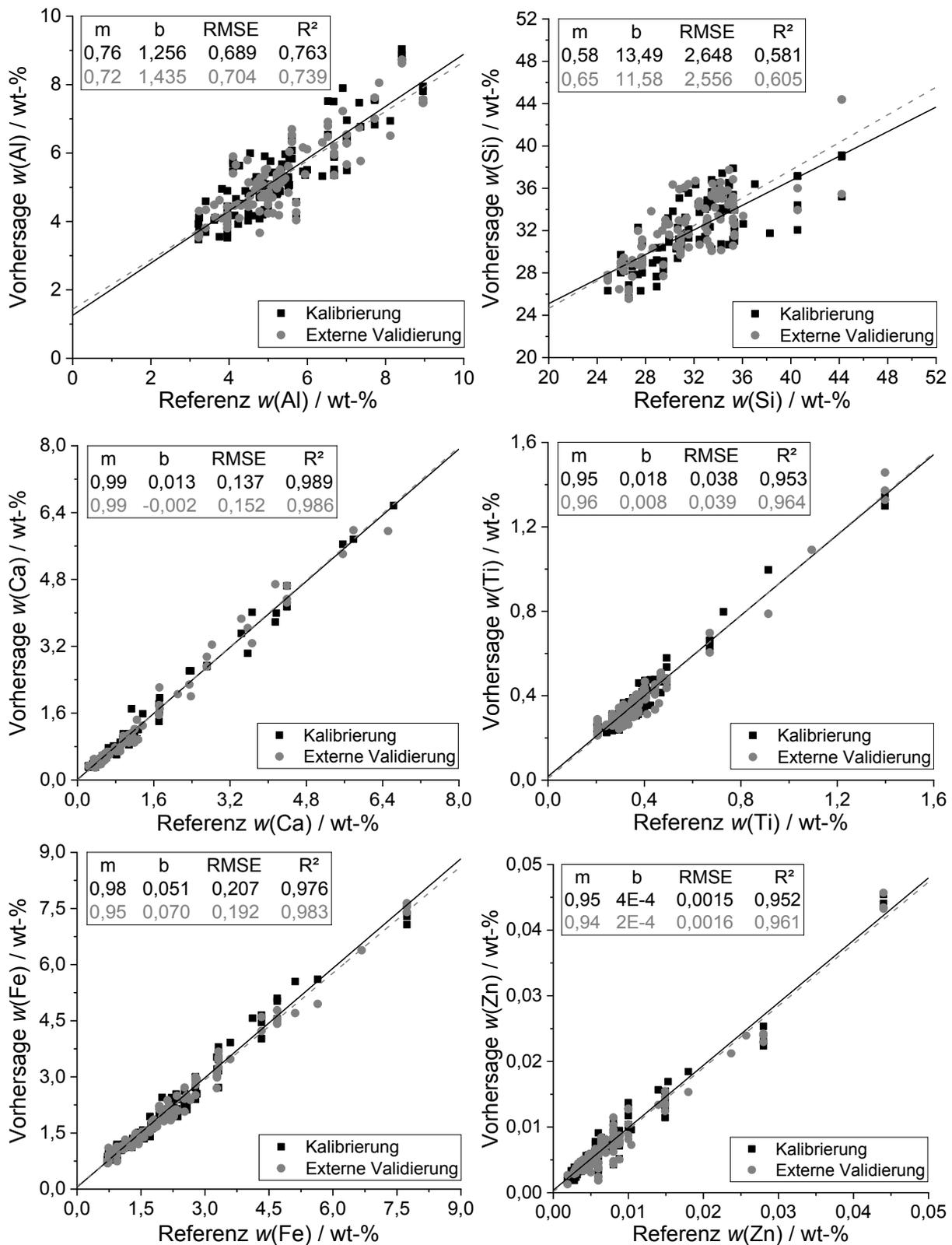


Abbildung 78: Multivariate lineare Regression der vorhergesagten Elementgehalte [wt-%] aufgetragen gegen den Massengehalt der Referenz [wt-%] für die Elemente Al, Si, Ca, Ti, Fe und Zn in den bei verschiedenen Wassergehalten und mit unterschiedlichen Korngrößen als lose Bodenproben gemessenen realen Ackerböden ($N = 58$). Die Validierung mit einem externen Probenstet ist in dunkelgrau angegeben ($N = 57$).

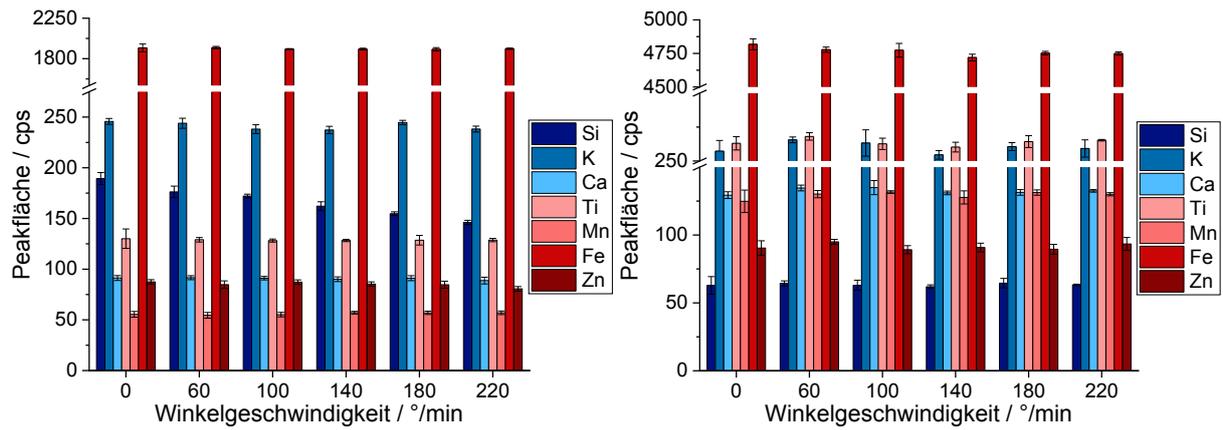


Abbildung 79: Univariat ermittelte Peakflächen [cps] mit Standardabweichung für die Elemente Si bis Zn im Boden A1, gemahlen (links) und G3, nicht gemahlen (rechts) bei Winkelgeschwindigkeiten des Proben-tellers zwischen 0, 60, 100, 140, 180 und 220 °/min.