

Entwicklung und Validierung eines Online-LIBS-Verfahrens für die Bestimmung von Nährelementen in Böden

Madlen Chao
(geb. Rühlmann)

Monographische Dissertation

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
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Ort und Tag der Disputation: Potsdam, den 08.09.2020

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

1. Gutachter: Prof. Dr. Ilko Bald
2. Gutachter: Dr. habil. Michael Maiwald
3. Gutachter: Prof. Dr. Karsten Rebner

Online veröffentlicht auf dem

Publikationsserver der Universität Potsdam:

<https://doi.org/10.25932/publishup-47677>

<https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus4-476772>

„Essentially, all models are wrong,
but some are useful“

George E. P. Box

Danksagung

**„Ein Werk erfordert umso mehr
Vorarbeit, je bedeutender und
schwieriger es ist.“**

Henri de Saint-Simon

Diese Arbeit wäre ohne die Hilfe vieler Menschen auf verschiedensten Wegen nicht möglich gewesen. Ich möchte an dieser Stelle die Gelegenheit nutzen, um mich bei ihnen zu bedanken. Diese Arbeit ist im Zeitraum vom April 2016 bis Juni 2019 an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) entstanden und wurde durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) finanziert.

Als erstes möchte ich mich recht herzlich bei meinem Betreuer Dr. Markus Ostermann für seine fortwährende Unterstützung und die Möglichkeit, im Rahmen des I4S-Projekts ein sehr anwendungsnahe und interdisziplinäres Doktorarbeitsthema zu bearbeiten bedanken. Ein großes Dankeschön geht an Prof. Dr. Ilko Bald, Dr. Michael Maiwald, die sich als Erst- und Zweitgutachter zur Verfügung gestellt haben und immer offen für konstruktive Gespräche waren. An dieser Stelle möchte ich mich auch bei Herrn Prof. Dr. Karsten Rebner für das Erstellen des Drittgutachtens bedanken.

Des Weiteren möchte ich mich bei Michael und der ganzen Arbeitsgruppe *1.4 Prozessanalytik* für die nette Aufnahme und die ereignisreichen drei Jahre bedanken. Besonderer Dank gilt hier Grit Ostermann, die bei allen Beschaffungs- und organisatorischen Fragen zur Hilfe stand. Weiterhin möchte ich mich bei Dr. Thomas Schmid für die Messungen am Licht- und Rasterelektronenmikroskop bedanken. Ein weiterer Dank gilt Dr. Andrea Paul für die Einführung in *Unscrambler* und die Hilfestellungen bei der multivariaten Datenauswertung. Ein weiterer Dank gilt Frau Granitza und Frau Meckelburg für die Bereitstellung der Chemikalien und Geräte für die mikrowellenassistierten Flusssäure-Aufschlüsse und ICP-OES Messungen. Ein großes Dankeschön geht an Igor Gornushkin für die Beantwortung sämtlicher LIBS-Fragen und für die Hilfe zur Berechnung der Plasmatemperaturen. Des Weiteren möchte ich mich bei den I4S-Projektpartnern und dem *LTB* für die gute Zusammenarbeit bedanken.

Ein spezieller Dank geht an meine liebe Arbeitskollegin Dominique Büchele. Danke dafür, dass du die Höhen und Tiefen der Doktorandenzeit mit mir gemeistert hast. Bei dir hatte ich immer eine Schulter zum Ausweinen, wenn mal wieder kein Licht am Ende des Tunnels zu sehen war. In den drei Jahren ist aus einer netten Arbeitskollegin eine wunderbare Freundin geworden. Auch wenn sich unsere beruflichen Wege trennen, bleibt unsere Freundschaft dennoch bestehen.

Als nächstes möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden für ihre Geduld, Aufheiterungsversuche und Unterstützung bedanken. Ihr seid die Besten! Zu guter Letzt geht ein besonderer Dank an meinen Ehemann Chen-Xiang Chao, der mich in den drei Jahren auf allen möglichen Wegen unterstützt hat.

Zusammenfassung

In den letzten Jahrzehnten ist die Nachfrage nach kostengünstigen und flächendeckenden Kartierungsmöglichkeiten im Hinblick auf eine ertragssteigernde und umweltfreundlichere Bewirtschaftung von landwirtschaftlichen Nutzflächen stark gestiegen. Hierfür eignen sich spektroskopische Methoden wie die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), Raman- und Gammaskopie sowie die laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS). In Abhängigkeit von der Funktionsweise der jeweiligen Methoden werden Informationen zu verschiedensten Bodeneigenschaften wie Nährelementgehalt, Textur und pH-Wert erhalten.

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines Online-LIBS-Verfahrens zur Nährelementbestimmung und Kartierung von Ackerflächen. Die LIBS ist eine schnelle und simultane Multielementanalyse bei der durch das Fokussieren eines hochenergetischen Laserpulses Probenmaterial von der Probenoberfläche ablatiert wird und in ein Plasma überführt wird. Beim Abkühlen des Plasmas wird Strahlung emittiert, welche Rückschlüsse über die elementare Zusammensetzung der Probe gibt. Diese Arbeit ist im Teilprojekt I4S (Intelligenz für Böden) im Forschungsprogramm BonaRes (Boden als nachhaltige Ressource für die Bioökonomie) des Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) entstanden. Es wurden insgesamt 651 Bodenproben von verschiedenen Test-Agrarflächen unterschiedlichster Standorte Deutschlands gemessen, ausgewertet und zu Validierungszwecken mit entsprechender Referenzanalytik wie die Optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) und die wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (WDRFA) charakterisiert.

Für die Quantifizierung wurden zunächst die Messparameter des LIBS-Systems auf die Bodenmatrix optimiert und für die Elemente geeignete Linien ausgewählt sowie deren Nachweisgrenzen bestimmt. Es hat sich gezeigt, dass eine absolute Quantifizierung basierend auf einem univariaten Ansatz aufgrund der starken Matrixeffekte und der schlechten Reproduzierbarkeit des Plasmas nur eingeschränkt möglich ist. Bei Verwendung eines multivariaten Ansatz wie der Partial Least Squares Regression (PLSR) für die Kalibrierung konnten für die Nährelemente im Vergleich zur univariaten Variante Analyseergebnisse mit höherer Güte und geringeren Messunsicherheiten ermittelt werden. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass das multivariate Modell weiter verbessert werden kann, indem mit einer Vielzahl von gut analysierten Böden verschiedener Standorte, Bodenarten und einem breiten Gehaltsbereich kalibriert wird. Mithilfe der Hauptkomponentenanalyse (PCA) wurde eine Klassifizierung der Böden nach der Textur realisiert. Weiterhin wurde auch eine Kalibrierung mit losem Bodenmaterial erstellt. Trotz der Signalabnahme konnten für die verschiedenen Nährelemente Kalibriergeraden mit ausreichender, analytischer Güte erstellt werden.

Für den Einsatz auf dem Acker wurde außerdem der Einfluss von Korngröße und Feuchtigkeit auf das LIBS-Signal untersucht. Die unterschiedlichen Korngrößen haben nur einen geringen Einfluss auf das LIBS-Signal und das Kalibriermodell lässt sich durch entsprechende Proben leicht anpassen. Dagegen ist der Einfluss der Feuchtigkeit deutlich stärker und hängt stark von der Bodenart ab, sodass für jede Bodenart ein separates Kalibriermodell für verschiedene Feuchtigkeitsgehalte erstellt werden muss. Mithilfe der PCA kann der Feuchtigkeitsgehalt im Boden grob abgeschätzt werden und die entsprechende Kalibrierung ausgewählt werden. Diese Arbeit liefert essentielle Informationen für eine Echtzeit-Analyse von Nährelementen auf dem Acker mittels LIBS und leistet einen wichtigen Beitrag zu einer fortschrittlichen und zukunftsfähigen Nutzung von Ackerflächen.

Abstract

In the last few decades, the demand for affordable and extensive mapping of agricultural fields has risen in order to make the cultivation of these areas more yielding and environmentally friendly. Spectroscopic methods like X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), Raman spectroscopy, gamma-ray spectroscopy and laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) are generally suitable for this purpose. Depending on the functionality of each method, information about soil properties such as nutrient content, texture and pH value are obtained.

The aim of this thesis is the development of an online LIBS analysis method for the determination of the nutrient content in soil and the mapping of agricultural areas. LIBS is a fast and simultaneous multi-element analysis, in which material is ablated from the sample's surface and turned into plasma by focused, highly energetic laser pulses. While the plasma cools down, radiation is emitted, which is characteristic for the elemental composition of the sample. The work in this thesis has been done as part of the project I4S (intelligence for soil) within the research programme BonaRes (soil as a sustainable resource for the bioeconomy) funded by the Federal Ministry of Education and Research (BMBF) in Germany. Overall, 651 soil samples of different agricultural areas within Germany have been selected, measured and evaluated with LIBS. For validation purposes the samples have been also analysed with inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) and wavelength-dispersive X-ray fluorescence (WDXRF).

For the quantification of the nutrient content, the measuring parameters of the LIBS system have been optimised for the soil matrix, suitable spectral lines have been chosen for each element and their limits of detection have been determined. It has been shown that an absolute quantification based on a univariate approach is challenging due to strong matrix effects and poor reproducibility of the plasma. By utilising a multivariate approach such as partial least squares regression (PLSR) for the calibration, better results with lower measurement uncertainties have been obtained for the quantification of the nutrient content. The multivariate model has been improved further by calibrating with data from soils of different origin, type and nutrient content. With the help of principal component analysis (PCA) a classification of soils according to their textures is realised. Furthermore, another model is calibrated with loose soil as opposed to the pressed pellets that have been used before. Despite decreases in signal intensity, calibration models with sufficient accuracy have been achieved.

For the application on the field, the influence of different grain size distributions and moisture have been investigated. First tests of different grain size distributions have indicated that the grain size has only a small effect on the LIBS signal and calibration models can be easily adjusted with the help of appropriate samples. However, the influence of moisture is much larger and depends on the soil type, which is why for each soil type a separate calibration model for different moisture contents has to be created. With the help of PCA, the moisture content can be estimated and, thus, the correct calibration model can be chosen. This thesis provides essential information for the real-time analysis of nutrient content on agricultural fields with LIBS and makes an important contribution to an advanced and sustainable usage of agricultural land.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis	VII
Abkürzungen und Formelzeichen	IX
1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Stand des Wissens und der Technik	3
2.1 Bodencharakteristik	3
2.1.1 Aufbau Boden – Bodentypen und Bodenarten	3
2.1.2 Makro- und Mikronährelemente	5
2.1.3 Konventionelle Nährelementbestimmung in Böden	7
2.2 Laserinduzierte Plasmaspektroskopie	9
2.2.1 LIBS in Industrie und Forschung	10
2.2.2 Funktionsweise und Aufbau	11
2.2.3 Einzel- und Doppelpuls Technik	14
2.3 Chemometrie	15
2.3.1 Analytische Qualitätsmerkmale	16
2.3.2 Hauptkomponentenanalyse	20
2.3.3 Partial Least Squares Regression	22
3 Referenzanalytik	23
3.1 Probenset	23
3.2 Optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppeltem Plasma	24
3.3 Röntgenfluoreszenzanalyse	26
3.4 Vergleich der Messergebnisse von ICP-OES und WDRFA	28
4 Optimierung der LIBS-Parameter auf die Bodenmatrix	29
4.1 Messaufbau	29
4.2 Zeitliche Anpassung und Verstärkung der Detektion	30
4.3 Lasereinstellungen	32
4.4 Vergleich von Einzel- und Doppelpuls	33
4.5 Einfluss der Presskraft auf das LIBS-Signal	37
4.6 Validierung der Atomemissionslinien	37
4.7 Wiederhol- und Reproduzierbarkeit des LIBS-Signals	41
5 Nährelementbestimmung in Böden mittels LIBS	43
5.1 Ablauf der Datenverarbeitung	43
5.2 Boden in Form von gepressten Tabletten	45
5.2.1 Univariate Datenauswertung	45
5.2.2 Multivariate Datenauswertung	52
Klassifizierung der Bodenarten mittels PCA	52

Quantifizierung von Elementgehalten in Böden mittels PLSR	55
5.3 Boden in Form von losem Bodenmaterial	62
5.3.1 Univariate Datenauswertung	62
5.3.2 Multivariate Datenauswertung	64
5.3.3 Messen einer Bodenspur	69
5.4 Vergleich univariate und multivariate Datenauswertung	70
5.5 Einfluss externer Parameter auf das LIBS-Signal	73
5.5.1 Einfluss der Korngröße auf das LIBS-Signal	73
5.5.2 Einfluss der Feuchtigkeit auf das LIBS-Signal	76
6 Zusammenfassung und Ausblick	84
A Anhang	86
A.1 Referenzanalytik	86
A.2 Univariate Datenauswertung von gepresstem Bodenmaterial	90
A.3 Univariate Datenauswertung von losem Bodenmaterial	98
A.4 Multivariate Datenauswertung	107
A.5 Einfluss der Korngröße auf das LIBS-Signal	114
A.6 Einfluss der Feuchtigkeit auf das LIBS-Signal	118
Literaturverzeichnis	120

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematischer Ablauf einer ortsspezifischen Düngung anhand einer flächendeckenden Kartierung in Kombination mit einem Geoinformations- (GIS) und Entscheidungsunterstützungssystem (DSS).	2
2.1	Bodenprofil und dessen Einteilung in Bodenhorizonte.	4
2.2	Einteilung der Bodenarten nach LUFA.	5
2.3	Schematischer Ablauf der konventionellen Nährelementbestimmung in Böden von landwirtschaftlichen Nutzflächen.	8
2.4	Schematische Darstellung der wichtigsten Ereignisse und deren zeitlicher Ablauf im LIBS-Prozess.	12
2.5	Allgemeiner LIBS-Aufbau.	13
2.6	Aufbau eines durch eine Blitzlampe gepulsten Nd:YAG-Lasers und das dazugehörige Termschema des Nd:YAG-Kristalls.	14
2.7	Verschiedene Konfigurationsmöglichkeiten für Doppelpuls-LIBS.	15
2.8	Schematische Darstellung der Genauigkeit und der Varianzen der einzelnen Arbeitsschritte mit ihrem prozentualen Anteil an der Gesamtvarianz bei einer analytischen Messung.	19
2.9	Schematische Darstellung der Projektion der erhaltenen Messdaten in ein neues Koordinatensystem bei der PCA.	21
2.10	Schematische Darstellung der Funktionsweise des bei der PLSR verwendeten NIPALS-Algorithmus.	22
3.1	Schematische Darstellung der Lage der untersuchten Proben innerhalb Deutschlands.	23
3.2	Schematische Darstellung des Aufbaus einer ICP-OES.	24
3.3	Schematische Darstellung des Aufbaus einer WDRFA	27
3.4	Vergleich der mittels ICP-OES und RFA bestimmten Nährelementgehalte.	28
4.1	Labora Aufbau Doppelpuls-LIBS-Gerät.	30
4.2	Zeitliches Zusammenspiel zwischen den Laserpulsen und dem Beginn der Detektion sowie deren Verstärkung.	31
4.3	Einfluss der Laserenergie auf das LIBS-Signal.	32
4.4	Mikroskopaufnahmen eines durch Einzel- bzw. Doppelpuls entstandenen Kraters am Beispiel des lehmigen Schluffbodens G3.	34
4.5	Vergleich der Signalintensitäten von Einzel- und Doppelpuls am Beispiel des Bodens G3.	36
4.6	Einfluss der Presskraft auf das LIBS-Signal.	37
4.7	Atomemissionsspektrum des Bodens NIST2704.	38
4.8	Validierung der Atomemissionslinien.	39
4.9	Test auf Normalverteilung nach Shapiro-Wilk.	41
4.10	Langzeitstabilität des LIBS-Signals.	42

5.1	Schematische Darstellung des Ablaufs der Verarbeitung der LIBS-Rohdaten. . .	44
5.2	Univariates Kalibriermodell und Korrelationsdarstellung von Ca für gepresstes Bodenmaterial am Beispiel der Atomemissionslinie Ca I 428.30 nm gezeigt. . .	46
5.3	Univariates Kalibriermodell und Korrelationsdarstellung von Fe am Beispiel der Atomemissionslinie Fe I 382.78 nm gezeigt.	47
5.4	Residuenplots der univariaten Kalibriermodelle basierend auf CRMs von Ca und Fe für gepresstes Bodenmaterial.	48
5.5	Univariate Modelle basierend auf unterschiedlichen Anzahlen an Proben fürs Trainingsset am Beispiel von Ca und Fe gezeigt.	49
5.6	Residuenplots der univariate Kalibriermodelle basierend auf CRM und Ackerböden und nur Ackerböden von Ca und Fe für gepresstes Bodenmaterial. . . .	50
5.7	Vergleich der univariaten Modelle basierend auf unterschiedlichen Anzahlen an Proben für das Trainingsset.	51
5.8	Bestimmung der Bodenart anhand einer Hauptkomponentenanalyse.	53
5.9	Einfluss verschiedener Datenvorbehandlungen auf das PLSR-Modell.	55
5.10	Korrelationsdarstellung des mittels CRMs erstellten, multivariaten Modells von Ca für gepresstes Bodenmaterial.	57
5.11	Korrelationsdarstellung des mittels CRMs erstellten, multivariaten Modells von Fe für gepresstes Bodenmaterial.	57
5.12	Korrelationsdarstellungen der mittels CRMs und Ackerböden erstellten, multivariaten Modelle von Ca und Fe für gepresstes Bodenmaterial.	59
5.13	Korrelationsdarstellungen der mittels Ackerböden erstellten, multivariaten Modelle von Ca und Fe für gepresstes Bodenmaterial.	60
5.14	Univariate Kalibriermodelle und Korrelationsdarstellungen von Ca für loses Bodenmaterial am Beispiel der Atomemissionslinie Ca I 428.30 nm gezeigt. . .	63
5.15	Univariate Kalibriermodelle und Korrelationsdarstellungen von Fe für loses Bodenmaterial am Beispiel der Atomemissionslinie Fe I 382.78 nm gezeigt. . .	63
5.16	Korrelationsdarstellungen der mittels CRMs erstellten, multivariaten Modelle von Ca und Fe für loses Bodenmaterial.	65
5.17	Korrelationsdarstellungen der mittels CRMs und Ackerböden erstellten, multivariaten Modelle von Ca und Fe für loses Bodenmaterial.	67
5.18	Korrelationsdarstellungen der mittels Ackerböden erstellten, multivariaten Modelle von Ca und Fe für loses Bodenmaterial.	68
5.19	Bodenspur des sandigen Bodens A1 auf drehbarem Probensteller.	69
5.20	Vergleich der univariaten und multivariaten Kalibriermodelle für gepresstes und loses Bodenmaterial am Beispiel von (a) Ca und (b) Fe gezeigt.	71
5.21	Elementverteilungskarten von Ca und Fe am Beispiel des Ackers <i>An der Chaussee</i> vom Gut Wilmersdorf.	72
5.22	Einfluss der Korngröße auf das LIBS-Signal für lose und gepresste Bodenproben.	73
5.23	Foto-Aufnahmen der verschiedenen Korngrößenfraktionen am Beispiel des Bodens Oderbruch.	74
5.24	Einfluss verschiedener Korngrößenfraktionen auf das LIBS-Signal.	75
5.25	PCA-Korngrößen	75
5.26	Gepresster Boden G2 mit (a) Feuchtigkeitsgehalt von 0 %, (b) Feuchtigkeitsgehalt von 5 % und (b) Feuchtigkeitsgehalt von 20 %.	76
5.27	Einfluss der Laserenergie auf das LIBS-Signal in Abhängigkeit von der Bodenfeuchte.	78
5.28	Einfluss der Feuchtigkeit auf die Plasmatemperatur.	78

5.29 Einfluss der Feuchtigkeit auf das LIBS-Signal bei der Verwendung von SP und DP.	79
5.30 Einfluss der Feuchtigkeit auf das LIBS-Signal für verschiedenen Bodenarten und in Form von gepressten Tabletten.	80
5.31 Beziehung zwischen Matrixpotenzial und Wassergehalt anhand einer pF-Kurve am Beispiel eines Sandbodens, eines tonigen Schluffbodens (Lössboden) und eines Tonbodens gezeigt.	80
5.32 Einfluss der Feuchtigkeit auf das LIBS-Signal bei sandigen, losen Böden.	81
5.33 PCA-Feuchtigkeit	81
5.34 PLSR-Feuchtigkeit	82
A.1 Univariate Kalibriermodelle und Korrelationsdarstellungen von Ca für gepresstes Bodenmaterial.	90
A.2 Univariate Kalibriermodelle und Korrelationsdarstellungen von Mg für gepresstes Bodenmaterial.	91
A.3 Univariate Kalibriermodelle und Korrelationsdarstellungen von Mn für gepresstes Bodenmaterial.	92
A.4 Univariate Kalibriermodelle und Korrelationsdarstellungen von Fe für gepresstes Bodenmaterial.	93
A.5 Univariate Kalibriermodelle und Korrelationsdarstellungen von Cu für gepresstes Bodenmaterial.	94
A.6 Univariate Kalibriermodelle und Korrelationsdarstellungen von C für gepresstes Bodenmaterial.	94
A.7 Univariate Kalibriermodelle und Korrelationsdarstellungen von Na für gepresstes Bodenmaterial.	95
A.8 Univariate Kalibriermodelle und Korrelationsdarstellungen von Si für gepresstes Bodenmaterial.	96
A.9 Univariate Kalibriermodelle und Korrelationsdarstellungen von Al für gepresstes Bodenmaterial.	97
A.10 Univariate Kalibriermodelle und Korrelationsdarstellungen von Ca für loses Bodenmaterial.	98
A.11 Univariate Kalibriermodelle und Korrelationsdarstellungen von Mg für loses Bodenmaterial.	99
A.12 Univariate Kalibriermodelle und Korrelationsdarstellungen von Mn für loses Bodenmaterial.	100
A.13 Univariate Kalibriermodelle und Korrelationsdarstellungen von Fe für loses Bodenmaterial.	101
A.14 Univariate Kalibriermodelle und Korrelationsdarstellungen und Korrelationsdarstellungen von Cu für loses Bodenmaterial.	102
A.15 Univariate Kalibriermodelle und Korrelationsdarstellungen von C für loses Bodenmaterial.	102
A.16 Univariate Kalibriermodelle und Korrelationsdarstellungen und Korrelationsdarstellungen von Na für loses Bodenmaterial.	103
A.17 Univariate Kalibriermodelle und Korrelationsdarstellungen und Korrelationsdarstellungen von Si für loses Bodenmaterial.	104
A.18 Univariate Kalibriermodelle und Korrelationsdarstellungen von Al für loses Bodenmaterial.	105

A.19	Univariate Kalibriermodelle von Fe am Beispiel der Atomemissionslinie Ca I 428.30 nm gezeigt.	106
A.20	Univariate Kalibriermodelle von Fe am Beispiel der Atomemissionslinie Fe I 382.78 nm gezeigt.	106
A.21	Korrelationsdarstellungen der multivariaten Modelle von Cu für gepresstes und loses Bodenmaterial.	107
A.22	Korrelationsdarstellungen der multivariaten Modelle von C für gepresstes und loses Bodenmaterial.	107
A.23	Korrelationsdarstellungen der multivariaten Modelle von Mg für gepresstes und loses Bodenmaterial.	108
A.24	Korrelationsdarstellungen der multivariaten Modelle von Mn für gepresstes und loses Bodenmaterial.	109
A.25	Korrelationsdarstellungen der multivariaten Modelle von Na für gepresstes und loses Bodenmaterial.	110
A.26	Korrelationsdarstellungen der multivariaten Modelle von Si für gepresstes und loses Bodenmaterial.	111
A.27	Korrelationsdarstellungen der multivariaten Modelle von Al für gepresstes und loses Bodenmaterial.	112
A.28	Vergleich der univariaten und multivariaten Kalibriermodelle für gepresstes und loses Bodenmaterial.	113
A.29	Einfluss der Korngröße auf das LIBS-Signal für Bodenproben eines Feldes und der Vergleich zwischen losen und gepressten Bodenmaterial.	114
A.30	Einfluss der Korngröße auf das LIBS-Signal für verschiedenen Bodenarten und der Vergleich zwischen losen und gepressten Bodenmaterial.	115
A.31	SEM-Aufnahmen verschiedener Korngrößenfraktionen am Beispiel vom sandi- gen Boden ATB-Feld.	116
A.32	SEM-Aufnahmen verschiedener Korngrößenfraktionen am Beispiel vom tonigen Boden Oderbruch.	117
A.33	Einfluss der Feuchtigkeit auf das LIBS-Signal für verschiedenen Bodenarten und in Form von gepressten Tabletten.	118
A.34	Plasma- und Staubbildung in Abhängigkeit der Bodenfeuchte.	119

Tabellenverzeichnis

2.1	Übersicht der Nährelemente mit deren Gehaltsbereichen für deutsche Ackerböden, deren Funktionen in der Pflanze und auftretende Mangelerscheinungen. . .	6
2.2	Vor- und Nachteile von LIBS.	10
4.1	Übersicht der optimalen Messparameter für die Matrix Boden.	33
4.2	Vergleich des ablatierten Volumens und der ablatierten Masse einer Einzel- bzw. Doppelpuls Messung am Beispiel des sandigen Bodens A1 und des lehmigen Schluffbodens G3.	35
4.3	Übersicht der verwendeten Wellenlängenbereiche und die darin vorkommenden Atomemissionslinien für die einzelnen Elemente.	40
5.1	Übersicht der univariaten Ergebnisse für das mittels CRMs erstellte Kalibriermodell anhand der drei besten Atomemissionslinien des jeweiligen Elements für gepresste Bodenproben.	48
5.2	Einfluss der Probenart und -anzahl des Trainingssets auf die Güte des Modells ausgedrückt durch den RMSEP und RE.	52
5.3	Übersicht der multivariaten Ergebnisse für die mithilfe verschiedener Datenvorbehandlungen und dem Trainingsset aus CRMs und Ackerböden erstellten Modelle für gepresste Bodenproben am Beispiel von Ca und Fe.	56
5.4	Übersicht der multivariaten Ergebnisse für das mittels CRMs erstellte beste Modell des jeweiligen Elements für gepresste Bodenproben.	58
5.5	Übersicht der multivariaten Ergebnisse für das mittels CRMs und Ackerböden erstellte beste Modell des jeweiligen Elements für gepresste Bodenproben. . .	61
5.6	Übersicht der multivariaten Ergebnisse für das mittels Ackerböden erstellte beste Modell des jeweiligen Elements für gepresste Bodenproben.	61
5.7	Übersicht der bestimmten Nachweisgrenzen nach Gleichung 2.9 für verschiedene Atomemissionslinien für die einzelnen Elemente jeweils für 50 kN sowie 0 kN.	62
5.8	Übersicht der univariaten Ergebnisse für das mittels CRMs erstellte Kalibriermodell anhand der drei besten Atomemissionslinien des jeweiligen Elements für lose Bodenproben.	64
5.9	Übersicht der multivariaten Ergebnisse für das mittels CRMs erstellte beste Modell des jeweiligen Elements für lose Bodenproben.	66
5.10	Übersicht der multivariaten Ergebnisse für das mittels CRMs und Ackerböden erstellte beste Modell des jeweiligen Elements für lose Bodenproben.	66
5.11	Übersicht der multivariaten Ergebnisse für das mittels Ackerböden erstellte beste Modell des jeweiligen Elements für lose Bodenproben.	69
5.12	Vergleich der mittels dem multivariaten Modell basierend auf CRMs und Ackerböden berechneten Elementgehalte des Bodens A1 als gepresstes Bodenmaterial (50 kN), loses Bodenmaterial (0 kN) im Aluminiumschälchen bzw. als Spur mit den Referenzwerten der WDRFA (Na-Referenzwert aus ICP-OES Messungen).	70

5.13	Übersicht der ermittelten Werte für die Trockensubstanz, den Wassergehalt nach DIN ISO 11465 sowie den Glühverlust nach DIN 18128.	76
5.14	Übersicht der ermittelten Ca-Gehalte für den Boden bei verschiedenen Feuchtigkeiten anhand des PLSR-Modells mit Einberechnung des Trockenrückstands.	83
A.1	Übersicht der untersuchten Bodenproben.	86
A.2	Programmeinstellungen der Mikrowelle <i>Microwave 3000</i> der Firma <i>Anton Paar</i> .	88
A.3	Messeinstellungen der <i>ICP-OES 5110</i> der Firma <i>Agilent</i>	88
A.4	Übersicht der verwendeten Atomemissionslinien bei der ICP-OES.	88
A.5	Messeinstellungen der <i>MagiX PRO</i> der Firma <i>Panalytical</i>	89

Abkürzungen und Formelzeichen

Abkürzungen

Al	Aluminium
ANOVA	Varianzanalyse (engl. analysis of variance)
C	Kohlenstoff
Ca	Calcium
CRM	zertifiziertes Referenzmaterial (engl. certified reference material)
DP	Doppelpuls (engl. double-pulse)
EDRFA	energie-dispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (engl. energy-dispersive x-ray fluorescence analysis)
Fe	Eisen
ICP-OES	optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (engl. inductively coupled plasma optical emission spectrometry)
LASER	engl. light amplification by stimulated emission of radiation
LIBS	Laserinduzierte Plasmaspektroskopie (engl. laser-induced breakdown spectroscopy)
Mg	Magnesium
Mn	Mangan
N	Stickstoff
Na	Natrium
NIPALS	engl. nonlinear iterative partial least squares
P	Phosphor
PC	Hauptkomponenten
PCA	Hauptkomponentenanalyse (engl. Principal Component Analysis)
PLSR	engl. Partial Least Squares Regression
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse (engl. x-ray fluorescence analysis)

S	Schwefel
Si	Silicium
SP	Einzelpuls (engl. single-pulse)
WDRFA	wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (engl. wavelength-dispersive x-ray fluorescence analysis)

Formelzeichen

A_{ij}	Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Zuständen i und j
A_{mn}	Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Zuständen m und n
a_i	normierte Koeffizienten Shapiro-Wilk-Test
Bias	absolute Messabweichung
d	Abstand
D	Durchmesser
E	Residuen-Matrix
E_{ion}	erstes Ionisationspotential
E_i	Energieniveau des Zustands i
E_m	Energieniveau des Zustands m
ΔE_{ion}	Korrekturparameter
G	Grubbs-Testkriterium
g_i	statistisches Gewicht Zustand i
g_m	statistisches Gewicht Zustand m
h	Plancksches Wirkungsquantum, $6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$
I	Stromstärke
I_{ij}	Intensität der Emission vom Übergang ij
I_{mn}	Intensität der Emission vom Übergang mn
k	Erweiterungsfaktor
k_B	Boltzmann-Konstante, $1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
LOD	Nachweisgrenze (engl. limit of detection)
LOQ	Bestimmungsgrenze (engl. limit of quantification)

m	Anstieg der Regressionsgerade
$m_{\text{abl.}}$	ablatierte Masse
m_e	Elektronenmasse, 9.11×10^{-31} kg
n	Beugungsordnung
n_e	Elektronendichte
N	Anzahl
X	Datenmatrix
\bar{x}	Mittelwert der Wiederholungsmessungen
x_e	ermittelter Wert
x_i	Wert der Messung i
x_r	Referenzwert
x_w	wahrer Wert
L^T	Loading-Matrix
R^2	Bestimmtheitsmaß
RE	relative Messabweichung
RMSE	Wurzel der mittleren Fehlerquadratsumme (engl. root mean square error)
RMSEC	Wurzel der mittleren Fehlerquadratsumme der Kalibrierung (engl. root mean square error of calibration)
RMSECV	Wurzel der mittleren Fehlerquadratsumme der Kreuzvalidierung (engl. root mean square error of cross validation)
RMSEP	Wurzel der mittleren Fehlerquadratsumme der Vorhersage (engl. root mean square error of prediciton)
s^2	Stichprobenvarianz
s	Standardabweichung
t	Studentfaktor
T	Temperatur
U	Spannung
u_e	erweiterte Messunsicherheit
u_c	kombinierte Messunsicherheit
$V_{\text{abl.}}$	ablatiertes Volumen

W	Wiederfindungsrate
w	Wert der Teststatistik
I	Atom
II	Ion
λ	Wellenlänge
λ_{mn}	Wellenlänge der Emission des Übergangs mn
λ_{ij}	Wellenlänge der Emission des Übergangs ij
ρ	Dichte
σ^2	Varianz
θ	Braggwinkel

1 Einleitung und Zielsetzung

In Anbetracht der steigenden Bevölkerungszahl und begrenzten landwirtschaftlich nutzbaren Flächen ist eine effiziente Bewirtschaftung dieser unabdingbar. Aufgrund der natürlichen und anthropogenen, heterogenen Verteilung der Nährelemente im Boden kommt es durch die flächen-einheitliche Aufbringung von Düngemitteln auf mehrere Hektar Ackerflächen an einigen Stellen zu einer Unter- bzw. Überversorgung mit Nährelementen [1]. Die Folgen sind Ertragsverluste, eine Verschwendung von Ressourcen und die damit verbundene Umweltbelastung durch Verunreinigung des Grundwassers und den hohen Energiebedarf bei der Düngemittelherstellung. Erste Untersuchungen zeigen, dass eine ortsspezifische Bewirtschaftung (engl. Precision Agriculture) die Bodenqualität und das Pflanzenwachstum verbessern kann. In der Praxis wird diese aber kaum angewandt und findet eine geringe Akzeptanz bei den Landwirten, da es an kostengünstigen, flächendeckenden Kartierungsmethoden fehlt. Die konventionelle Nährelementbestimmung ist durch die Probenahme und Laboranalysen mit einem enormen Zeit- und Kostenfaktor verbunden. Des Weiteren stehen die Analyseergebnisse erst nach einigen Wochen zur Verfügung. Es werden also schnelle, kostengünstige Kartierungsmethoden für Nährelementgehalte in Böden benötigt [2]. Durch deren Kopplung mit einem Entscheidungsunterstützungssystem (DSS, engl. decision support system) kann dem Landwirt eine Echtzeit-Düngeempfehlung übermittelt werden. Hierzu wird detailliertes Wissen über die Bodeneigenschaften sowie die Bodenprozesse benötigt. Aufgrund der vielfältigen Bodeneigenschaften ist eine Verknüpfung von verschiedenen Messmethoden bzw. Messsensoren (engl. sensor fusion) miteinander notwendig. Durch die Verknüpfung und Anwendung komplexer, mathematischer Algorithmen können Korrelationen zwischen den verschiedenen Bodeneigenschaften bestimmt werden und zum besseren Verständnis von Böden beitragen.

BonaRes ist eine vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderte Initiative und beschäftigt sich mit Boden als nachhaltige Ressource für die Bioökonomie [3]. Sie hat das Ziel, detaillierte Informationen über Bodeneigenschaften und -prozesse zu sammeln und so für eine nachhaltige Verbesserung der Bodenqualität zu sorgen. Das Innovationsprogramm besteht aus zehn interdisziplinären Forschungsprojekten. Das Teilprojekt I4S (engl. intelligence for soil) arbeitet beispielsweise an der Entwicklung einer DSS-gestützten Sensorplattform für ein ortsspezifisches Management der Bodenfruchtbarkeit. Durch eine gezielte Düngung können die Ressourcen effizient genutzt, die Erträge gesteigert sowie die Umwelt geschont werden. Im Rahmen des I4S Projekts sollen neue Messverfahren für eine hochauflösende Kartierung verschiedener Bodeneigenschaften wie Textur, pH-Wert, Makro- und Mikronährelementgehalte entwickelt werden.

Eine geeignete Methode stellt die laserinduzierten Plasmaspektroskopie (LIBS, engl. laser-induced breakdown spectroscopy) dar, die durch die Wechselwirkung eines Laser mit der Probe ein Plasma bildet, welches charakteristische Strahlung emittiert. Diese gibt wiederum Aufschluss über die elementare Zusammensetzung einer Probe. Die LIBS bietet eine simultane Multielementanalyse mit kaum bis keiner Probenvorbereitung und kann

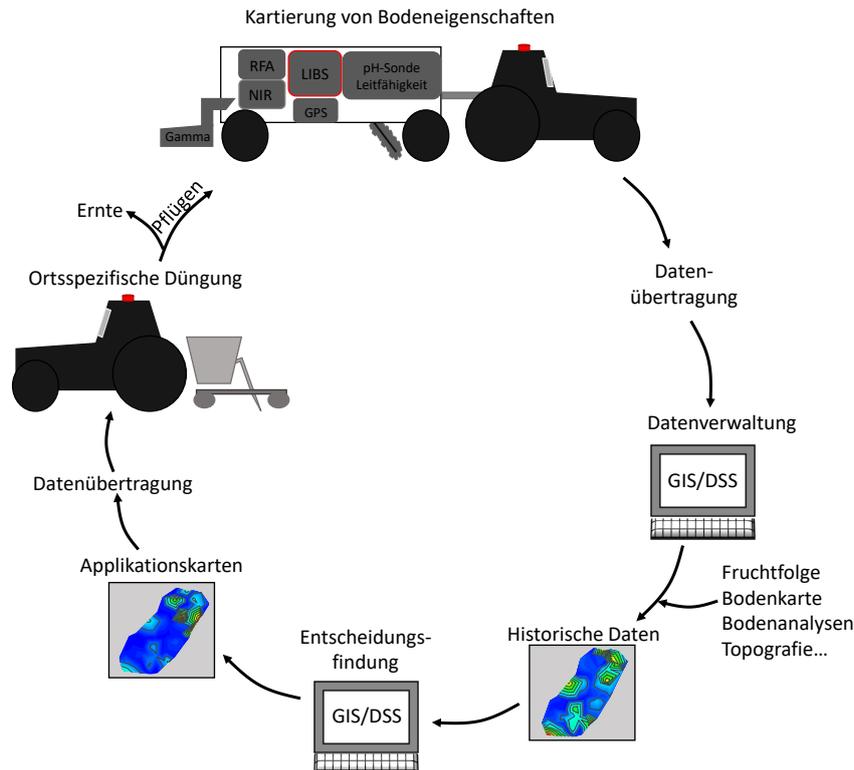


Abbildung 1.1: Schematischer Ablauf einer ortspezifischen Düngung anhand einer flächendeckenden Kartierung in Kombination mit einem Geoinformations-(GIS) und Entscheidungsunterstützungssystem (DSS) nach [4]. Die Kartierung der Bodeneigenschaften erfolgt dabei mithilfe verschiedener Sensoren (pH-Sonde, Leitfähigkeits-, Gamma-, NIR-, RFA-, LIBS-Sensor etc.) auf einer speziell angefertigten Plattform.

durch Faseroptiken ferngesteuert werden. Aufgrund dieser Eigenschaften wurde sie bereits erfolgreich in der Prozesskontrolle bei der Stahlverarbeitung und zur Gesteinsanalyse auf dem Mars eingesetzt.

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung und Validierung einer Online-Analyse für die Bestimmung von Nährelementen in Böden basierend auf der laserinduzierten Plasmaspektroskopie. Ein wichtiger Aspekt ist dabei die Bereitstellung geeigneter Referenzwerte zur Methodenvalidierung. Des Weiteren müssen die Messparameter hinsichtlich der Matrix Boden optimiert und geeignete Atomemissionslinien für die Quantifizierung der Nährelemente ausgewählt werden. Zentraler Punkt der Arbeit ist der Vergleich zwischen univariaten und multivariaten Ansätzen zur Kalibriermodellerstellung für die einzelnen Zielanalyten. Es wird gezeigt, dass mithilfe einer multivariaten Datenauswertung signifikante Verbesserungen bei der Vorhersage von Elementgehalten erzielt werden können. Des Weiteren werden Untersuchungen zu verschiedenen Probendarbietungsarten in Form von gepresstem und losem Bodenmaterial durchgeführt und miteinander verglichen. Außerdem wird der Einfluss externer Parameter wie Korngrößen und Feuchtigkeiten auf die LIBS-Messungen untersucht.

2 Stand des Wissens und der Technik

2.1 Bodencharakteristik

2.1.1 Aufbau Boden – Bodentypen und Bodenarten

Böden sind Naturkörper, die durch jahrhundertelange Umsetzungsprozesse entstanden sind und aufgrund ihres Aufbaus und ihrer Bestandteile eine komplexe Matrix aufweisen. Ausgangsmaterial sind Gesteine, die durch physikalische und chemische Verwitterung in Bodenmaterial umgewandelt werden. Die Bodenbildung wird dabei von verschiedenen Faktoren wie dem Klima, Zeit, Relief, Wasser, Flora und Fauna sowie dem Menschen beeinflusst. Je nach Art des Ausgangsgesteins (Magmatite, Sedimentite oder Metamorphite) und der Einflussfaktoren enthalten Böden unterschiedliche Mineralien, bei denen es sich vorwiegend um anorganische Substanzen handelt. Diese setzen sich aus den Elementen Si, O (als Anionen) und Ca, Mg, Mn, Fe, Al, Na und K (als Kationen) zusammen und liegen in einer Vielzahl von Verbindungen vor, z. B. in Form von Silicaten, Oxiden oder Carbonaten. Durch die chemische Verwitterung können diese in eine lösliche Form überführt werden und von Pflanzen oder Mikroorganismen aufgenommen werden.

Die Bodenbildung findet zunächst an der Erdoberfläche statt und dringt mit der Zeit immer tiefer in das Gestein vor. Es entstehen verschiedene Schichten mit unterschiedlichen Eigenschaften und Farbgebungen, die sich klar voneinander abgrenzen. Diese Schichten werden in der Bodenkunde Horizonte genannt, wobei innerhalb eines Horizonts der Boden ähnliche Eigenschaften aufweist. Die verschiedenen Horizonte entstehen durch physikalische und chemische Verwitterung sowie biologische Aktivitäten von Pflanzenwurzeln, Bodenlebewesen und Mikroorganismen. Die Anzahl der Horizonte eines Bodens können dabei von Standort zu Standort variieren. Die Bezeichnung der Horizonte erfolgt dabei nach einer genau definierten Nomenklatur. In Großbuchstaben ist die Lage im Bodenprofil und die Zugehörigkeit zum Humus-, Mineral- oder Grundwasserkörper deklariert. Vorangestellte Kleinbuchstaben dienen zur näheren Beschreibung des Gesteins und nachgestellte Kleinbuchstaben wiederum geben Informationen über spezifische Wirkungen bodenbildender Prozesse. Für eine detaillierte Auflistung der Buchstaben und deren Bedeutung sei auf die weiterführende Literatur [5] verwiesen. Des Weiteren werden Übergangshorizonte in der Horizontbezeichnung durch Bindestriche getrennt und die Abfolge der Horizonte ergibt einen bestimmten Bodentyp. Ah/Al/Bt/C entspricht z. B. dem Typ Parabraunerde. In Abbildung 2.1 ist das Bodenprofil und die Unterteilung in die typischen Bodenhorizonte O (organischer Horizont), A (Mineralhorizont im Oberboden), B (Mineralhorizont im Unterboden) und C (Ausgangsgestein) schematisch dargestellt sowie das Profil eines realen Ackerbodens gezeigt. Je dunkler die Farbe des Horizonts, desto höher ist der Humusgehalt und somit der Anteil des organischen Kohlenstoffs (OC).

Bodentypen weisen unterschiedliche Erscheinungsformen und Entwicklungsstadien auf, wobei Böden des gleichen Bodentyps demnach ähnliche Entwicklungsstadien und Horizontkombinationen aufweisen. Für die Vielzahl an Bodentypen gibt es je nach Land unterschiedliche Klassifikationssysteme. In dieser Arbeit wird sich auf die deutsche Boden-

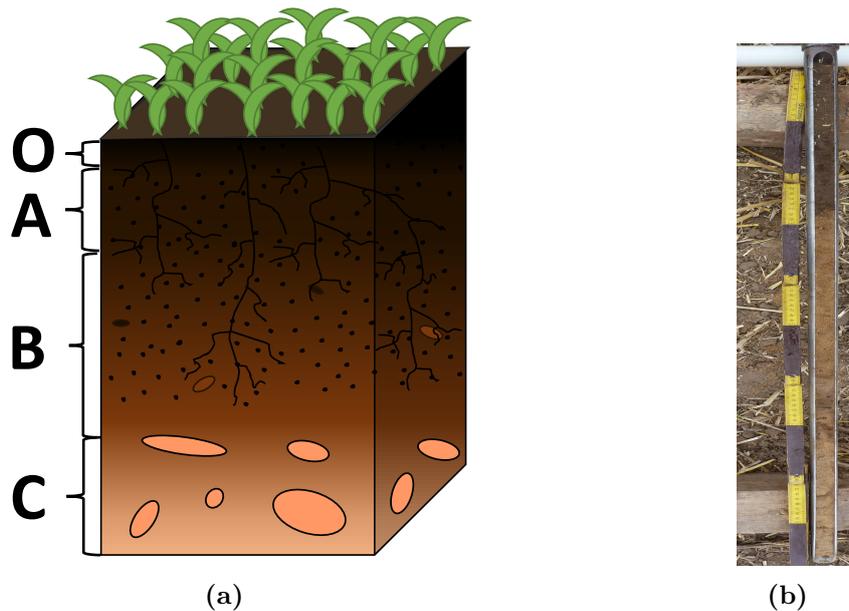


Abbildung 2.1: (a) Schematische Darstellung des Bodenprofils und Unterteilung in die typischen Bodenhorizonte O (organischer Horizont), A (Mineralhorizont im Oberboden), B (Mineralhorizont im Unterboden) und C (Ausgangsgestein) nach [7]. (b) Typisches Bodenprofil eines realen Ackerbodens durch einen Vertikalschnitt mittels eines Pürckhauers¹.

systematik anhand der bodenkundlichen Kartierungsanleitung (KA5) gestützt [6]. Die mitteleuropäischen Bodentypen lassen sich in die vier Hauptkategorien Landböden (terrestrische Böden), Grundwasserböden (semiterrestrische Böden), Unterwasserböden (subhydrische Böden) und Moore unterteilen. Anschließend erfolgt die Unterteilung in die Bodenklassen [5]. Zu den in Deutschland wichtigsten landwirtschaftlich genutzten Bodentypen gehören die Tschernosem (Schwarzerde), Braunerde, Parabraunerde, Pararendzina und Gley.

Neben den Bodentypen lassen sich Böden außerdem in sogenannte Bodenarten einordnen. Die Bodenarten sind dabei in die vier Hauptgruppen Sand (S), Schluff (U), Lehm (L; Mischung aus S, U und T) und Ton (T) eingeteilt. Danach folgt die Unterteilung in die Untergruppen, deren Bezeichnung sich aus der Hauptgruppe und einer Eigenschaft ergibt z. B. T1 für toniger Lehm. Für die Bestimmung der Bodenart bzw. Textur wird die Korngrößenverteilung innerhalb des Feinbodens (Korngrößenfraktion ≤ 2 mm) untersucht. Für die Bestimmung der Textur gibt es verschiedene Methoden. Die älteste und simpelste Methode ist die Fingerprobe nach DIN 19682-2 [8], bei der der Feinboden zwischen den Fingern geformt und gerollt wird und auf Körnigkeit, Mehligkeit und Bindigkeit untersucht wird. Nachteil dieser Methode ist, dass die Probe eine gewisse Feuchtigkeit besitzen muss, die Person ausreichend Erfahrung aufweisen muss und nur eine grobe Abschätzung der Korngrößenverteilung gemacht werden kann [9]. Eine weitere Möglichkeit ist die Ermittlung der Sandfraktion durch Sieben und der Schluff- und Tonfraktion durch Sedimentation nach DIN ISO 11277 [10]. Des Weiteren wird auch die Pipett oder Aräometer-Methode verwendet, die auf unterschiedliche Sinkgeschwindigkeiten der vorwiegend runden Sandkügelchen

¹Modifiziertes Bild. Original von den Projektpartnern in der I4S-Cloud bereitgestellt.

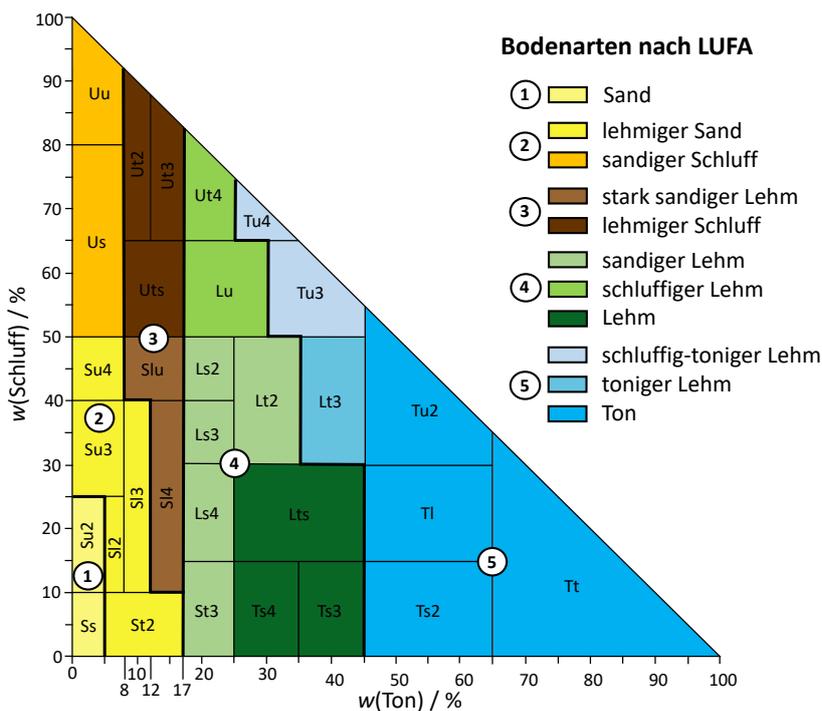


Abbildung 2.2: Einteilung der Bodenarten nach LUFA in Form eines Dreiecksdiagramms. Die Einteilung erfolgt nach den Massenanteilen an Ton, Schluff und Sand. Insgesamt werden 31 verschiedene Bodenartenuntergruppen unterschieden.

mit kleiner Oberfläche und Tonblättchen mit großer Oberfläche basiert. Diese Methode ist jedoch sehr zeitaufwändig. Neue Alternativmethoden sind z. B. die Laserbeugung [11] und die Gammastrahlung [12]. Auch für die Bodenarten existieren unterschiedliche Klassifikationssysteme, wobei in dieser Arbeit die Einteilung ebenfalls nach KA5 erfolgt. Nach der KA5 gibt es 31 verschiedene Bodenartenuntergruppen, welche als Dreiecksdiagramm in Abbildung 2.2 dargestellt sind. Wie im Dreieck erkennbar ist, erfolgt die Einteilung nach den Massenanteilen an Ton, Schluff und Sand.

2.1.2 Makro- und Mikronährelemente

Wie bereits im Kapitel 2.1.1 erwähnt, stammen die Mineralien und somit die Nährelemente aus dem Ausgangsgestein. Die Nährelemente können gelöst bzw. als lösliche Salze, adsorbiert an der Oberfläche oder auch in schwer austauschbarer Form, z. B. in den Zwischenschichten von Tonmineralien oder eingeschlossen im intramolekularen Porenraum von Oxiden, vorliegen. Die von der Pflanze benötigten Nährelemente werden in Makro- und Mikronährelemente unterteilt, welche jeweils in hohen bzw. niedrigen Mengen benötigt werden. Zu den Makronährelementen zählen N, K, Ca, Mg, P, S und zu den Mikronährelementen Cl, Fe, Mn, B, Zn, Cu, Ni, Mo (jeweils in absteigender Reihenfolge zum Bedarf der Pflanze). Darüber hinaus gibt es nützliche Elemente, die für die Pflanze nicht essentiell sind, jedoch das Wachstum und die Resistenz der Pflanze fördern. Zu den nützlichen Elementen zählen z. B. Si und Na [5]. Der Nährelementbedarf variiert je nach Art und Sorte der Pflanze. In Tabelle 2.1 sind die Elementgehaltsbereiche in deutschen Ackerböden, wichtige Funktionen der einzelnen Nährelemente für die Pflanze sowie auftretende Mangelerscheinungen zusammengefasst.

Tabelle 2.1: Übersicht der Nährelemente mit deren Gehaltsbereichen für deutsche Ackerböden, deren Funktionen in der Pflanze und auftretende Mangelercheinungen.

Nähr- element	Gehaltsbereich in dt. Acker- böden / wt.%	Funktionen in der Pflanze	Mangelercheinungen
Makronährelemente			
K	0.648–3.729	Regulierung Wasserhaushalt Aktivator von Enzymen Dürre- und Frostresistenz Einstellung osmotischer Druck	Welkerscheinungen Chlorose Nekrose
Ca	0.099–9.454	pH-Regulator Stabilität Zellwand wichtiger Baustein für z. B. Phytin, Pektin Beeinflussung Pflanzen- verfügbarkeit anderer Nährelemente	Chlorose Strippigkeit Fruchtendfäule Herzfäule
Mg	0.237–2.338	wichtiger Baustein für z. B. Chlorophyll, Phytin Aktivator vieler Enzyme Beeinflussung Quellzustand von Zellen	Chlorose
P	0.005–0.339	Energietransfer (ATP, ADP) Synthese org. Substanzen Zellbaustein	Chlorose Nekrose Rotfärbung älterer Blätter gehemmtes Wachstum
S	0.001–0.419	Bestandteil vieler Pflanzeninhaltsstoffe wichtig für Protein- und Chlorophyllsynthese	Chlorose Missbildung der Blätter und Weißfärbung der Blüten z. B. beim Raps
Mikronährelemente			
Mn	0.009–0.271	Aktivierung von Enzymen z. B. der Chlorophyll-, Eiweiß- und Photosynthese	Chlorose Dörrfleckenkrankheit

Fe	0.593–7.803	Baustein für Chlorophyll und Proteinen Aktivierung von Enzymen z. B. der Photosynthese	Chlorose Bronzing
Cu	0.000–0.011	Bestandteil von Enzymen der Chlorophyll-, Eiweiß- und Photosynthese	Chlorose Verkümmerung Spitzentriebe
Zn	0.001–0.048	Aktivierung von Enzyme z. B. Phosphatasen, Proteinasen Chlorophyllbildung Wuchsstoffsynthese	Chlorose gehemmtes Wachstum Kleinblättrigkeit
nützliche Elemente			
Na	0.126–0.950	Ausgleich K-Mangel durch Übernahme einiger Ionenfunktionen des K Regulierung Wasserhaushalt Wachstumsförderung	n.a.
Si	18.206–44.211	Förderung von Wachstum und Resistenz	n.a.
Al	2.103–9.667	n.a.	n.a.
C	0.313–3.644	Bestandteil vieler Pflanzeninhaltsstoffe	n.a.

Eine optimale Versorgung der Pflanze mit den jeweiligen Nährelementen durch Düngung ist für die Ertragssteigerung unerlässlich. Jedoch können zu hohe Gehalte die Pflanze schädigen und zu Ernteeinbußen sowie einer Verunreinigung des Grundwassers führen. Die Düngung erfolgt mit mineralischen oder organischen Düngern nach der Düngeverordnung (DüV 2017) [13]. Die VDLUFA hat hierzu sogenannte Versorgungsbereiche definiert, welche die erforderlichen Düngemaßnahmen ergeben. Diese gehen von A (sehr niedriger Gehalt, stark erhöhte Düngung) bis zu E (sehr hoher Gehalt, keine Düngung), wobei der Versorgungsbereich C als optimal für die Pflanze angesehen wird [5].

Für eine gezielte Düngung muss daher genau erfasst sein, wie hoch der Gehalt der einzelnen Nährelemente im jeweiligen Boden ist. Die Bestimmung der Nährelemente wird im Kapitel 2.1.3 näher erläutert.

2.1.3 Konventionelle Nährelementbestimmung in Böden

Zum heutigen Zeitpunkt findet keine flächendeckende Kartierung aller landwirtschaftlichen Nutzflächen Deutschlands statt. Es gibt aber ca. 215 Dauerfeldversuche unterschiedlicher Hektargrößen die innerhalb Deutschlands verteilt sind. Eine genaue grafische Darstellung und detaillierte Informationen zu den Versuchen finden sich auf [14]. Bei Dauerfeldver-

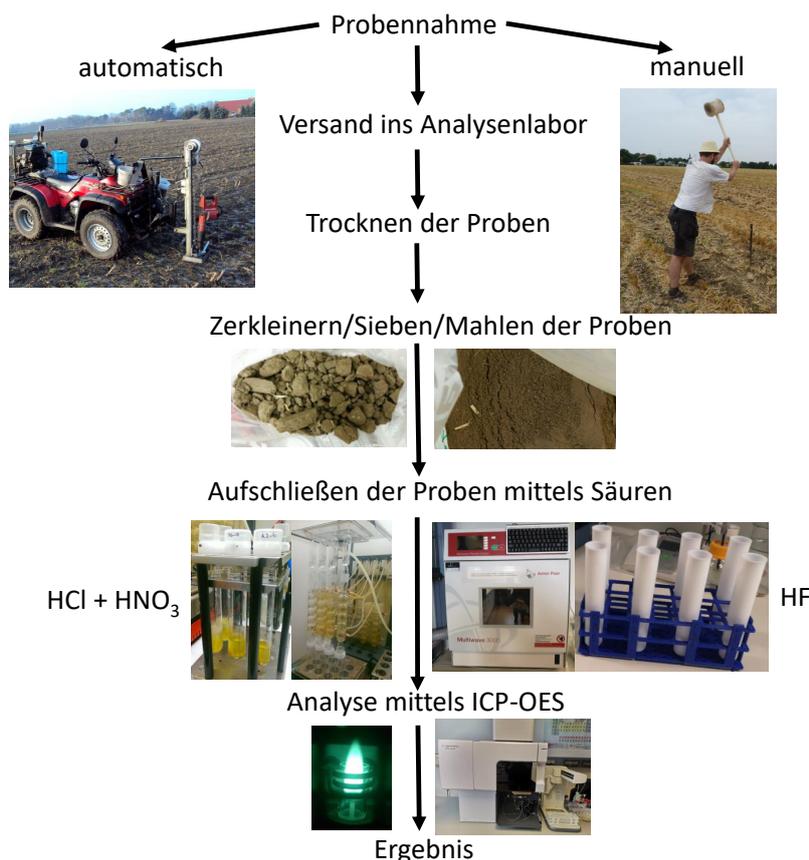


Abbildung 2.3: Schematischer Ablauf der konventionellen Nährstoffbestimmung mit automatischer [15] bzw. manueller Probennahme von landwirtschaftlichen Nutzfleichen.

suchen handelt es sich um landwirtschaftliche Untersuchungen, die bereits mindestens 20 Jahren andauern und ein festes Design besitzen. Die Nährstoffanalyse bei den Dauerfeldversuchen erfolgt im Labor. Ein schematischer Ablauf der konventionellen Nährstoffbestimmung in Böden ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

Für die Kartierung einer landwirtschaftlichen Nutzfläche werden je nach Hektargröße sogenannte Rasterpunkte festgelegt, an denen die Beprobung stattfindet. Die Anzahl und Positionierung der Rasterpunkte erfolgt nach DIN ISO 10381-1 [16], wobei es eine Vielzahl von Probennahmemustern gibt, wie zum Beispiel das Zick-Zack-Muster. Für die Beprobung zur konventionellen Nährstoffbestimmung wird an jedem Rasterpunkt Bodenmaterial aus dem Bodenhorizont A (0–30 cm) entnommen, da dieser ständig landwirtschaftlich bearbeitet wird und hier die stärkste Durchwurzelung auftritt. Die Probennahme erfolgt in den meisten Fällen immer noch händisch mittels eines Pürckhauers. In wenigen Ausnahmefällen wird bereits mit einem automatisierten Probennehmer gearbeitet. Für die Repräsentativität der Probe werden sogenannte Mischproben entnommen, welche den durchschnittlichen Gehalt einer Substanz innerhalb eines definierten Horizonts widerspiegeln. Meist reicht die Probenmenge eines Einstiches nicht aus, sodass an mehreren dicht beieinander liegenden Punkten Einstiche entnommen werden und zu einer Sammelprobe vereinigt werden. Dabei ist zu beachten, dass die Sammelprobe aus äquivalenten Teilen der Einstiche besteht und repräsentativ für alle Einstiche ist [17]. Für die Vergleichbarkeit der einzelnen Rasterpunkte ist es besonders wichtig, dass alle Sammelproben dieselbe Anzahl an Einstichen besitzen. Die DIN ISO 10381-1 [16] gibt vor, dass mindestens 500 g

feldfrischer Boden für chemische Untersuchungen entnommen werden sollten. Nachdem alle Rasterpunkte beprobt wurden, werden die Proben ins Analysenlabor geschickt, wo sie zunächst ein bis zwei Wochen an der Luft getrocknet werden. Anschließend werden sie zerkleinert und auf eine Korngrößenfraktion ≤ 2 mm gesiebt, da nur der Feinboden analysiert wird.

Für die konventionelle Nährelementbestimmung in Böden gibt es verschiedene Methoden. Häufig werden jedoch nur einzelne Nährelemente bestimmt. Zu diesen Methoden gehören beispielsweise die Calcium-Acetat-Lactat (CAL) oder Doppellactat (DL) Methode zur Bestimmung von P und K, die Mg(CaCl₂)-Methode nach Schachtschabel zur Mg-Bestimmung, Bestimmung der Mn-Versorgung im Boden als aktives Mn nach Schachtschabel und die Cu-Bestimmung nach Westerhoff. Heutzutage wird aber auch häufig die CAT-Methode verwendet bei der mehrere Elemente (Mg, Mn, Cu, Zn, Na und B) nebeneinander bestimmt werden können [5]. Im Gegensatz dazu ermöglicht ein Säureaufschluss und die anschließende Analyse mittels optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES, engl. inductively coupled plasma optical emission spectrometry) die simultane Bestimmung von allen Nährelementelementen im Boden. Darüber hinaus können auch Schwermetalle, die den Boden negativ belasten, bestimmt werden. Für das Aufschließen des Bodens und je nach Fragestellung gibt es verschiedene Säuremischungen. Am häufigsten wird der Königswasseraufschluss nach DIN ISO 11466 [18] verwendet, da dies ein standardisiertes und gut vergleichbares Verfahren ist. Bei diesem Aufschluss wird die Bodenprobe jedoch nicht vollständig aufgeschlossen und es bleibt ein Rückstand zurück. Insbesondere Silicate und darin eingeschlossene Elemente werden nicht aufgeschlossen. Für einen Totalaufschluss eignet sich daher ein mikrowellen-assistierter Flusssäureaufschluss, mit dem die gesamte Probe aufgeschlossen und anschließend analysiert werden kann.

Die konventionelle Art der Nährelementbestimmung ist sehr zeitaufwändig und mit einem hohen Chemikalienverbrauch sowie -abfall verbunden. Des Weiteren stehen die Analyseergebnisse erst nach einigen Wochen zur Verfügung. Um eine Nährelementbestimmung in Echtzeit zu realisieren, bedarf es daher schneller, mobil einsetzbarer und verlässlicher Methoden.

Ziel dieser Arbeit ist es ein geeignetes Online-Analyseverfahren für die Nährelementbestimmung in Böden basierend auf der laserinduzierten Plasmaspektroskopie zu entwickeln und zu validieren.

2.2 Laserinduzierte Plasmaspektroskopie

Die LIBS ist eine spezielle Art der Atomemissionsspektroskopie (AES), bei der sowohl Probenvorbereitung, Atomisierung als auch die Anregung der Probe mittels eines Lasers erfolgt [19]. Ein enormer Vorteil gegenüber den klassischen Varianten wie der ICP-OES ist, dass die Probe nicht in flüssiger Form vorliegen muss, sondern direkt als Feststoff analysiert werden kann. Weitere Vor- und Nachteile sind in Tabelle 2.2 aufgelistet.

Aufgrund der genannten Vorteile ist das Interesse an der LIBS-Technik in den letzten Jahren stark gestiegen und sie erfreut sich einem breiten Anwendungsspektrum. Es folgt ein kurzer Überblick der verschiedenen Anwendungsgebiete und -möglichkeiten von LIBS. Für einen ausführlicheren Einblick werden dem Leser die nachfolgenden Übersichtsartikel empfohlen. Für allgemeine Anwendungen von LIBS empfiehlt sich [20, 21], für Industrieanwendungen [22, 23] und für landwirtschaftliche Fragestellungen [24–26].

Tabelle 2.2: Vor- und Nachteile von LIBS.

Vorteile	Nachteile
schnelle, simultane Multielementanalyse	Matrixeffekte und Interferenzen zwischen den Elementen
nahezu zerstörungsfrei	Relativmethode → vorherige Kalibrierung mit matrix-ähnlichen Proben, z. B. Referenzmaterialien, notwendig
kaum bis keine Probenvorbereitung	schlechte Reproduzierbarkeit des Ablationsprozesses und der Plasmaeigenschaften
Analyse von festen, flüssigen und gasförmigen Proben	
einfache Handhabung nach Kalibrierung	
mobil einsetzbar durch faseroptische Signalübertragung	
orts- und tiefenauflösende Messungen	

2.2.1 LIBS in Industrie und Forschung

Mittels LIBS können feste, flüssige [27] und gasförmige [28] Proben sowohl qualitativ als auch quantitativ analysiert werden, wodurch sich ein breites Anwendungsspektrum ergibt. In der Archäologie wird LIBS z. B. für die Analyse von Gemälden [29], Keramik [30] und antiken Marmorproben [31] verwendet. Des Weiteren wird es beim Militär für die Detektion von Sprengstoffen [32] und bei der Raumfahrt [33,34] eingesetzt. Insbesondere für Fragestellungen der Prozessanalytik, wo eine direkte Echtzeit-Analyse notwendig ist, stellt die LIBS eine geeignete Methode dar. Beispielweise wird sie mehrfach für die Qualitätskontrolle bei der Stahlherstellung [35–37] und in der Pharmazie [38,39] eingesetzt. Darüber hinaus wird LIBS für die Rohstoffrückgewinnung z. B. von Aluminiumlegierungen [40] und Klärschlammmaschen [41] genutzt. Die Übertragung der Signale durch Faseroptiken ermöglicht außerdem eine Fernanalyse, was insbesondere für die Untersuchung von schwer zugänglichen Prozessen von Bedeutung ist, wie z. B. die Prozesskontrolle in Atomreaktoren [42], die unterirdische Bestimmung von Schwermetallen in Böden [43] oder die direkte Online-Analyse der elementaren Zusammensetzung von Legierungen in der Schmelze [44]. Ein weiteres Feld ist die Untersuchung von biologischen Materialien [45] und die Bildgebung mittels LIBS [46]. In den letzten Jahren hat das Interesse an LIBS auch für landwirtschaftliche Fragestellungen stark zugenommen. LIBS wurde z. B. für die Untersuchung von Düngemitteln [47] und Pflanzen [48] verwendet. Des Weiteren wird LIBS bereits für einige Bodenuntersuchungen genutzt. Ferreira et al. [49, 50] bestimmten mittels LIBS den Anteil an organischer Substanz und den pH-Wert in Böden. Popov et al. [51, 52] nutzen LIBS für die Bestimmung von Schwermetallen in Böden. Des Weiteren gibt es erste Untersuchungen zur Bestimmung von Nährelementen in Böden [53, 54]. Dabei wurde bis jetzt nur eine geringe Anzahl an Bodenproben, die meist nur aus einer Region stammen, mit vergleichsweise geringer Variation in den Elementkonzentrationen untersucht. Des Wei-

teren werden für die Kalibrierung meist nur zertifizierte Referenzmaterialien (CRMs, engl. certified reference materials) verwendet. In dieser Arbeit werden neben CRMs auch reale Ackerböden für die Kalibrierung verwendet. Dabei stammen diese Proben von deutschen Ackerböden aus unterschiedlichen Regionen Deutschlands und weisen dementsprechend eine hohe Diversität in der Zusammensetzung und Textur auf. In dieser Arbeit wurde versucht ein für Böden universelles Kalibriermodell zu erstellen, um eine ortsunabhängige Nährelementanalyse mittels LIBS zu ermöglichen. Insgesamt wurden 651 Bodenproben analysiert und die Ergebnisse mit Referenzwerten aus ICP-OES- und WDRFA-Messungen verglichen. Weiterhin wurde für verschiedene Bodenarten der Einfluss von Korngrößen- und Feuchtigkeit auf das LIBS-Signal untersucht. Diese Arbeit liefert essentielle Informationen für eine direkte Analyse von Nährelementen auf dem Acker mittels LIBS und leistet einen wichtigen Beitrag zu einer fortschrittlichen und zukunftsfähigen Nutzung von Ackerflächen.

2.2.2 Funktionsweise und Aufbau

Abbildung 2.4 zeigt die wichtigsten Ereignisse und deren zeitlichen Ablauf im LIBS-Prozess. Durch das Fokussieren eines hochenergetischen, kurz gepulsten Lasers auf die Probe kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen dem Laser und der Probe (1). Die Energie vom Laser wird von der Probe absorbiert und die Probe erwärmt sich aufgrund der hohen Energiedichte. Die Probe beginnt zu schmelzen und zu verdampfen. Es erfolgt eine Abtragung des Probenmaterials an der Oberfläche. Durch die hohen Temperaturen und Wechselwirkungen mit der Umgebung wird ein Plasma ($T = 10\,000\text{--}20\,000\text{ K}$) gebildet (2). Diese beiden Ereignisse laufen sehr schnell ab und dauern nur einige Nanosekunden. Anschließend beginnt das Plasma zu expandieren und eine Schockwelle wird freigesetzt durch die einzelne Partikel herausgeschleudert werden. Es entsteht eine sogenannte Plasmawolke in der sich ionisierte, atomisierte, neutrale und auch angeregte Teilchen des abgetragenen Probenmaterials befinden (3). Zu Beginn des Plasmas ist aufgrund von inverser Bremsstrahlung und Rekombination das sogenannte Weißlicht dominierend. Diese Strahlung klingt viel schneller ab als die durch Relaxation der angeregten Teilchen in den Grundzustand hervorgerufene Emission. Dadurch kann nach wenigen Mikrosekunden die elementspezifische Emission in Form eines Atomemissionsspektrums detektiert werden (4). Dem Spektrum können also wertvolle qualitative als auch quantitative Informationen über die elementare Zusammensetzung der Probe entnommen werden. Während dessen kühlt das Plasma innerhalb einiger Mikrosekunden ab (5). Am Ende des LIBS-Prozesses bleibt ein kleiner Krater aufgrund der Ablation des Probenmaterials zurück (6). Die Breite und Tiefe des Kraters hängt dabei von der Beschaffenheit und den Eigenschaften der Probe, sowie den Eigenschaften des Lasers (Wellenlänge und Pulsdauer) ab.

Ein LIBS-Gerät besteht im Allgemeinen (siehe Abbildung 2.5) aus einem Laser, der mittels Spiegeln auf die Probenoberfläche fokussiert wird. Die vom Plasma emittierte Strahlung wird dann mithilfe einer optischen Faser in das Spektrometer gekoppelt, wo das Licht durch Optiken in die einzelnen Wellenlängen aufgespalten wird und anschließend vom Detektor detektiert, in elektrische Signale umgewandelt und dann an den Computer weitergeleitet wird.

Der erste funktionstüchtige Laser wurde 1960 von Maiman [56] entwickelt und lieferte einen essentiellen Grundbaustein für die LIBS. Das erste laserinduzierte Plasma auf einer Oberfläche wurde 1962 von Brech und Cross mittels eines Rubinlasers erzeugt [57]. Jedoch verfügte der Rubinlaser über eine unzureichende Puls-zu-Puls-Stabilität und LIBS galt daher zu diesem Zeitpunkt noch als eine nicht verlässliche Methode. Durch die Verfügbarkeit

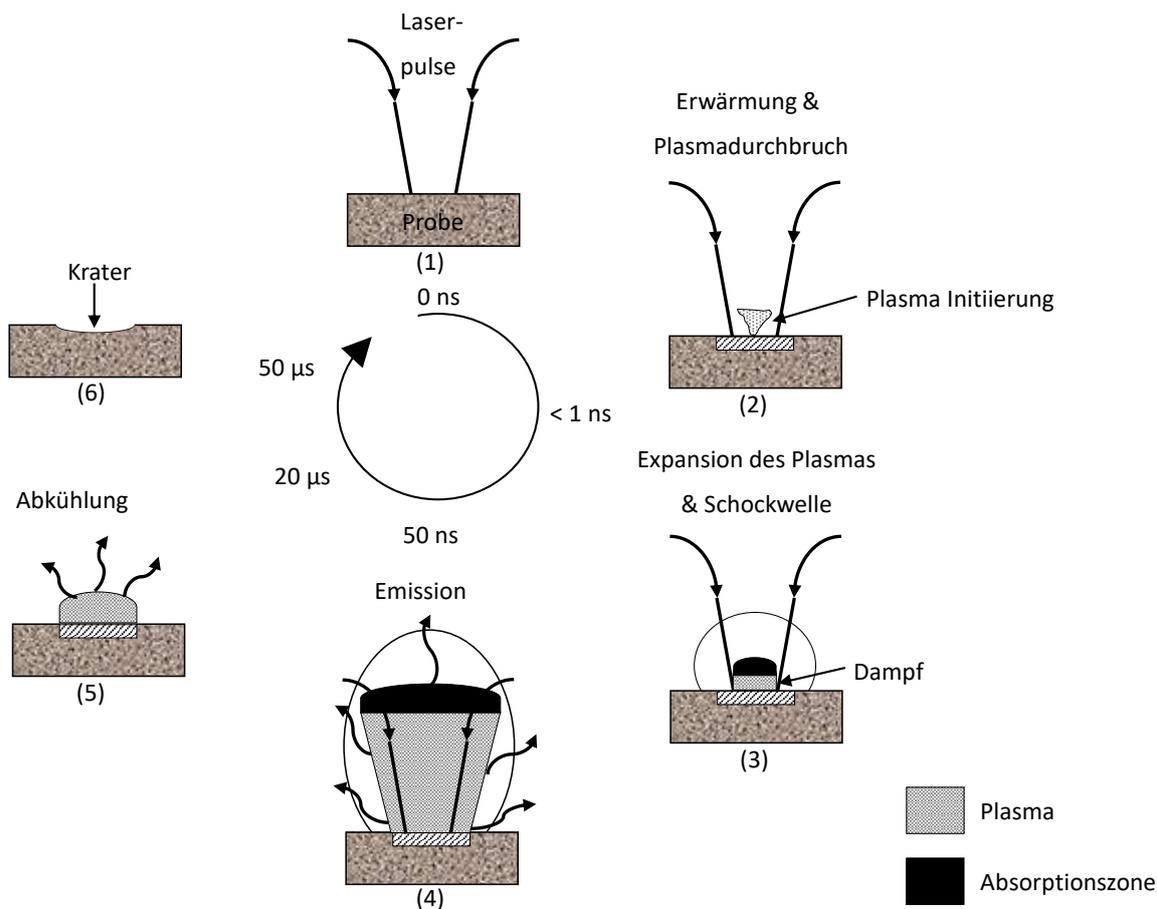


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der wichtigsten Ereignisse und deren zeitlicher Ablauf im LIBS-Prozess nach [55].

von stabileren, gepulsten Lasern erfolgte eine rasante Weiterentwicklung der LIBS-Technik. Der Nd:YAG-Laser hielt Einzug in die LIBS und wurde in verschiedensten Untersuchungen aufgrund seiner Verlässlichkeit und Vielzahl von möglichen Anregungswellenlängen vom nahen infraroten über den sichtbaren bis hin zum ultravioletten Bereich verwendet. Der Nd:YAG-Laser zählt zu den Festkörperlaser und ist ein Vierniveau-Lasersystem. Er besteht aus einem Yttrium-Aluminium-Granatkristall ($Y_3Al_5O_{12}$) in dem dreiwertige Neodymkationen (Nd^{3+}) eingebettet sind. Der Aufbau eines durch eine Blitzlampe gepulsten Nd:YAG-Lasers und ein vereinfachtes Termschema des Nd:YAG-Kristalls sind in Abbildung 2.6 dargestellt. Die Blitzlampe dient zum Pumpen, d.h. zur Anregung der Nd^{3+} vom Grundzustand (0) in das relativ breite Pumpband ($3 - \Delta\lambda \approx 30$ nm). Anschließend erfolgt ein schneller, strahlungsloser Übergang in das obere Laserniveau ($2 - \tau_{32} = 100$ ns). Der Zustand ${}^4F_{3/2}$ verfügt über eine ausreichend lange Lebensdauer ($\tau_{21} = 230$ µs), sodass die stimulierte Emission gegenüber der spontanen Emission dominiert. Beim Übergang vom Zustand ${}^4I_{3/2}$ in den Zustand ${}^4I_{11/2}$ wird Strahlung mit der Wellenlänge $\lambda = 1064$ nm emittiert. Die anschließende Relaxation in den Grundzustand ($\tau_{10} = 30$ ns) verläuft wieder schnell [58, 59]. Durch das zusätzliche Laserniveau wird im Vergleich zu einem Dreineiveau-Lasersystem weniger Energie für die Besetzungsinversion benötigt. Durch den Einbau eines Güteschalters (Q-switch) kann eine hohe Pulsleistung erzielt werden, wodurch ein kurzer, hochenergetischer Laserpuls freigesetzt wird [19].

Heutzutage gibt es eine Vielzahl von Lasern mit unterschiedlichsten Eigenschaften, wie der Anregungswellenlänge, Energie und Pulsdauer. Eine Übersicht hierzu findet sich in [60].

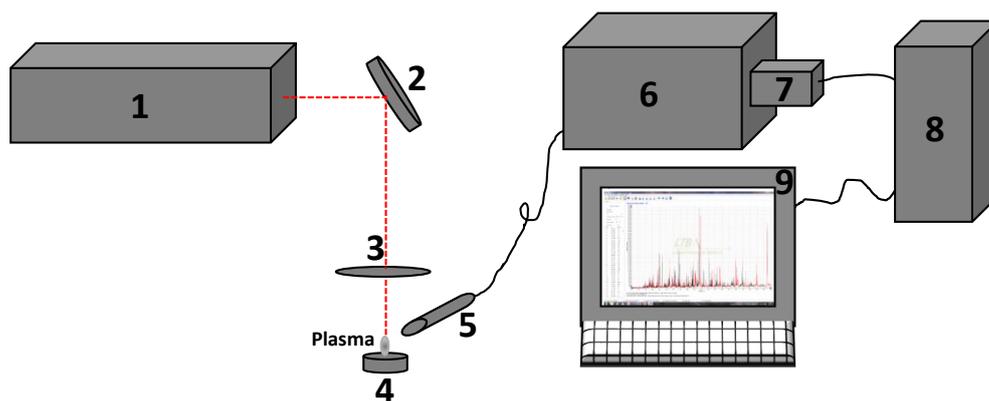


Abbildung 2.5: Allgemeiner LIBS-Aufbau. 1 – Laser, 2 – Spiegel, 3 – Fokussierlinse, 4 – Probe, 5 – optische Faser, 6 – Spektrometer, 7 – Detektor, 8 – elektronische Steuereinheit und Stromversorgung, 9 – Computer.

Prinzipiell hängt die Wahl des Lasers von der Applikation ab. Jedoch ist der am häufigsten verwendete Laser für LIBS-Anwendungen aufgrund seiner besonderen Eigenschaften der Nd:YAG-Laser. Wie bereits im oberen Abschnitt erwähnt deckt er eine Vielzahl von Anregungswellenlängen ab und liefert Laserpulse mit hoher fokussierter Energiedichte. Des Weiteren ist er kompakt, bietet eine einfache Handhabung und kann für die Doppelpuls-Technik (DP, engl. double-pulse) verwendet werden [19, 61].

Neben der Verwendung von verschiedenen Lasern, gibt es auch verschiedene Spektrometer und Detektoren für die LIBS-Untersuchungen. Die drei am häufigsten verwendeten Spektrometer sind das Paschen-Runge-, Czerny-Turner- und das Echelle-Spektrometer [62, 63]. Das Paschen-Runge-Spektrometer gekoppelt mit einem Photoelektronenvervielfacher (PMT, engl. Photonmultipliertube) ermöglicht aufgrund einer hohen Verstärkung das Messen von sehr kleinen Signalen. Beispielweise wurde es von Sturm et al. [64] für die Stahlanalyse mit Fokus auf die Elemente C, P und S und von Gehlen et al. [65] für die Bestimmung von Chlor in Zement verwendet.

Das Czerny-Turner-Spektrometer wird meist in Kombination mit einer intensivierten Photodiodezeile (IPDA, engl. intensified photo diode array) oder einer intensivierten CCD-Kamera (ICCD, engl. intensified charge-coupled device) verwendet [66]. Palanco et al. [67] nutzten es zum Beispiel für die Qualitätsanalyse in der Stahlindustrie und Gornushkin et al. [68] für die Identifikation von Feststoffen. Des Weiteren wurde es für die Analyse von Aerosolen [69] und von Kunstwerken aus Keramik und Kupferlegierungen [70] verwendet. Das Paschen-Runge- als auch das Czerny-Turner-Spektrometer bestehen aus Einzeldispersionsselementen, weshalb der Spektralbereich sowie die Auflösung limitiert sind [63].

Hingegen deckt das Echelle-Spektrometer gekoppelt mit einer ICCD oder EMCCD (engl. electron multiplying charge-coupled device) einen breiten Spektralbereich ($\lambda = 200\text{--}780\text{ nm}$) in Verbindung mit einer hohen spektralen Auflösung ab [71, 72]. Ermöglicht wird dies durch Kombination eines speziellen Beugungsgitters, welches hohe Beugungseffizienzen in hohen Beugungsordnungen besitzt, mit einem einfachem Prisma für die Separation der übereinanderliegenden Beugungsordnungen. Es entsteht ein zweidimensionales Spektrum, was mittels eines CCD-Sensors detektiert werden kann. Die CCD-Sensoren bestehen aus Halbleiter-Bauelementen, die sich aus einem p-dotierten Siliciumsubstrat, einer Siliciumoxidschicht als Isolator und polykristallinen Silicium zusammensetzen. Die Halbleiter sind

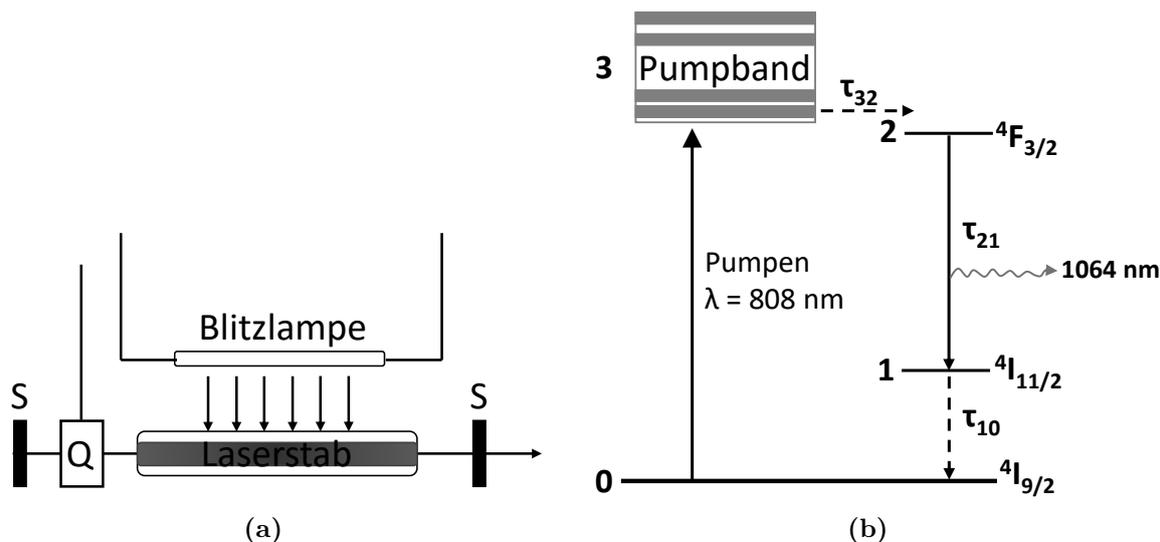


Abbildung 2.6: Aufbau und Funktionsweise eines durch eine Blitzlampe gepulsten Nd:YAG-Lasers. (a) Schematischer Aufbau bestehend aus einer Blitzlampe, einem Laserstab, zwei Spiegeln (S) und einem Güteschalter (Q, engl. Q-switch) nach [19]. (b) Vereinfachtes Termschema des Nd:YAG-Kristalls und dem fundamentalen Laserübergang bei $\lambda = 1064 \text{ nm}$ nach [58, 59].

dabei zweidimensional in Form von Rechtecken oder Quadraten, sogenannte Pixel, angeordnet und funktionieren nach dem Prinzip des inneren Photoeffekts. Durch die Verwendung eines zusätzlich Verstärkerregisters, wie es bei der ICCD und EMCCD der Fall ist, können die Signale durch die Vervielfachung der Elektronen verstärkt werden. Die Kombination von Echelle-Spektrometern mit ICCD- oder EMCCD-Detektoren ermöglicht eine simultane Multielementanalyse über einen breiten, dynamischen Gehaltsbereich, da beispielsweise bei hohen Gehalten eine gesättigte Linie durch eine weniger empfindliche Linie dieses Elements ersetzt werden kann [61]. Eine simultane Detektion mehrerer Linien innerhalb eines sehr großen Wellenlängenbereichs ist besonders für die Analyse von sehr komplexen Matrices und inhomogenen Proben notwendig, um z. B. Schuss-zu-Schuss-Fluktuationen zu kompensieren [73, 74]. Das Echelle-Spektrometer gekoppelt mit einer CCD hat vielfältige Anwendungsfelder. Zum Beispiel wird es bei der Identifikation von verschiedenen Metalllegierungen [75–77], Detektion von anorganischen Nährelementen in Weizenmehl [78] und von Spurenelementen in Böden [79] eingesetzt.

2.2.3 Einzel- und Doppelpuls Technik

Ein Nachteil der LIBS war anfangs die schlechte Empfindlichkeit und die damit verbundenen hohen Nachweisgrenzen im Vergleich zu den konventionellen Methoden wie der AES und ICP-OES. Erste Untersuchungen hinsichtlich der Verwendung von Doppelpuls-LIBS wurden 1984 von Cremers et al. [80] mit einem kollinearen Aufbau durchgeführt.

Mithilfe der DP-Technik konnten sie die Nachweisgrenzen von Alkalimetallen in wässrigen Lösungen um ein Vielfaches im Vergleich zur Einzelpuls-Technik (SP, engl. single-pulse) verringern. Neben dem kollinearen Aufbau folgten weitere DP-LIBS-Konfigurationen, wie die orthogonale Reerhitzung und die orthogonale Reablatierung, welche in Abbildung 2.7 dargestellt sind [81, 82]. Aufgrund der Einfachheit ist in der praktischen Anwendung die

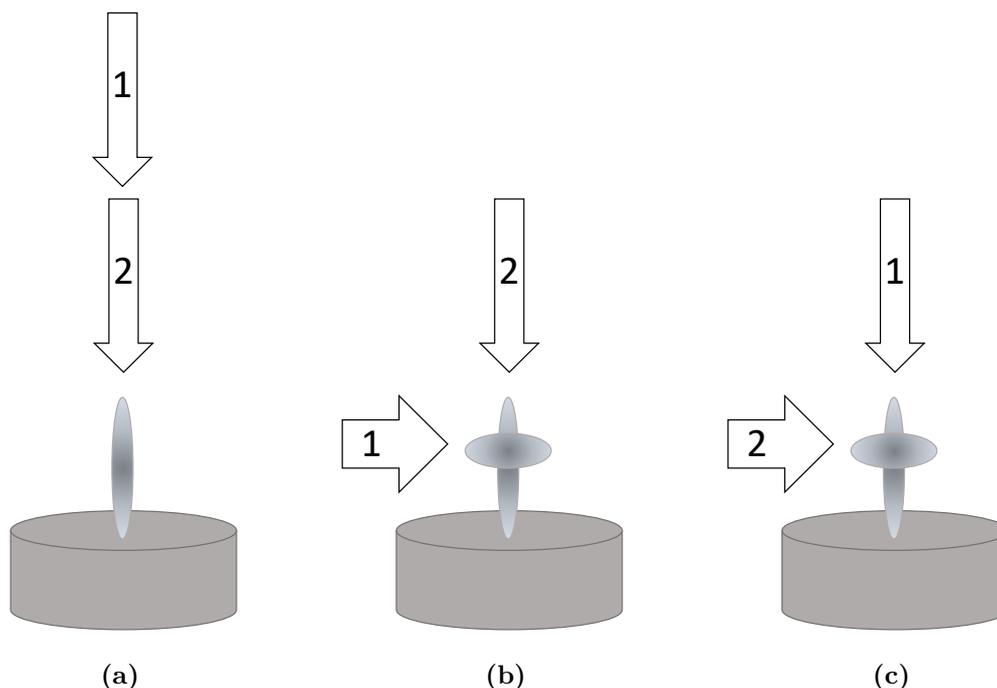


Abbildung 2.7: Verschiedene Konfigurationsmöglichkeiten für Doppelpuls-LIBS nach [61]. Die Zahlen stellen die zeitliche Reihenfolge der Laserpulse dar. (a) kollinear, (b) orthogonaler erster Laserpuls zum Reablatieren, (c) orthogonaler zweiter Laserpuls zum Reerhitzen des Plasmas.

kollineare Konfiguration favorisiert [19].

Neben der Signalsteigerung und verringerten Nachweisgrenzen wurden auch bessere Signal-zu-Rausch- und Signal-zu-Untergrund-Verhältnisse sowie eine höhere Reproduzierbarkeit des Plasmas beobachtet [83]. Nicolodelli et al. [84,85] zeigten, dass durch die Verwendung von DP-LIBS die Nachweisgrenzen von verschiedenen Makro- und Mikronährelementen in Böden und Dünger deutlich verringert werden können. He et al. [86] untersuchten den Einfluss der SP- und DP-LIBS auf die quantitative Nährelementbestimmung in zertifizierten Referenzböden aus China und beobachteten eine deutliche Signalerhöhung in den Spektrallinien der einzelnen Elemente, wie K, Ca, Mg und Fe durch DP- im Vergleich zur SP-LIBS. Die DP-Technik ist durch ihre Vorteile gegenüber der SP-Technik heutzutage weit verbreitet und ermöglicht den Einzug von LIBS in viele praktische Anwendungen.

In den letzten Jahrzehnten sind eine Vielzahl an LIBS-Aufbauten entwickelt worden. Je nach Anwendung ergeben sich verschiedenste Laser-Spektrometer-Detektor-Kombinationen. Für die Analyse von Bodenproben ist die Kombination aus einem doppelt-gepulsten Nd:YAG-Laser und die Verwendung eines Echelle-Spektrometers in Kombination mit einer ICCD oder EMCCD zu empfehlen, da mit diesem Aufbau eine simultane Multielementanalyse mit hoher Auflösung und Empfindlichkeit gewährleistet ist.

2.3 Chemometrie

Die qualitative Analyse mittels LIBS ist durch die bereits fortgeschrittene instrumentelle Entwicklung von Lasern, Spektrometern und Detektoren sehr einfach zu realisieren. Jedoch

ist aufgrund des Funktionsprinzips von LIBS die Methode sehr stark von der Probenmatrix abhängig, welches die quantitative Analyse erschwert. Trotz Kalibrieren mit Proben ähnlicher Matrix ist die Verwendung eines klassischen, univariaten Kalibriermodells insbesondere für komplexe Matrices wie Böden unzureichend und führt zu hohen Messunsicherheiten. Abhilfe können chemometrische Methoden schaffen, die durch ihren multivariaten Ansatz mehr spektrale Informationen simultan verarbeiten können. Zaytsev et al. [87] zeigten, dass durch die Anwendung chemometrischer Verfahren deutlich bessere Quantifizierungsergebnisse mit verbesserter Genauigkeit und geringeren Messunsicherheiten erzielt werden können. In dieser Arbeit liegt der Fokus auf der Hauptkomponentenanalyse (PCA, engl. Principal Component Analysis) und Partial Least Squares Regression (PLSR), deren Funktionsprinzip in den Kapiteln 2.3.2 und 2.3.3 näher erläutert wird. Um die univariaten und multivariaten Kalibriermodelle validieren zu können, werden verschiedene analytische Qualitätsmerkmale (siehe Kapitel 2.3.1) in Betracht gezogen.

2.3.1 Analytische Qualitätsmerkmale

Für die Bestimmung einer Messgröße wird häufig der Mittelwert \bar{x} aus einer bestimmten Anzahl von Wiederholungsmessungen N nach Gleichung 2.1(a) berechnet. Wenn die Anzahl der Wiederholungsmessungen gegen unendlich geht, geht der Mittelwert in den wahren Wert x_w über.

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (2.1a)$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \bar{x} = x_w \quad (2.1b)$$

\bar{x} Mittelwert aus Wiederholungsmessungen

N Anzahl der Wiederholungsmessungen

x_i Wert der Messung i

x_w wahrer Wert

Jedes Messsystem ist fehlerbehaftet, weshalb der ermittelte Wert x_e der Messgröße immer um einen bestimmten Wert vom wahren Wert x_w abweicht. In den meisten Fällen kann der wahre Wert nicht ermittelt werden und es wird stattdessen ein Messwert mit minimaler Messabweichung verwendet, der dem wahren Wert x_w am nächsten kommt. Dieser Wert wird richtiger Wert oder Referenzwert x_r genannt und ergibt sich beispielsweise aus der Mittelung von aus Ringversuchen ermittelten Messwerten.

Die Messabweichungen können von groben, systematischen und zufälligen Abweichungen herrühren. Die groben Abweichungen entstehen durch die Unachtsamkeit des Beobachters, z. B. falsches Ablesen eines Messwertes, und können durch Mehrfachmessungen, ordentliche Dokumentation und Überprüfung der Werte vermieden werden. Hingegen können zufällige Abweichungen nicht vermieden werden und lassen sich nur durch ein statistisches Mittel berechnen und ausdrücken. Zufällige Abweichungen können durch Signalschwankungen aufgrund von Matrixeffekten entstehen. Die zufällige Abweichung ist ausschlaggebend für die Präzision und damit verbundenen Reproduzierbarkeit der Messergebnisse. Als Maß für die Streuung bzw. zufällige Abweichung wird in dem Fall die Varianz σ^2 angegeben, welche sich aus Gleichung 2.2 ergibt.

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - x_w)^2 \quad (2.2)$$

- σ^2 Varianz
- N Anzahl der Wiederholungsmessungen
- x_i Wert der Messung i
- x_w wahrer Wert

Da in der Regel nur eine geringe Anzahl an Wiederholungsmessungen durchgeführt werden, wird anstelle der Varianz σ^2 eine modifizierte Form namens Stichprobenvarianz s^2 (siehe Gleichung 2.3a) verwendet aus deren Wurzel sich wiederum die Standardabweichung s der Stichprobe ergibt (siehe Gleichung 2.3b) [88].

$$s^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \quad (2.3a)$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (2.3b)$$

- s Standardabweichung
- s^2 Stichprobenvarianz
- N Anzahl der Wiederholungsmessungen
- x_i Wert der Messung i
- \bar{x} Mittelwert aus Wiederholungsmessungen

Da die Standardabweichung in der Praxis nur aus einer endlichen Zahl von Einzelmessungen ermittelt wird, wird empfohlen anstelle der Normalverteilung die Studentverteilung anzuwenden [89]. Die Studentverteilung besitzt wie die Normalverteilung eine symmetrische Glockenform. Für den Mittelwert \bar{x} ergibt sich nach Gleichung 2.4 ein um den t -Faktor erweitertes Vertrauensintervall. Nach [89] ergibt sich demnach für neun Wiederholungsmessungen ein Studentfaktor bei einem Vertrauensbereich von 95 % von $t_{95} = 2.31$.

$$\bar{x} - \frac{t}{\sqrt{N}} \cdot s \leq x_w \leq \bar{x} + \frac{t}{\sqrt{N}} \cdot s \quad (2.4a)$$

$$\bar{x}_{N=9} - \frac{2.31}{\sqrt{9}} \cdot s \leq x_w \leq \bar{x}_{N=9} + \frac{2.31}{\sqrt{9}} \cdot s \quad (2.4b)$$

$$\bar{x}_{N=9} - 0.77 \cdot s \leq x_w \leq \bar{x}_{N=9} + 0.77 \cdot s \quad (2.4c)$$

- \bar{x} Mittelwert aus den Wiederholungsmessungen
- t Studentfaktor
- s Standardabweichung des Mittelwerts
- N Anzahl der Wiederholungsmessungen

Systematische Abweichungen können nicht aus der statistischen Streuung abgeleitet werden und sind daher schwer zu erkennen. Sie lassen sich aber meist relativ einfach korrigieren. Beispielsweise kann eine Verschiebung der Peaks durch eine Kalibrierung des Spektrometers mithilfe einer Quecksilberlampe (definierte Lage der Hg-Linie) angepasst werden. Systematische Abweichungen beeinflussen maßgeblich die Richtigkeit eines Messergebnisses und werden mit dem Bias ausgedrückt. Zur Berechnung des Bias wird der ermittelte Wert mit dem Referenzwert abgeglichen (siehe Gleichung 2.5).

$$\text{Bias} = x_e - x_r \quad (2.5)$$

Bias absolute Messabweichung

x_e ermittelter Wert

x_r Referenzwert

Der Referenzwert sollte mittels einer verlässlichen Messmethode, z. B. ICP-OES oder WDRFA, bestimmt worden sein und eine akzeptable Messabweichung haben. Der Quotient des ermittelten Werts mit dem Referenzwert ergibt die Wiederfindungsrate W (siehe Gleichung 2.6).

$$W = \frac{x_e}{x_r} \quad (2.6)$$

W Wiederfindungsrate

x_e ermittelter Wert

x_r Referenzwert

Eine weitere Möglichkeit die Richtigkeit eines Messverfahrens zu beurteilen ist die relative Messabweichung RE, welche sich mit Gleichung 2.7 berechnen lässt.

$$\text{RE} = \frac{x_e - x_r}{x_r} \cdot 100\% \quad (2.7)$$

RE relative Messabweichung

x_e ermittelter Wert

x_r Referenzwert

Die Standardabweichung gibt an, wie präzise ein Messverfahren ist und der Bias, wie richtig das Messverfahren ist. Beide zusammen ergeben die Genauigkeit eines Messverfahrens. Um eine hohe Genauigkeit zu erzielen, muss das Messergebnis demnach präzise und richtig sein. Eine gute Präzision wird erzielt, wenn die Streubreite der Einzelwerte sehr klein ist, trotz dessen kann der ermittelte Wert sehr weit vom wahren Wert liegen. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 2.8(a) grafisch veranschaulicht. Daher ist es für die Validierung eines Messverfahrens immer wichtig Präzision und Richtigkeit zu berücksichtigen um so seine Ergebnisse abzusichern. Um die Validität einer Messmethode zu überprüfen, müssen neben der Genauigkeit auch deren Messunsicherheit sowie die Nachweis- und Bestimmungsgrenze bekannt sein. Die Messunsicherheit eines Messwertes setzt sich aus den Varianzen s^2 der verschiedenen Arbeitsschritte eines analytischen Messverfahrens zusammen, welche in der Literatur meist mit dem Buchstaben u^2 abgekürzt werden [89]. Abbildung 2.8(b) zeigt,

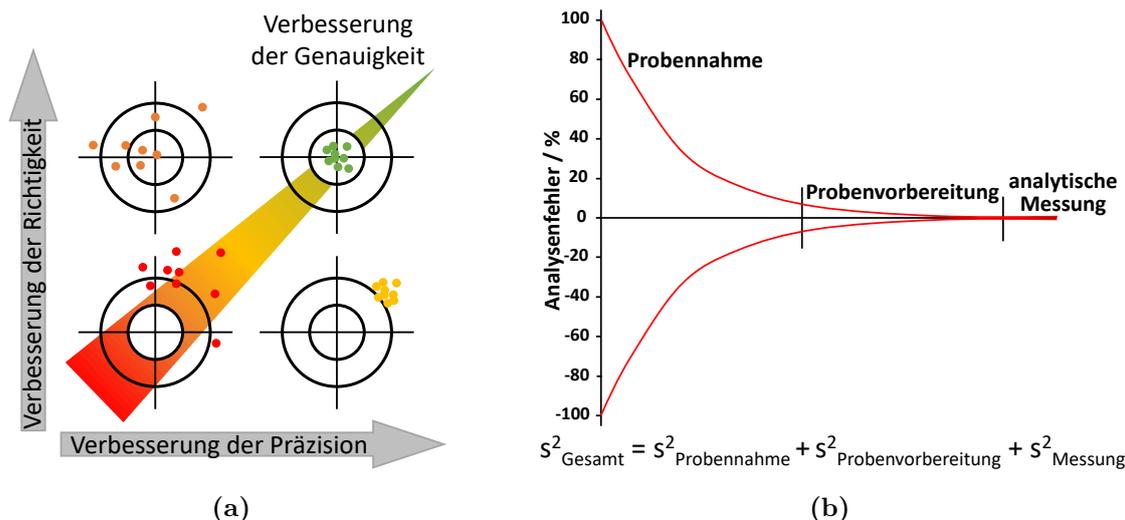


Abbildung 2.8: (a) Schematische Darstellung der Genauigkeit und (b) der Varianzen der einzelnen Arbeitsschritte mit ihrem prozentualen Anteil an der Gesamtvarianz bei einer analytischen Messung nach [90].

dass die Probennahme und Probenvorbereitung den größten Anteil an der Messunsicherheit haben. In den meisten Fällen ist die Varianz der Probenahme nicht bekannt und wird entweder abgeschätzt oder weggelassen. Die Summe aller Varianzen ergibt die kombinierte Messunsicherheit u_c , wobei durch die Multiplikation mit einem Erweiterungsfaktor ($k = 2$) die erweiterte Messunsicherheit u_e (siehe Gleichung 2.8) erhalten wird.

$$u_e = k \cdot u_c = k \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^N s_i^2} \quad (2.8)$$

u_e erweiterte Messunsicherheit

k Erweiterungsfaktor, $k = 2$

u_c kombinierte Messunsicherheit

s_i^2 Varianzen der einzelnen Arbeitsschritte i

N Anzahl der einzelnen Arbeitsschritte i

Für quantitative Bestimmungen muss eine Messmethode in der Regel hinsichtlich des Zielanalyten kalibriert werden. Das Kalibriermodell ist meistens nur für einen bestimmten Bereich gültig, welcher durch sogenannte Bereichsgrenzen definiert wird. Die Nachweisgrenze (LOD, engl. limit of detection) gibt den Elementgehalt an, ab der der Analyt nachgewiesen werden kann. Sie kann mit Gleichung 2.9 berechnet werden. Im Normalfall wird die Standardabweichung des Signals einer Leerprobe verwendet. Bei der Untersuchung von Böden ist dies jedoch nicht möglich, da jeder Boden einen gewissen Anteil an den zu untersuchenden Analyten enthält. In diesem Fall wird die Standardabweichung vom Untergrundsignal in der Nähe des Peaks ermittelt [77]. Als nächstes folgt die Erfassungsgrenze, welche im Allgemeinen dem zweifachen Wert des LODs entspricht. Die Bestimmungsgrenze (LOQ, engl. limit of quantification) ist der Elementgehalt, ab der der Analyt mit einer gewissen Messunsicherheit genau bestimmt werden kann und ergibt sich aus dem dreifachen Wert des LODs.

$$\text{LOD} = \frac{3s_B}{m} \quad (2.9)$$

LOD Nachweisgrenze, engl. limit of detection
 s_B Standardabweichung vom Untergrund nahe des Peaks
 m Steigung der Regressionsgerade

Die Linearität eines Kalibriermodells gilt nur bis zu einem bestimmten Elementgehalt c_{\max} und geht oberhalb dieser in einen nicht linearen Zusammenhang über. Der Arbeitsbereich einer Kalibrierfunktion ist zwischen der Nachweisgrenze LOD und der Obergrenze c_{\max} . Durch die Auftragung der Referenzwerte gegen die ermittelten Werte kann grafisch dargestellt werden, wie gut die Werte miteinander korreliert sind. Das Maß der Korrelation wird durch das Bestimmtheitsmaß R^2 und der Wurzel der mittleren Fehlerquadratsumme (RMSE, engl. root mean square error) beschrieben. Das Bestimmtheitsmaß wird mit Gleichung 2.10 und der RMSE mit Gleichung 2.11 berechnet.

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_e - \bar{x}_r)^2}{\sum_{i=1}^N (x_r - \bar{x}_r)^2} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (\bar{x}_r - x_e)^2}{\sum_{i=1}^N (x_r - \bar{x}_r)^2} \quad (2.10)$$

R^2 Bestimmtheitsmaß
 x_e vom Regressionsmodell ermittelter Wert
 x_r Referenzwert
 \bar{x}_r Mittelwert aus Referenzwerten
 N Anzahl der Proben

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_e - x_r)^2}{N}} \quad (2.11)$$

RMSE Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung
 x_e ermittelter Wert
 x_r Referenzwert
 N Anzahl der Proben

2.3.2 Hauptkomponentenanalyse

Die 1901 von Karl Pearson [91] entwickelte Hauptkomponentenanalyse ermöglicht eine Daten- und Dimensionsreduktion, indem sie die Originaldaten mittels einer Hauptachsentransformation in sogenannte Hauptkomponenten (PCs, engl. Principal Components) transferiert. Die PCA kann im mehrdimensionalen Raum angewendet werden. Zur einfachen Veranschaulichung des Prinzips der PCA, wird dieses an einem zweidimensionalen Beispiel näher erläutert (siehe Abbildung 2.9).

Ausgangspunkt ist ein typisches x - y -Koordinatensystem, wo die einzelnen Proben in Form von Datenpunkten dargestellt sind. Jedem Datenpunkt kann ein fester x - und y -Wert zugeordnet werden. Die PCA sucht nun innerhalb der Daten die Dimension mit der größten Varianz, welche als erste Hauptkomponente (PC-1) bezeichnet wird. Anschließend wird

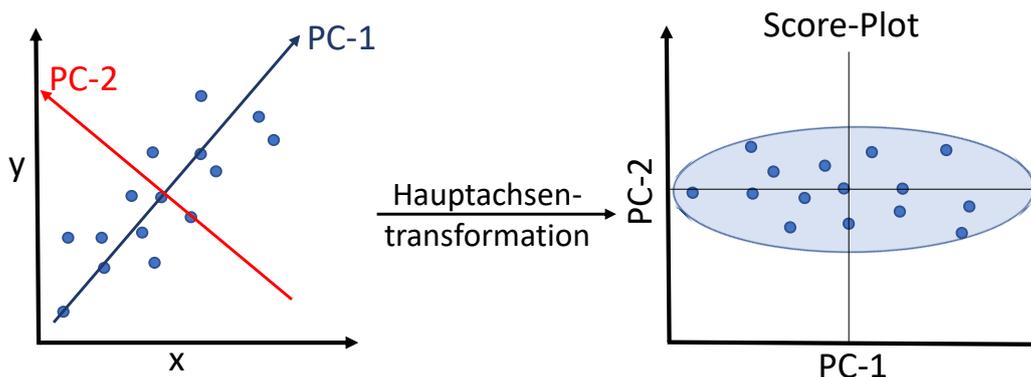


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Projektion der erhaltenen Messdaten basierend auf einer Hauptachsentransformation in ein neues Koordinatensystem mit den Achsen PC-1 und PC-2 bei der PCA.

die Dimension mit der zweitgrößten Varianz, die zweite Hauptkomponente (PC-2) gesucht, welche orthogonal zur PC-1 projiziert wird. Es entsteht ein neues Koordinatensystem mit den Achsen PC-1 und PC-2, welches die Daten und die Beziehung der Proben zueinander besser visualisiert. Diese Darstellungsweise wird Score-Plot genannt. Proben, die im Score-Plot nahe aneinander liegen, haben ähnliche Eigenschaften und bilden ein Cluster. Je nach Art der Probe ergeben sich unterschiedliche Anteile an den verschiedenen Hauptkomponenten, welche in den sogenannten Loadings festgehalten werden. Der dazugehörige Loading-Plot enthält die Gewichtung jeder einzelnen Variable des Originaldatenraums für die entsprechende Hauptkomponente. Die ursprüngliche $N \times M$ Datenmatrix \mathbf{X} wird umgewandelt in eine $N \times A$ Score-Matrix \mathbf{S} multipliziert mit einer $A \times M$ Loading-Matrix \mathbf{L}^T und addiert mit einer $N \times M$ Residuen-Matrix \mathbf{E} , wobei N für die Anzahl der Proben, M für die Anzahl der Variablen und A für die Anzahl der Hauptkomponenten steht (siehe Gleichung 2.12).

$$\mathbf{X} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}^T + \mathbf{E} \quad (2.12)$$

\mathbf{X}	Datenmatrix
\mathbf{S}	Score-Matrix
\mathbf{L}^T	Loading-Matrix
\mathbf{E}	Residuen-Matrix

Die PCA kann zur Detektion von Ausreißern und zur Klassifizierung der Proben in Gruppen verwendet werden. Sie trägt zum besseren Verständnis des Datensets bei und stellt eine Schlüsselfunktion in der explorativen Datenanalyse dar.

In der LIBS wurde die PCA beispielsweise bereits für die Klassifizierung von Gesteinen und Mineralien [92, 93], Mineralölen [94] und belasteten Böden [95, 96] verwendet. Für einen ausführlichen Überblick über die Verwendung der PCA in LIBS wird der Übersichtartikel von Pořízka et al. [97] empfohlen.

2.3.3 Partial Least Squares Regression

Die Partial Least Squares Regression (PLSR) ist eine der häufigsten verwendeten Methoden, wenn es um die Auswertung von spektroskopischen Daten geht [98,99]. Sie wurde vom schwedischen Statistiker Herman O. A. Wold eingeführt [100]. Bei der PLSR handelt es sich um ein lineares Verfahren, welches es ermöglicht, mehrere Variablen in das Kalibriermodell mit einzubeziehen, weshalb externe Einflüsse und Matrixeffekte besser berücksichtigt werden können und ein robusteres Kalibriermodell im Vergleich zur univariaten Datenauswertung erstellt werden kann. Ein bei der PLSR häufig eingesetzter Algorithmus ist der Nonlinear Iterative Partial Least Squares (NIPALS), dessen Funktionsweise schematisch in Abbildung 2.10 dargestellt ist.

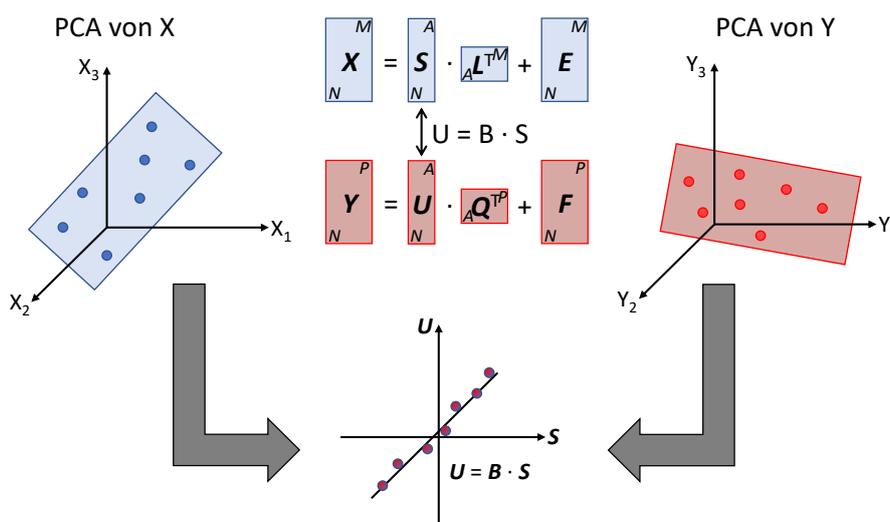


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Funktionsweise des bei der PLSR verwendeten NIPALS-Algorithmus nach [101].

Bei der PLSR wird jeweils für den unabhängigen X -Datenraum ($N \times M$ \mathbf{X} -Datenmatrix) und abhängigen Y -Datenraum ($N \times P$ \mathbf{Y} -Datenmatrix) eine PCA durchgeführt und deren jeweiligen Hauptkomponenten ermittelt. Bei der PCA des multidimensionalen X -Raums wird dabei die Dimension gesucht, die die maximale Varianz im multidimensionalen Y -Raum erklärt. Es werden also die Komponenten in X gefunden, die ebenfalls für Y relevant sind. Ziel der PLSR ist es, die Kovarianz zwischen X und Y zu maximieren. Für die $N \times M$ \mathbf{X} -Datenmatrix wird eine $N \times A$ Score-Matrix \mathbf{S} , eine $A \times M$ Loading-Matrix \mathbf{L} und eine $N \times M$ Residuen-Matrix \mathbf{E} erhalten. Für die $N \times P$ \mathbf{Y} -Datenmatrix wird eine $N \times A$ Score-Matrix \mathbf{U} , eine $A \times P$ Loading-Matrix \mathbf{Q} und eine $N \times P$ Residuen-Matrix \mathbf{F} erhalten. Anschließend wird für die beiden Score-Matrizen \mathbf{S} und \mathbf{U} eine lineare Regression durchgeführt, sodass die Residuen-Matrix von Y minimal wird. Durch die lineare Regression wird ein funktioneller Zusammenhang zwischen X und Y geschaffen. Die \mathbf{B} -Matrix enthält dabei die Regressionskoeffizienten der einzelnen PCs. Die PLSR ermöglicht aus zukünftigen X -Daten die unbekanntes und oft schwer zugänglichen Y -Daten vorherzusagen.

Die PLSR wurde in LIBS beispielsweise für die Bestimmung von Haupt- und Nebenelementen in Gesteinen [102], von Schwermetallen [103] in Böden und von Nährelementen in Pflanzen- und Bodenreferenzmaterialien [104, 105] verwendet.

3 Referenzanalytik

Um die Messergebnisse der LIBS auf Richtigkeit zu überprüfen und deren Messabweichungen vom wahren Wert zu bestimmen, werden verlässliche Referenzwerte benötigt. Die Referenzwerte in dieser Arbeit basieren zum einen auf Analysen durch die optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) und zum anderen auf Analysen mit der wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (WDRFA), welche in den Abschnitten 3.2 und 3.3 näher erläutert werden. Die ICP-OES Analysen sind mit einem sehr hohen Probenvorbereitungsaufwand verbunden, weshalb nur für 97 Bodenproben Analysen durchgeführt wurden. Die ICP-OES Ergebnisse werden in Abschnitt 3.4 mit denen der WDRFA verglichen und auf Richtigkeit geprüft, um so die Validierung der LIBS-Ergebnisse anhand der WDRFA-Referenzwerte zu ermöglichen.

3.1 Probenet

In dieser Arbeit wurden 651 Bodenproben verschiedenster Textur und aus unterschiedlichen Standorten Deutschlands untersucht. Die Proben sind von den Kooperationspartnern des I4S-Verbundprojekts bereitgestellt worden und detaillierte Bodeninformationen (Name, Standort, Entnahmetiefe und Textur) zu den einzelnen Proben sind in Tabelle A.1 des Anhangs aufgelistet. Eine schematische Darstellung der Lage der untersuchten Proben innerhalb Deutschlands findet sich in Abbildung 3.1. Des Weiteren wurden 16 CRMs aus verschiedenen Ländern und einer großen Diversität in den Elementkonzentrationen der jeweiligen Elemente für die Kalibrierung verwendet.



Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Lage der untersuchten Proben innerhalb Deutschlands. Die Proben stammen überwiegend aus der westlichen und östlichen Region.

Für die Nährelementbestimmung in Böden mit ICP-OES und RFA werden alle Proben luftgetrocknet und auf eine Korngrößenfraktion ≤ 2 mm mit einem Gewebesieb mit einer Maschenweite von 2 mm der Firma *Retsch GmbH* gesiebt. Für eine repräsentative Probe wird das gesamte Probenmaterial der jeweiligen Probe mithilfe des Cross-Riffling Verfahrens homogenisiert [106]. Hierfür wird der Probenteiler *Laborette 27* der Firma *Retsch GmbH* verwendet. Ein Teil des homogenisierten Materials wird mit einer Kugelmühle *Mixer Mill Model 8000* der Firma *SPEX Industries GmbH* für 10 Minuten auf eine Korngröße ≤ 500 μm gemahlen.

3.2 Optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppeltem Plasma

Die ICP-OES gehört wie die LIBS zur Atomemissionsspektroskopie. In der Umweltanalytik ist sie eine etablierte Methode mit der beispielsweise die Gehalte an Nährelementen und Spurenelementen in Böden [107, 108], Pflanzen und Düngemitteln [109] bestimmt werden. Vorteile sind eine gute Präzision, kleine Nachweisgrenzen und eine sehr gute Wiederfindungsrate. Ein großer Nachteil ist jedoch, dass für die Analyse die Probe als Lösung vorliegen muss, weshalb sie nicht für eine Online-Analyse auf dem Acker geeignet ist. Nichtsdestotrotz ist sie eine ideale Referenzmethode, die zuverlässige Messergebnisse liefert.

Abbildung 3.2 zeigt den Aufbau einer herkömmlichen ICP-OES. Bei der ICP-OES wird die Probenlösung über einen pneumatischen Zerstäuber in ein induktiv gekoppeltes Argonplasma ($T \approx 10\,000$ K) eingeführt. Durch die hohen Temperaturen des Plasmas werden die Teilchen der Probenlösung ähnlich wie bei der LIBS atomisiert und ionisiert. Die anschließend emittierte Strahlung wird auch hier über ein Echelle-Spektrometer in die einzelnen Wellenlängen aufgespalten und die jeweiligen Intensitäten mittels einer CCD-Kamera detektiert. Es wird wie bei der LIBS ein für die Probe charakteristisches Atomemissionsspektrum aufgezeichnet.

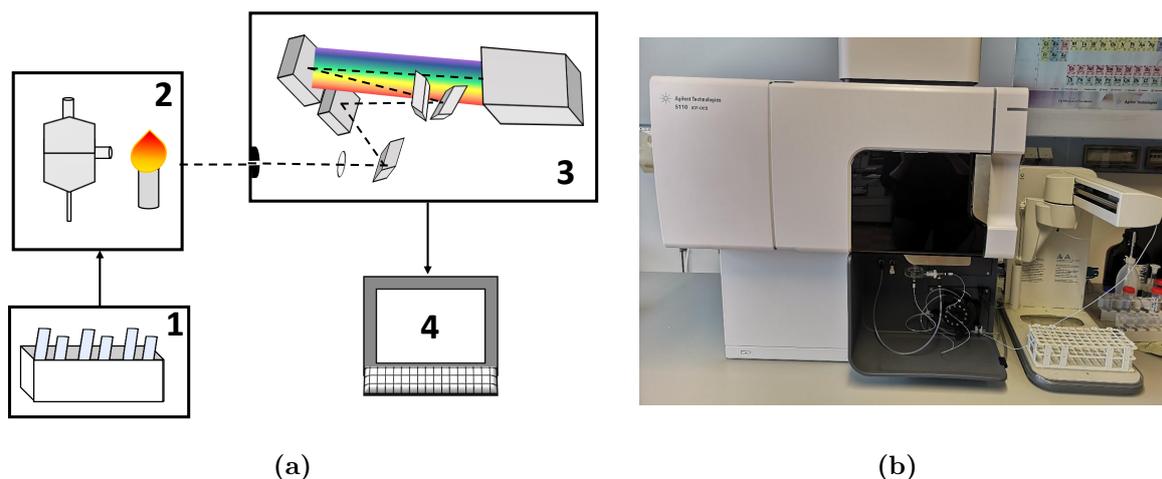


Abbildung 3.2: (a) Schematische Darstellung des Aufbaus einer ICP-OES bestehend aus 1 – automatisierte Probenzufuhr, 2 – Zerstäuber und Plasmafackel, 3 – Echelle-Spektrometer + Detektor und 4 – Computer. (b) Verwendetes ICP-OES Gerät 5110 der Firma *Agilent*.

Da für die ICP-OES Messungen flüssige Proben benötigt werden, müssen die Bodenproben vor der Analyse zunächst mithilfe von Säuren nasschemisch aufgeschlossen werden. Um vergleichbare Ergebnisse zu denen der RFA und LIBS zu bestimmen, werden in dieser Arbeit die Bodenproben mithilfe eines mikrowellen-assistierten Flusssäureaufschlusses (HF-Aufschluss) vollständig in Lösung gebracht. Da hier keine DIN Norm existiert und jeder Boden einen anderen Silicium-Anteil aufweist, muss zunächst eine geeignete Aufschluss-Methode mit optimaler Säuremischung und einem passenden Heizprogramm für die Mikrowelle entwickelt werden. Des Weiteren muss für die anschließende Komplexierung von möglichen Überresten der HF-Säure eine bestimmte Menge an Boratlösung hinzugegeben werden. Um das optimale Verhältnis der Säuremischungen und der Menge an Boratlösung zu finden, wurden zwei CRMs mit hohem (VS2498-83) und niedrigem (U110) Silicium-Gehalt ausgewählt und der Aufschluss solange angepasst bis für beide Proben Elementgehalte bestimmt wurden, die mit denen im Zertifikat übereinstimmen. Für den HF-Aufschluss muss die Bodenprobe luftgetrocknet und fein gemahlen vorliegen. Dazu wird das bereits auf eine Korngrößenfraktion von $\leq 500 \mu\text{m}$ gemahlene Bodenmaterial nochmals in einem Mörser zerkleinert, sodass eine Korngrößenfraktion von $\leq 150 \mu\text{m}$ vorliegt. Es wird die Mikrowelle *Microwave 3000* der Firma *Anton Paar* und Mikrowellengefäße aus HF resistentem Teflon verwendet. Die Gefäße werden jeweils mit 500 mg des luftgetrockneten, gemörserten Bodenmaterials gefüllt. Das Bodenmaterial wird mit der Feinwaage *Sartorius RC 210 S* der Firma *Sartorius AG* abgewogen. Anschließend werden in gegebener Reihenfolge 5 mL Salpetersäure (HNO_3 , 65 %, sub-boiled), 2 mL Salzsäure (HCl , 32 %, sub-boiled) und 3 mL Flusssäure (HF, 32 %, für Analysen) dazugegeben. Alle Säuren stammen von der Firma *Merck KGaA*. Als nächstes wird das Mikrowellenprogramm **a** durchlaufen. Für die Neutralisation der restlichen Flusssäure werden 20 mL gesättigter Borsäure (H_3BO_3 , Reinheitsgrad = 99.5 %) zur Lösung dazugegeben und das Mikrowellenprogramm **b** gestartet (siehe Tabelle A.2). Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, werden feste Rückstände abfiltriert, die Lösung in einen Kolben mit einem Volumen von 50 mL überführt und bis zur Markierung mit Reinstwasser aufgefüllt. Das Reinstwasser wurde aus der Reinstwasseranlage *Seralpur PRO 90 CN* der Firma *Seral GmbH* entnommen. Anschließend wird der Kolben geschüttelt, um eine homogene Lösung herzustellen.

Für die quantitative Analyse werden zunächst für 97 Ackerböden Voruntersuchungen durchgeführt. Es werden ausgewählte Emissionslinien der Zielanalyten auf mögliche Interferenzen mit der Matrix oder auf Selbstabsorptionseffekte evaluiert und gestörte Linien aussortiert. Dazu wurden von jedem der neun Zielanalyten P, S, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Na, Si und Al eine Monoelementlösung von 10 mg L^{-1} aus den jeweiligen ICP-OES Monoelementstandards (1 g L^{-1} oder 10 g L^{-1}) hergestellt. Anhand der Voruntersuchungen lassen sich auch geeignete Verdünnungen für das Standardadditionsverfahren ableiten. Die Kalibrierung der ICP-OES erfolgte mithilfe einer Verdünnungsreihe eines aus den Monoelementstandards hergestellten Multielementstandards. Dabei wurden die fünf Verdünnungsproben so ausgewählt, dass sie den Bereich der minimalen und maximalen Elementgehalte in den 97 Ackerböden gut abdecken. Als Stabilisator wurde 1 vol.% HNO_3 dazugegeben. Der Vorteil der Standardaddition liegt darin, dass mit der Matrix kalibriert wird und zusätzlich auch die verwendeten Säuren berücksichtigt werden. Durch Auftragen der gemessenen Intensitäten gegen die Elementgehalte des jeweiligen zugegebenen Standards, kann aus dem Schnittpunkt mit der Abszisse der Gehalt des Elements in der jeweiligen Probe abgelesen werden.

Die Vorteile eines Aufschlussverfahrens liegen darin, dass die Aufschlusslösung deutlich homogener ist als die zugehörige Feststoffprobe und die Kalibrierung sich einfacher gestaltet. Nachteile hingegen liegen in der Verdünnung der Probe und den damit verbundenen Auswirkungen auf die Bestimmungsgrenze sowie dem Zeitaufwand und Chemikalienverbrauch. Vor der eigentlichen Messung wird zunächst eine Leerprobe gemessen, die anschließend automatisch mittels der Software bei der Quantifizierung der Proben einbezogen wird. Als Leerprobe wurde einmal eine Aufschlusslösung ohne Bodenmaterial und zum anderen mit HNO_3 versetztes Reinstwasser verwendet. Zwischen beiden Messungen konnte kein signifikanter Unterschied festgestellt werden, weshalb für weitere Messungen als Leerprobe das mit HNO_3 versetzte Reinstwasser verwendet wurde. Für jede Bodenprobe wurden jeweils zwei Duplikate aufgeschlossen und für diese je fünf Wiederholungsmessungen durchgeführt. Die Messzeit einer Messung betrug 5 s. Weitere Messeinstellungen und die verwendeten Atomemissionslinien für die Quantifizierung der Nährelemente sind in Tabelle A.3 und Tabelle A.4 des Anhangs zusammengefasst.

3.3 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) gehört zur Elementspektroskopie und kann sowohl feste, flüssige als auch gasförmige Proben messen. Des Weiteren ermöglicht sie eine simultane Multielementanalyse und ist dabei zerstörungsfrei. Bei der RFA existieren zwei Bauweisen. Zum einen gibt es die wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (WDRFA), bei der die Trennung der Strahlen nach der Wellenlänge erfolgt, und zum anderen die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDRFA), bei der hingegen die Trennung nach der jeweiligen Energie der ausgestrahlten Fluoreszenzquanten erfolgt. Die EDRFA ist im Gegensatz zur WDRFA kostengünstiger und schneller. Jedoch weist die WDRFA eine deutlich bessere Auflösung und Genauigkeit auf. Des Weiteren können mit der WDRFA die leichten Elemente im Vergleich zur EDRFA besser detektiert werden [110]. Dies ist bei der Bodenuntersuchung besonders relevant für die Bestimmung von Silicium, Schwefel und Phosphor.

Aufgrund der zerstörungsfreien Messung von Feststoffen mit geringer Probenvorbereitung und hoher Genauigkeit ist die WDRFA eine häufig eingesetzte Routinemethode für die Qualitätskontrolle in der Industrie [111]. Beispielweise wird sie in der Halbleitertechnik für die Bestimmung von Bor in Borphosphorsilicatglas [112] und in der Metallverarbeitung für die Bestimmung von Titan in Legierungen [113] eingesetzt. Die WDRFA eignet sich daher hervorragend für eine schnelle und einfache Referenzanalytik der Nährelementgehalte in Böden.

Abbildung 3.3(a) zeigt den schematischen Aufbau eines wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalysegeräts. Die Anregung der Probe erfolgt über Röntgenstrahlen, die mittels einer Röntgenröhre (1) erzeugt werden. Die entstanden Röntgenphotonen schlagen aufgrund ihrer hohen Energie kernnahe Elektronen aus dem Atom und es entsteht ein sogenanntes Loch. Damit das Atom wieder in einen energetisch stabilen Zustand gelangt, wird das Loch wieder durch ein weniger fest gebundenes Elektron aus den kernäusseren Schalen aufgefüllt. Infolge der diskreten Energien der jeweiligen Schalen wird beim Übergang elektromagnetische Strahlung frei, wobei die Wellenlänge der Strahlung der Energiedifferenz der beiden Schalen entspricht. Die emittierte Röntgenfluoreszenzstrahlung wird detektiert und in Form eines Linienspektrums ausgegeben, welches charakteristisch für das analysierte Material ist. Die Trennung der Strahlen nach der Wellenlänge erfolgt mithilfe von Analysenkristallen, wie LiF (5). Die emittierte Röntgenfluoreszenzstrahlung wird

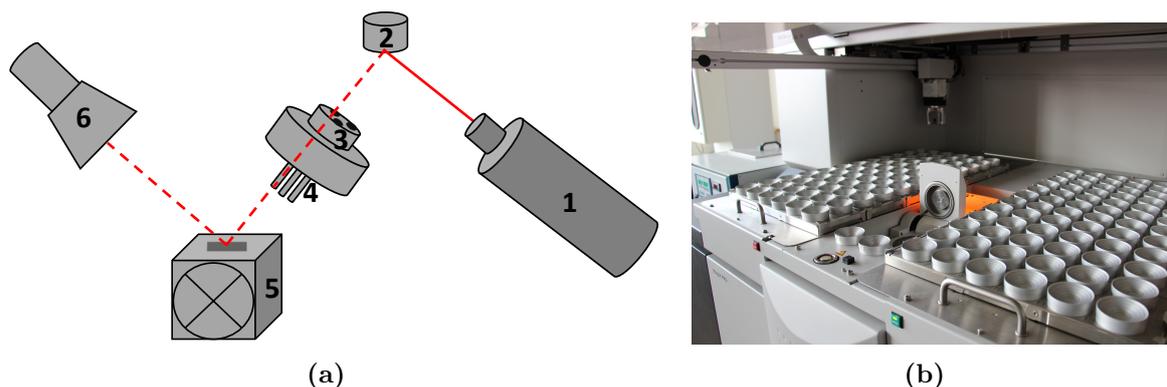


Abbildung 3.3: (a) Schematische Darstellung des Aufbaus einer WDRFA. 1 – Röntgenröhre, 2 – Probe, 3 – Kollimatormasken, 4 – Kollimator, 5 – Kristallwechsler mit verschiedenen Kristallen, 6 – Tandem-Detektor (Szintillationszähler für schwere Element $Z \geq 26$ und Gasdurchflusszähler für leichte Elemente $Z < 25$) (b) Verwendete WDRFA *MagiX PRO* der Firma *Panalytical* mit integriertem Autosampler für bis zu 160 Proben.

durch Kollimatoren (4) parallel ausgerichtet, im Analysenkristall gebeugt und dann mittels eines Tandem-Detektors bestehend aus einem Szintillations- und Gasdurchflusszähler (6) detektiert. Anhand des Beugungswinkels der Strahlung wird das Element qualifiziert und anhand der Intensität quantifiziert. Die Qualifizierung beruht dabei auf Gleichung 3.1 nach Bragg.

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (3.1)$$

n Beugungsordnung

λ Wellenlänge der Röntgenstrahlen

d Abstand zwischen parallelen Gitterebenen

θ Winkel zwischen Röntgenstrahl und Gitterebene, Braggwinkel

Für die RFA-Messungen werden je 6.9 g des luftgetrockneten und fein gemahlten Bodenmaterials mit der Waage *Mettler PL300* der Firma *Mettler Toledo* abgewogen und in einen mit einer 6 μm dicken Mylar-Folie abgedichteten Schüttgutbehälter gefüllt. Aufgrund des losen Bodenmaterials wird die Messung unter Helium anstelle von Vakuum durchgeführt. Durch die Wechselwirkungen der Röntgenstrahlen mit dem Helium wird eine Abschwächung der Signale im Vergleich zu Messungen im Vakuum beobachtet. Weitere Messparameter sind Tabelle A.5 zu entnehmen. Während der Messungen wird die Probe mithilfe des Spinners kontinuierlich gedreht und der Messwert somit über die gesamte Probe gemittelt. Der Messfleck beträgt dabei 2.7 cm. Von jeder Bodenprobe wurden jeweils zwei Duplikate gemessen.

3.4 Vergleich der Messergebnisse von ICP-OES und WDRFA

In Anbetracht der hohen Probenzahl von 651 Proben und des enormen Zeitaufwands, wurde davon abgesehen alle Proben aufzuschließen und mittels ICP-OES zu analysieren. Um die mit der WDRFA ermittelten Messergebnisse abzusichern, wurde ein Vergleich der für die 97 aufgeschlossenen Bodenproben ermittelten Elementkonzentrationen für ICP-OES und WDRFA gemacht. Da die 97 Proben von verschiedenen Standorten stammen und es sich um verschiedene Bodenarten handelt, werden die Ergebnisse des Vergleichs als repräsentativ für alle 651 Proben angesehen. In Abbildung 3.4 sind die mittels ICP-OES ermittelten Elementkonzentrationen gegen die der RFA am Beispiel von Ca und Fe aufgetragen. Die lineare Anpassung der Daten zeigt, dass die beiden Methoden nahezu identische Ergebnisse für beide Elemente liefern, was sich in einem Anstieg (m) nahe 1, einem Achsenabschnitt (n) nahe 0 widerspiegelt. Ein weiteres Indiz für die gute Übereinstimmung ist der niedrige RMSE von 0.130 wt.% für Ca und 0.166 wt.% für Fe. Des Weiteren wurde für alle 97 Ackerböden jeweils die relative Messabweichung für die einzelnen Elementkonzentrationen berechnet und anschließend gemittelt. Für Mn, Fe und Si wurde eine mittlere relative Messabweichung (RE) von $< 7\%$ berechnet. Für Ca und Al ergab sich eine RE von $< 10\%$, für Mg von $\approx 15\%$ und Na von $\approx 60\%$. Es werden höhere Messabweichungen für Elemente mit kleiner Ordnungszahl und sehr geringen Massenanteil an der Gesamtelementzusammensetzung beobachtet. Na zählt mit einer Ordnungszahl von $Z = 11$ zu den leichten Elementen und ist daher mit der RFA insbesondere unter Helium und im ungesprengten Zustand schwierig zu messen. Da der mit ICP-OES ermittelte Na-Gehalt für das CRM U110 (0.623 wt.%) mit einer RE von 4% sehr gut mit dem Wert aus dem Zertifikat (0.647 wt.%) übereinstimmt, wurden für Na ausschließlich die ICP-OES Werte als Referenz zu denen der LIBS verwendet.

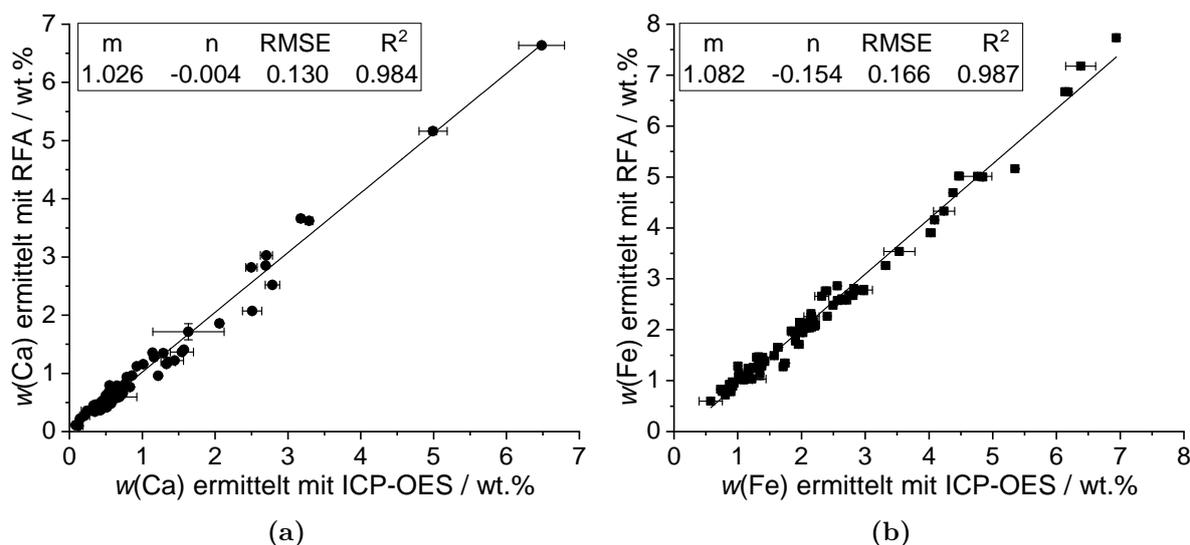


Abbildung 3.4: Vergleich der mittels ICP-OES und RFA bestimmten Nährelementgehalte. Auftragung der ermittelten Elementkonzentrationen von ICP-OES gegen die der RFA am Beispiel von (a) Ca und (b) Fe.

4 Optimierung der LIBS-Parameter auf die Bodenmatrix

Um eine richtige Quantifizierung der Analyten zu gewährleisten, sind aussagekräftige Spektren mit hohen Signalen und geringem Untergrundrauschen bei der LIBS eine Grundvoraussetzung. Als Indikator hierfür dient das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (S/R). Bei der LIBS gibt es verschiedenste Messparameter wie die Verstärkung des Detektors und Anzahl der Laserschüsse, die das S/R beeinflussen können. Insbesondere das Timing zwischen dem Detektor und dem Laserpuls sowie zwischen den zwei Lasern ist hier von besonderer Wichtigkeit. In diesem Abschnitt wird der Einfluss der wichtigsten Messparameter gezeigt und in Tabelle 4.1 sind die optimalen Messeinstellungen zusammengefasst. Alle Messparameter wurden so optimiert, dass das beste S/R in Bezug auf die Matrix Boden erhalten wird.

4.1 Messaufbau

Der in Abbildung 4.1 dargestellte LIBS-Labora Aufbau besteht aus den drei wesentlichen Hauptkomponenten Probenzufuhr durch drehbaren Probensteller, LIBS-Messkopf und Versorgungsschrank. Der Aufbau wurde von der Firma *Lasertechnik Berlin (LTB)* bezogen. Der Probensteller kann mit verschiedenen Winkelgeschwindigkeiten sowohl vorwärts als auch rückwärts bewegt werden. Dies ermöglicht das Messen an statischen als auch an dynamischen Proben. Der Boden kann entweder in Form von gepressten Tabletten auf dem Probensteller platziert oder als loses Bodenmaterial mittels eines Trichters und einer Walze in Form einer Spur aufgetragen werden, wie in Abbildung 4.1(c) zu sehen ist. Es hat sich eine Winkelgeschwindigkeit von $25^\circ \text{ min}^{-1}$ für das Messen beider Probenarbeitsformen als optimal erwiesen.

Der LIBS-Messkopf besteht aus einer Doppel-Lasereinheit *Evergreen* von der Firma *Quantel*, welche es ermöglicht, Einzelpuls und Doppelpuls-Messungen durchzuführen. Im Messkopf sind zwei Nd:YAG-Laser mit der Fundamentalwellenlänge von $\lambda = 1064 \text{ nm}$, einer Pulsbreite von 9 ns und einer Pulsenergie von jeweils maximal 200 mJ verbaut. Das Echelle-Spektrometer und die hochsensitive EMCCD-Kamera als Detektor ermöglichen die Messung eines breiten Wellenlängenbereiches (200–600 nm) mit einer hohen spektralen Auflösung von 33–98 pm (Pixelgröße: $8 \mu\text{m} \times 8 \mu\text{m}$, aktive Pixelfläche: 1004×1002). Spektrometer und Detektor befinden sich in einer Kühlkammer, welche permanent auf 31°C gekühlt wird, um so eine temperaturunabhängige Detektion zu gewährleisten. Die EMCCD-Kamera ist im Vergleich zu einer ICCD-Kamera wesentlich günstiger und besonders für kleine Lichtintensitäten geeignet aufgrund eines geringen Ausleserausens [19]. Das Messsystem verfügt außerdem über eine integrierte Absaugung, um bei der Ablation der Probenoberfläche entstehende Feinstäube zu eliminieren.

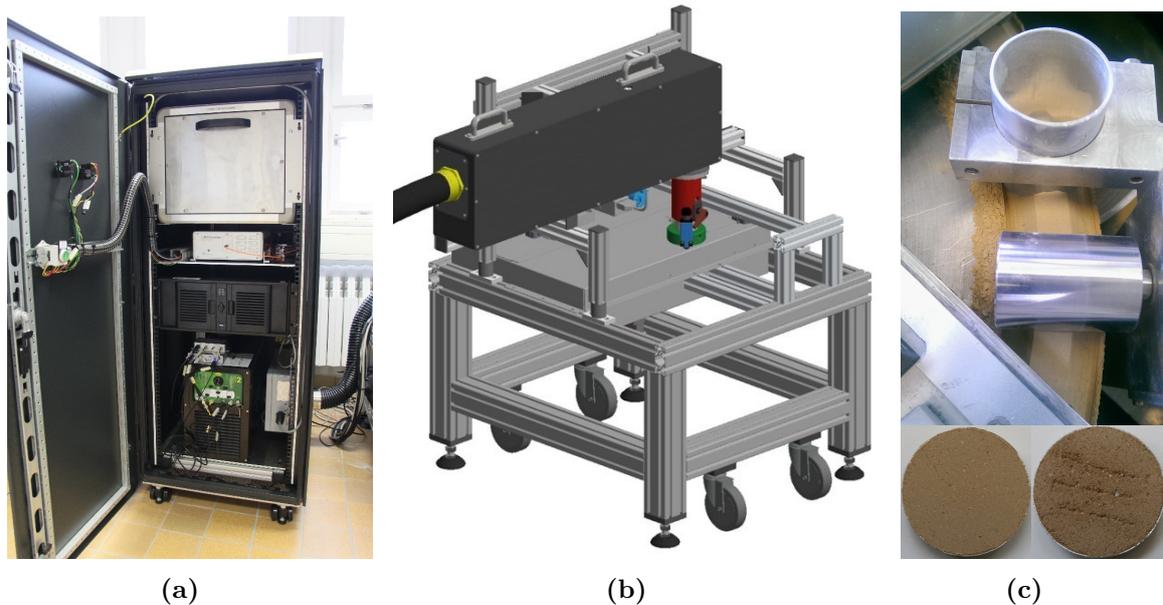


Abbildung 4.1: Laboraufbau Doppelpuls-LIBS-Gerät. **(a)** Versorgungsschrank mit temperiertem Spektrometer, Computer und Lasersteuerung, sowie Kühleinheit für Laser (Benennung von oben nach unten). **(b)** Messplattform mit drehbarem Probenteller und LIBS-Messkopf mit integrierter Absaugvorrichtung². **(c)** Probendarbietung als loses Bodenmaterial in Form einer Spur oder als gepresste Bodentablette am Beispiel des Bodens G4.

4.2 Zeitliche Anpassung und Verstärkung der Detektion

Wie bereits im Kapitel 2.2.1 erwähnt, ist im frühen Stadium des Plasmas das Weißlichtkontinuum aufgrund der inversen Bremsstrahlung und Rekombination von freien Elektronen und Ionen dominierend. Während sich das Plasma abkühlt, klingen die Signale dieser beiden Prozesse im Vergleich zu der Emission schneller ab. Daher ist die Wahl des optimalen Zeitfensters zwischen dem Abfeuern des Laserpulses und dem Beginn der Signaldetektion von essentieller Bedeutung, um aussagekräftige Spektren mit hohen Signalen aber geringem Untergrund zu messen. Dieses Zeitfenster wird Torverzögerungszeit (engl. gate delay) genannt. Bei der Verwendung der DP-Technik muss zusätzlich zu der Torverzögerungszeit auch die Zwischenimpulsverzögerungszeit (engl. interpulse-delay), d.h. die zeitliche Verzögerung zwischen dem Abfeuern des ersten und zweiten Laserpulses, berücksichtigt und optimiert werden. Der Einfluss der Torverzögerungszeit und der Zwischenimpulsverzögerungszeit auf das LIBS-Signal ist in Abbildung 4.2(a) und (b) gezeigt. Bei kurzen Torverzögerungszeiten wird ein starkes Weißlichtkontinuum detektiert, welches zu längeren Torverzögerungszeiten abnimmt. Bei einer Torverzögerungszeit von $2.5 \mu\text{s}$ hat sich das Signal des Weißlichtkontinuums auf ein Minimum reduziert, aber es wird noch ein ausreichend hohes Emissionssignal der Elemente beobachtet. Das beste S/R wird erzielt, wenn bei einer Torverzögerungszeit von $2.5 \mu\text{s}$ eine Zwischenimpulsverzögerungszeit von $0.69 \mu\text{s}$ gewählt wird. Des Weiteren ist in Abbildung 4.2(c) für die unterschiedlichen Torverzögerungszeiten die Plasmatemperatur nach der Saha-Boltzmann-Gleichung (siehe Gleichung 4.1) [114] bestimmt worden. Die Berechnung wurde am Beispiel der linien-

²Bild vom Gerätehersteller *Lasertechnik Berlin (LTB)* bereitgestellt.

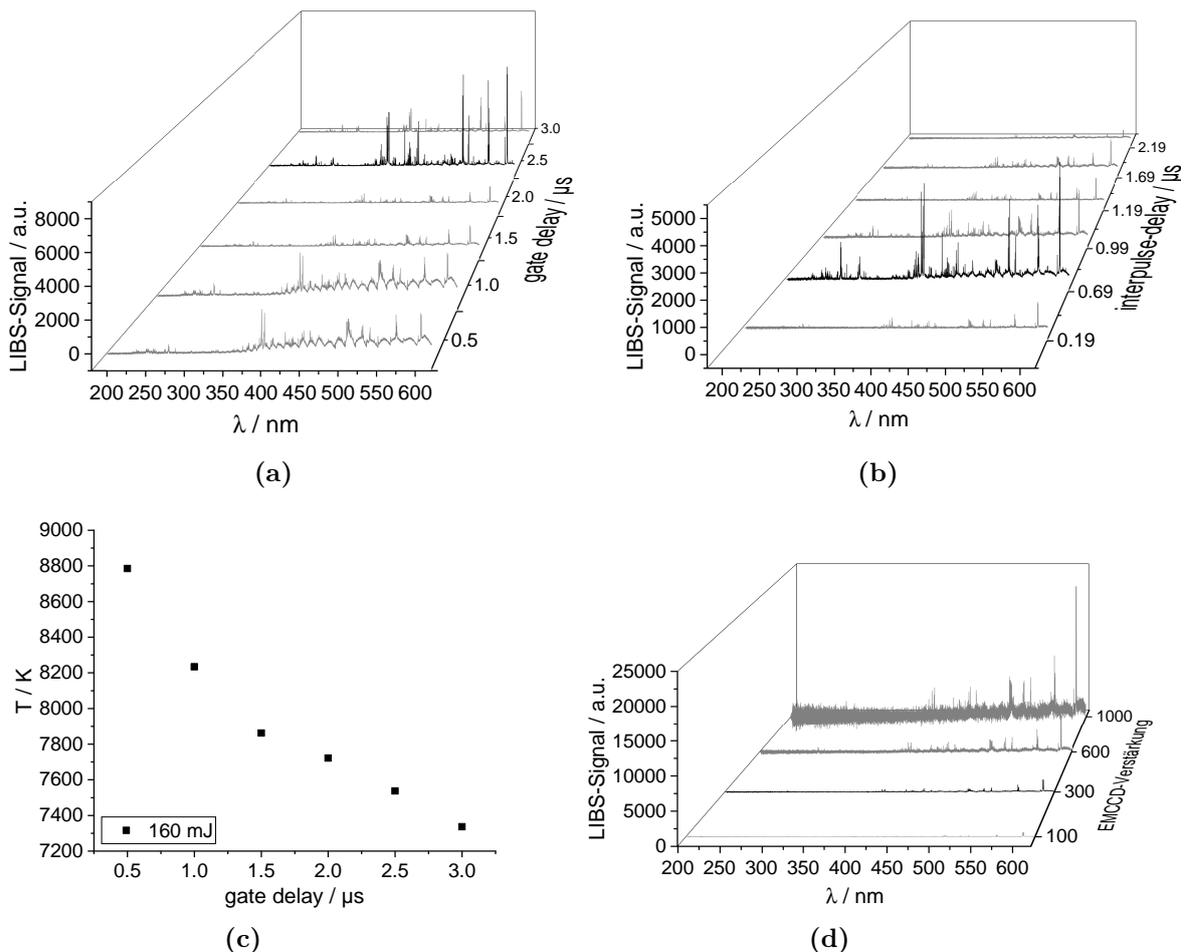


Abbildung 4.2: Zeitliches Zusammenspiel zwischen den Laserpulsen und dem Beginn der Detektion. **(a)** Einfluss der Torverzögerungszeit (gate delay) und **(b)** der Zwischenimpulsverzögerungszeit (interpulse-delay) auf das LIBS-Signal in Form eines Wasserfalldiagramms am Beispiel von Boden G2 gezeigt. **(c)** Zeitlicher Verlauf der Plasmatemperatur mit zunehmender Torverzögerungszeit. **(d)** Einfluss der Detektorverstärkung auf die Höhe des Messsignals und des Untergrundrauschens.

reichsten Elemente Fe und Ca durchgeführt. Die Übergangswahrscheinlichkeiten nach Einstein und die Energien der unteren und oberen Übergänge sind der NIST-Datenbank entnommen worden [115]. Es wird eine Abnahme der Plasmatemperatur mit zunehmender Torverzögerungszeit beobachtet, da das Plasma nach der Formation allmählich abkühlt. Als nächstes wurde der Einfluss der Detektorverstärkung auf die Höhe des Messsignals und des Untergrundrauschens untersucht. Abbildung 4.2(d) zeigt, dass mit steigender Verstärkung zwar die Höhe des Messsignals zunimmt, dies aber gleichzeitig zu einem erhöhten Untergrundrauschen führt. Ein guter Kompromiss zwischen verstärktem Messsignal und akzeptablem Untergrundrauschen ließ sich bei einer Verstärkung von 300 finden.

$$\frac{I_{ij}^{\text{II}}}{I_{mn}^{\text{I}}} = \frac{A_{ij}^{\text{II}} g_i^{\text{II}} \lambda_{mn}^{\text{I}}}{A_{mn}^{\text{I}} g_m^{\text{I}} \lambda_{ij}^{\text{II}}} \cdot \frac{2(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{n_e h^3} \cdot e^{-\frac{(E_{\text{ion}} - \Delta E_{\text{ion}} + E_i^{\text{II}} - E_m^{\text{I}})}{k_B T}} \quad (4.1)$$

I	Atom
II	Ion
I_{ij}	Intensität der Emission vom Übergang ij
I_{mn}	Intensität der Emission vom Übergang mn
A_{ij}	Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Zuständen i und j
A_{mn}	Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Zuständen m und n
g_i	statistisches Gewicht Zustand i
g_m	statistisches Gewicht Zustand m
λ_{mn}	Wellenlänge der Emission des Übergangs mn
λ_{ij}	Wellenlänge der Emission des Übergangs ij
m_e	Elektronenmasse, 9.11×10^{-31} kg
k_B	Boltzmann-Konstante, 1.38×10^{-23} J K ⁻¹
T	Temperatur
n_e	Elektronendichte
h	Plancksches Wirkungsquantum, 6.63×10^{-34} J s
E_{ion}	erstes Ionisationspotential
ΔE_{ion}	Korrekturparameter
E_i	Energieniveau des Zustands i
E_m	Energieniveau des Zustands m

4.3 Lasereinstellungen

Mit steigender Anzahl an akkumulierten Laserschüssen nimmt das LIBS-Signal zu. Es haben sich 30 akkumulierte Laserschüsse pro Spektrum als optimal erwiesen um die relevanten Elemente mit ausreichender Güte zu analysieren. Des Weiteren wurde der Einfluss unterschiedlicher Laserenergien, d.h. die Gesamtenergie aus den zwei Pulsen der zwei unabhängigen Laser des Doppelpuls-Systems, auf das LIBS-Signal untersucht.

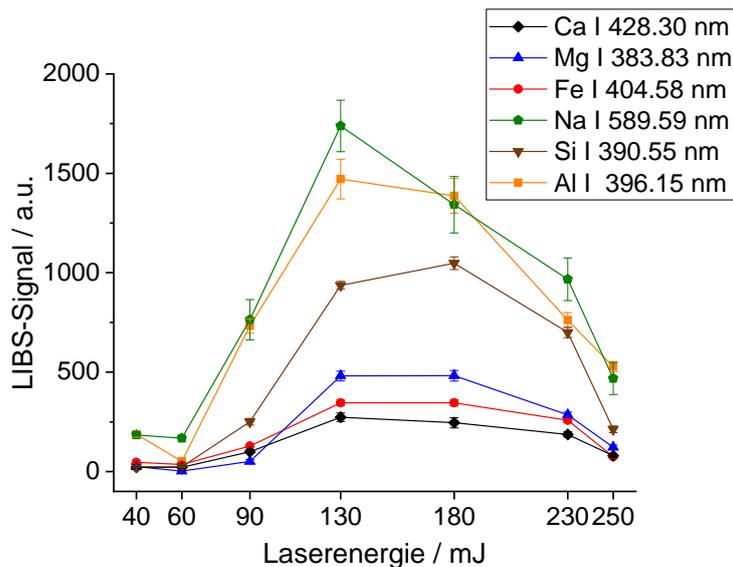


Abbildung 4.3: Einfluss der Laserenergie auf das LIBS-Signal. Variation der Laserenergie von 40 mJ bis 250 mJ.

Abbildung 4.3 zeigt, dass ein Signalanstieg bis zu einer Laserenergie von 130 mJ zu beobachten ist. Das Signal bleibt dann bis zu einer Laserenergie von 180 mJ konstant und nimmt anschließend wieder ab. Mit steigender Laserenergie kann mehr Energie an die Probe abgegeben werden und somit mehr Probenmaterial ablatiert werden, wodurch ein Signalanstieg zu beobachten ist. Mit steigender Laserenergie wird aber auch eine vermehrte Staubbildung beobachtet, weshalb ein Teil der Laserenergie von den feinen Partikeln in der Luft absorbiert wird und nicht mehr für den Ablationsprozess zur Verfügung steht, was sich in einem geringeren Signal widerspiegelt [116]. Durch den Einsatz einer Absaugung, bei der durch einen kontinuierlichen, laminaren Luftstrom die Partikel entfernt werden, kann die Staubbildung reduziert werden. Als Optimum wurde eine Laserenergie von 160 mJ gewählt. Die ermittelten, optimalen Messparameter für die Matrix Boden sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Diese Messeinstellungen werden nun für alle Standardmessungen von LIBS an Böden verwendet.

Tabelle 4.1: Übersicht der optimalen Messparameter für die Matrix Boden. Diese Messeinstellungen werden nun für alle Standardmessungen von LIBS an Böden verwendet.

Messparameter	
Anzahl der Laserschüsse	30
Torverzögerungszeit	2.5 μs
Zwischenimpulsverzögerungszeit	0.69 μs
EMCCD-Verstärkung	300
Laserenergie	160 mJ (80 mJ pro Laser)
Laserrepetitionsrate	15 Hz
EMCCD-Frequenzrate	10 MHz
Winkelgeschwindigkeit Probenteller	25 $^{\circ} \text{min}^{-1}$

4.4 Vergleich von Einzel- und Doppelpuls

Neben der Laserenergie beeinflussen auch die physikochemischen Materialeigenschaften, die Menge an ablatiertem Probenmaterial und die Plasmacharakteristik. Wichtig beim Vergleich von SP und DP ist, dass die Gesamtlaserenergie gleich ist. In diesem Fall wurde bei SP die Laserenergie des ersten Lasers auf 160 mJ gestellt und bei DP für den ersten und zweiten Laser jeweils auf 80 mJ gestellt.

Als nächstes wurden die Kraterdurchmesser des sandigen Bodens A1 (Su2) und des lehmigen Schluffbodens G3 (Ut3) jeweils für SP und DP mithilfe eines Lichtmikroskops *AxioScope.A1 MAT Mikroskop* der Firma *Zeiss* und einem Rasterelektronenmikroskop (SEM, engl. scanning electron microscope) *JCM-6000 Neoscope ESEM-EDX* der Firma *JEOL* bestimmt und verglichen. In Abbildung 4.4 sind die Mikroskopaufnahmen eines durch SP bzw. DP erzeugten Kraters am Beispiel vom lehmigen Schluffboden G3 gezeigt. Mit der jeweiligen Mikroskop-Software wurden die horizontalen und vertikalen Durchmesser der Krater ausgemessen. Die Aufnahmen zeigen, dass sich die horizontalen und vertikalen Durchmesser minimal ($RE \approx 10\%$) voneinander unterscheiden. Diese Beobachtung wurde auch für den sandigen Boden A1 gemacht. Des Weiteren stimmen mit Ausnahme von Abbildung 4.4(d) die Kraterdurchmesser vom Lichtmikroskop und SEM gut

überein. Mit dem Lichtmikroskop können im Gegensatz zum SEM Farbaufnahmen gemacht werden und so farbliche Unterschiede und daraus resultieren Heterogenitäten innerhalb der Probe erkannt werden. Abbildung 4.4(a) und (c) zeigen, dass obwohl der Boden gemahlen wurde, verschiedene Farbpartikel und somit eine inhomogene Verteilung der Elementzusammensetzung auf der Mikrometer-Skala vorliegt. In Anbetracht der Größe des Laserflecks von ca. 200 μm wird für ein repräsentatives Ergebnis ein Mittelwertsspektrum von neun verschiedenen Spektren an neun unterschiedlichen Positionen der Bodenprobe verwendet. Jedes der neun Spektren besteht wiederum aus 30 Laserschüssen, sodass sich durch das kontinuierliche Drehen der Probe insgesamt 270 beprobte Positionen pro Probe ergeben [117].

Das SEM bietet eine höhere Auflösung als das Lichtmikroskop und kann die Feinstrukturen der Probe erfassen. Es können beispielsweise Aussagen über die Rauigkeit, Korngrößen und Form der Körner des Bodens getroffen werden.

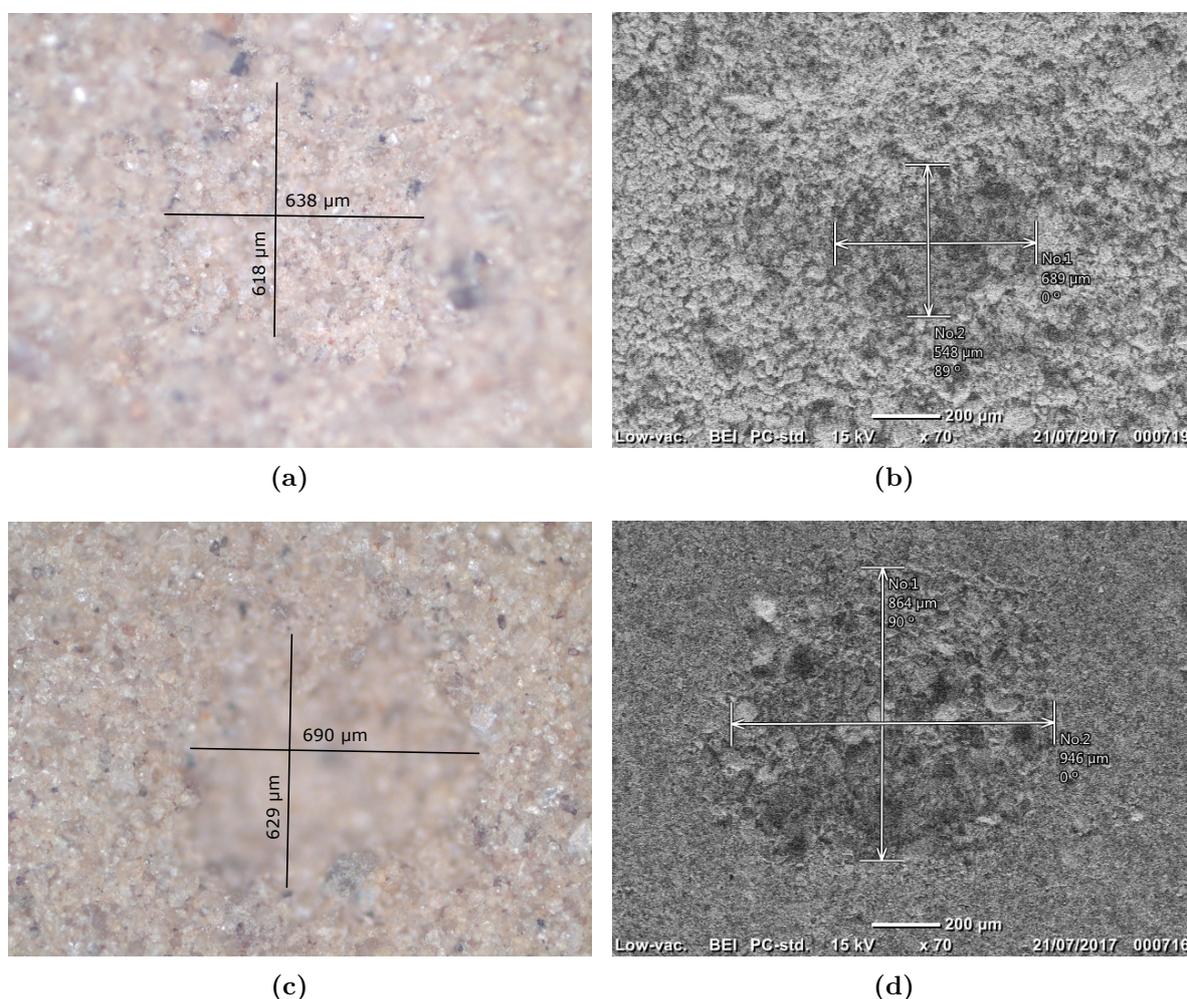


Abbildung 4.4: Mikroskopische Aufnahmen eines durch Einzel- bzw. Doppelpuls entstandenen Kraters am Beispiel des lehmigen Schluffbodens G3. (a) Lichtmikroskopische Aufnahme SP, (b) SEM-Aufnahme SP, (c) Lichtmikroskopische Aufnahme DP und (d) SEM-Aufnahme DP. Die Lichtmikroskopische Aufnahmen wurden mit dem *AxioScope.A1 MAT Mikroskop* der Firma *Zeiss* und die SEM-Aufnahmen mit dem *JCM-6000 Neoscope ESEM-EDX* der Firma *JEOL* im Niedrig-Vakuum-Modus (~ 1 mbar) erstellt.

Unter der Annahme, dass der Krater die Form einer Halbkugel aufweist, wird mit Gleichung 4.2 das ablatierte Volumen berechnet [118]. Dazu wurde der Mittelwert des horizontalen und vertikalen Durchmessers gebildet.

$$V_{abl.} = \frac{2}{3}\pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^3 \quad (4.2)$$

$V_{abl.}$ ablatiertes Volumen

D Durchmesser des Kraters

Durch Multiplikation mit der Dichte des Bodens ($\approx 2.7 \text{ g cm}^{-3}$) [119] wird die ablatierte Masse bestimmt (siehe Gleichung 4.3).

$$m_{abl.} = V_{abl.} \cdot \rho \quad (4.3)$$

$m_{abl.}$ ablatierte Masse

$V_{abl.}$ ablatiertes Volumen

ρ Dichte des Bodens

Die für A1 und G3 jeweils für SP und DP bestimmten Kraterdurchmesser und die daraus berechneten Werte sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Tabelle 4.2: Vergleich des ablatierten Volumens und der ablatierten Masse einer Einzel- bzw. Doppelpuls Messung am Beispiel des sandigen Bodens A1 und des lehmigen Schluffbodens G3.

	A1		G3	
SP	Lichtmikroskop	SEM	Lichtmikroskop	SEM
Kraterdurchmesser / μm	736	683	628	619
ablatiertes Volumen / $10^8 \mu\text{m}^3$	1.05	0.84	0.65	0.62
ablatierte Masse / μg	0.28	0.23	0.18	0.17
DP	Lichtmikroskop	SEM	Lichtmikroskop	SEM
Kraterdurchmesser / μm	971	–	660	905
ablatiertes Volumen / $10^8 \mu\text{m}^3$	2.40	–	0.76	1.94
ablatierte Masse / μg	0.65	–	0.20	0.52

Ein Vergleich von A1 und G3 zeigt, dass trotz gleicher Messeinstellungen beide Böden aufgrund ihrer jeweiligen Materialeigenschaften unterschiedlich mit dem Laser wechselwirken und unterschiedliche Mengen an Probenmaterial ablatiert werden. Für sandige Böden wird demnach mehr Probenmaterial ablatiert als für lehmige Schluffböden. Dieses Phänomen gehört zu den sogenannten Matrixeffekten und resultiert in unterschiedlichen Messsignalen.

Die Laser-Material-Wechselwirkung bestimmt also, wie viel Probenmaterial ablatiert wird und in das Plasma transferiert wird. Je mehr Spezies sich im Plasma befinden, desto mehr Strahlung wird emittiert, was einen Signalanstieg zur Folge hat. Es zeigt sich, dass trotz Einkopplung der gleichen Laserenergie (bei SP und DP) in das identische Probenmate-

rial beim DP größere Krater als beim SP entstehen. Bei Lasern mit einer Pulsdauer im ns-Bereich ist diese lang genug, dass eine Absorption des restlichen Laserpulses durch das bereits formierte Plasma stattfindet. Diese Wechselwirkung wird Plasmaabschirmung genannt und tritt beim SP stärker als beim DP auf [61]. Die Plasmaabschirmung beeinflusst wie viel vom festen Material in den gasförmigen Zustand umgewandelt und somit vom Plasma angeregt wird. Durch die Absorption eines Teils der Energie vom Laser steht weniger Energie für das Ablatieren der Probenoberfläche zur Verfügung. Es wird also bei SP weniger Probenmaterial ablatiert, weshalb ein kleinerer Krater entsteht und ein geringeres Signal detektiert wird. Ähnliche Beobachtungen wurden von Piepmeier et al. [120] für Kupferproben und Sattmann et al. [82] für Stahlproben gemacht.

Abbildung 4.5 zeigt, dass für G3 bei Verwendung von DP ein doppelt so großes Signal detektiert wird wie beim SP. Diese Beobachtung deckt sich mit den Berechnungen des ablatierten Volumens und der ablatierten Masse, wo im Durchschnitt die Werte beim DP doppelt so groß sind wie beim SP.

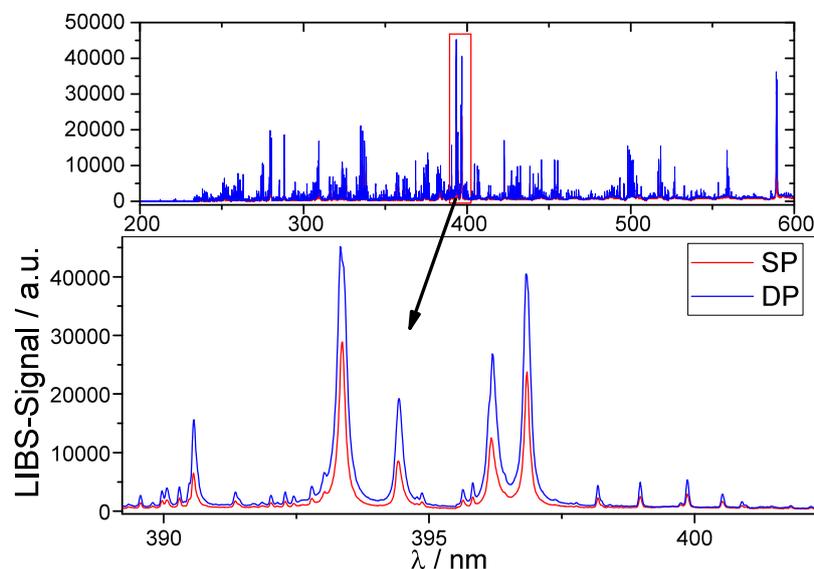


Abbildung 4.5: Vergleich der Signalintensitäten von Einzel- und Doppelpuls am Beispiel des Bodens G3. Laserenergie SP = 160 mJ und DP = 80 mJ.

Bei Verwendung der DP-Technik können aufgrund der höheren Signalintensitäten wesentlich niedrigere Nachweisgrenzen und bessere Empfindlichkeiten erzielt werden. Des Weiteren begünstigt die Doppelpuls-Technik das Messen von feuchten Böden. In dem Fall wird ein Teil der Energie des ersten Laserpulses für das Verdampfen des Wassers aufgebraucht und die Restenergie wird zur Erzeugung des Plasmas verwendet. Je nach Feuchtegrad wird die Energie des zweiten Laserpulses außerdem zur Ablation von neuem Probenmaterial als auch zur Reerhitzung des vom ersten Laser gebildeten Plasmas genutzt was wiederum zu einer Signalverstärkung führt.

4.5 Einfluss der Presskraft auf das LIBS-Signal

Um eine optimale Probendarbietung zu gewährleisten, wird der Einfluss der Presskraft auf das LIBS-Signal untersucht. Für diese Untersuchung wurde das homogenisierte, feingemahlene CRM GBW07402 verwendet um unerwünschte Einflüsse durch mögliche Heterogenitäten innerhalb der Probe weitestgehend auszuschließen. Abbildung 4.6 zeigt, dass die Signalintensität mit steigender Presskraft zunächst zunimmt und ab einer Presskraft von 50 kN ein Maximum in der Signalerhöhung erreicht wird. Das LIBS-Signal bleibt anschließend trotz steigender Presskraft nahezu konstant. Jedoch ist eine weitere Abnahme der relativen Standardabweichung (RSD) über 50 kN hinaus zu beobachten. Dieser Verlauf wird für alle Elemente beobachtet. Durch die Presskraft wird das Bodenmaterial kompakter und es wird eine glattere Oberfläche erzeugt. Daraus resultiert, dass beim Ablationsprozess mehr Material ins Plasma überführt wird und somit mehr Spezies Strahlung emittieren, was zu der beobachteten Intensitätszunahme führt. Des Weiteren werden weniger Stäube und ein stabileres Plasma gebildet, was sich in einer kleineren relativen Standardabweichung widerspiegelt.

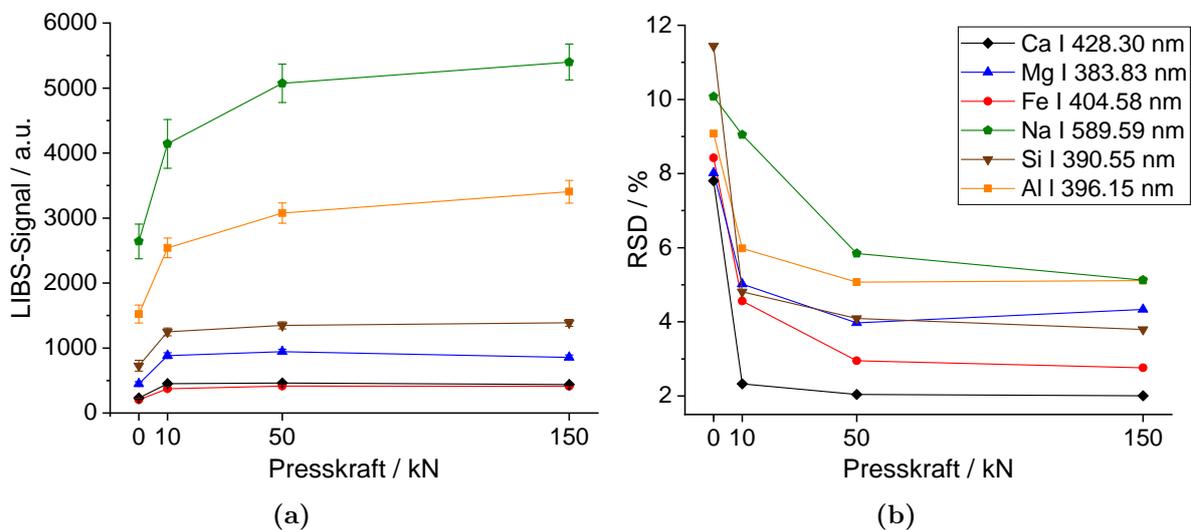


Abbildung 4.6: Einfluss der Presskraft auf das LIBS-Signal am Beispiel des CRM GBW07402. (a) Auftragung LIBS-Signal gegen die Presskräfte 0 kN, 10 kN, 50 kN und 150 kN sowie die dazugehörigen (b) RSDs.

4.6 Validierung der Atomemissionslinien

Die LIBS ermöglicht eine schnelle und simultane Multielementanalyse. Aus dem Atomemissionsspektrum können anhand der Lage der einzelnen Linien qualitative und aus der Peakhöhe bzw. Peakfläche quantitative Informationen über die Probenzusammensetzung gewonnen werden. Ein typisches Atomemissionsspektrum ist am Beispiel des Bodens NIST2704 in Abbildung 4.7 gezeigt. Des Weiteren sind für die Makro- und Mikronährelemente charakteristische Linien im Spektrum markiert. Die LIBS-Spektren enthalten für jedes Element eine Vielzahl von Linien. Jedoch ist nicht jede Linie für die Quantifizierung der Elementkonzentration geeignet. Es können beispielsweise Interferenzen mit anderen Elementen auftreten oder sehr intensive Linien selbstabsorbierend sein. Die Selbstabsorption äußert sich in einem Signalverlust aufgrund von Absorption der emittierten Strahlung

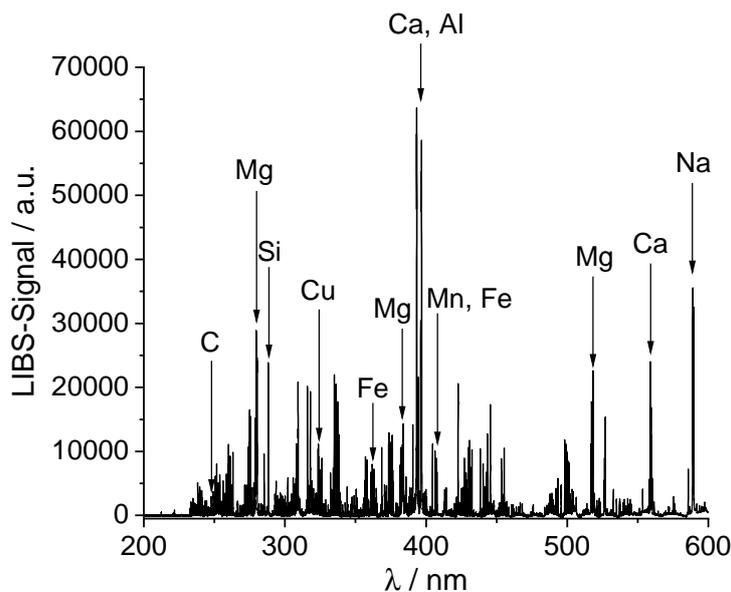


Abbildung 4.7: Mit LIBS aufgenommenes Atomemissionsspektrum des Bodens NIST2704 und Kennzeichnung charakteristischer Linien für die einzelnen Makro- und Mikronährelemente innerhalb des Wellenlängenbereichs 200–600 nm.

durch Atome desselben Elements. Daher wird vor der quantitativen Auswertung eine genaue Validierung der Spektrallinien für das jeweilige Element durchgeführt. Die Validierung der Linien erfolgte zunächst anhand der 16 CRMs und die Ergebnisse wurden im späteren Verlauf der Arbeit mit den 651 Bodenproben abgeglichen und gegebenenfalls angepasst. Es wurden für die Elemente K, Ca, Mg, P, S, Mn, Fe, Cu, Zn, Na, Si, Al und C geeignete Linien, die nicht durch andere Elementen gestört sind, identifiziert. Die Untersuchungen haben ergeben, dass die intensivsten Linien von K (K I 766.49 nm und K I 769.90nm) und S (S I 921.28 nm, S I 922.81 nm, S I 923.75 nm, S I 180.73 nm, S I 182.03 nm und S I 182.62 nm) außerhalb des Wellenlängenbereichs des Spektrometers liegen. Die Linien K I 404.41 nm, K I 404.72 nm, P I 253.39 nm und P I 253.56 nm interferieren mit dem Fe-Signal und können daher für die Quantifizierung nicht verwendet werden. Mit wenigen Ausnahmen liegen fast alle Böden unterhalb der ermittelten Nachweisgrenzen von P (P I 214.91 nm:LOD = 0.149 ± 0.028 wt.%), weshalb eine Bestimmung von P in Böden in der Luftatmosphäre nicht möglich ist. Für die Detektion von K, P und S eignen sich Spektrometer, die auch die Detektion des Nahinfrarot- (NIR) oder Vakuum-Ultraviolett-Bereichs (VUV) ermöglichen. Die Nachweisgrenzen können verbessert werden, indem die Messungen unter Helium- oder Argonatmosphäre durchgeführt werden [121]. Jedoch bedeutet dies für den Einsatz auf dem Acker einen zusätzlichen Einbau einer Gasflasche.

Die Vorgehensweise bei der Validierung der Linien wird am Beispiel von Fe näher erläutert. In der vom Gerätehersteller (*LTB*) mitgelieferten LIBS-Software *Sophi* ist die NIST-Datenbank mit den Atomemissionslinien aller Elemente hinterlegt. Dies ermöglicht eine einfache Zuordnung der Elemente zu den jeweiligen Linien. Des Weiteren werden in der Software zusätzlich mögliche Interferenzen zu anderen Elementen angezeigt. Für Fe werden zunächst alle Fe I- und Fe II-Linien herausgesucht und bereits von der Software erkannte, interferierte Linien exkludiert. Anhand der 16 CRMs und deren bekannten Fe-Gehalte kann die Signalintensität der einzelnen Proben mit den Referenzwerten abgeglichen werden.

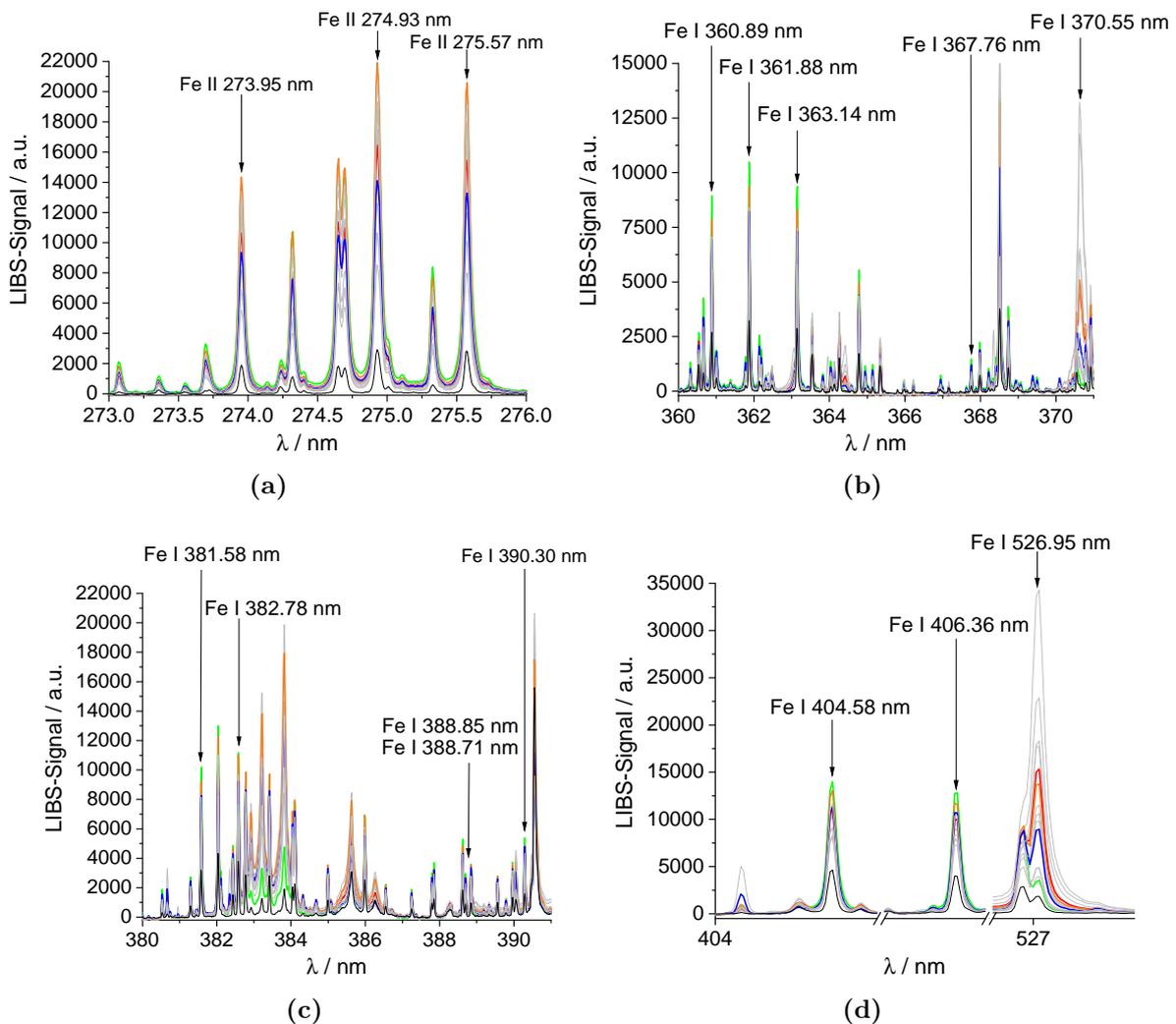


Abbildung 4.8: Validierung der Atomemissionslinien am Beispiel von Fe und den CRMs. (a) 273–276 nm (b) 360–371 nm (c) 380–390 nm (d) 404–527 nm. Die vier Böden mit den höchsten Fe-Gehalten in absteigender Reihenfolge GBW07405 (grün), TILL1 (blau), Soil5 (orange), NIST2704 (rot) und der mit dem niedrigsten Fe-Wert VS2498-83 (schwarz) sowie der Boden mit dem höchsten Ca-Gehalt NCS DC 87104 (violett) sind farblich markiert.

In Abbildung 4.8(a) zeigt sich beispielsweise, dass für die Fe-Linien im Bereich 273–276 nm nicht der GBW07405 mit dem höchsten Fe-Gehalt (8.826 wt.%) die höchsten Signalintensitäten aufweist, sondern der Soil5 mit der Hälfte an Fe (4.450 wt.%). Daher können diese Linien für die Fe-Bestimmung in Böden nicht verwendet werden. Hingegen haben sich die Fe-Linien im Bereich 380–390 nm für die Fe-Bestimmung in Böden als geeignet erwiesen, da hier die gemessenen Signalintensitäten zu den Fe-Gehalten im Zertifikat passen. Im nächsten Schritt werden die geeigneten Linien mit in der Literatur häufig verwendeten Fe-Linien im Bezug auf Böden abgeglichen. Idris et al. [122] haben bereits eine ausführliche Untersuchung von Emissionslinien für Fe für die Analyse von Böden durchgeführt. Wie in Abbildung 4.8(b) ersichtlich wird, kann die Linie Fe I 370.55 nm für die Fe-Bestimmung von deutschen Ackerböden nicht verwendet werden, da für den Boden GBW07405 mit dem höchsten Fe-Gehalt die geringste Intensität detektiert wird.

Grund hierfür ist, dass diese Linie mit der sehr nahe gelegenen Ca II 370.60 nm Linie interferiert. Dieser Aspekt wird dadurch bestätigt, dass für die Probe NCS DC 87104 mit dem höchsten Ca-Gehalt (6.482 wt.%) das höchste LIBS-Signal gemessen wird. Gleiches wird auch für die Fe I 526.95 nm Linie beobachtet, welche mit der Ca I 527.03 nm Linie interferiert. Hingegen können die Fe-Linien Fe I 404.58 nm und Fe I 406.36 nm für die Kalibrierung verwendet werden, da sie, wie in Abbildung 4.8(d) gezeigt, nicht von anderen Elementen gestört sind. Des Weiteren sind sie die am häufigsten verwendeten Fe-Linien bei LIBS-Untersuchungen und wurden beispielsweise von Dyar et al. [102] für die Fe-Bestimmung in Gesteinen verwendet. Die Vorgehensweise wurde bei allen anderen Elementen beibehalten. Eine Übersicht der verwendeten Wellenlängenbereiche und die darin vorkommenden Atomemissionslinien für die einzelnen Elemente sind in Tabelle 4.3 zu finden.

Tabelle 4.3: Übersicht der verwendeten Wellenlängenbereiche und die darin vorkommenden Atomemissionslinien für die einzelnen Elemente.

Element	Bereich / nm	Atomemissionslinie / nm
Ca	391.02–400.00	Ca II 393.37, Ca II 396.85
	422.01–423.12	Ca I 422.67
	428.01–432.01	Ca I viele Linien
	440.00–445.01	Ca I 442.54, Ca I 443.50, Ca I 445.48
	526.01–526.91	Ca I 526.22, Ca I 526.42, Ca I 526.56
	557.66–561.07	Ca I viele Linien
Mg	277.42–280.87	Mg I viele, Mg II 279.55, Mg II 280.27
	284.90–285.51	Mg I 285.22
	382.69–384.20	Mg I 382.94, Mg I 383.2, Mg I 383.83
	515.92–520.09	Mg I 516.73, Mg I 517.2, Mg I 518.36
Mn	402.88–404.01	Mn I 403.08, Mn I 403.31, Mn I 403.45
Fe	360.11–368.08	Fe I viele
	380.56–382.90	Fe I viele
	388.61–390.32	Fe I 388.71, Fe I 388.85, Fe I 390.30
	404.31–404.81	Fe I 404.58
	406.15–406.56	Fe I 406.36
Cu	324.49–324.79	Cu I 324.75
	327.35–327.51	Cu I 327.40
C	247.78–247.94	C I 247.86
Na	587.04–591.41	Na I 588.99, Na I 589.59
Si	250.46–253.15	Si I viele
	287.01–289.59	Si I 288.16
	390.01–390.99	Si I 390.55
Al	304.90–310.21	Al I viele
	394.12–396.56	Al I 394.40, Al I 396.15

4.7 Wiederhol- und Reproduzierbarkeit des LIBS-Signals

Zunächst wird überprüft, ob die LIBS-Signale normalverteilt sind. Dazu wird eine Bodenprobe, die mit einer Presskraft von 50 kN zu einer Tablette gepresst worden ist, 36 Mal gemessen und anschließend der Shapiro-Wilk-Test auf die Daten angewendet. Beim Shapiro-Wilk-Test handelt es sich um einen statistischen Signifikanztest, bei dem die Nullhypothese H_0 erfüllt ist, wenn der Grundgesamtheit einer Stichprobe eine Normalverteilung zugrunde liegt. Beim Shapiro-Wilk-Test wird zunächst der Wert der Stichprobenvarianz, wenn eine Normalverteilung vorliegen würde, abgeschätzt und anschließend der Quotient aus dieser und der tatsächlichen Stichprobenvarianz berechnet (siehe Gleichung 4.4) [123]. Ist der ermittelte Wert w der Teststatistik größer als der kritische Wert w_k , so ist die Nullhypothese erfüllt und die Stichprobe normalverteilt. Als Signifikanzniveau wurde $\alpha = 0.05$ ausgewählt.

$$w = \frac{(\sum_{i=1}^N a_i x_i)^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (4.4)$$

\bar{x} Mittelwert aus Wiederholungsmessungen

N Anzahl der Wiederholungsmessungen

x_i Wert der Messung i

a_i normierte Koeffizienten

w Wert der Teststatistik

In Abbildung 4.9 ist die daraus resultierende Verteilung in Form eines Histogramms am Beispiel der Atomemissionslinien Ca I 428.30 nm und Fe I 382.78 nm für den Boden G2 veranschaulicht. Der Test ergibt, dass eine Normalverteilung vorliegt und somit die Grundlage für alle weiteren statistischen Berechnungen gegeben ist.

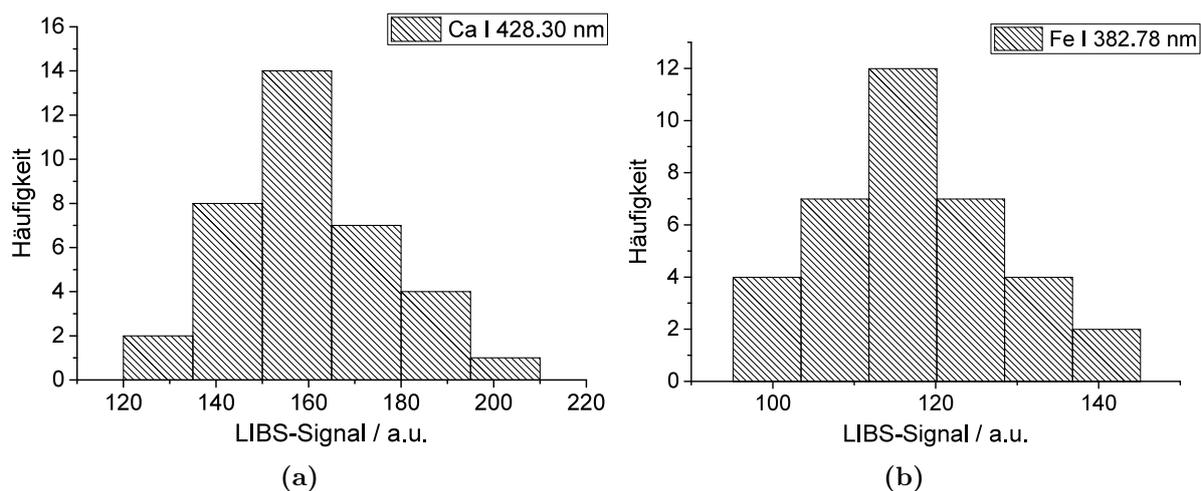


Abbildung 4.9: Test auf Normalverteilung nach Shapiro-Wilk am Beispiel von Boden G2 und anhand der Atomemissionslinien (a) Ca I 428.30 nm und (b) Fe I 382.78 nm gezeigt.

Neben G2 wurden auch die Proben GBW07402 und R.2.01 36 Mal gemessen. Es ergab sich im Mittel eine Wiederholpräzision für Fe von 10 %, Ca von 11 %, Mg, Mn, Cu, Na, Si von 12 % und Al von 13 %. Es hat sich gezeigt, dass diese Wiederholpräzision bereits mit neun Wiederholungen erreicht wird, da die neun Wiederholungen aus 30 akkumulierten Spektren bestehen.

Um die Langzeitstabilität und Reproduzierbarkeit der LIBS-Signale zu testen, wurden die 16 CRMs in einem zeitlichen Abstand von zwei, 12 und 14 Monaten gemessen. Des Weiteren wurden die Messreihen von 2018 von zwei verschiedenen Personen erstellt. In Abbildung 4.10 wird ersichtlich, dass die LIBS-Signale der jeweiligen Proben für die unterschiedlichen Messzeiträume meistens gut übereinstimmen. Abbildung 4.10(a) zeigt, dass für die Probe GBW07405 am Messtag 20.04.2017 ein deutlich höheres Ca-Signal gemessen wurde als an den anderen beiden Messtagen. Des Weiteren ist das LIBS-Signal für die Probe TILL1 am Messtag 20.04.2017 deutlich niedriger als an den anderen beiden Messtagen. Probe TILL3 weist am Messtag 09.04.2018 ein etwas höheres LIBS-Signal als an den anderen beiden Messtagen auf. Für Fe wird nur eine deutliche Abweichung bei der Probe GBW07405 am Messtag 20.04.2017 beobachtet. Da die Schwankungen immer nur einzelne Proben bzw. Elemente betreffen, ist zu vermuten, dass die Schwankungen aufgrund von Inhomogenitäten in der Probe und nicht durch Geräteschwankungen verursacht werden. Da die gemessenen LIBS-Signale der von zwei unabhängigen Personen gemessenen CRMs auch gut übereinstimmen, ist die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse mit LIBS gegeben.

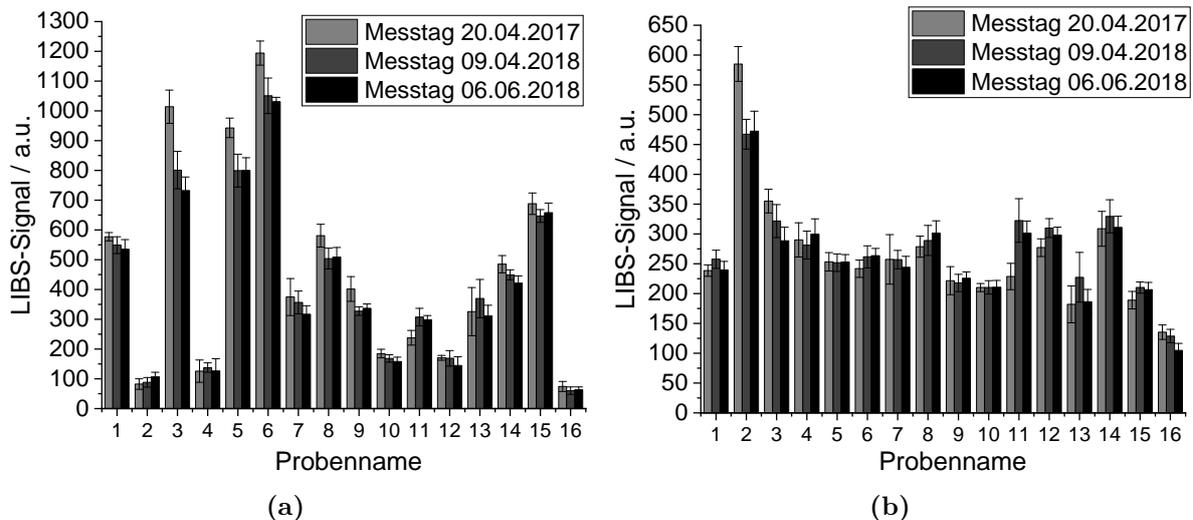


Abbildung 4.10: Langzeitstabilität des LIBS-Signals. Vergleich des LIBS-Signals der 16 CRMs in einer Zeitspanne von zwei Monaten und einem Jahr am Beispiel der Atomemissionslinien (a) Ca I 428.30 nm und (b) Fe I 382.78 nm gezeigt. Reihenfolge der Probe nach aufsteigende Zahlen: GBW07402, GBW07405, NCS DC73023, NCS DC73030, NCS DC85109, NCS DC87104, NIST1646a, NIST2704, NIST2709, NIST2710, TILL1, TILL2, TILL3, Soil5, U110 und VS2498-83.

5 Nährelementbestimmung in Böden mittels LIBS

Für die Nährelementbestimmung in Böden werden zunächst ideale Bodenproben verwendet, um die Eignung des Sensors zu überprüfen, ohne dass Parameter wie Feuchtigkeit oder Korngrößeneffekte eine Rolle spielen. Das heißt, die Böden sind luftgetrocknet, homogenisiert und feingemahlen (Korngrößen $\leq 500 \mu\text{m}$). Die genaue Probenvorbereitung von idealen Bodenproben ist bereits im Kapitel 3 näher beschrieben worden. Auch unter Verwendung von feingemahlenem Bodenmaterial können in den Lichtmikroskopaufnahmen Heterogenitäten auf der Mikrometer-Skala beobachtet werden. Aufgrund des relativ kleinen Messflecks von ca. $200 \mu\text{m}$ können die Heterogenitäten zu bedeutsamen Signalschwankungen bei den LIBS-Messungen führen. Um ein repräsentatives Ergebnis zu erzielen, wurden an neun verschiedenen Positionen der Bodenprobe LIBS-Messungen durchgeführt und ein Mittelwert aus den neun Messungen gebildet. Eine Messung besteht dabei aus 30 Laserschüssen. Während der Messung wurde die Probe kontinuierlich bewegt, damit immer eine frischen Stelle der Bodenprobe beprobt wird. Insgesamt wird die Bodenprobe also an 270 verschiedenen Positionen gemessen.

Die Quantifizierung der Nährelemente erfolgt zum einen mit einem klassischen, univariaten Ansatz und zum anderen mit einem multivariaten Ansatz (PLSR). Zusätzlich zur Quantifizierung wird mittels der PCA eine Voranalyse der Bodenproben durchgeführt, wobei in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung eine Zuordnung zu den verschiedenen Bodenarten möglich ist. Die Vorgehensweise und Ergebnisse der Modellentwicklung für die Nährelementbestimmung in Böden werden am Beispiel des Makronährelements Ca und des Mikronährelements Fe gezeigt. Die Ergebnisse aller Elemente sind in den jeweiligen Tabellen zusammengefasst und die dazugehörigen Graphen sind im Anhang dargestellt.

5.1 Ablauf der Datenverarbeitung

Für die univariate Datenauswertung werden mittels *Matlab 8.6* von *MathWorks* die Peakflächen der in Tabelle 4.3 ausgewählten Atomemissionslinien berechnet. Hierfür wird für jede Linie das Peakzentrum sowie ein Untergrundpunkt nahe des Peaks festgelegt und dieser mittels einer Lorentzkurve angepasst [124]. Die Peakflächen der jeweiligen Linie werden für jede der neun Wiederholungsmessungen einer Probe separat berechnet. Für die Kalibrierproben wird vor der Mittelung der berechneten Peakflächen einer Linie aus den neun Wiederholungsmessungen mithilfe des Grubbs-Tests nach Ausreißern gesucht und diese gegebenenfalls eliminiert. Hierzu wird für die jeweiligen neun ermittelten Peakflächen einer Linie der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet und nach Gleichung 5.1 das jeweilige Grubbs-Testkriterium g berechnet. Ist der berechnete Wert für g größer als die kritische Schranke, so handelt es sich bei der berechneten Peakfläche der Messung i um einen Ausreißer. Für ein Vertrauensniveau von 95 % ergibt sich für neun Wiederholungen ($N = 9$) eine kritische Schranke von $g_{\text{krit}} = 2.11$ [125].

$$G = \frac{|x_i - \bar{x}|}{s} \quad (5.1)$$

- G Grubbs-Testkriterium
 x_i Wert der Messung i
 \bar{x} Mittelwert aus N Wiederholungsmessungen
 s Standardabweichung des Mittelwerts \bar{x}

Für die chemometrische Auswertung der LIBS-Daten werden Spektren mit identischer x -Achsenkalierung benötigt. Aufgrund gelegentlicher Spektrometerkalibrierungen kommt es zu minimalen Variationen in der x -Achsenkalierung im Pikometer-Bereich innerhalb des Probensets. Daher wird vor dem Import der Rohdaten in die Chemometriesoftware *Unscrambler* der Firma *CAMO* eine x -Achsen-Anpassung und Basislinienkorrektur durchgeführt. Hierfür wird das Paket *Icoshift* in Matlab verwendet, welches mithilfe eines Referenzspektrums alle x -Achsen auf den gleichen Anfangs- und Endpunkt anpasst. Anschließend erfolgt in *Unscrambler* eine multivariate Auswertung der Daten mithilfe einer PCA bzw. PLSR. Bei der PLSR wird für die ausgewählten Kalibrierproben, welche auch als Trainingsset bezeichnet werden, mithilfe der PCA nach Ausreißern innerhalb der neun Wiederholungsmessungen einer Probe gesucht und diese anschließend vor der Mittelung der neun Spektren entfernt. Nach Erstellung der univariaten bzw. multivariaten Modelle für das jeweilige Element erfolgt die Elementgehaltsbestimmung für jede der neun Wiederholungsmessungen einer Probe einzeln. Bevor die Ergebnisse gemittelt werden, wird wieder mithilfe des Grubbs-Tests nach Ausreißern gesucht. Ein Überblick der einzelnen Datenverarbeitungsschritte ist in Abbildung 5.1 gezeigt.

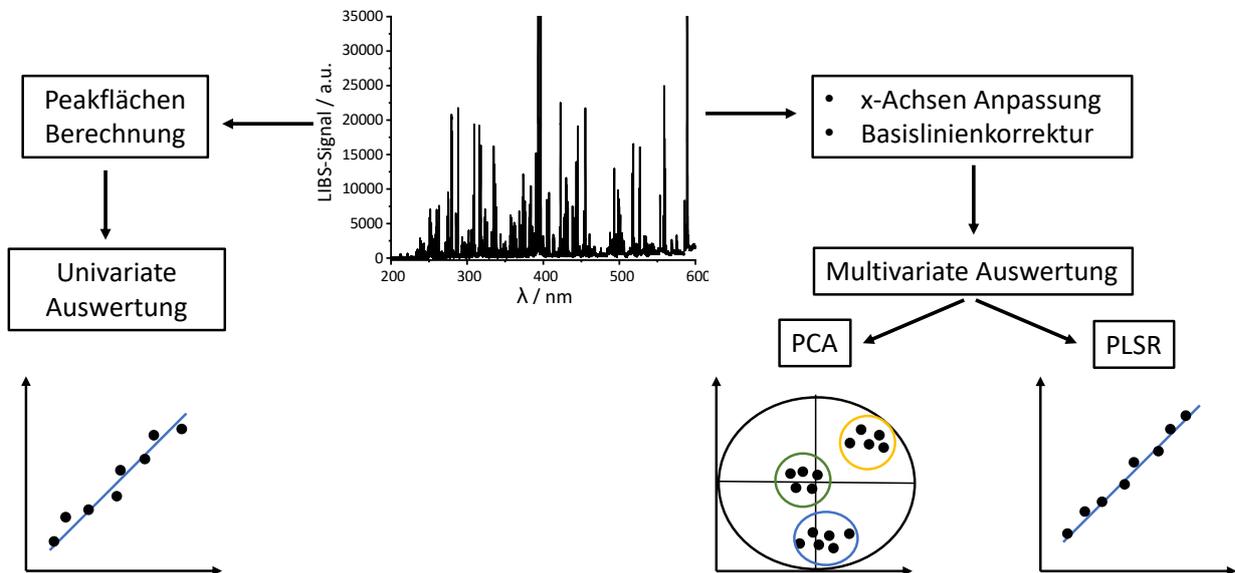


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des Ablaufs der Verarbeitung der LIBS-Rohdaten.

5.2 Boden in Form von gepressten Tabletten

Für die Analyse der Bodenproben in Form von gepressten Tabletten werden zunächst 6.9 g der mit der Kugelmühle *Mixer Mill Model 8000* der Firma *SPEX Industries GmbH* feingemahlene Bodenprobe abgewogen, in ein Aluminiumschälchen gefüllt und für 60 s bei einer Presskraft von 50 kN in der hydraulischen Presse *HTP40* der Firma *Herzog* komprimiert. Die gepressten Tabletten haben einen Durchmesser von 32 mm und eine Höhe von 5 mm.

Die LIBS-Methode ist eine Relativmethode und muss daher für die Quantifizierung der entsprechenden Zielanalyten kalibriert werden. Für die Erstellung eines für die Fragestellung geeigneten Kalibriermodells ist die Auswahl der Kalibrierproben entscheidend. Aufgrund der starken Matrixabhängigkeit der LIBS müssen hierfür Proben verwendet werden, die den später zu analysierenden Proben sehr ähnlich sind. In dieser Arbeit sollen die Gehalte verschiedener Nährelemente in Böden bestimmt werden. Dazu werden also gut charakterisierte Bodenreferenzproben mit verlässlichen Referenzwerten benötigt. Bei der Wahl der Referenzproben ist darauf zu achten, dass der gesamte zu analysierende Gehaltsbereich für jedes Element (siehe Tabelle 2.1) ausreichend abgedeckt ist. Häufig fehlen geeignete Referenzmaterialien und es wird mithilfe des Standardadditionsverfahren, bei dem zu einer geeigneten Referenzprobe eine definierte Menge des Zielanalyten gezielt dazugegeben wird, eine Kalibrierreihe erstellt. Dabei werden meist Salzverbindungen, die den Zielanalyten enthalten, in fester [126] oder flüssiger Form [127] zu der Probe dazugegeben. Je nach Anwendungsgebiet können mit dieser Methode gute Ergebnisse erzielt werden. Für die Analyse von Nährelementgehalten in Böden hat sich diese Methode aufgrund des breiten Gehaltsbereichs, der wegen der Diversität der Ackerflächen abgedeckt werden muss, als nicht geeignet erwiesen. Durch die Zugabe wird die Probe chemisch zu sehr verändert und eine homogene Verteilung innerhalb der Probe ist nicht vollständig gegeben, was zu zusätzlichen Messschwankungen führt. Des Weiteren liegen die Nährelemente in verschiedenen Verbindungen im Boden vor, was mit der Standardaddition nicht in geeigneter Weise nachgestellt werden kann. Daher wurde zunächst mit 16 CRMs kalibriert. Bei der Auswahl der CRMs wurde darauf geachtet, dass es sich ausschließlich um Böden handelt und diese den gewünschten Gehaltsbereich für jedes Element weitestgehend abdecken. Zudem ist es wichtig, dass es sich bei den Referenzwerten um Totalgehalte handelt, da die LIBS Gesamtgehalte eines Elements und nicht einzelne Elementverbindungen bestimmt.

In der Chemometrie werden die ausgewählten Kalibrierproben als Trainingsset bezeichnet und die unbekanntenen Proben, auf denen das erstellte Kalibriermodell angewendet und validiert wird, werden Testset genannt.

5.2.1 Univariate Datenauswertung

Bei der univariaten Datenauswertung wird immer nur eine Linie oder das Verhältnis zweier Linien im Kalibriermodell berücksichtigt. Dies hat den Vorteil, dass ohne großen rechnerischen Aufwand eine mathematische Beziehung zwischen dem Messsignal und dem Analyten gefunden werden kann.

In Abbildung 5.2 und Abbildung 5.3 sind die Kalibriermodelle und die dazugehörigen Korrelationsdarstellungen am Beispiel der Atomemissionslinien Ca I 428.30 nm und Fe I 382.78 nm gezeigt. Bei der Auftragung des gemessenen LIBS-Signals gegen den Elementgehalt zeigt sich, dass für Ca und Fe ein linearer Zusammenhang nach Gleichung 5.2

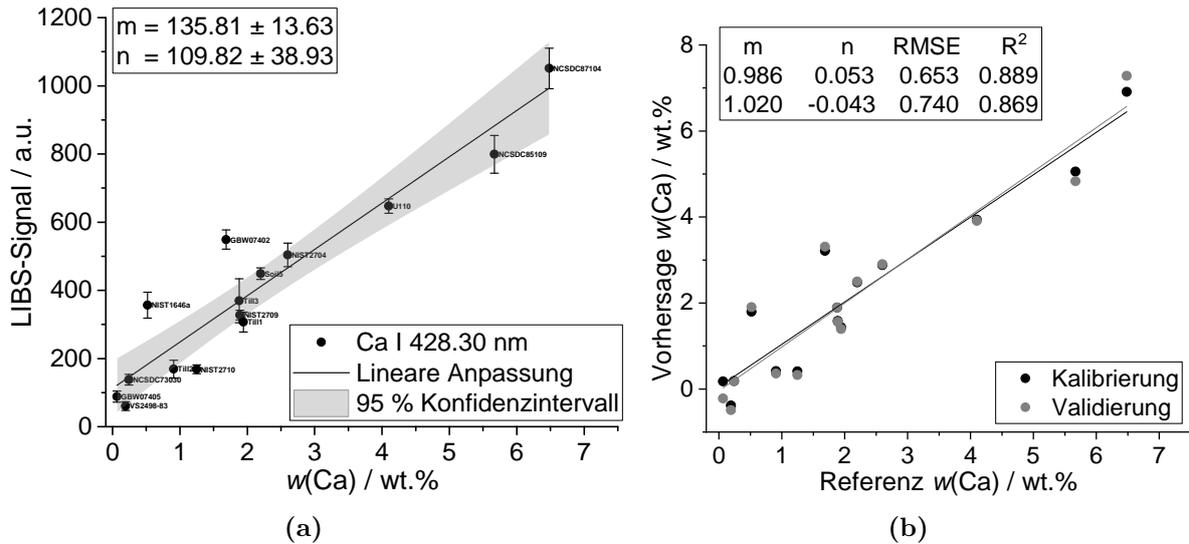


Abbildung 5.2: Univariates Kalibriermodell und Korrelationsdarstellung von Ca für gepresstes Bodenmaterial am Beispiel der Atomemissionslinie Ca I 428.30 nm gezeigt.

zwischen beiden Parametern gefunden werden kann. Die lineare Anpassung erfolgt basierend auf der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

$$y = m \cdot x + n \quad (5.2)$$

- y LIBS-Signal
- m Anstieg der Kalibrierfunktion
- x Elementgehalt
- n Achsenabschnitt der Kalibrierfunktion

Um die Präzision der Lage der jeweiligen Signalmittelwerte der Proben abzuschätzen wurde für die lineare Anpassung das 95 % Konfidenzintervall eingezeichnet. Es wird auch Vertrauensbereich genannt und in seinen Intervallgrenzen wird zu 95 % der wahre Wert eingeschlossen. Für Ca liegen die Proben NIST1646a, NIST2710 und GBW07402 außerhalb des Konfidenzintervalls. Die relativ kleinen Standardabweichungen lassen darauf schließen, dass bei den neun Wiederholungsmessungen keine Ausreißer aufgrund von Heterogenitäten auf der Mikrometer-Skala vorhanden sind. Bei Fe hingegen liegen recht viele Proben außerhalb des Konfidenzintervalls. Um eine Aussage darüber zu machen, wie gut die berechnete Kalibrierfunktion die Daten beschreibt, wurden sogenannte Korrelationsdarstellungen für die Kalibrierung und Validierung erstellt. Dazu wurden für die Kalibrierung durch Einsetzen der Messsignale der einzelnen Proben in die berechnete Kalibrierfunktion die Elementgehalte bestimmt und gegen die Referenzwerte aus dem Zertifikat aufgetragen. Für die Kreuzvalidierung wurde das Prinzip „leave on out“ verwendet, d.h. jede Probe wird nacheinander aus der Kalibrierung genommen und eine neue Kalibrierfunktion erstellt, mit dieser dann wiederum der Elementgehalt der fehlenden Probe berechnet wurde. Die so ermittelten Elementgehalte wurden auch gegen die Referenzwerte aus dem Zertifikat aufgetragen. Die Daten der beiden Korrelationsdarstellungen wurden linear angepasst und aus den daraus resultierenden Regressionsfunktionen deren Anstieg m , Achsenabschnitt n , RMSE und R^2 bestimmt. Je besser der RMSE der Kalibrierung (RMSEC, engl. root mean

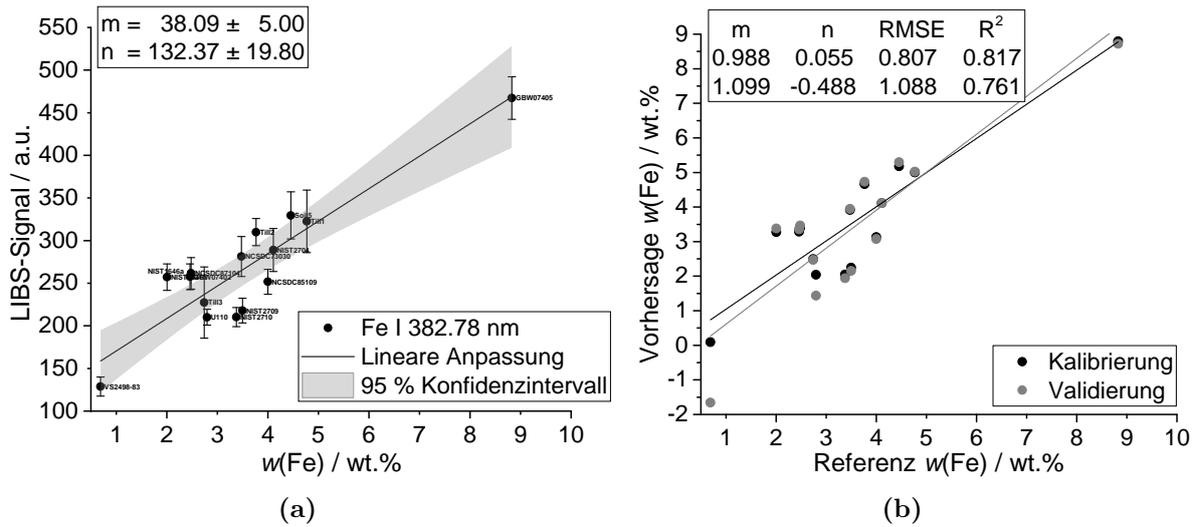


Abbildung 5.3: Univariates Kalibriermodell und Korrelationsdarstellung von Fe am Beispiel der Atomemissionslinie Fe I 382.78 nm zeigt.

square error of calibration) und der RMSE der Validierung (RMSECV, engl. root mean square error of cross validation) übereinstimmen, desto besser ist das Modell. Für die 651 Ackerböden wurden mithilfe des jeweiligen Kalibriermodells die Elementgehalte bestimmt und der RMSE der Vorhersagen (RMSEP, engl. root mean square error of prediction) sowie die RE bestimmt. In Tabelle 5.1 sind für alle untersuchten Nährelemente für die drei besten Atomemissionslinien R_{Kal}^2 , R_{Val}^2 , Bias, RMSEC, RMSECV, RMSEP und RE zusammengefasst. In Abbildung 5.3(b) zeigt sich, dass für Fe die berechneten Elementgehalte der Proben für die Kalibrierung und Validierung bis auf die Probe VS2498-83 mit dem kleinsten Fe-Gehalt nahe beieinander liegen. Das bedeutet, dass alle Proben außer VS2498-83 gut mit dem Modell beschrieben werden. Die große Diskrepanz zwischen der Kalibrierung und Validierung für VS2498-83 deutet daraufhin, dass diese Probe einen großen Einfluss auf das Modell hat. VS2498-83 (kleinster Fe-Gehalt) und GBW07405 (höchster Fe-Gehalt) bilden die Extremwerte in der Kalibrierung und haben einen großen Einfluss auf das Kalibriermodell. Ohne den VS2498-83 können somit die kleinen Fe-Gehalte im Boden nicht mehr richtig quantifiziert werden. Dies zeigt erste Schwächen des Modells. Ein genauer Blick auf die Residuenplots in Abbildung 5.4 zeigt, dass beim niedrigen Gehaltsbereich kein Muster vorliegt, sondern die Messpunkte eine zufällige Streuung aufweisen. Bei solch einer Verteilung wird von einer Homoskedastizität gesprochen. Dies ist außerdem ein Indiz dafür, dass ein passendes Geradenmodell ausgewählt worden ist. Im höheren Gehaltsbereich ($\text{Ca} > 3 \text{ wt.}\%$ und $\text{Fe} > 5 \text{ wt.}\%$) kann aufgrund der zu geringen Probenanzahl keine Aussage über die Verteilung der Residuen gemacht werden. Bei Fe weist der Bereich zwischen 1–2 wt.% und 6–9 wt.% große Lücken auf und wird deshalb im nächsten Schritt der Modellentwicklung mit gut charakterisierten, realen Ackerböden ergänzt. Für Ca wird der Gehaltsbereich ab 3 wt.% mit realen Ackerböden aufgefüllt. Als Referenzwerte dienen dafür die mit der WDRFA ermittelten Elementgehalte. Aus den 651 Ackerböden wurden 63 Böden bzw. 69 Böden für Ca für die Erweiterung des Kalibriermodells ausgewählt. Diese wurden so ausgewählt, dass sie die fehlenden Gehaltsbereiche abdecken, von verschiedenen Standorten stammen und verschiedene Bodenarten beinhalten.

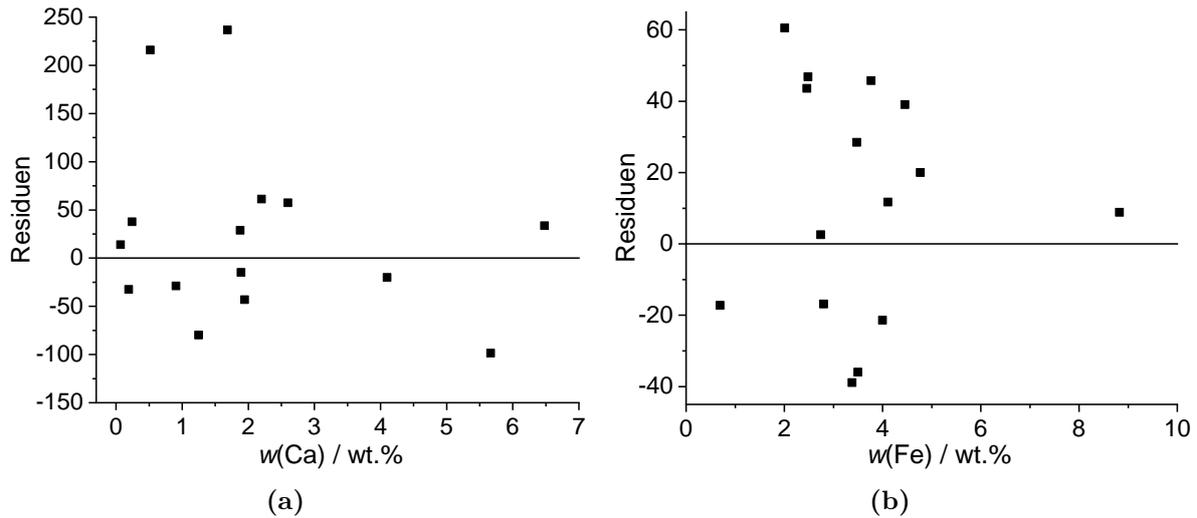


Abbildung 5.4: Residuenplots der univariaten Kalibriermodelle basierend auf CRMs von (a) Ca und (b) Fe für gepresstes Bodenmaterial.

Tabelle 5.1: Übersicht der univariaten Ergebnisse für das mittels CRMs erstellte Kalibriermodell anhand der drei besten Atomemissionslinien des jeweiligen Elements für gepresste Bodenproben.

Atomemissions- linie / nm	R^2_{Kal}	R^2_{Val}	Bias / wt. %	RMSEC / wt. %	RMSECV / wt. %	RMSEP / wt. %	RE / %
Ca I 428.30	0.8893	0.8692	0.0001	0.6352	0.7404	0.4761	31.86
Ca I 442.54	0.8953	0.8538	-0.0441	0.6389	0.8308	0.5568	33.60
Ca I 560.29	0.9019	0.8646	-0.0414	0.6159	0.7924	0.7861	21.94
Mg I 277.67	0.5849	0.7110	0.0142	0.2377	0.2855	0.8993	74.90
Mg I 383.83	0.6326	0.6004	0.0176	0.3135	0.3694	0.2080	32.18
Mg I 517.27	0.6754	0.6323	0.0139	0.2858	0.3358	0.2176	30.61
Mn I 403.08	0.6748	0.6235	0.0003	0.0245	0.0312	0.0361	48.84
Mn I 403.31	0.6813	0.6255	0.0007	0.0242	0.0310	0.0339	42.58
Mn I 403.45	0.7075	0.6495	-0.0003	0.0227	0.0297	0.0391	48.07
Fe I 363.15	0.7601	0.6546	0.1006	0.9713	1.1873	1.0979	49.70
Fe I 382.78	0.8170	0.7605	0.1359	0.8074	1.0880	0.9519	40.42
Fe I 404.58	0.7476	0.6317	0.1177	1.0046	1.2638	1.0291	57.99
Fe I 420.20	0.6975	0.5556	0.1281	1.1387	1.4367	1.2692	70.11
Cu I 324.75	0.8102	0.7575	0.0001	0.0035	0.0045	0.0122	35.19
Cu I 327.40	0.7000	0.5909	0.0007	0.0047	0.0066	0.0101	56.59
C I 247.86*	0.8437	0.7688	0.0273	0.3178	0.3797	0.5356	41.38
Na I 588.99	0.9301	0.7719	-0.1724	0.0600	0.1115	0.3343	52.12
Na I 589.59	0.9003	0.8352	0.0708	0.0729	0.2047	0.3006	45.88
Si I 288.16	0.6048	0.5427	0.4426	2.3486	2.9805	10.5016	23.84
Si I 390.55	0.4954	0.4451	0.1512	3.9939	4.6620	7.3354	16.82
Al I 305.71	0.7408	0.7100	-0.0105	1.3529	1.5481	2.0014	35.10
Al I 309.28	0.6739	0.6495	0.0172	1.5910	1.7493	2.7197	47.75
Al I 396.15	0.6415	0.6306	0.3805	1.7700	2.1981	2.2301	41.61

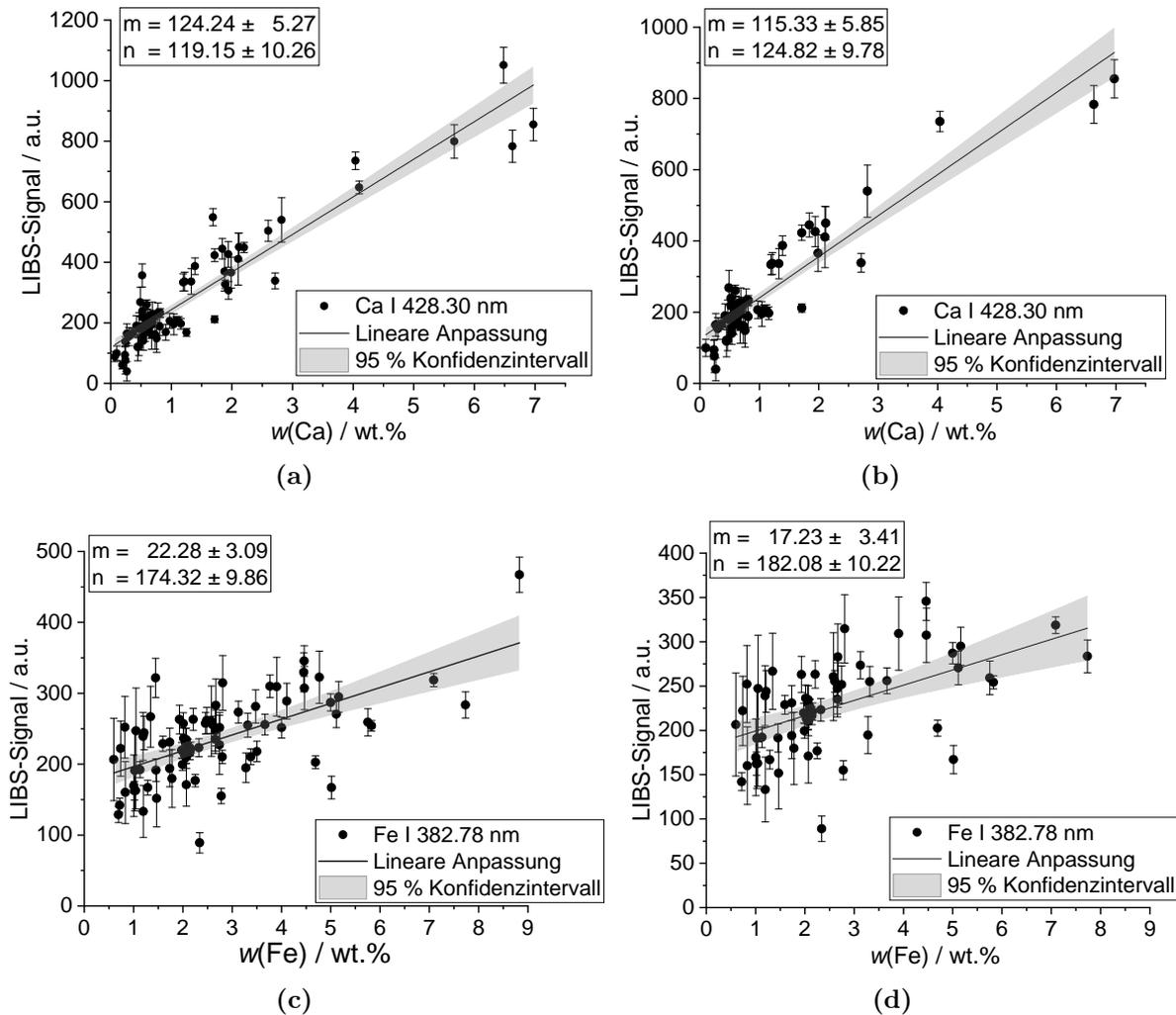


Abbildung 5.5: Univariate Modelle basierend auf unterschiedlichen Anzahlen an Proben fürs das Trainingsset am Beispiel von Ca und Fe gezeigt. (a) Ca-Modell mit CRM und Ackerböden (b) Ca-Modell mit Ackerböden, (c) Fe-Modell mit CRM und Ackerböden und (d) Fe-Modell mit Ackerböden

Als nächstes wurden für Ca und Fe jeweils ein univariates Kalibriermodell basierend auf den 16 CRMs und 63 (69 für Ca) Ackerböden bzw. nur den Ackerböden erstellt und mithilfe einer einfaktoriellen Varianzanalyse (ANOVA, engl. analysis of variance) mit dem Kalibriermodell aus den 16 CRMs verglichen. Abbildung 5.5 zeigt, dass bei der univariaten Auswertung eine große Streuung innerhalb der Proben gleicher Elementgehalte auftritt, da Signalschwankungen aufgrund der Matrixeffekte bei der univariaten Auswertung nicht berücksichtigt werden können. Die dazugehörigen Residuenplots in Abbildung 5.6 zeigen, dass die höheren Gehaltsbereiche durch die Erweiterung des Trainingssets mit realen Ackerböden besser abgedeckt werden. Für den gesamten Gehaltsbereich kann nun die Aussage getroffen werden, dass eine Homoskedastizität vorliegt und eine lineare Anpassung nach Gleichung 5.2 prinzipiell für die Kalibrierung der Daten geeignet ist. Die Varianzanalyse ermöglicht den Vergleich von Mittelwerten verschiedener Gruppen, in dem Fall Kalibriermodellen, unter der Voraussetzung, dass eine Normalverteilung vorliegt. Ist die Variabilität zwischen den Gruppen größer als innerhalb einer Gruppe, so unterscheiden sich die Gruppen signifikant voneinander [88].

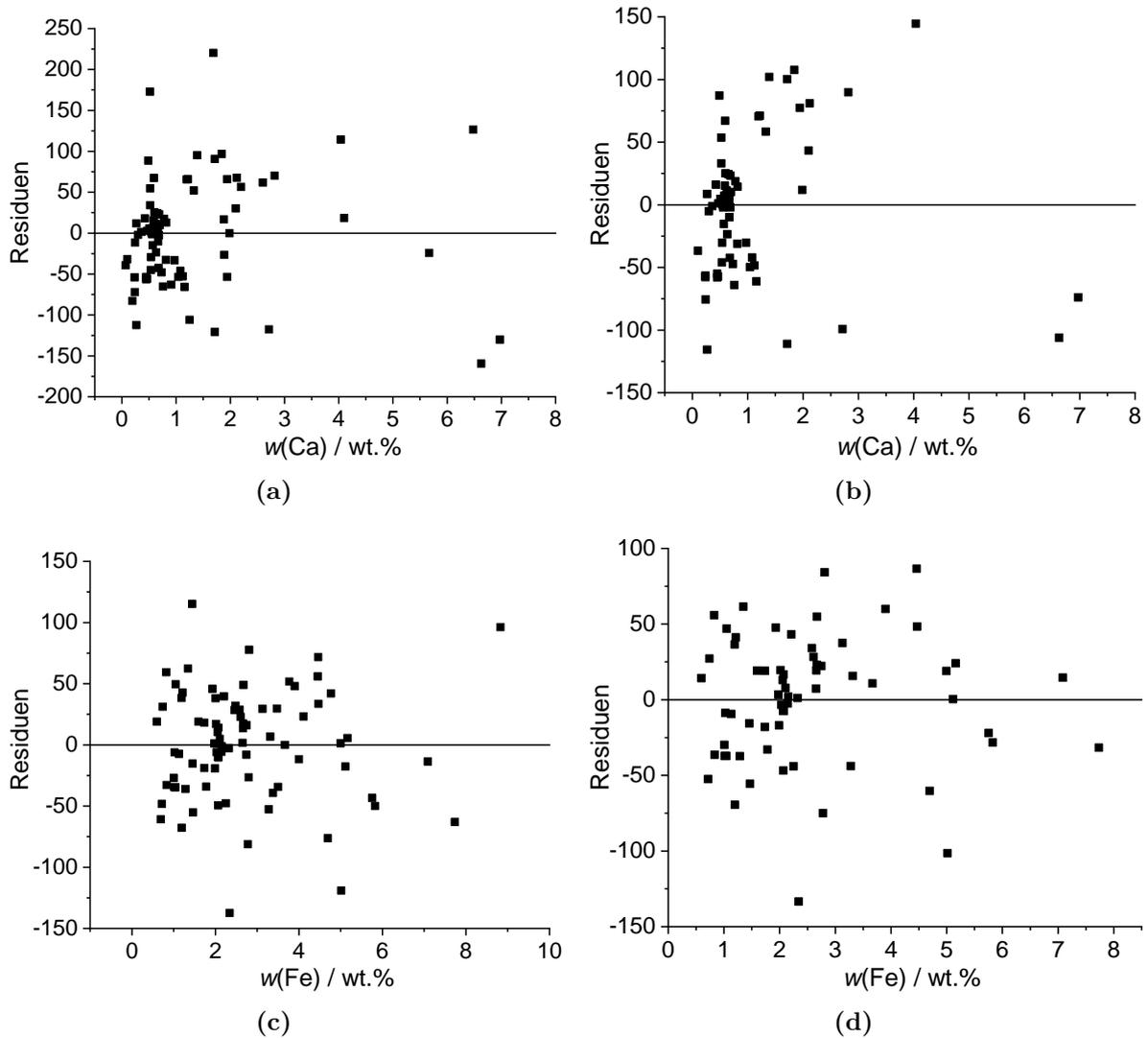


Abbildung 5.6: Residuenplots der univariate Kalibriermodelle basierend auf CRM und Ackerböden und nur Ackerböden von Ca und Fe für gepresstes Bodenmaterial. (a) Residuen für Ca und dem Modell CRM und Ackerböden, (b) Residuen für Ca und dem Modell Ackerböden, (c) Residuen für Fe und dem Modell CRM und Ackerböden und (d) Residuen für Fe und dem Modell Ackerböden.

Bei der einfaktoriellen ANOVA wird ein Faktor, in dem Fall die relativen Messabweichungen der vorhergesagten Elementgehalte zu den Referenzgehalten der 651 Proben zwischen den verschiedenen Modellen verglichen. Zur besseren Visualisierung der Ergebnisse wird ein Box-Plot verwendet. Der Box-Plot stellt die Verteilung der relativen Messabweichung der 651 Proben durch fünf statistische Werte übersichtlich dar. Bei diesen Werten handelt es sich um den Median (50%iges Quantil) dargestellt als kleines Quadrat mit Linie, den maximalen (x_{\max}) und minimalen (x_{\min}) Werten der Verteilung, welche durch das obere bzw. untere Kreuz dargestellt sind. Durch Subtraktion von x_{\min} von x_{\max} wird die Spannweite der Verteilung berechnet. Die anderen zwei Größen sind das obere Quartil (75%iges Quantil $x_{0.75}$) und das untere Quartil (25%iges Quantil $x_{0.25}$), welche jeweils durch die obere bzw. untere Längsseite des Rechtecks im Box-Plot gekennzeichnet sind. Des Weiteren ist auch der 95%ige Vertrauensbereich in Form eines Fehlerbalkens dargestellt, wobei der obere Strich

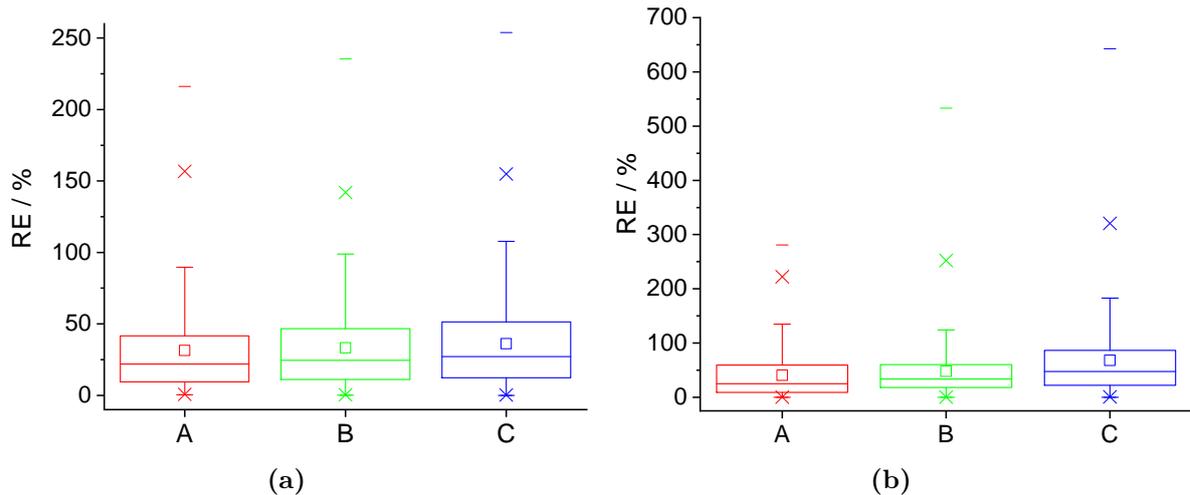


Abbildung 5.7: Vergleich der univariaten Modelle basierend auf unterschiedlichen Anzahlen an Proben für das Trainingsset anhand eines Box-Plots aus einer einfaktoriellen ANOVA der relativen Messabweichungen der vorhergesagten Elementgehalte zur Referenz von den 651 Proben am Beispiel von (a) Ca und (b) Fe gezeigt. Die genaue Modellbezeichnung ist in der Tabelle 5.2 näher erläutert.

das 95. Perzentil und der untere Strich das fünfte Perzentil ist. Die freien Striche markieren Ausreißer. Diese komprimierte Darstellungsweise ermöglicht einen übersichtlichen Vergleich der Modelle miteinander und gibt einen Überblick, ob sich im jeweiligen Datensatz Ausreißer befinden. Weiterhin wird ersichtlich, welche Modelle sich signifikant voneinander unterscheiden und mit welchem Modell der Datensatz am besten analysiert wird. Das beste Modell ist dadurch gekennzeichnet, dass es die geringste Spannweite, den niedrigsten Mittelwert und die wenigsten Ausreißer aufweist. In Abbildung 5.7 sind die Box-Plots von Ca und Fe der jeweiligen ANOVA von den relativen Messabweichungen der für die 651 Proben vorhergesagten Elementgehalte mit dem jeweiligen Referenzwert dargestellt. Es zeigt sich, dass bei der univariaten Auswertung eine Erweiterung des Trainingssets durch zusätzliche Proben von realen Ackerböden zu keiner Modellverbesserung führt. Stattdessen werden durch die nicht definierbaren Streuungen die Quantifizierungsergebnisse schlechter, was sich in einem höheren Wert für die RE und dem RMSEP widerspiegelt (siehe Tabelle 5.2). Trotz der Kalibrierung mit Bodenproben können die durch Matrixeffekte hervorgerufenen Streuungen im Messsignal bei ähnlichen Elementgehalten nicht durch das univariate Modell beschrieben werden. Im univariaten Modell wird nur eine y -Variable (Peakintensität oder Peakfläche) berücksichtigt. Wichtige Informationen wie die Linienform, Interferenzen und Änderungen in der Plasmacharakteristik können nicht mit einbezogen werden. Daher wird im nächsten Schritt ein Kalibriermodell basierend auf dem Ansatz der multivariaten Datenauswertung erstellt und mit dem Kalibriermodell der univariaten Datenauswertung im Kapitel 5.4 verglichen.

Tabelle 5.2: Einfluss der Probenart und -anzahl des Trainingssets auf die Güte des Modells ausgedrückt durch den RMSEP und RE.

Modell	Trainingsset	RMSEP / wt.%	RE / %
Ca			
A	CRM (16)	0.4795	31.86
B	CRM+Acker (85)	0.4988	33.14
C	Acker (69)	0.5493	36.12
Fe			
A	CRM (16)	0.9519	40.42
B	CRM+Acker (79)	1.1719	48.12
C	Acker (63)	1.5765	67.90

5.2.2 Multivariate Datenauswertung

Für die multivariate Modellerstellung gibt es einige wichtige Aspekte zu beachten. Als erstes muss die optimale Anzahl an Faktoren gefunden werden, um eine Überanpassung (engl. overfitting) durch die Wahl zu vieler Faktoren zu verhindern. Hierfür wird die Kreuzvalidierung verwendet und durch Auftragung von RMSEC und RMSECV gegen die Anzahl der Faktoren kann das Optimum anhand eines Minimums in der Validierung ermittelt werden. Für die Kalibrierung wird ein kontinuierlicher Abfall vom RMSEC mit steigender Anzahl an Faktoren beobachtet. Im Gegensatz dazu wird für die Validierung erst ein Abfall und dann wieder ein Anstieg im RMSECV bei steigender Faktorenanzahl beobachtet (Ellenbogenform). Das Minimum gibt dann die optimale Anzahl an Faktoren wieder. Für den Vergleich der multivariaten Modelle miteinander werden die Kenngrößen R_{Kal}^2 , R_{Val}^2 , Bias, RMSEC, RMSECV, RMSEP und RE ermittelt. Insbesondere der RMSEP und die RE geben Aufschluss über die Güte und Robustheit des Modells, da sie sich aus der Anwendung des jeweiligen Modells auf externe Proben ergeben.

Klassifizierung der Bodenarten mittels PCA

Wie bereits in Kapitel 2.3.2 beschrieben, können mittels der PCA auch komplexe und große Datenmengen aufgrund einer Daten- und Dimensionsreduktion gut visualisiert werden. Anhand des Score- und Influence-Plots können Ausreißer detektiert werden. Anhand des Loading-Plots und der Lage der Proben im Score-Plot können diese in Gruppen eingeteilt werden. Der Influence-Plot gibt zusätzlich Informationen darüber, welche Proben gut bzw. schlecht vom Modell beschrieben werden und welche einen großen Einfluss auf das Modell haben. Die PCA ist eine unüberwachte Methode, d.h. es werden keine abhängigen Variablen (Referenzwerte für die Elementgehalte) benötigt. Für die PCA wurde der NIPALS-Algorithmus (engl. nonlinear iterative partial least squares) und die x -Achsen und Basislinien-korrigierten Spektren ohne weitere Datenvorbehandlung verwendet. Die PCA ist mit den 16 CRMs (schwarze Punkte Abbildung 5.8) und dem gesamten LIBS-Spektrum erstellt worden und auf Proben bekannter Textur angewendet worden.

Abbildung 5.8 (a) und (b) zeigen die Score-Plots der ersten drei Hauptkomponenten und (c) den Loading-Plot. Anhand der Loadings für die einzelnen Variablen kann abgeleitet werden, welche Information jede Hauptkomponente beinhaltet. Da es sich bei den Variablen um Wellenlängen handelt, können die Loadings verschiedenen Elementen zugeordnet werden.

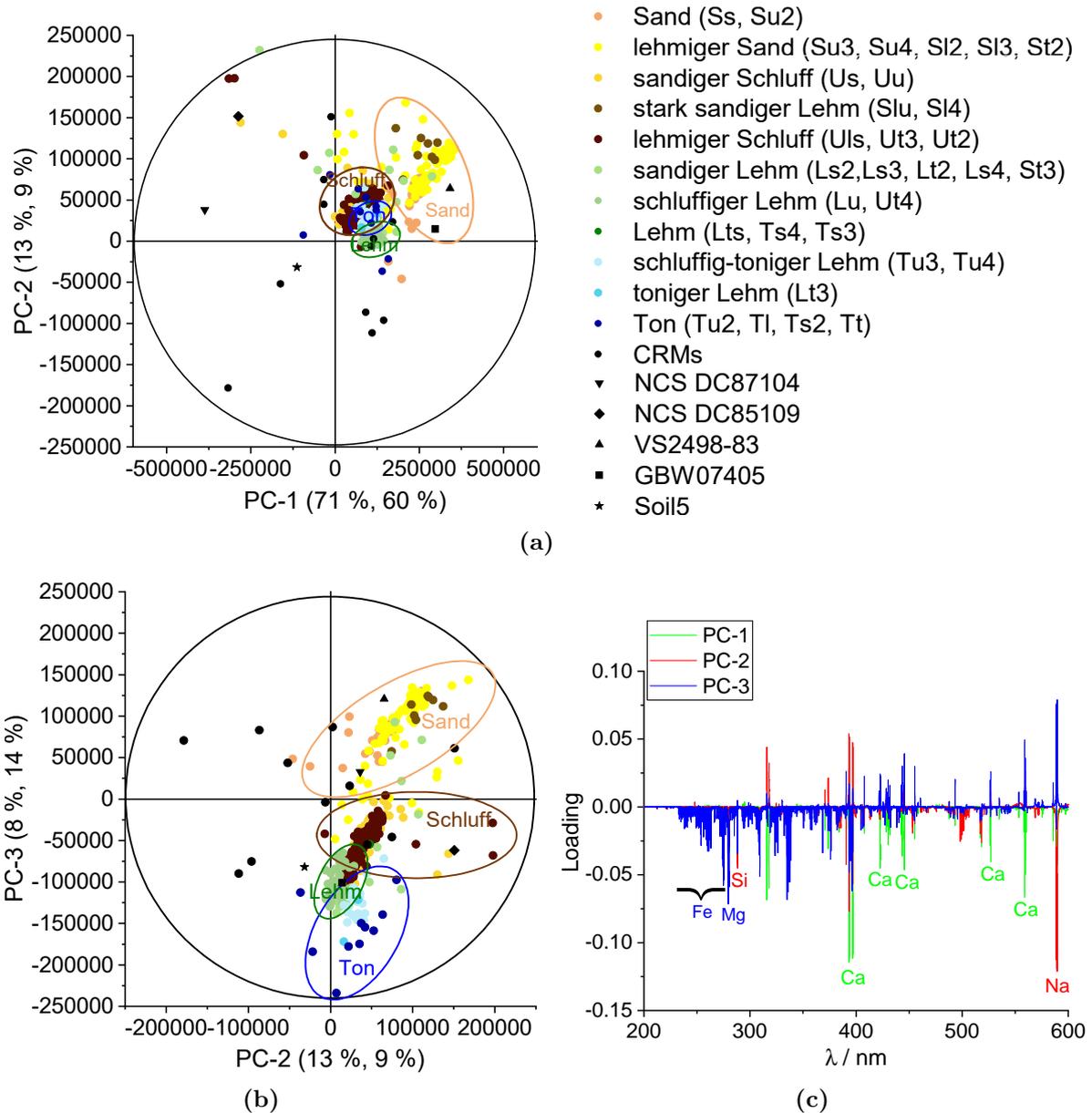


Abbildung 5.8: Bestimmung der Bodenart anhand einer Hauptkomponentenanalyse (PCA). Die PCA wurde anhand der 16 CRMs basierend auf dem NIPALS-Algorithmus und der Verwendung von x -Achsen und Basislinien korrigierten Spektren erstellt. Anschließend erfolgt die Projektion der Ackerböden anhand der CRMs. **(a)** Score-Plot der PC-1 und PC-2 und **(b)** Score-Plot der PC-2 und PC-3. In runden Klammern ist die jeweilige erklärte Varianz des Datensets von CRMs bzw. Ackerböden angegeben. Die CRMs sind schwarz markiert und die Ackerböden haben eine farbliche Einteilung nach dem Bodendreieck von LUFA entsprechend ihrer nach DIN ISO 11277 [10] bestimmten Textur. **(c)** dazugehöriger Loading-Plot der drei Hauptkomponenten. PC-1 grün, PC-2 rot und PC-3 blau. Zuordnung der Loadings zu den entsprechenden Elementen anhand der Wellenlänge.

Die PC-1 ist beispielsweise von Ca dominiert, da dessen Wellenlängenbereiche die höchsten Loadings aufweisen. PC-2 ist von Si und Na und PC-3 von Fe und Mg dominiert. Da die jeweiligen Loadings negativ sind, bedeutet dies für die Interpretation der Proben im Score-Plot, dass Proben mit hohen Gehalten des jeweiligen Elements negative PC-Werte aufweisen und im Umkehrschluss für niedrige Gehalte positive PC-Werte besitzen. Mit der PC-1 sind bereits 71 % der Varianz innerhalb des CRM Datensets und 61 % innerhalb des Ackerboden Datensets beschrieben. Die PC-2 beschreibt 13 % der Varianz für die CRMs bzw. 9 % für die Ackerböden und die PC-3 8 % bzw. 14 %. Es zeigt sich, dass für CRMs als auch Ackerböden in den Ca-Gehalten die größte Varianz liegt. Jedoch ist die Varianz für Si und Na innerhalb der Ackerböden geringer im Vergleich zu den CRMs und für Fe und Mg größer. Mit allen drei PCs werden 92 % bzw. 83 % der Datenvarianz erklärt.

Bei genauerer Betrachtung der Score-Plots werden Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen den Proben hinsichtlich ihrer elementaren Zusammensetzung sichtbar. In Abbildung 5.8 (a) ist die PC-1 gegen die PC-2 aufgetragen. Mithilfe des Loading-Plots lässt sich die Lage der einzelnen Proben wie folgt erklären. Proben mit hohem Ca-Gehalt liegen in den linken Quadranten und niedrige in den rechten Quadranten. Proben mit hohem Si- und Na-Gehalten liegen dementsprechend in den unteren Quadranten, wobei das Hauptaugenmerk auf dem Na-Gehalt liegt, da Na den negativsten Loading aufweist. Diese Beobachtungen decken sich mit den Gehaltsbestimmungen aus den Zertifikaten der CRMs. Beispielsweise weisen die Proben NCS DC87104 und NCS DC85109 die höchsten Ca-Gehalte (6.482 wt.% und 5.668 wt.%) auf und liegen dementsprechend im Score-Plot links. Da sie darüber hinaus relativ wenig Si enthalten, sind sie zudem im oberen Quadranten lokalisiert. Hingegen verfügen die Proben VS2498-83 und GBW07405 über wenig Ca (0.193 wt.% und 0.068 wt.%) als auch wenig Na (0.378 wt.% und 0.091 wt.%) und sind daher im rechten, oberen Quadranten lokalisiert. In Abbildung 5.8 (b) ist die PC-2 gegen die PC-3 aufgetragen. Dementsprechend liegen Proben mit hohem Si- und Na-Gehalt in den linken Quadranten und Proben mit hohem Fe- und Mg-Gehalt liegen in den unteren Quadranten. Auch hier findet sich eine gute Übereinstimmung der Lage der Proben mit den Gehaltsbestimmungen aus dem Zertifikat. Beispielsweise weist die Probe VS2498-83 neben wenig Na auch geringe Mengen an Fe und Mg auf (0.692 wt.% und 0.078 wt.%) und ist daher im oberen, rechten Quadranten zu finden. Hingegen weist die Probe Soil5 für Na, Fe und Mg hohe Elementgehalte (1.920 wt.%, 4.450 wt.% und 1.500 wt.%) auf und befindet sich daher im unteren, linken Quadranten. Die Probe GBW07405 ist die Probe mit dem höchsten Fe-Gehalt (8.826 wt.%) und sollte am weitesten unten liegen. Aufgrund des sehr niedrigen Mg-Gehalts (0.368 wt.%) ist die Probe aber etwas weiter nach oben verschoben.

Bei genauer Betrachtung der Bodenproben mit bekannter Textur wird ersichtlich, dass es zwischen der elementaren Zusammensetzung und der Textur eine Korrelation gibt, obwohl die Textur in erster Linie durch die Korngröße bestimmt wird. Mit der Auftragung der PC-1 gegen PC-2 lassen sich die Bodenproben grob in die vier Hauptbodenarten Sand, Schluff, Ton und Lehm unterteilen. Jedoch kann nur eine klare Abgrenzung zwischen Sand und den restlichen drei Hauptbodenarten gemacht werden. Schluff und Lehm überschneiden sich jeweils mit Ton. Um eine deutliche Differenzierung zwischen allen vier Hauptbodenarten zu erzielen, ist eine Auftragung der PC-2 gegen die PC-3 nötig. Anhand der Lage der Proben kann geschlussfolgert werden, dass tonige und lehmige Böden reich an Fe und Mg (durchschnittlich 3.909 wt.% und 0.690 wt.%) sind. Hingegen sind sandige Böden Fe- und Mg-arm (durchschnittlich 1.027 wt.% und 0.481 wt.%). Diese Beobachtung wird durch die Referenzanalytik bestätigt. Neben den herkömmlichen Texturbestimmungsmethoden,

z. B. nach DIN ISO 11277 [10], kann auch mithilfe von LIBS grob die Textur bestimmt werden. Jedoch ist zu beachten, dass es sich dabei um eine indirekte Methode handelt, da die Textur über den Zusammenhang der elementaren Zusammensetzung bestimmt wird.

Quantifizierung von Elementgehalten in Böden mittels PLSR

Nachdem geeignete Spektralbereiche für die Quantifizierung der einzelnen Elemente bestimmt wurden, wurde im nächsten Schritt der Einfluss verschiedener Datenvorbehandlungen auf die Performanz des Kalibriermodells untersucht. Es wurden die Datenverarbeitungsschritte Basislinienkorrektur ohne oder mit symmetrischer Glättung nach Savitzky-Golay-Algorithmus, der die erste bzw. zweite Ableitung eines Polynoms zweiter Ordnung nutzt, auf die Daten angewendet und miteinander verglichen. Für die symmetrische Glättung nach Savitzky-Golay-Algorithmus wurden jeweils drei, fünf, neun oder 13 Glättungspunkte getestet. Am Beispiel von Ca und Fe soll die Vorgehensweise näher erläutert werden. Wichtige Kenngrößen wie RMSEC, RMSECV und RMSEP sind zum Vergleich der multivariaten Modelle in Abhängigkeit von den Datenvorbehandlungsschritten in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Für einen anschaulichen Vergleich wurde mithilfe einer einfaktoriellen ANOVA ein Box-Plot für die verschiedenen Modelle basierend auf unterschiedlichen Datenvorbehandlungen erstellt (siehe Abbildung 5.9). Das beste Modell des jeweiligen Elements ist das mit dem kleinsten RMSEP und RE. Die Berechnung von RMSEP und RE erfolgt anhand der 651 Ackerböden und deren Referenzwerte von der WDRFA. Die Box-Plots in Abbildung 5.9 und die Tabelle 5.3 zeigen, dass die besten RE und RMSEP Werte für Ca für das Kalibriermodell basierend auf einer einfachen Basislinienkorrektur ohne Glättung erzielt werden. Gleiche Beobachtungen wurden für die Elemente Cu, C, Na und Si gemacht. Im Gegensatz dazu werden die besten RE und RMSEP Werte bei Fe für das Kalibriermodell basierend auf einer Basislinienkorrektur und ersten Ableitung mit Glättung durch Savitzky-Golay-Algorithmus und drei Glättungspunkten erzielt. Gleiche Beobachtungen wurden für die Elemente Mn und Al gemacht. Für Mg sind fünf Glättungspunkte optimal.

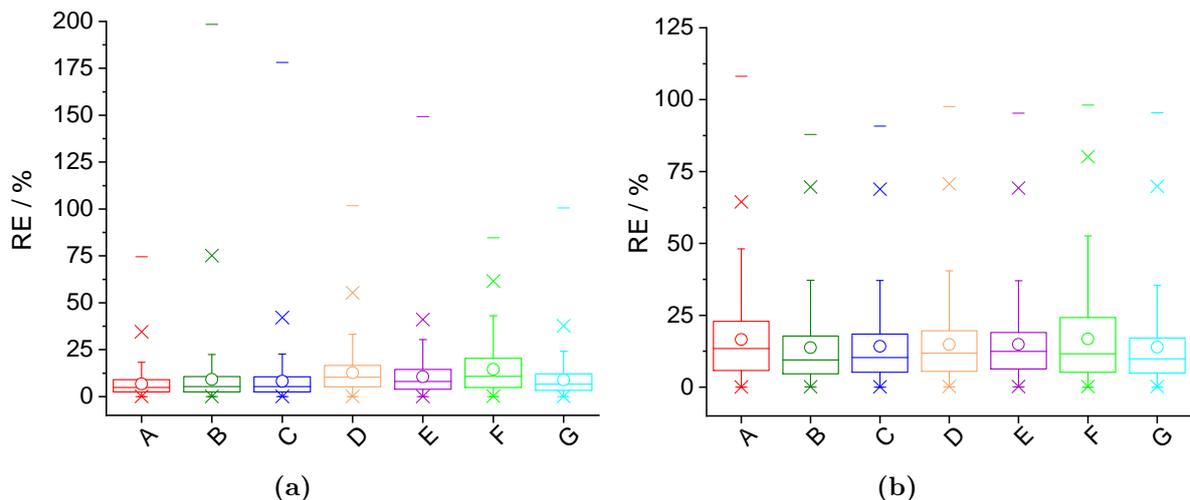


Abbildung 5.9: Einfluss verschiedener Datenvorbehandlungen auf das PLSR-Modell am Beispiel von (a) Ca und (b) Fe für gepresstes Bodenmaterial und dem Trainingsset CRM und Ackerböden gezeigt. Erläuterungen zu den Buchstaben siehe Tabelle 5.3.

Tabelle 5.3: Übersicht der multivariaten Ergebnisse für die mithilfe verschiedener Datenvorbehandlungen und dem Trainingsset aus CRMs und Ackerböden erstellten Modelle für gepresste Bodenproben am Beispiel von Ca und Fe.

Modell	Fak	R^2_{Kal}	R^2_{Val}	Bias / wt.%	RMSEC / wt.%	RMSECV / wt.%	RMSEP / wt.%	RE / %
Ca								
A ¹	8	0.9284	0.8062	-0.0046	0.0556	0.0933	0.0553	6.70
B ^{1,2a}	9	0.9433	0.8443	-0.0027	0.0489	0.0828	0.1428	8.30
C ^{1,2b}	9	0.9365	0.8508	-0.0010	0.0518	0.0810	0.1381	8.05
D ^{1,2c}	3	0.7255	0.6623	0.0000	0.1077	0.1219	0.1248	12.59
E ^{1,2f}	5	0.8442	0.7001	-0.0008	0.0811	0.1149	0.1098	10.38
F ^{1,3a}	6	0.9439	0.6675	-0.0092	0.0487	0.1288	0.1356	14.47
G ^{1,3c}	7	0.9176	0.7238	-0.0013	0.0590	0.1102	0.1256	8.68
Fe								
A ¹	6	0.9071	0.8551	-0.0170	0.4382	0.5544	0.4419	16.55
B ^{1,2a}	8	0.9541	0.8681	-0.0083	0.3079	0.5289	0.3616	13.64
C ^{1,2b}	8	0.9379	0.8699	-0.0203	0.3581	0.5252	0.3720	14.23
D ^{1,2c}	7	0.9292	0.8597	-0.0277	0.3825	0.5454	0.3891	14.85
E ^{1,2f}	7	0.9284	0.8722	0.0086	0.3846	0.5312	0.3926	14.91
F ^{1,3a}	6	0.9639	0.8055	-0.0101	0.2731	0.6422	0.4460	16.81
G ^{1,3c}	8	0.9371	0.8667	-0.0209	0.3605	0.5316	0.3722	13.92

¹ Basislinienkorrektur

² erste Ableitung mittels Savitzky-Golay (PO:2, symmetrisch)

³ zweite Ableitung mittels Savitzky-Golay (PO:2, symmetrisch)

^a drei Glättungspunkte

^b fünf Glättungspunkte

^c neun Glättungspunkte

^f fünfzehn Glättungspunkte

Der Einfluss der Datenvorbehandlung ist am Beispiel des CRM-Ackerböden-Trainingsset gezeigt, da beim CRM-Trainingsset nur marginale Unterschiede aufgrund einer zu geringen Datenmenge und einer zu geringen Diversität in den Bodeneigenschaften wie Standort und Bodenart zu sehen sind. Die Auswahl der richtigen Datenvorbehandlung für jedes Element wurde für alle drei Trainingssets durchgeführt und auch für die losen Bodenproben wiederholt durchgeführt. Die Datenvorbehandlungsschritte des jeweiligen Modells sind in den jeweiligen Tabellen in Form von hochgestellten Zahlen und Buchstaben dargestellt. Wie bereits bei der univariaten Datenauswertung, wurden bei der multivariaten Datenanalyse drei verschiedene Trainingssets (CRM, CRM-Ackerböden und Ackerböden) mit unterschiedlicher Probenanzahl getestet, wobei die Proben eines Trainingssets identisch mit denen der univariaten Datenauswertung sind.

Abbildung 5.10 zeigt, dass für das Ca-Kalibriermodell mittels CRM für die Kalibrierung als auch Validierung die vorhergesagten Ca-Gehalte der Proben gut mit denen aus dem Zertifikat übereinstimmen. Im Vergleich zum univariaten Kalibriermodell werden sowohl für die Kalibrierung als auch Validierung geringere RMSE-Werte ermittelt ($RMSEC_{\text{multi}} = 0.153 \text{ wt.}\%$ vs. $RMSEC_{\text{uni}} = 0.635 \text{ wt.}\%$; $RMSECV_{\text{multi}} = 0.314 \text{ wt.}\%$ vs. $RMSECV_{\text{uni}} = 0.740 \text{ wt.}\%$) RMSEP und RE fallen für die 651 Proben beim multivariaten

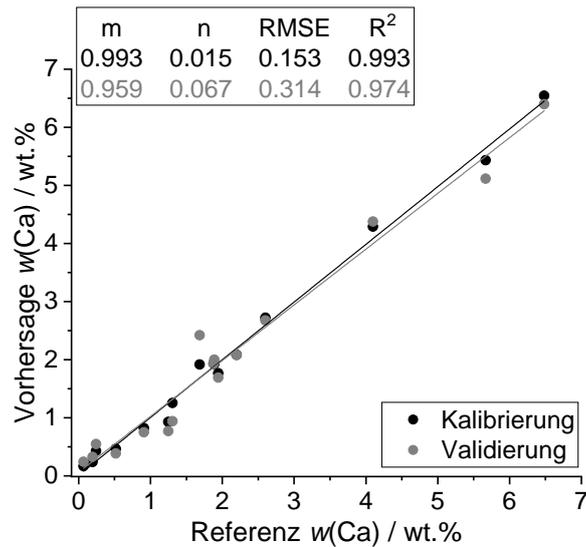


Abbildung 5.10: Korrelationsdarstellung des mittels CRMs erstellten, multivariaten Modells von Ca für gepresstes Bodenmaterial.

Modell etwas größer aus als beim univariaten Modell ($RMSEP_{\text{multi}} = 0.516 \text{ wt.}\%$ vs. $RMSEP_{\text{uni}} = 0.476 \text{ wt.}\%$; $RE_{\text{multi}} = 39.32 \%$ vs. $RE_{\text{uni}} = 31.86 \%$).

Abbildung 5.11(a) zeigt, dass für das Fe-Kalibriermodell mittels CRM die Validierung für die Probe GBW07405 nicht gut mit der Kalibrierung und dem Referenzwert aus dem Zertifikat übereinstimmt. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Probe mit diesem Modell nicht gut beschrieben wird. Des Weiteren hat die Probe einen großen Einfluss auf das Modell, da sie den höchsten Fe-Gehalt besitzt und eine relativ große Lücke zwischen ihr und den anderen Proben besteht.

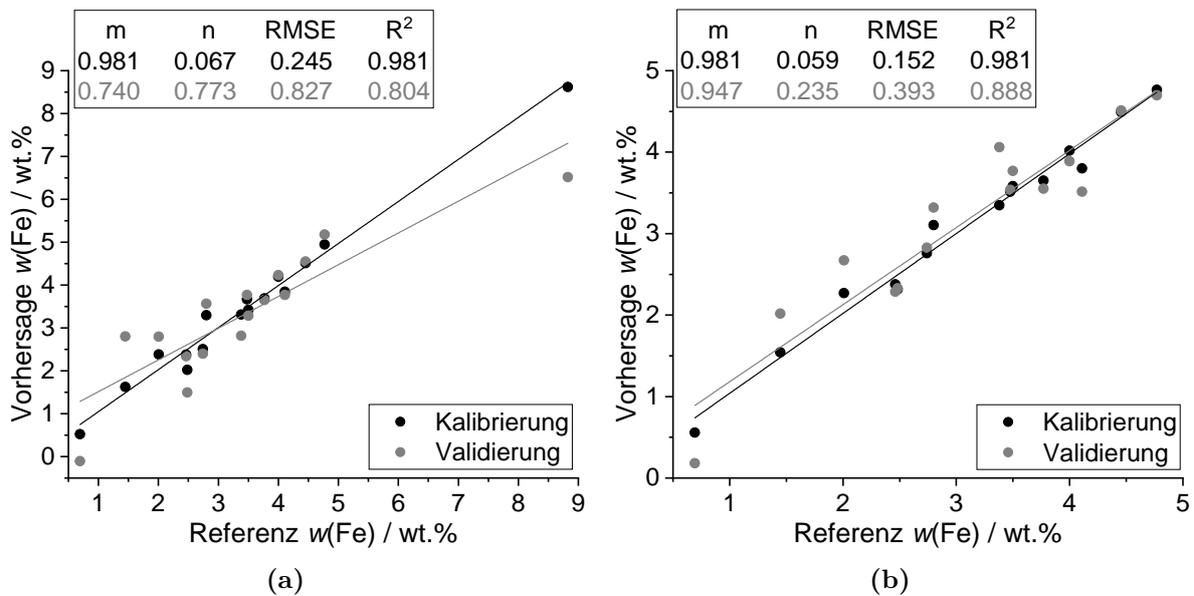


Abbildung 5.11: Korrelationsdarstellung des mittels CRMs erstellten, multivariaten Modells von Fe für gepresstes Bodenmaterial. (a) mit GBW07405 und (b) ohne GBW07405.

Durch Entfernen der Probe aus dem Trainingsset kann die Korrelation von Kalibrierung (0.245 wt.% vs. 0.152 wt.%) und Validierung (0.827 wt.% vs. 0.393 wt.%) mit den Referenzwerten aus den Zertifikaten deutlich verbessert werden. Es wird ein geringerer RMSEP (1.783 wt.% vs. 0.803 wt.%) und eine kleinere RE (57 % vs. 33 %) für die 651 Testproben bestimmt. Da die Probe GBW07405 aus China stammt und Rotböden mit sehr hohen Fe-Gehalten in Deutschland nicht vorkommen, ist die Probe für die Quantifizierung von Fe in deutschen Ackerböden nicht relevant. Im Vergleich zum univariaten Fe-Modell wird für das multivariate Fe-Modell ein geringerer RMSEP (0.952 wt.% vs. 0.803 wt.%) und eine kleinerer RE (40 % vs. 33 %) für die 651 Testproben ermittelt. Somit können mit dem mittels CRMs erstellten PLSR-Modell die Fe-Gehalt in den 651 Testproben minimal besser bestimmt werden als mit dem univariaten Modell.

Tabelle 5.4: Übersicht der multivariaten Ergebnisse für das mittels CRMs erstellte beste Modell des jeweiligen Elements für gepresste Bodenproben.

Modell	Fak	R^2_{Kal}	R^2_{Val}	Bias / wt.%	RMSEC / wt.%	RMSECV / wt.%	RMSEP / wt.%	RE / %
Ca ¹	5	0.9929	0.9738	-0.0173	0.1528	0.3139	0.5156	39.32
Mg ^{1,2a}	5	0.9639	0.8834	-0.0173	0.0786	0.1508	0.3331	58.16
Mn ^{1,2a}	1	0.5906	0.5530	-0.0005	0.0226	0.0254	0.0244	19.34
Fe ^{1,2c}	6	0.9807	0.8878	0.0712	0.1520	0.3932	0.8025	32.96
Cu ¹	1	0.7488	0.6150	-0.0004	0.0036	0.0051	0.0016	17.36
Na ¹	1	0.9488	0.8904	0.0294	0.0495	0.0905	0.2150	37.54
Si ¹	4	0.9261	0.7025	0.1340	1.3466	2.8950	7.3148	20.59
Al ^{1,2a}	4	0.8915	0.7721	0.0337	0.7374	1.1404	1.5656	27.84

¹ Basislinienkorrektur

² erste Ableitung mittels Savitzky-Golay (PO:2, symmetrisch)

^a drei Glättungspunkte

^b fünf Glättungspunkte

^c neun Glättungspunkte

Bereits beim univariaten Kalibriermodell zeigten sich Schwächen im Modell aufgrund einer unzureichenden Abdeckung des Gehaltsbereichs an den Minima und Maxima. Um ein für möglichst alle Ackerböden in Deutschland gültiges Kalibriermodell zu erstellen, werden neben den CRMs auch Bodenproben von realen Ackerböden in das multivariate Kalibriermodell integriert. Durch die Erweiterung des multivariaten Kalibriermodells mit realen Ackerböden konnten die Vorhersagen und die Güte des Analyseverfahrens deutlich verbessert werden, da nun der gesamte Gehaltsbereich inklusive niedriger und hoher Gehalte gut abgedeckt ist und matrixbedingte Einflüsse durch unterschiedliche Bodenarten und Standorte mit einbezogen werden. Durch den höheren Informationsinput aufgrund der zusätzlichen Proben konnten robustere Kalibriermodelle für die jeweiligen Elemente erstellt werden, welches sich in kleineren Werten für RMSEP und RE widerspiegelt. Beispielsweise wird für das multivariate Ca-Modell basierend auf CRMs und Ackerböden ein RMSEP von 0.462 wt.% und ein RE 26 % ermittelt. Zum Vergleich wird für das multivariate Ca-Modell basierend auf nur CRMs ein RMSEP von 0.516 wt.% und ein RE von 39 % berechnet. Gleiches wird auch für Fe (0.362 wt.% vs. 0.803 wt.% und 14 % vs. 33 %) und die anderen Nährelemente beobachtet (siehe Tabelle 5.5).

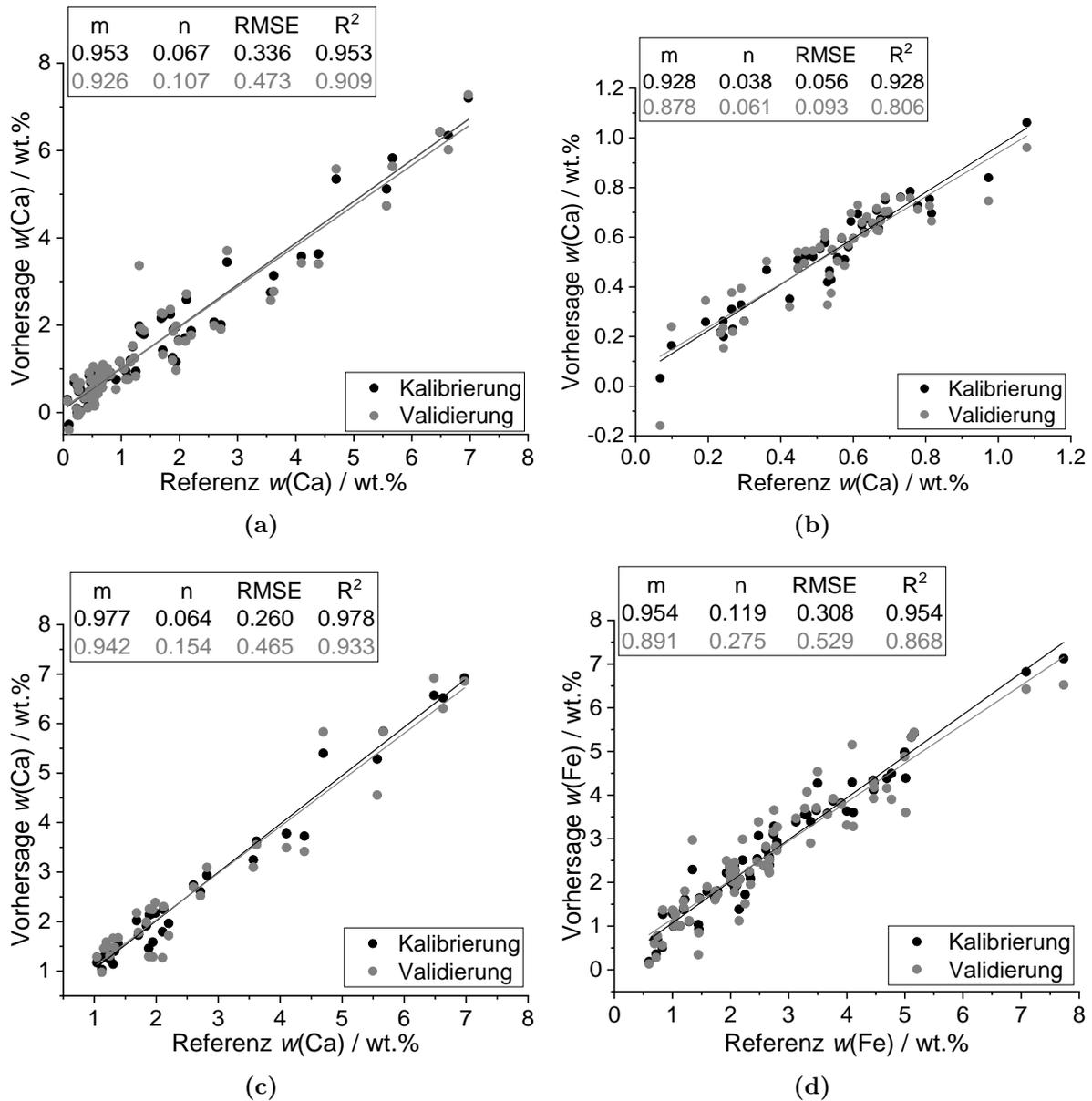


Abbildung 5.12: Korrelationsdarstellungen der mittels CRMs und Ackerböden erstellten, multivariaten Modelle von (a) Ca 0–7 wt.%, (b) Ca 0–1 wt.%, (c) Ca 1–7 wt.% und (d) Fe 0–8 wt.% für gepresstes Bodenmaterial.

Abbildung 5.12 zeigt, dass durch eine Splittung des Trainingssets in einen niedrigen (0–1 wt.%) und einen hohen (1–7 wt.%) Ca-Gehaltsbereich, die Vorhersagen insbesondere für den niedrigen Ca-Gehaltsbereich deutlich verbessert werden konnten. Für den niedrigen Ca-Gehaltsbereich wird ein RMSEP von 0.057 wt.% und eine RE von 7 % ermittelt. Bei den anderen Elementen hat eine Aufteilung in niedrige und hohe Gehaltsbereiche keinen merklichen Einfluss auf die Vorhersageergebnisse.

Für Ca und Fe wurde beobachtet, dass ab einem Gehalt von > 10 wt.% bzw. > 8 wt.% die Kalibrierpunkte außerhalb des linearen Bereichs liegen und somit dieser Gehalt für die PLSR-Modelle als maximal zu bestimmende Konzentration c_{\max} angesehen werden kann. Weiterhin wurde für jedes Nährelement ein multivariates Kalibriermodell basierend auf nur realen Ackerböden erstellt (siehe Abbildung 5.13). Auch hier hat sich eine Aufspaltung des Gehaltsbereichs für Ca in einen niedrigen (0–1 wt.%) und höheren Gehaltsbereich

(1–7 wt.%) als vorteilhaft erwiesen. Ein Vergleich mit dem multivariaten Modell basierend auf CRM und Ackerböden zeigt, dass für beide Trainingssets vergleichsweise ähnlich gute Vorhersageergebnisse für die Elemente Ca, Mg, Mn, Si und Al erzielt werden (siehe Tabelle 5.5 und Tabelle 5.6). Lediglich bei Fe sind der RMSEP und RE etwas höher (0.446 wt.% vs. 0.362 wt.% und 19 % vs. 14 %). Ein möglicher Grund hierfür könnte die geringe Probenanzahl im Gehaltsbereich von 3–4 wt.% beim Trainingsset Ackerböden sein. Für C gibt es nur ein Kalibriermodell basierend auf Ackerböden, da die von den Projektpartnern ermittelten Referenzwerte nach DIN ISO 10694 [128] und die aus den Zertifikaten der CRMs nach DIN 18128 [129] bestimmt wurden und nicht vergleichbar waren. Für Na wiederum werden mit dem PLSR-Modell basierend auf Ackerböden die besten Vorhersageergebnisse erzielt. Der RE reduziert sich um die Hälfte von 34 % auf 17 %.

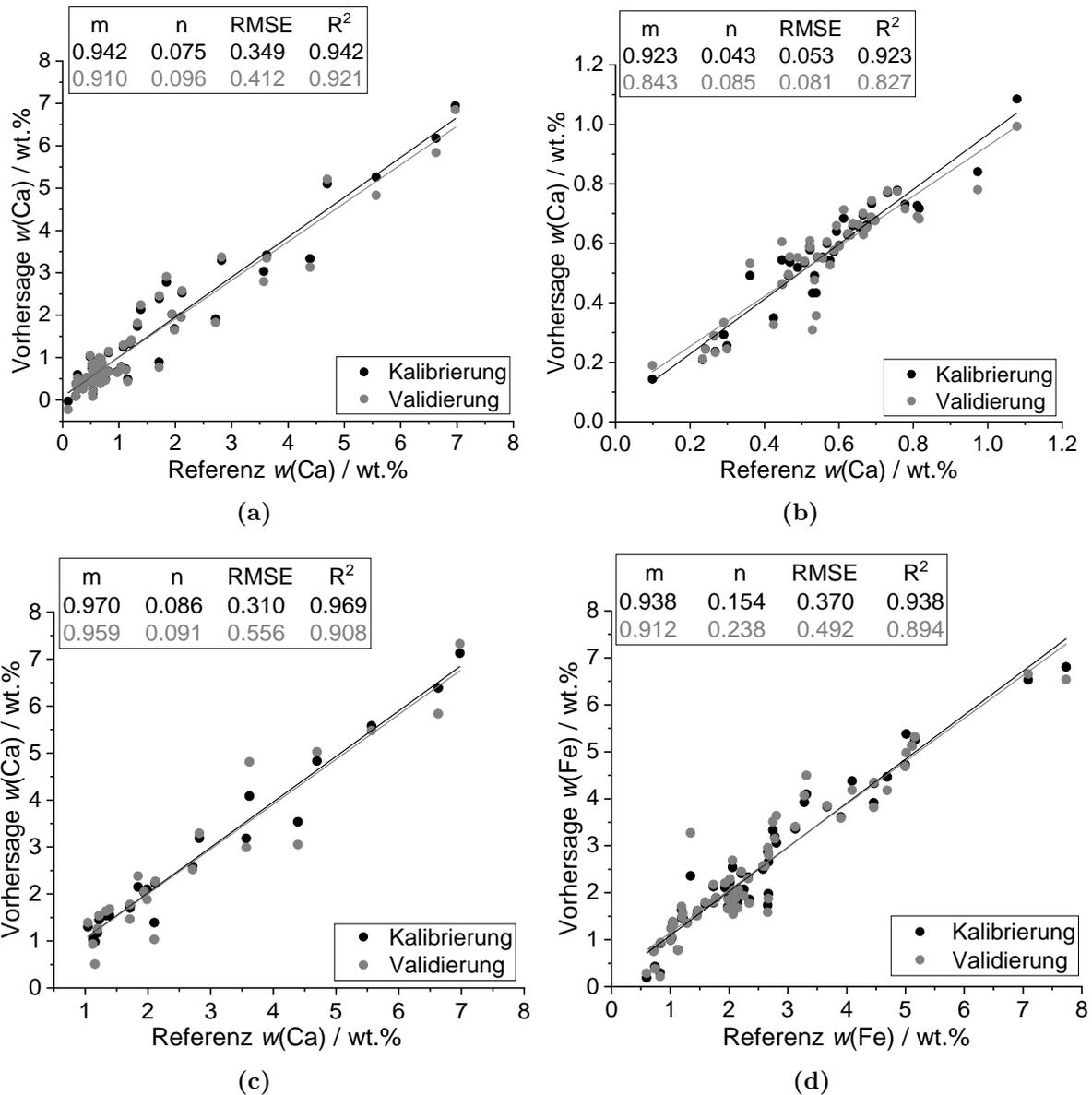


Abbildung 5.13: Korrelationsdarstellungen der mittels Ackerböden erstellten, multivariaten Modelle von (a) Ca 0–7 wt.%, (b) Ca 0–1 wt.%, (c) Ca 1–7 wt.% und (d) Fe 0–8 wt.% für gepresstes Bodenmaterial.

Tabelle 5.5: Übersicht der multivariaten Ergebnisse für das mittels CRMs und Ackerböden erstellte beste Modell des jeweiligen Elements für gepresste Bodenproben.

Modell	Fak	R^2_{Kal}	R^2_{Val}	Bias / wt.%	RMSEC / wt.%	RMSECV / wt.%	RMSEP / wt.%	RE / %
Ca ¹	7	0.9533	0.9093	0.0014	0.3358	0.4734	0.4619	26.23
Ca ^{1,d}	8	0.9284	0.8062	-0.0046	0.0556	0.0933	0.0553	6.70
Ca ^{1,e}	8	0.9777	0.9326	-0.0095	0.2597	0.4647	0.8524	21.60
Mg ^{1,2b}	5	0.8933	0.8431	-0.0034	0.1194	0.1465	0.0989	16.13
Mn ^{1,2a}	4	0.6794	0.5241	0.0002	0.0183	0.0226	0.0185	17.08
Fe ^{1,2a}	8	0.9541	0.8681	-0.0083	0.3079	0.5289	0.3616	13.64
Na ¹	3	0.6369	0.4812	0.0004	0.0817	0.1014	0.1909	33.78
Si ¹	5	0.7789	0.7032	0.0153	1.8101	2.1245	1.6969	4.37
Al ^{1,2a}	6	0.8322	0.7250	-0.0071	0.6509	0.8441	0.6618	11.08

¹ Basislinienkorrektur² erste Ableitung mittels Savitzky-Golay (PO:2, symmetrisch)^a drei Glättungspunkte^b fünf Glättungspunkte^c neun Glättungspunkte^d Gehaltsbereich: 0–1 wt.%^e Gehaltsbereich: 1–7 wt.%**Tabelle 5.6:** Übersicht der multivariaten Ergebnisse für das mittels Ackerböden erstellte beste Modell des jeweiligen Elements für gepresste Bodenproben.

Modell	Fak	R^2_{Kal}	R^2_{Val}	Bias / wt.%	RMSEC / wt.%	RMSECV / wt.%	RMSEP / wt.%	RE / %
Ca ¹	4	0.9419	0.9213	-0.0200	0.3486	0.4118	0.5058	27.77
Ca ^{1,d}	8	0.9227	0.8271	-0.0034	0.0528	0.0807	0.0572	6.67
Ca ^{1,e}	5	0.9686	0.9078	-0.0323	0.3104	0.5557	1.1458	22.01
Mg ^{1,2b}	5	0.9406	0.9087	-0.0023	0.0798	0.1005	0.1027	17.00
Mn ^{1,2a}	4	0.7685	0.6496	0.0002	0.0151	0.0189	0.0185	17.29
Fe ^{1,2a}	5	0.9378	0.8937	0.0205	0.3702	0.4919	0.4464	18.80
C ¹	4	0.8622	0.5993	0.0173	0.2314	0.4042	0.3860	30.54
Na ¹	4	0.7696	0.5177	0.0027	0.0345	0.0525	0.1383	17.00
Si ¹	5	0.7967	0.7181	0.0149	1.5909	1.9038	1.5931	4.22
Al ^{1,2a}	6	0.8334	0.6857	-0.0378	0.5193	0.7253	0.6382	9.85

¹ Basislinienkorrektur² erste Ableitung mittels Savitzky-Golay (PO:2, symmetrisch)^a drei Glättungspunkte^b fünf Glättungspunkte^c neun Glättungspunkte^d Gehaltsbereich: 0–1 wt.%^e Gehaltsbereich: 1–7 wt.%

5.3 Boden in Form von losem Bodenmaterial

Da das Ziel dieses Projekts eine Online-Analyse unmittelbar auf dem Acker ist, muss die Probenvorbereitung minimiert oder sogar komplett wegfallen. Im nächsten Schritt wird daher mit losem Bodenmaterial gemessen und anschließend werden die ermittelten Messergebnisse mit denen vom gepressten Bodenmaterial verglichen. Für das Messen von losem Bodenmaterial wird der mit der Kugelmühle feingemahlene Boden in ein Aluminiumschälchen gegeben und die Oberfläche mithilfe eines Spatels glatt gestrichen.

5.3.1 Univariate Datenauswertung

In Abbildung 5.14 und Abbildung 5.15 sind die Kalibriermodelle und die dazugehörigen Korrelationsdarstellungen am Beispiel der Atomemissionslinie Ca I 428.30 nm und Atomemissionslinie Fe I 382.78 nm gezeigt. Für die losen Bodenproben werden deutlich schlechtere Empfindlichkeiten als für die gepressten Bodenproben ermittelt (Ca: $m = 51.37$ vs. $m = 135.81$; Fe: $m = 12.12$ vs. $m = 38.09$), was sich auch in höheren Nachweisgrenzen widerspiegelt (siehe Tabelle 5.7).

Tabelle 5.7: Übersicht der bestimmten Nachweisgrenzen nach Gleichung 2.9 für verschiedene Atomemissionslinien für die einzelnen Elemente jeweils für 50 kN sowie 0 kN.

Atomemissions- linie / nm	LOD / wt.% für 50 kN	LOD / wt.% für 0 kN
Ca I 396.84	0.069 ± 0.008	0.211 ± 0.060
Ca I 428.30	0.156 ± 0.025	0.267 ± 0.057
Ca I 442.54	0.159 ± 0.021	0.213 ± 0.054
Ca I 560.29	0.187 ± 0.035	0.266 ± 0.067
Mg I 277.67	0.135 ± 0.032	0.313 ± 0.055
Mg I 383.83	0.041 ± 0.003	0.070 ± 0.014
Mg I 517.27	0.048 ± 0.005	0.074 ± 0.014
Mn I 403.08	0.025 ± 0.004	0.037 ± 0.009
Mn I 403.31	0.032 ± 0.006	0.044 ± 0.015
Mn I 403.45	0.038 ± 0.007	0.070 ± 0.011
Fe I 363.15	0.242 ± 0.034	0.517 ± 0.114
Fe I 382.78	0.389 ± 0.059	1.125 ± 0.260
Fe I 404.58	0.219 ± 0.045	0.435 ± 0.137
Fe I 420.20	0.793 ± 0.079	1.516 ± 0.233
Cu I 324.75	0.002 ± 0.001	0.003 ± 0.001
Cu I 327.39	0.004 ± 0.001	0.007 ± 0.003
C I 247.86	0.273 ± 0.082	0.822 ± 0.114
Na I 588.99	0.032 ± 0.009	0.263 ± 0.083
Na I 589.59	0.023 ± 0.007	0.182 ± 0.053
Si I 288.16	0.628 ± 0.161	1.198 ± 0.333
Si I 390.55	0.766 ± 0.063	1.429 ± 0.275
Al I 305.71	0.695 ± 0.093	1.390 ± 0.248
Al I 309.28	0.249 ± 0.024	2.211 ± 0.427
Al I 396.15	0.136 ± 0.018	0.613 ± 0.187

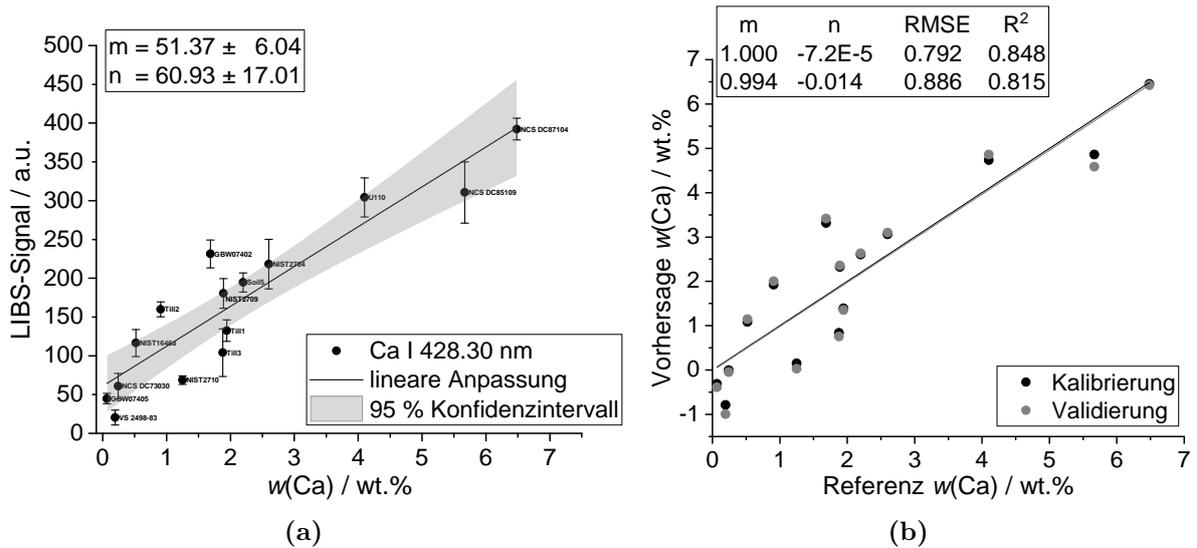


Abbildung 5.14: Univariate Kalibriermodelle und Korrelationsdarstellungen von Ca für loses Bodenmaterial am Beispiel der Atomemissionslinie Ca I 428.30 nm gezeigt.

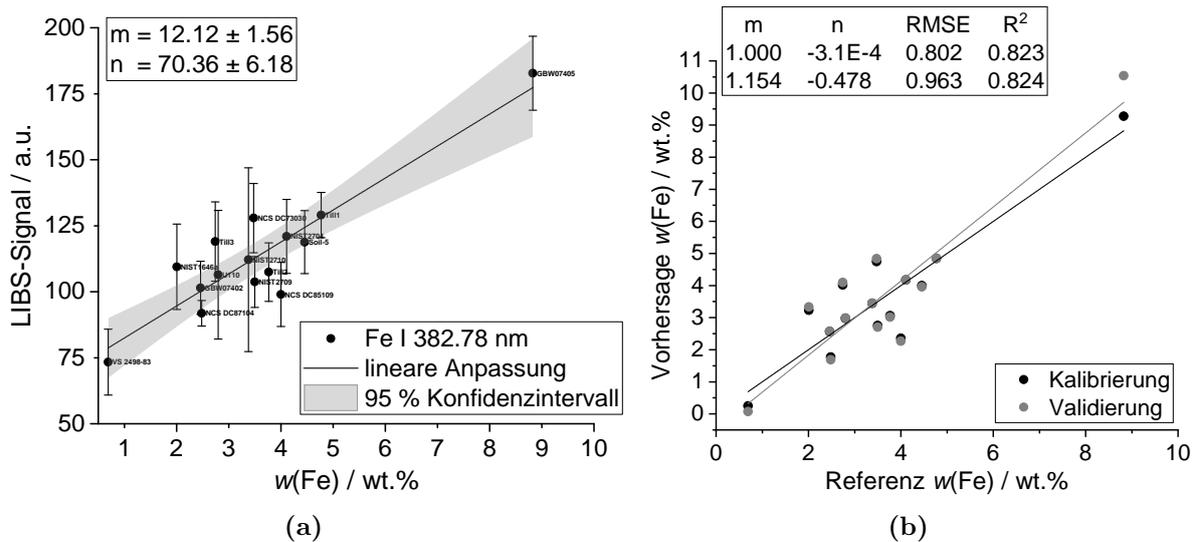


Abbildung 5.15: Univariate Kalibriermodelle und Korrelationsdarstellungen von Fe für loses Bodenmaterial am Beispiel der Atomemissionslinie Fe I 382.78 nm gezeigt.

Für loses Bodenmaterial wird je nach Atomemissionslinie eine doppelt oder dreimal so hohe Nachweisgrenze wie für gepresstes Bodenmaterial bestimmt. Für das Ca-Modell mit losem Bodenmaterial werden ähnliche Werte für RMSEC (0.792 wt.% vs. 0.635 wt.%) und RMSECV (0.886 wt.% vs. 0.740 wt.%) wie für das Ca-Modell mit gepresstem Bodenmaterial ermittelt. Hingegen werden für den RMSEP (0.774 wt.% vs. 0.476 wt.%) und die RE (63 % vs. 32 %) doppelt so hohe Werte bestimmt. Grund hierfür ist die schlechtere Empfindlichkeit, weshalb für die Bestimmung von kleinen Ca-Gehalten bei losem Bodenmaterial die empfindlicheren Linien Ca II 393.37 nm und Ca II 396.85 nm verwendet werden sollten. Für Mg, Fe, Si und Al werden vergleichbare Beobachtungen gemacht. Für

Mn ist die Nachweisgrenze für loses Bodenmaterial so hoch, dass sehr niedrige Gehalte ($\text{Mn} < 0.05 \text{ wt.}\%$), wie sie auf dem realen Acker vorkommen können, nicht bestimmt werden können, weshalb der RMSEP ($0.075 \text{ wt.}\%$ vs. $0.034 \text{ wt.}\%$) und die RE (108% vs. 43%) im Vergleich zu gepressten Proben viel höher sind. Für Cu ist die Nachweisgrenze sowohl für gepresste als auch lose Bodenproben zu hoch, sodass nur an Standorten mit viel Cu ($\text{Cu} > 0.006 \text{ wt.}\%$) die Cu-Gehalte verlässlich bestimmt werden können. Daher werden für beide Probendarbietungen ähnliche Werte für den RMSEP und die RE ermittelt.

Tabelle 5.8: Übersicht der univariaten Ergebnisse für das mittels CRMs erstellte Kalibriermodell anhand der drei besten Atomemissionslinien des jeweiligen Elements für lose Bodenproben.

Atomemissions- linie / nm	R_{Kal}^2	R_{Val}^2	Bias / wt.%	RMSEC / wt.%	RMSECV / wt.%	RMSEP / wt.%	RE / %
Ca I 428.30	0.8478	0.8147	0.0267	0.7916	0.8863	0.7736	63.40
Ca I 442.54	0.8793	0.8521	-0.0035	0.6920	0.7852	0.5764	44.04
Ca I 560.29	0.8821	0.8496	-0.0024	0.6831	0.7870	0.5876	41.45
Mg I 277.67	0.8667	0.8234	0.0148	0.1611	0.2022	0.4035	46.04
Mg I 383.83	0.7988	0.7602	0.0120	0.2059	0.2451	0.2666	35.58
Mg I 517.27	0.8384	0.8050	0.0097	0.1802	0.2092	0.2439	29.23
Mn I 403.08	0.7616	0.6797	0.0018	0.0198	0.0267	0.0798	116.70
Mn I 403.31	0.7714	0.7076	0.0010	0.0192	0.0247	0.0751	108.10
Mn I 403.45	0.7893	0.7338	-0.0002	0.0183	0.0231	0.0801	114.80
Fe I 363.15	0.7600	0.6735	0.0904	0.9718	1.1524	2.9569	100.57
Fe I 382.78	0.8228	0.8237	-0.0721	0.8020	0.9636	2.8384	117.91
Fe I 404.58	0.7953	0.6927	0.1071	0.8761	1.1098	3.0377	108.01
Fe I 420.20	0.8094	0.7360	0.0825	0.8379	1.0011	1.9470	65.30
Cu I 324.75	0.9267	0.8706	0.0003	0.0018	0.0025	0.0011	19.96
Cu I 327.40	0.8698	0.8450	-0.0004	0.0027	0.0037	0.0017	23.17
C I 247.86*	0.9070	0.8689	0.0040	0.2366	0.2798	0.7912	56.09
Na I 588.99	0.8944	0.7984	-0.0117	0.0752	0.0894	0.4301	80.44
Na I 589.59	0.5316	0.5336	-0.0730	0.2249	0.3969	0.3839	69.90
Si I 288.16	0.5412	0.5274	0.0495	5.9795	6.9821	23.0519	56.01
Si I 390.55	0.6387	0.5667	0.1059	3.7257	4.2265	11.2421	27.08
Al I 305.71	0.7425	0.7082	-0.0599	1.3594	1.6921	4.8270	68.91
Al I 309.28	0.6729	0.6257	0.1492	1.6036	2.0314	10.2315	160.74
Al I 396.15	0.5405	0.5266	-0.1113	2.0894	2.4084	5.7292	88.47

5.3.2 Multivariate Datenauswertung

Abbildung 5.16 zeigt, dass auch für loses Bodenmaterial die Probe GBW07405 für die Kalibrierung von Fe ausgeschlossen werden muss. Im Vergleich zu gepresstem Bodenmaterial wird eine größere Streuung in den Werten beobachtet, was sich auch in höheren Werten für den RMSEC (Ca: $0.379 \text{ wt.}\%$ vs. $0.153 \text{ wt.}\%$; Fe: $0.325 \text{ wt.}\%$ vs. $0.152 \text{ wt.}\%$) und RMSECV (Ca: $0.652 \text{ wt.}\%$ vs. $0.314 \text{ wt.}\%$; Fe: $0.579 \text{ wt.}\%$ vs. $0.393 \text{ wt.}\%$) ausdrückt. Ein Vergleich vom RMSEP ($0.458 \text{ wt.}\%$ vs. $0.462 \text{ wt.}\%$) und RE (29% vs. 26%) zeigt aber, dass trotz des geringen Signals verbunden mit einer geringeren Empfindlichkeit und höheren Streuung für Ca vergleichbar gute Quantifizierungsergebnisse erzielt werden können.

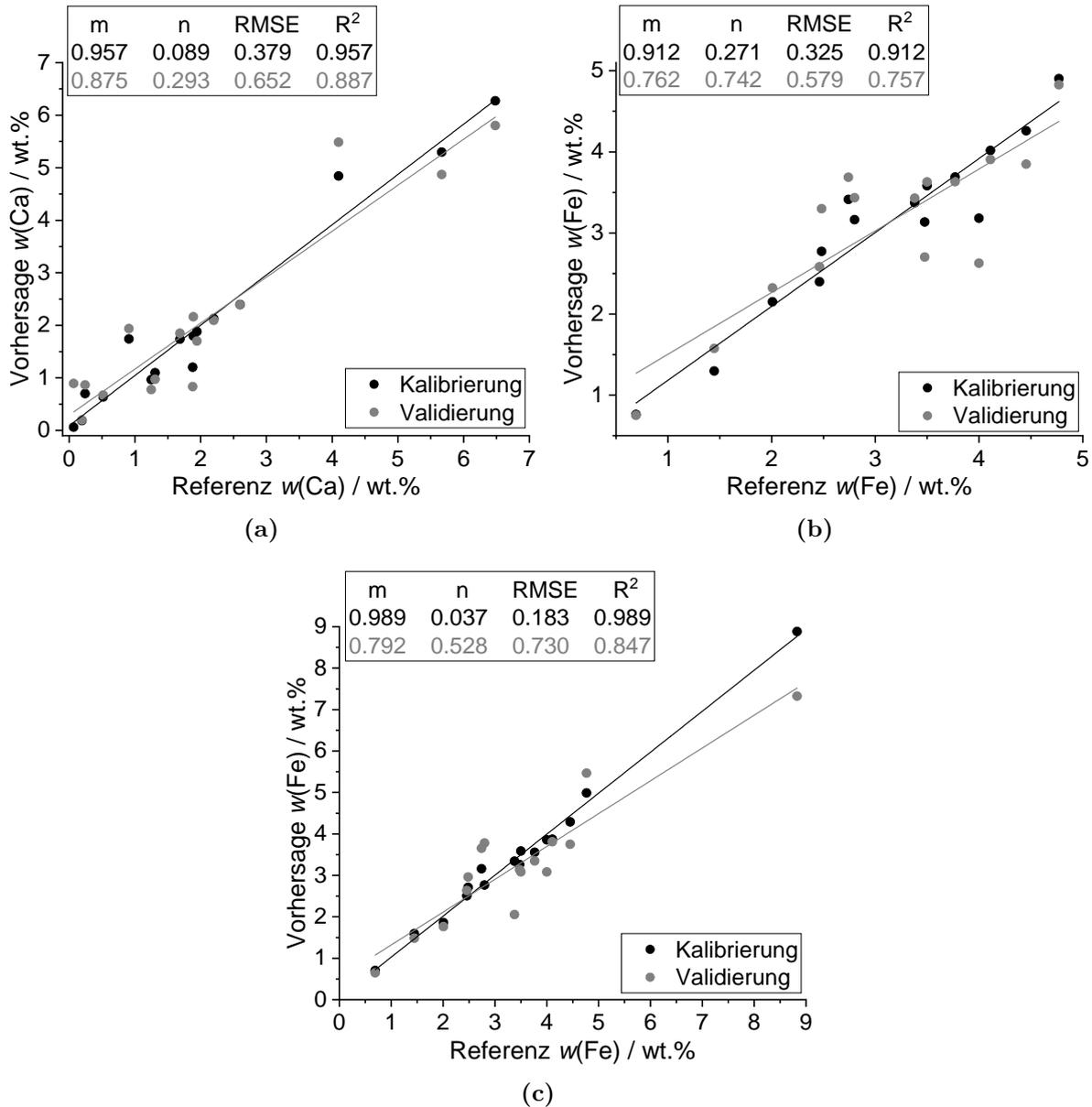


Abbildung 5.16: Korrelationsdarstellungen der mittels CRMs erstellten, multivariaten Modelle von (a) Ca und (b) Fe für loses Bodenmaterial.

Diese Beobachtung wird auch für die Elemente Cu, Na, Si und Al gemacht. Für Fe werden etwas schlechtere RMSEP- (0.579 wt.% vs. 0.393 wt.%) und RE-Werte (48 % vs. 33%) erhalten. Für Mg werden sogar bessere Ergebnisse für das lose Bodenmaterial ermittelt (RE: 34 % vs. 58 %). Im Gegensatz dazu sind die Ergebnisse für Mn deutlich schlechter als für gepresste Bodenproben (RE: 72 % vs. 20 %). Grund hierfür ist eine höhere Nachweisgrenze, wodurch kleine Mn-Gehalt im Boden nicht mehr bestimmt werden können.

Auch für die losen Bodenproben wurden drei Trainingssets mit unterschiedlicher Probenanzahl für die multivariate Modellerstellung verwendet und miteinander verglichen. Die Erweiterung des Trainingssets basierend auf 16 CRMs mit realen Ackerböden führt auch bei losen Bodenproben für alle Nährelemente zu einem Kalibriermodell mit besserer Güte und Robustheit, was sich in kleineren Werten für RMSEP und RE widerspiegelt. Beispielsweise sinkt der RMSEP für Ca von 0.519 wt.% auf 0.458 wt.% und die RE von 36 % auf 29 % bei der Verwendung eines PLSR-Modells basierend auf CRMs und Ackerböden anstelle

von nur CRMs. Für Fe ist die Verbesserung noch deutlicher zu erkennen. Hier halbieren sich die Werte für den RMSEP und die RE (1.311 wt.% vs. 0.684 wt.% und 48 % vs. 25 %). Ein Vergleich des PLSR-Modells basierend auf CRM- und Ackerbodendaten für loses Bodenmaterial mit dem Modell für gepresstes Bodenmaterial zeigt, dass die Streuung für lose Bodenproben deutlich größer ist, jedoch für die Elemente Ca, Mg, Na, Si und Al vergleichbare Quantifizierungsergebnisse ermittelt werden.

Tabelle 5.9: Übersicht der multivariaten Ergebnisse für das mittels CRMs erstellte beste Modell des jeweiligen Elements für lose Bodenproben.

Modell	Fak	R^2_{Kal}	R^2_{Val}	Bias / wt.%	RMSEC / wt.%	RMSECV / wt.%	RMSEP / wt.%	RE / %
Ca ¹	4	0.9566	0.8871	0.0354	0.3788	0.6519	0.5193	36.36
Mg ^{1,2a}	4	0.9766	0.8327	-0.0042	0.0210	0.1805	0.3471	33.86
Mn ^{1,2a}	4	0.9994	0.7474	0.0004	0.0009	0.0190	0.0548	71.80
Fe ^{1,2c}	4	0.9118	0.7566	0.0097	0.3252	0.5790	1.3114	48.10
Cu ¹	1	0.9227	0.7926	-0.0011	0.0023	0.0044	0.0022	24.91
Na ¹	1	0.6978	0.3076	0.0319	0.1399	0.2097	0.1456	30.46
Si ¹	5	0.9688	0.7552	0.1126	0.8824	2.6350	6.8668	18.55
Al ^{1,2b}	5	0.9888	0.8414	0.0463	0.2381	0.9581	2.7479	34.81

¹ Basislinienkorrektur

² erste Ableitung mittels Savitzky-Golay (PO:2, symmetrisch)

^a drei Glättungspunkte

^b fünf Glättungspunkte

^c neun Glättungspunkte

Tabelle 5.10: Übersicht der multivariaten Ergebnisse für das mittels CRMs und Ackerböden erstellte beste Modell des jeweiligen Elements für lose Bodenproben.

Modell	Fak	R^2_{Kal}	R^2_{Val}	Bias / wt.%	RMSEC / wt.%	RMSECV / wt.%	RMSEP / wt.%	RE / %
Ca ¹	4	0.9038	0.8656	0.0114	0.4509	0.5395	0.4577	29.27
Ca ^{1,d}	10	0.9169	0.7280	0.0072	0.0604	0.1116	0.0640	9.22
Ca ^{1,e}	3	0.8742	0.8206	0.0080	0.6019	0.7420	0.9346	20.27
Mg ^{1,2b}	4	0.8752	0.8200	-0.0019	0.1296	0.1576	0.1114	16.10
Mn ^{1,2a}	4	0.5494	0.2845	0.0009	0.0218	0.0278	0.0335	27.29
Fe ^{1,2a}	4	0.8326	0.7597	-0.0141	0.5875	0.7130	0.6840	24.79
Na ¹	1	0.5977	0.5606	-0.0016	0.1228	0.1345	0.1394	26.33
Si ¹	5	0.7703	0.6889	-0.0131	1.8866	2.2241	1.9092	4.63
Al ^{1,2a}	6	0.8583	0.7051	0.0029	0.6347	0.9274	0.7154	9.34

¹ Basislinienkorrektur

² erste Ableitung mittels Savitzky-Golay (PO:2, symmetrisch)

^a drei Glättungspunkte

^b fünf Glättungspunkte

^c neun Glättungspunkte

^d Gehaltsbereich: 0–1 wt.%

^e Gehaltsbereich: 1–7 wt.%

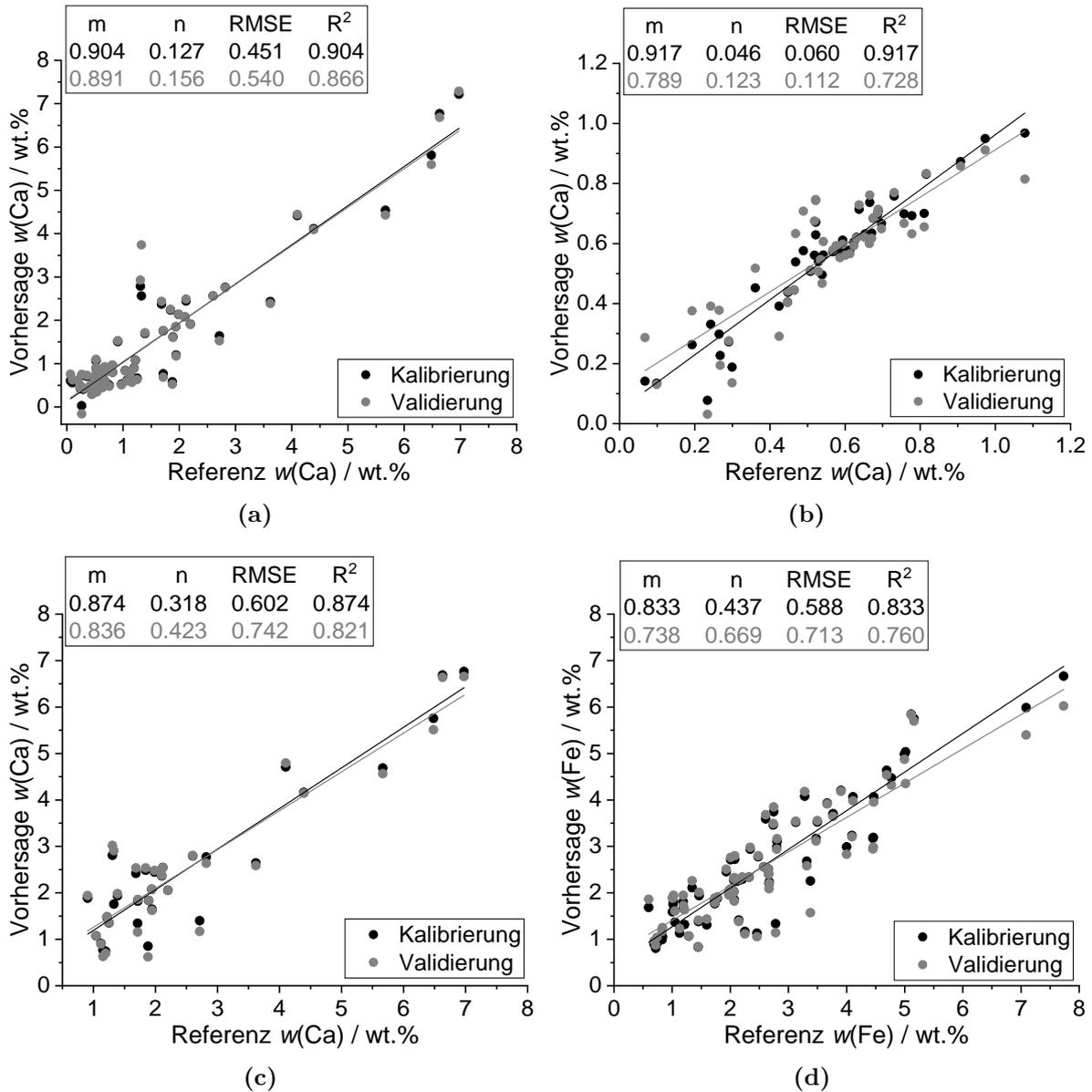


Abbildung 5.17: Korrelationsdarstellungen der mittels CRMs und Ackerböden erstellten, multivariaten Modelle von (a) Ca 0–7 wt.%, (b) Ca 0–1 wt.%, (c) Ca 1–7 wt.% und (d) Fe 0–8 wt.% für loses Bodenmaterial.

Lediglich für Fe (0.684 wt.% vs. 0.362 wt.% und 25 % vs. 14 %) und Mn (0.034 wt.% vs. 0.019 wt.% und 27 % vs. 17 %) werden doppelt so hohe RMSEP- und RE-Werte bestimmt. Grund hierfür sind die schlechteren Nachweisgrenzen für loses Bodenmaterial gegenüber dem gepressten Bodenmaterial. Diese Beobachtungen werden auch für das PLSR-Modell basierend auf nur Ackerböden gemacht, wobei hier das Fe-Modell der losen Bodenproben vergleichbare Ergebnisse liefert. Für loses Bodenmaterial werden mit dem Trainingsset basierend auf nur Ackerböden und dem Trainingsset CRM und Ackerböden ähnlich gute PLSR-Modelle erstellt, welche für alle Nährelemente vergleichbare Werte für RMSEP und RE liefern.

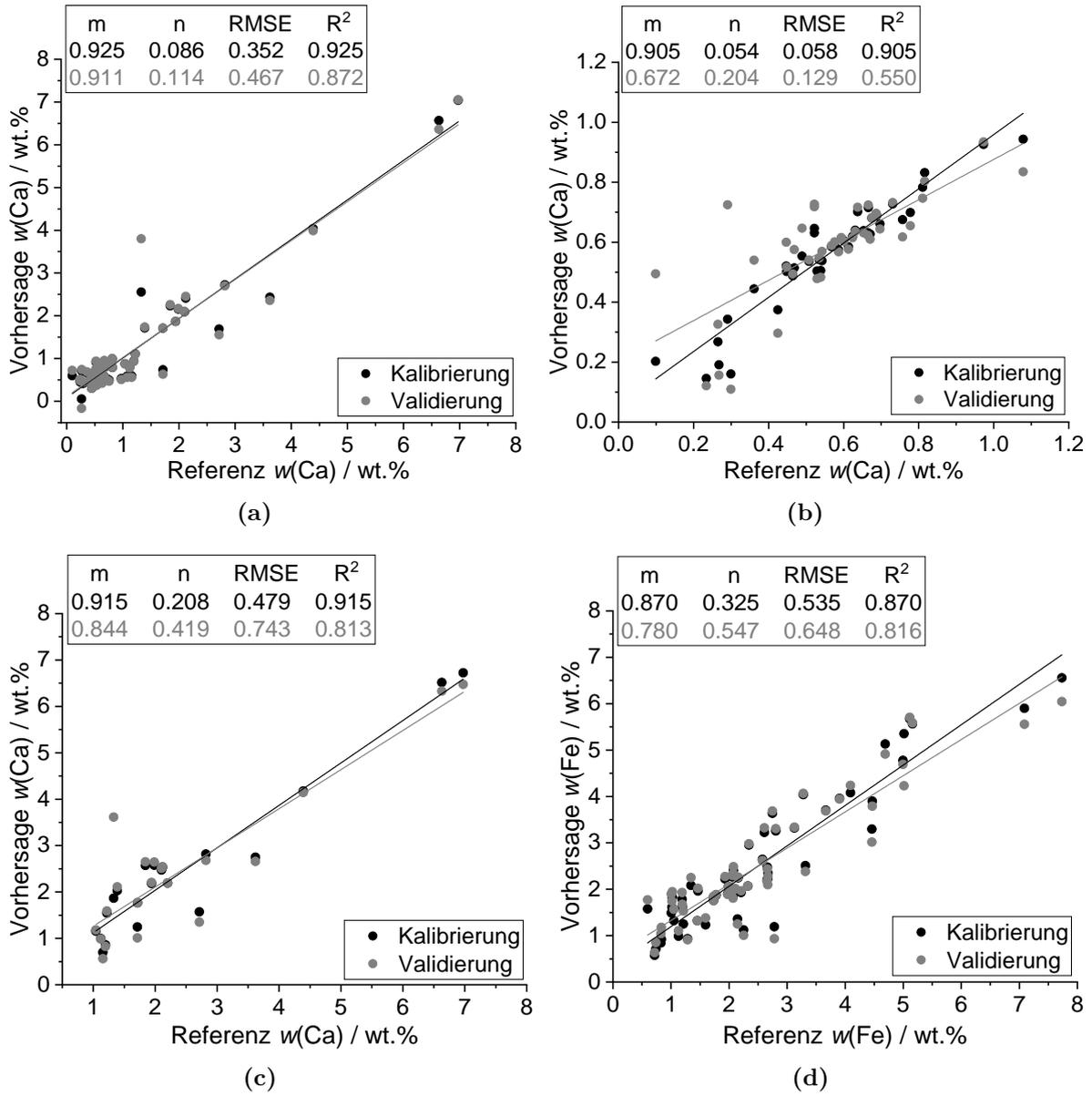


Abbildung 5.18: Korrelationsdarstellungen der mittels Ackerböden erstellten, multivariaten Modelle von (a) Ca 0–7 wt.%, (b) Ca 0–1 wt.%, (c) Ca 1–7 wt.% und (d) Fe 0–8 wt.% für loses Bodenmaterial.

Tabelle 5.11: Übersicht der multivariaten Ergebnisse für das mittels Ackerböden erstellte beste Modell des jeweiligen Elements für lose Bodenproben.

Modell	Fak	R^2_{Kal}	R^2_{Val}	Bias / wt.%	RMSEC / wt.%	RMSECV / wt.%	RMSEP / wt.%	RE / %
Ca ¹	4	0.9249	0.8721	0.0120	0.3523	0.4669	0.5126	30.42
Ca ^{1,d}	10	0.9045	0.5499	0.0174	0.0581	0.1290	0.0635	10.49
Ca ^{1,e}	3	0.9146	0.8134	0.0378	0.4787	0.7432	1.0585	21.15
Mg ^{1,2b}	4	0.8841	0.7821	0.0050	0.1121	0.1561	0.1026	14.83
Mn ^{1,2a}	4	0.6346	0.3764	0.0010	0.1912	0.0254	0.0342	26.83
Fe ^{1,2a}	4	0.8702	0.8156	-0.0034	0.5352	0.6483	0.6628	22.77
C ¹	1	0.6319	0.4906	-0.0119	0.3706	0.4528	0.6665	55.77
Na ¹	1	0.6182	0.5082	-0.0022	0.1035	0.1259	0.1273	22.33
Si ¹	5	0.7976	0.7245	-0.0131	1.6190	1.9452	1.8798	4.64
Al ^{1,2a}	7	0.8891	0.6928	0.0057	0.4788	0.8095	0.6637	7.93

¹ Basislinienkorrektur

² erste Ableitung mittels Savitzky-Golay (PO:2, symmetrisch)

^a drei Glättungspunkte

^b fünf Glättungspunkte

^c neun Glättungspunkte

^d Gehaltsbereich: 0–1 wt.%

^e Gehaltsbereich: 1–7 wt.%

5.3.3 Messen einer Bodenspur

Nach erfolgreicher Erstellung eines Kalibriermodells für lose Bodenproben, wurde im nächsten Schritt die Messung auf dem Feld durch das Messen einer Bodenspur auf einem drehbaren Probenhalter mit einer Winkelgeschwindigkeit von $25^\circ \text{ min}^{-1}$ simuliert. Dazu wurden rund ein kg des sandigen Bodens A1 über einen Trichter auf den Drehteller gegeben und mithilfe einer Walze eine glatte Oberfläche erzeugt.



(a)

(b)

Abbildung 5.19: Bodenspur des sandigen Bodens A1 auf drehbarem Probenhalter (a) vor bzw. (b) nach den LIBS-Messungen.

Abbildung 5.19 zeigt die Bodenspur A1 vor und nach den LIBS-Messungen. Die Einschusslöcher sind deutlich zu erkennen und sind in einem gleichmäßigen Abstand zueinander. Ein Vergleich der für die Bodenspur A1 ermittelten Elementgehalte mit denen für den gepressten und losen A1 Boden sowie dem WDRFA-Referenzwert in Tabelle 5.12 zeigt, dass insbesondere für Ca, Fe und Al die Elementgehalte gut übereinstimmen. Generell wird bei den LIBS-Messungen für Si ein um vier Prozentpunkte geringerer Elementgehalt ermittelt. Für Mg und Mn fallen die mit LIBS bestimmten Elementgehalte für die nicht gepressten Proben etwas höher aus. Die Ergebnisse zeigen, dass das Messen von Bodenproben in Form einer Spur und unter dynamischen Bedingungen mittels LIBS möglich ist und aussagekräftige Elementgehalte ermittelt werden können.

Tabelle 5.12: Vergleich der mittels dem multivariaten Modell basierend auf CRMs und Ackerböden berechneten Elementgehalte des Bodens A1 als loses Bodenmaterial im Aluminiumschälchen bzw. als Spur mit den Referenzwerten der WDRFA (Na-Referenzwert aus ICP-OES Messungen).

Element	w_{WDRFA} / wt.%	$w_{\text{LIBS}}^{50 \text{ kN}}$ / wt.%	$w_{\text{LIBS}}^{0 \text{ kN}}$ / wt.%	$w_{\text{LIBS}}^{\text{Spur}}$ / wt.%
Ca	0.361	0.383	0.345	0.311
Mg	0.237	0.277	0.376	0.305
Mn	0.027	0.032	0.046	0.041
Fe	0.718	0.675	0.804	0.776
Na	0.979	0.713	0.818	1.162
Si	44.211	40.265	40.461	40.372
Al	3.219	3.733	3.607	3.511

5.4 Vergleich univariate und multivariate Datenauswertung

Wie bereits im Kapitel 4.6 gezeigt wurde, wird für loses Probenmaterial ein schwächeres LIBS-Signal als für gepresste Bodenproben detektiert. Somit ist die Empfindlichkeit deutlich geringer und die Nachweisgrenzen sind im Vergleich zum gepressten Bodenmaterial um mehr als die Hälfte gestiegen. Gründe dafür sind, dass bei gepressten Bodenproben mehr Probenmaterial mit dem Laserpuls abgetragen wird und somit mehr zu analysierendes Material im Plasma vorliegt. Zudem wird durch die kompaktere und glattere Oberfläche ein stabileres Plasma erzeugt. Trotz der höheren Nachweisgrenzen für lose Bodenproben liegen diese für die meisten bestimmbar Elemente (Ausnahme: Cu, Mn) immer noch innerhalb des Gehaltsbereichs für reale Ackerböden. Des Weiteren werden für die losen Bodenproben deutlich größere Messschwankungen im Vergleich zu den gepressten Bodenproben beobachtet. Wesentliche Ursachen hierfür sind die vermehrte Bildung von Stäuben und die schlechtere Reproduzierbarkeit des Plasmas. Trotz der geringeren Messsignale bei losem Bodenmaterial ist eine Quantifizierung mittels LIBS für gepresste als auch lose Bodenproben möglich.

Für einen anschaulichen Vergleich von univariater und multivariater Datenauswertung sowie von gepresstem und losem Bodenmaterial wurden für die verschiedenen Kalibrier-

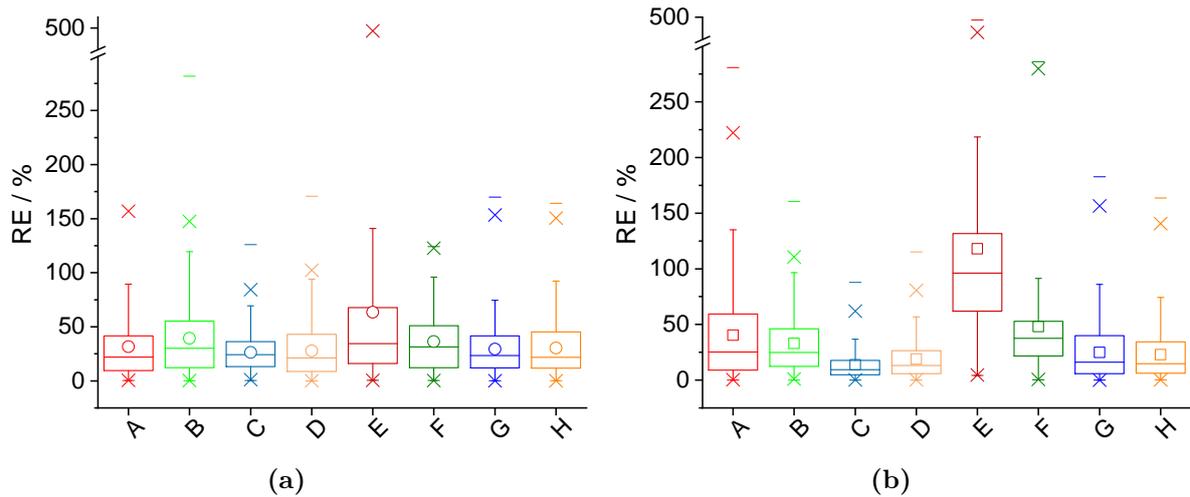


Abbildung 5.20: Vergleich der univariaten und multivariaten Kalibriermodelle für gepresstes und loses Bodenmaterial am Beispiel von (a) Ca und (b) Fe gezeigt. Erläuterungen zu den Buchstaben: A–D Modelle für gepresstes Bodenmaterial, E–F Modelle für loses Bodenmaterial, A/E univariate Modelle, B/F multivariate mittels CRMs erstellte Modelle, C/G multivariate mittels CRMs und Ackerböden erstellte Modelle und D/H multivariate mittels Ackerböden erstellte Modelle.

modelle eine einfaktorische ANOVA für die jeweiligen Werte der RE der 651 Ackerböden durchgeführt. Die Box-Plots der ANOVA von Ca und Fe sind beispielhaft in Abbildung 5.20 gezeigt. Für beide Elemente werden mit der univariaten Datenauswertung für gepresste als auch lose Bodenproben (Modell A und E) die größten Mittelwerte und Spannweiten berechnet. Somit liefert die univariate Datenauswertung die schlechtesten Analyseergebnisse. Dabei ist anzumerken, dass insbesondere bei den losen Bodenproben die Bestimmung des Fe-Gehalts durch die univariate Datenauswertung viel schlechter im Vergleich zur multivariaten Datenauswertung ist und ein mehr als doppelt so hoher Mittelwert für den RE ermittelt wird.

Ein Vergleich der multivariaten Modelle basierend auf drei unterschiedlichen Trainingssets zeigt, dass das Trainingsset CRM-Ackerböden die besten Ergebnisse liefert. Für lose Bodenproben liefern die Trainingssets CRM-Ackerböden und Ackerböden vergleichbar gute Ergebnisse. Am schlechtesten schneidet bei der multivariaten Datenauswertung das Trainingsset CRM ab. Dies verdeutlicht, dass bei der multivariaten Datenauswertung für die Kalibrierung viele Bodenproben mit vielfältigen Eigenschaften benötigt werden, um das gesamte Potential der Methode auszuschöpfen und diese robust gegenüber den verschiedenen Bodenproben zu machen. Des Weiteren ist zu sehen, dass für gepresste Bodenproben tendenziell bessere Ergebnisse ermittelt werden. Jedoch werden mithilfe der multivariaten Datenauswertung für lose Bodenproben auch Analyseergebnisse mit ausreichender Güte berechnet. Für die anderen Nährelemente werden vergleichbare Beobachtungen gemacht. Die dazugehörigen Box-Plots sind im Anhang Abbildung A.28 zu finden.

Mithilfe der jeweiligen GPS-Daten jeder Bodenprobe eines Ackers können Elementverteilungskarten für jedes Nährelement erstellt werden. Diese Karten zeigen die Gehaltsverteilung des jeweiligen Nährelements auf dem Acker, wobei niedrige Gehaltsbereiche in blau, mittlere Gehaltsbereiche in grün und hohe Gehaltsbereiche in rot dargestellt sind. Diese farbliche Markierung gibt dem Landwirt einen genauen Überblick über die Positionen des

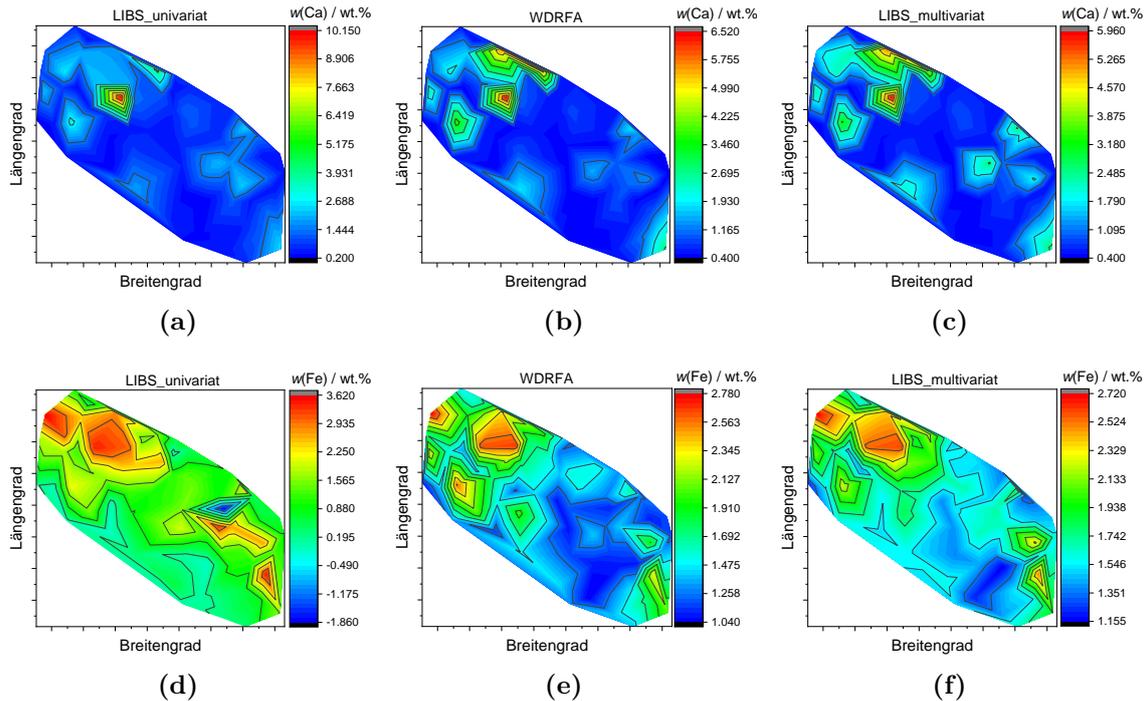


Abbildung 5.21: Elementverteilungskarten von Ca und Fe am Beispiel des Ackers *An der Chaussee* vom Gut Wilmersdorf. Vergleich der Ergebnisse von Ca für (a) LIBS mit univariater Datenauswertung, (b) WDRFA und (c) LIBS mit multivariater Datenauswertung. Vergleich der Ergebnisse von Fe für (d) LIBS mit univariater Datenauswertung, (e) WDRFA und (f) LIBS mit multivariater Datenauswertung.

Ackers, die mit dem jeweiligen Nährelement mehr oder weniger bzw. gar nicht gedüngt werden müssen. Mithilfe der Elementverteilungskarten kann durch das an den Traktor gekoppelte Entscheidungsunterstützungssystem eine ortsspezifische Düngung realisiert werden, wie es bereits in Abbildung 1.1 skizziert wurde.

In Abbildung 5.21 sind die Elementverteilungskarten von Ca und Fe am Beispiel des Ackers *An der Chaussee* vom Gut Wilmersdorf für die WDRFA und die LIBS jeweils für die univariate und multivariate Datenauswertung dargestellt. Die Elementverteilungskarten zeigen, dass mithilfe der univariaten Datenauswertung der LIBS-Messungen eine erste grobe Einschätzung der Elementverteilung innerhalb eines Ackers gemacht werden kann. Jedoch werden die hohen und sehr niedrigen Ca-Gehaltsbereiche im Vergleich zu denen der WDRFA überbewertet, weshalb die Verteilungskarte an einigen Stellen von der der WDRFA abweicht. Gleiches gilt auch für Fe. Im Gegensatz dazu werden alle Gehaltsbereiche durch die multivariate Datenauswertung der LIBS-Messungen richtig bestimmt und die Verteilungskarten von Ca als auch Fe sind nahezu identisch mit denen der WDRFA. Um bei der Nährelementbestimmung in Böden mittels LIBS bestmögliche Analyseergebnisse zu ermitteln, sollte für die Kalibrierung und Auswertung der LIBS-Messdaten ein multivariater Ansatz gewählt werden.

5.5 Einfluss externer Parameter auf das LIBS-Signal

Bis jetzt wurden für die Nährelementbestimmungen ausschließlich ideale Bodenproben, d.h. luftgetrocknete, homogenisierte und gemahlene Proben in gepresster oder loser Form, verwendet. Bei direkten Messungen auf dem Feld beeinflussen neben den Matrixeffekten aber auch externe Parameter wie die Korngröße und die Feuchtigkeit das LIBS-Signal. Um die Ausmaße des Einflusses auf das LIBS-Signal des jeweiligen Parameters abschätzen zu können, wurden die Korngröße und die Feuchtigkeit zunächst isoliert voneinander betrachtet und Schlussfolgerungen für die weiteren Untersuchungen gezogen.

5.5.1 Einfluss der Korngröße auf das LIBS-Signal

Auf der späteren Sensorplattform wird das zu analysierende Bodenmaterial in Korngrößenfraktionen ≤ 2 mm vorliegen. Daher werden in diesem Abschnitt nur Korngrößenfraktionen ≤ 2 mm betrachtet.

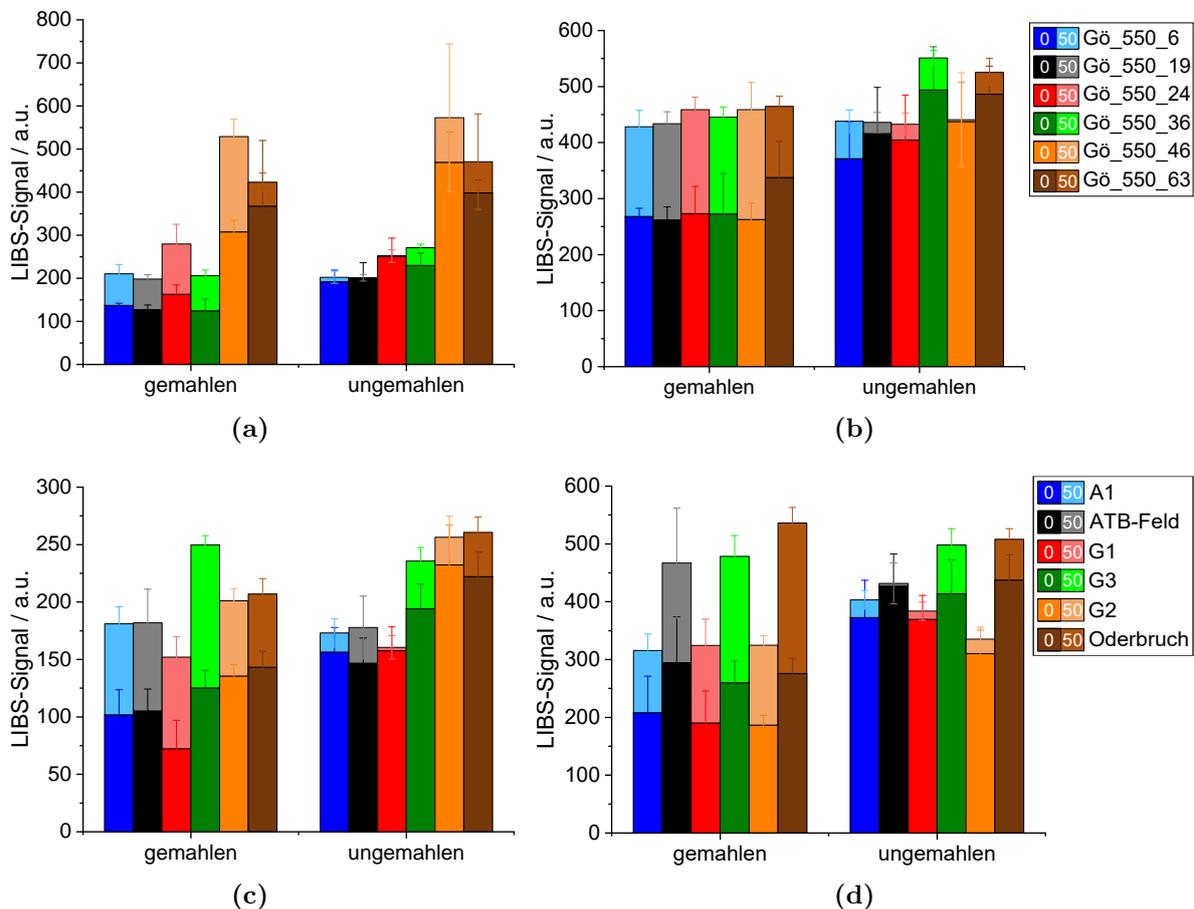


Abbildung 5.22: Einfluss der Korngröße auf das LIBS-Signal für lose und gepresste Bodenproben beispielhaft an den Atomemissionslinien Ca I 428.30 nm (a,c) und Fe I 404.58 nm (b,d) für Proben des gleichen Ackers (a,b) und verschiedene Bodenarten (c,d) gezeigt. Die für lose Bodenproben (0 kN) gemessenen LIBS-Signale sind als Balken mit dunklen Farbtönen und die für gepresste Bodenproben (50 kN) als Balken mit hellen Farbtönen dargestellt.

Zunächst werden die LIBS-Signale von gemahlene und ungemahlene Bodenproben in gepresster und loser Form für verschiedene Elemente miteinander verglichen. Dieser Vergleich wird einmal für Bodenproben des gleichen Ackers und für Proben verschiedener Bodenarten unterschiedlicher Standorte durchgeführt (siehe Abbildung 5.22). In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Korngröße beispielhaft an den Elementen Ca und Fe gezeigt. Weitere Abbildungen für die anderen Elemente finden sich im Anhang Abbildung A.29 und Abbildung A.30. Wie bereits im Kapitel 4.6 gezeigt, nimmt die Signalintensität mit steigender Presskraft zu. Dieser Verlauf wird für alle Böden und Elemente beobachtet und ist körnungsunabhängig. Jedoch ist die Signalsteigerung für ungemahlene Bodenproben nicht so stark wie bei den gemahlene Proben. Des Weiteren wird bei losem Bodenmaterial für ungemahlene Proben ein höheres Signal als für gemahlene beobachtet, weshalb niedrigere Nachweisgrenzen erwartet werden, die wiederum die Analyse begünstigen. Dies ist bei gepressten Bodenproben nicht zu beobachten, da durch die Presskraft die Körnung teilweise zerstört wird. Die Standardabweichung der neun Wiederholungsmessungen ist unabhängig von der Körnung, sodass die Messunsicherheit aufgrund von Korngrößen nicht zunimmt. In Abbildung 5.22(a) und Abbildung 5.22(b) zeigt sich, dass der Elementgehalt an verschiedenen Positionen innerhalb eines Ackers nicht so stark variiert, wie für Böden von verschiedenen Standorten. Jedoch werden zum Beispiel für die Proben Gö_550_46 und Gö_550_63 im Vergleich zu den anderen Proben des Ackers doppelt so hohe Ca-Gehalte detektiert, was deutlich macht, wie wichtig eine ortsspezifische Düngung auf einem Acker ist.

Nach der Untersuchung des Einflusses der Korngröße für Korngrößenfraktionen ≤ 2 mm wird im nächsten Schritt zusätzlich das Verhalten des LIBS-Signals bei Korngrößenfraktionen ≤ 0.5 mm, ≤ 1 mm und ≤ 1.4 mm separat betrachtet und mit der Korngrößenfraktionen ≤ 2 mm verglichen. Hierzu wird die jeweilige Bodenprobe mithilfe eines Siebs der entsprechenden Maschengröße der Firma *Retsch* in die gewünschten Korngrößenfraktionen eingeteilt und dann in ein Aluminiumschälchen gefüllt. Diese Untersuchungen werden einmal für den sandigen Boden ATB-Feld und den tonigen Boden Oderbruch durchgeführt, um mögliche Unterschiede für verschiedene Bodenarten herauszufinden. Foto-Aufnahmen von den einzelnen Korngrößenfraktionen sind am Beispiel des Bodens Oderbruch in Abbildung 5.23 gezeigt. Die dazugehörigen SEM-Aufnahmen für die verschiedenen Korngrößenfraktionen für ATB-Feld und Oderbruch sind im Anhang in Abbildung A.31 und Abbildung A.32 zu finden.

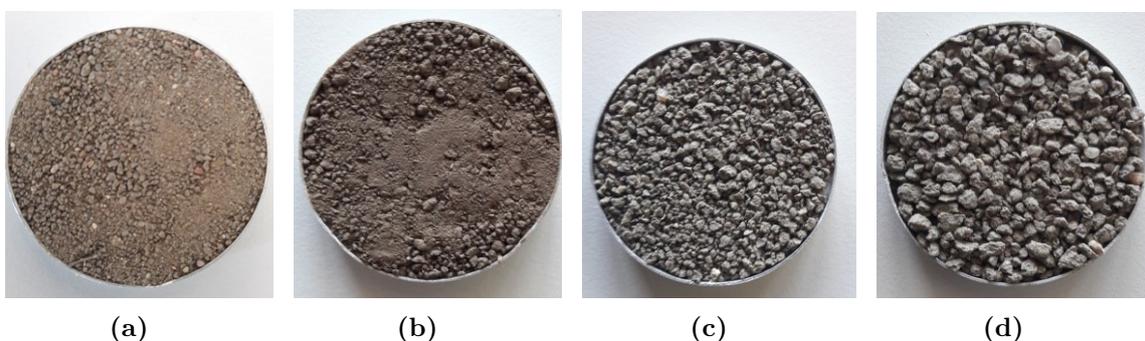


Abbildung 5.23: Foto-Aufnahmen der verschiedenen Korngrößenfraktionen am Beispiel des Bodens Oderbruch. Folgende Korngrößenfraktionen sind zu sehen: (a) ≤ 0.5 mm, (b) ≤ 1 mm, (c) ≤ 1.4 mm und (d) ≤ 2 mm.

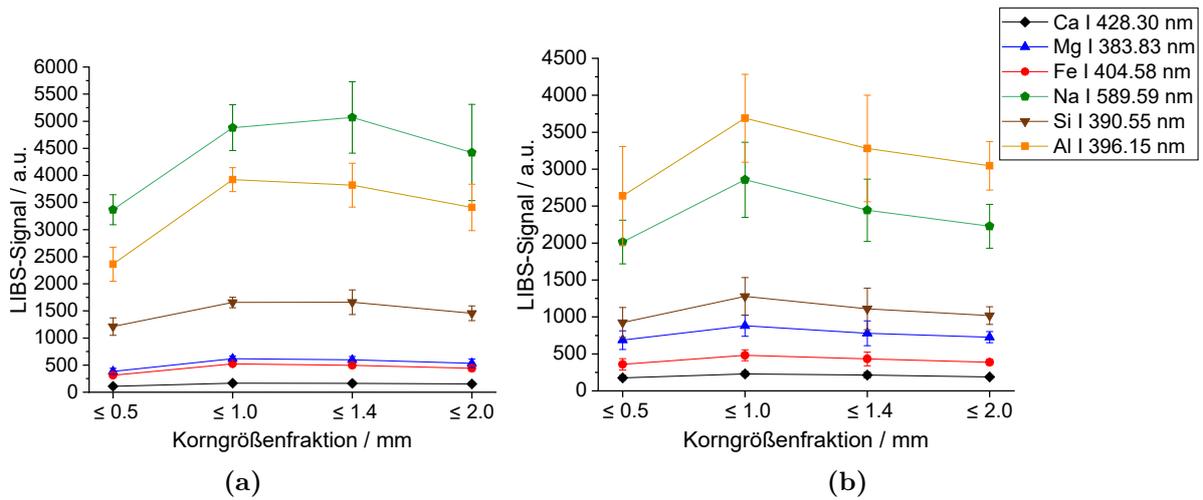


Abbildung 5.24: Einfluss verschiedener Korngrößenfraktionen auf das LIBS-Signal am Beispiel (a) des sandigen Bodens ATB-Feld und (b) des tonigen Bodens Oderbruch.

Abbildung 5.24 zeigt, dass mit der Korngrößenfraktion ≤ 0.5 mm ein kleineres LIBS-Signal als für die höheren Korngrößenfraktionen gemessen wird. Ab einer Korngrößenfraktion von 1 mm bleibt unter Berücksichtigung der Messunsicherheiten das LIBS-Signal nahezu konstant. Dieser Verlauf ist für alle Nährelemente und für beide Bodenproben zu beobachten.

Als nächstes wurde für die verschiedenen Korngrößenfraktion (≤ 0.5 mm, ≤ 1 mm, ≤ 1.4 mm und ≤ 2 mm) beider Bodenproben eine PCA durchgeführt. Der Score-Plot in Abbildung 5.25(a) zeigt, dass die Verteilung der Korngrößenfraktionen für beide Proben in Richtung der PC-1 identisch sind. Des Weiteren zeigt sich, dass die Variation zwischen den beiden Bodenarten immer noch größer als die Variation in der Korngröße ist und anhand der PC-2 beide Bodenproben von einander unterschieden werden können.

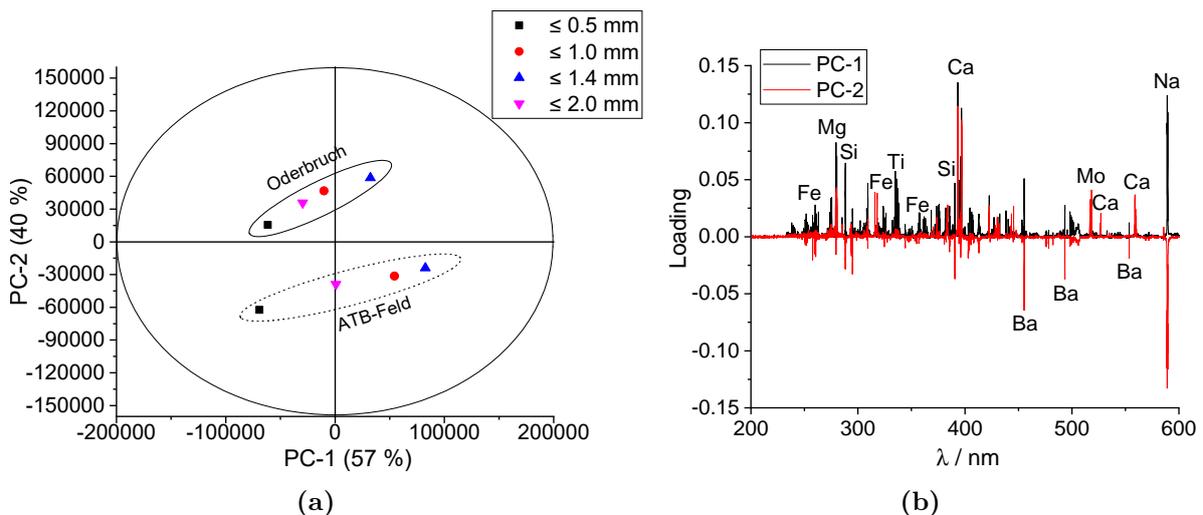


Abbildung 5.25: Hauptkomponentenanalyse eines sandigen (ATB-Feld) und eines tonigen Boden (Oderbruch) für verschiedene Korngrößenfraktionen. (a) Score-Plot und der dazugehörige (b) Loading-Plot.

Der Loading-Plot in Abbildung 5.25(b) zeigt, dass die PC-1 von mehreren Elementen (Ca, Mg, Si und Ti) dominiert ist. Die Elemente Fe und Na sind in beiden Komponenten zu gleichen Anteilen vorhanden. Die PC-2 ist stark von Linien dominiert die laut NIST-Datenbank den Elementen Barium (Ba) und Molybdän (Mo) zugeordnet werden. Warum jedoch mit diesen Elementen eine Separation der Bodenproben stattfindet, kann bis jetzt noch nicht geklärt werden. Um eindeutige Aussagen dazu machen zu können, werden weitere Untersuchungen mit weiteren Bodenproben benötigt.

Die Korngrößenuntersuchungen zeigen, dass zwar ein Einfluss der Korngröße auf das LIBS-Signal besteht, aber für die verschiedenen Bodenarten kein einheitlicher Trend zu sehen ist. Des Weiteren ist der Einfluss der Korngröße nicht so stark, sodass eine Analyse der Nährelemente mit entsprechender Kalibrierung auf ungemahlene Bodenproben (Korngrößenfraktion ≤ 2 mm) möglich ist.

5.5.2 Einfluss der Feuchtigkeit auf das LIBS-Signal

Die Feuchtigkeitsuntersuchungen wurden mit sechs Böden unterschiedlicher Standorte, Bodenarten und Nährelementgehalten durchgeführt. Für die Proben sind die Trockensubstanz und der daraus resultierende Wassergehalt nach DIN ISO 11465 [130] und der Glühverlust nach DIN 18128 [129] bestimmt worden, welche in Tabelle 5.13 zusammengefasst sind. Hierfür wurden der Trockenschrank *Modell 400* der Firma *Memmert GmbH* und der Muffelofen *HTC 03/14* der Firma *Nabertherm GmbH* verwendet.

Tabelle 5.13: Übersicht der ermittelten Werte für die Trockensubstanz, den Wassergehalt nach DIN ISO 11465 [130] sowie den Glühverlust nach DIN 18128 [129].

Probe	Trockenrückstand / %	Wassergehalt / %	Glühverlust / %
A1	99.71±0.03	0.29±0.03	1.36±0.04
ATB-Feld	99.52±0.01	0.48±0.01	1.78±0.03
G1	98.10±0.03	1.93±0.03	3.03±0.02
G2	93.90±0.04	6.49±0.04	8.80±0.09
G3	98.26±0.01	1.76±0.01	3.11±0.09
Oderbruch	95.38±0.02	4.62±0.02	6.48±0.07

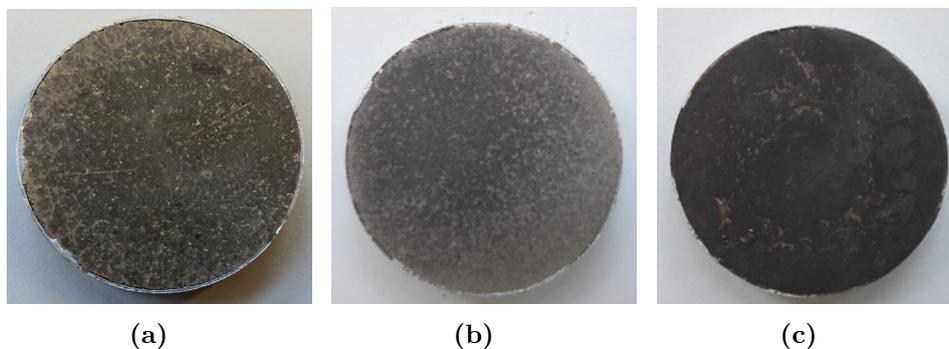


Abbildung 5.26: Gepresster Boden G2 mit (a) Feuchtigkeitsgehalt von 0 %, (b) Feuchtigkeitsgehalt von 5 % und (c) Feuchtigkeitsgehalt von 20 %.

Die Feuchtigkeitsuntersuchungen wurden zum einen mit gepresstem Bodenmaterial und zum anderen mit losem Bodenmaterial durchgeführt. Für die Herstellung der gepressten Bodentabletten wurden je 10 g des mit der Kugelmühle feingemahlene Bodens abgewogen und eine für den gewünschten Feuchtigkeitsgehalt entsprechende, abgewogene Menge an Wasser hinzugegeben, welche sich anhand von Gleichung 5.3(b) berechnen lässt. Anschließend wurde die Probe zehn Minuten in der Kugelmühle *Mixer Mill Model 8000* der Firma *SPEX Industries GmbH* geschüttelt, um eine homogene Verteilung des Wassers innerhalb der Bodenprobe zu realisieren. Zur Herstellung der gepressten Tabletten wurden 6.9 g des feuchten Bodens in ein Aluminiumschälchen gefüllt und für 60 s bei einer Presskraft von 50 kN in der hydraulischen Presse *HTP40* der Firma *Herzog* komprimiert. Die gepressten Tabletten haben einen Durchmesser von 32 mm und eine Höhe von 5 mm. Bilder der gepressten Tabletten für verschiedene Feuchtigkeitsgehalte sind am Beispiel des tonigen Bodens G2 in Abbildung 5.26 dargestellt. Für die losen Bodenproben wird die angefeuchtete Bodenprobe, wie zuvor bei den gepressten Proben beschrieben, in ein Aluminiumschälchen gegeben und die Oberfläche mithilfe eines Spatels glatt gestrichen.

$$w_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_f - m_1}{m_1} \cdot 100\% = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_1} \cdot 100\% \quad (5.3a)$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{w_{\text{H}_2\text{O}}}{100\%} \cdot m_1 \quad (5.3b)$$

$w_{\text{H}_2\text{O}}$	Massenanteil Wasser im Boden (Feuchtigkeitsgehalt)
m_f	Masse vom feuchten Boden
m_1	Masse vom luftgetrockneten Boden
$m_{\text{H}_2\text{O}}$	Masse vom Wasser

Am Beispiel des tonigen Bodens G2 wurde der Einfluss der Laserenergie auf das LIBS-Signal in Abhängigkeit von der Bodenfeuchte und der Einfluss der Feuchtigkeit auf das LIBS-Signal bei Verwendung eines SP bzw. DP untersucht. Zusätzlich wurden die dazugehörigen Plasmatemperaturen nach der Saha-Boltzmann-Gleichung 4.1 berechnet. In Abbildung 5.27 wird im Gegensatz zum luftgetrockneten G2-Boden (siehe Abbildung 4.3) für den 15 % als auch 30 % feuchten G2-Boden ein kontinuierlicher Anstieg des LIBS-Signals mit steigender Laserenergie beobachtet. Bei feuchten Bodenproben wird ein Teil der Laserenergie für das Verdampfen des Wassers benötigt und steht nicht für den Ablationsprozess zur Verfügung. Je höher die gewählte Laserenergie, desto geringer ist der Anteil der Energie, die für das Verdampfen des Wassers verloren geht, an der Gesamtenergie des Lasers. Demnach begünstigen hohe Laserenergien das Messen von feuchten Bodenproben. Unter zusätzlicher Betrachtung der zu den LIBS-Signalen korrespondierenden Plasmatemperaturen in Abbildung 5.28(a) zeigt sich, dass mit steigender Laserenergie eine höhere Plasmatemperatur einhergeht.

Die höhere Plasmatemperatur begünstigt die Anregung des Probenmaterials und somit wird vermehrt Strahlung emittiert, was sich in den höheren LIBS-Signalen widerspiegelt. Dies resultiert auch in einer besseren Empfindlichkeit des Messsystems und bestätigt die Aussage, dass für das Messen von feuchten Bodenproben Laser mit hohen Laserenergien verwendet werden sollten.

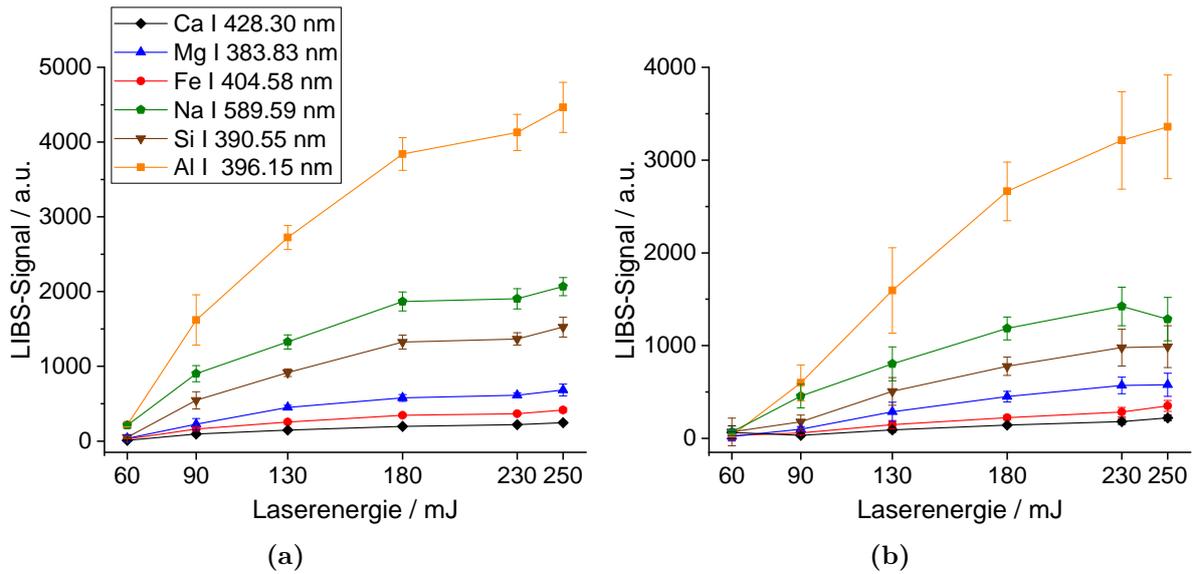


Abbildung 5.27: Einfluss der Laserenergie auf das LIBS-Signal in Abhängigkeit von der Bodenfeuchte am Beispiel des Bodens G2. (a) G2 mit Feuchtigkeitsgehalt von 15 % und (b) G2 mit Feuchtigkeitsgehalt von 30 %.

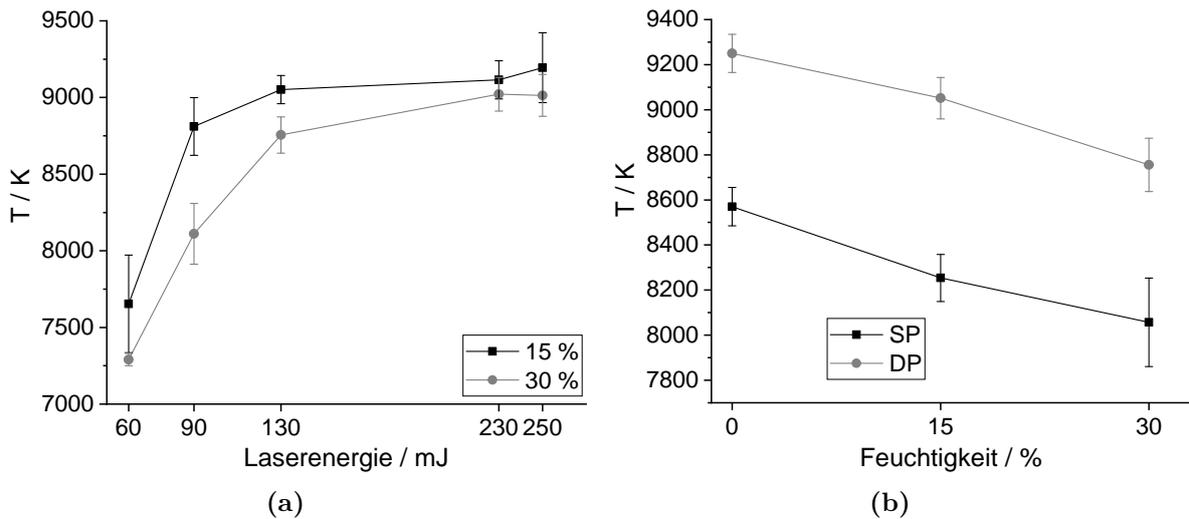


Abbildung 5.28: Einfluss der Feuchtigkeit auf die Plasmatemperatur am Beispiel des Bodens G2. (a) Auftragung der Plasmatemperatur gegen verschiedene Laserenergien in Abhängigkeit vom Feuchtigkeitsgehalt und (b) Vergleich der Plasmatemperaturen von SP und DP bei 0 %, 15 % und 30 % Bodenfeuchte.

Des Weiteren zeigt sich in Abbildung 5.28(b), dass für die DP-Technik um 700 K höhere Plasmatemperaturen im Vergleich zur SP-Technik ermittelt werden. Jedoch ist für SP als auch DP ein Abfall der Plasmatemperatur mit steigendem Feuchtigkeitsgehalt zu beobachten. Abbildung 5.29(a) zeigt, dass unter Verwendung der DP-Technik höhere LIBS-Signale im Vergleich zur SP-Technik gemessen werden. Bei der DP-Technik wird der erste Laserpuls zum Verdampfen des Wassers in der Bodenprobe verwendet. Je nach Wassergehalt wird bereits mit der Restenergie des ersten Laserpulses ein Plasma gebildet,

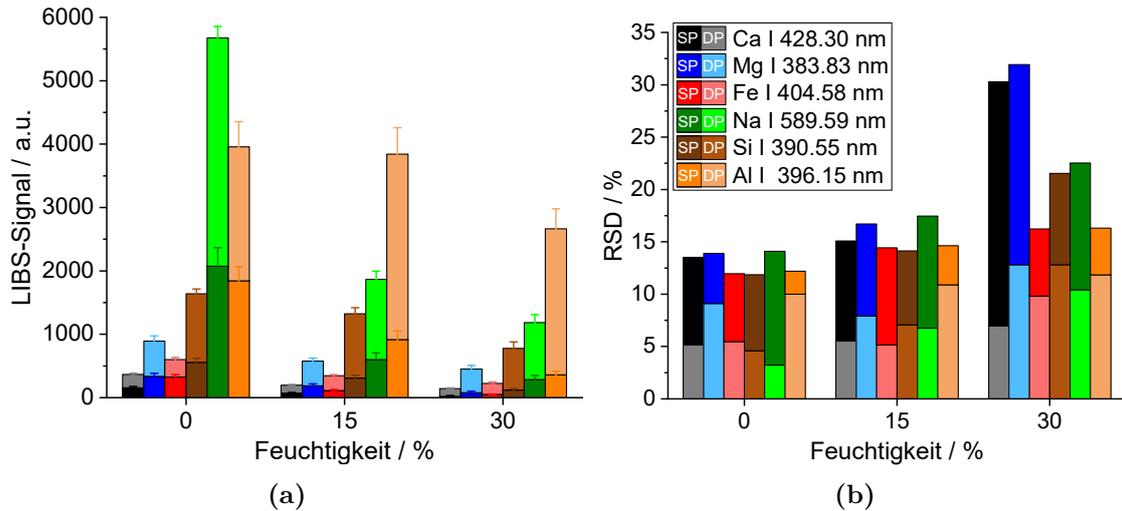


Abbildung 5.29: Einfluss der Feuchtigkeit auf das LIBS-Signal bei der Verwendung von SP und DP am Beispiel des Bodens G2. **(a)** Vergleich LIBS-Signal von SP und DP bei Feuchtigkeitsgehalten von 0 %, 15 %, 30 % und **(b)** die jeweils dazugehörige relative Standardabweichung. Die gemessenen LIBS-Signale vom SP sind als Balken in dunklen Farbtönen und die vom DP als Balken in hellen Farbtönen dargestellt.

welches vom zweiten Laserpuls reerhitzt wird. Zusätzlich wird wie bei trockenen Bodenproben vom zweiten Laserpuls noch mehr Probenmaterial ablatiert und ins Plasma überführt. Die Signalzunahme beim DP im Vergleich zum SP ist mit zunehmender Feuchtigkeit ausgeprägter. Bei zu hohen Feuchtigkeitsgehalten reicht die Laserenergie des Einzelpulses nicht aus, um ein Plasma zu zünden und es können keine LIBS-Signale detektiert werden. Abbildung 5.29(b) zeigt, dass durch die Verwendung der DP-Technik sich die relative Standardabweichung um mehr als die Hälfte reduzieren lässt, da ein stabileres Plasma mit höheren Temperaturen erzeugt wird. Um feuchte Bodenproben mit LIBS zu messen und zu analysieren, wird empfohlen die DP-Technik in Verbindung mit sehr hohen Laserenergien zu verwenden, um ein ausreichend hohes LIBS-Signal zu detektieren.

Abbildung 5.30 zeigt den Einfluss der Feuchtigkeit auf das LIBS-Signal am Beispiel der Nährelemente Ca und Fe für gepresste Bodenproben. Es wird prinzipiell ein Abfall des LIBS-Signals mit steigender Feuchtigkeit im Boden beobachtet. Bei Sandböden wie A1 und ATB-Feld ist ein stärkerer Abfall des LIBS-Signals mit steigendem Feuchtigkeitsgehalt im Vergleich zu Tonböden wie G2 und Oderbruch zu beobachten. Diese Beobachtungen werden für alle Nährelemente gemacht (siehe Anhang Abbildung A.33).

Das unterschiedliche Verhalten der Bodenarten bei Feuchtigkeit ist auf die unterschiedliche Porengrößenverteilung zurückzuführen. Bei gleichem Wassergehalt steigt die Bindungsstärke des Bodenwassers, auch Matrixpotenzial genannt, mit zunehmendem Tongehalt. Das bedeutet, dass Sandböden weniger Wasser binden können und z. B. bei einem Wassergehalt von 20 % Sand sich bereits nass anfühlt, Schluff hingegen feucht und Ton trocken. Dieser Aspekt ist in Form von Matrixpotenzial-/Wassergehaltskurven (pF-Kurven) in Abbildung 5.31 graphisch dargestellt. Die unterschiedliche Bindungsstärke des Wassers in Abhängigkeit von der Körnung beruht auf einer Zunahme der adsorbierenden Oberfläche und Abnahme des Porendurchmessers. Somit fließt nach Niederschlägen das Wasser bei Sandböden schneller ab als bei Tonböden und wird im Gegenzug von diesen langsamer aufgenommen, aber besser gespeichert [5].

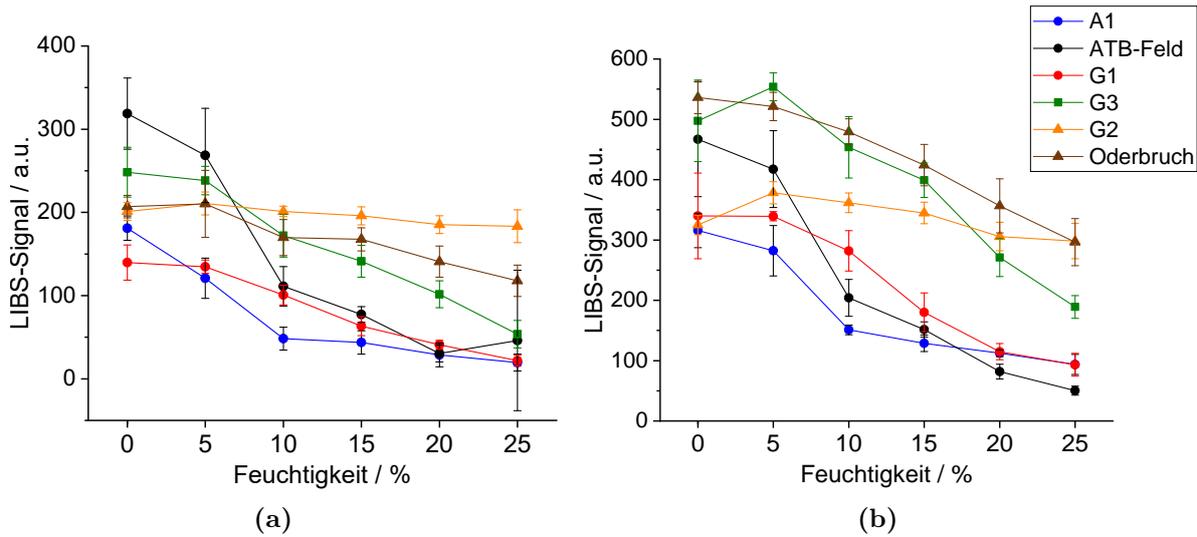


Abbildung 5.30: Einfluss der Feuchtigkeit auf das LIBS-Signal für verschiedenen Bodenarten und in Form von gepressten Tabletten beispielhaft an den Atomemissionslinien (a) Ca I 428.30 nm und (b) Fe I 404.58 nm gezeigt. Der Feuchtigkeitsgehalt wurde im Bereich von 0–25 % in Fünferschritten variiert.

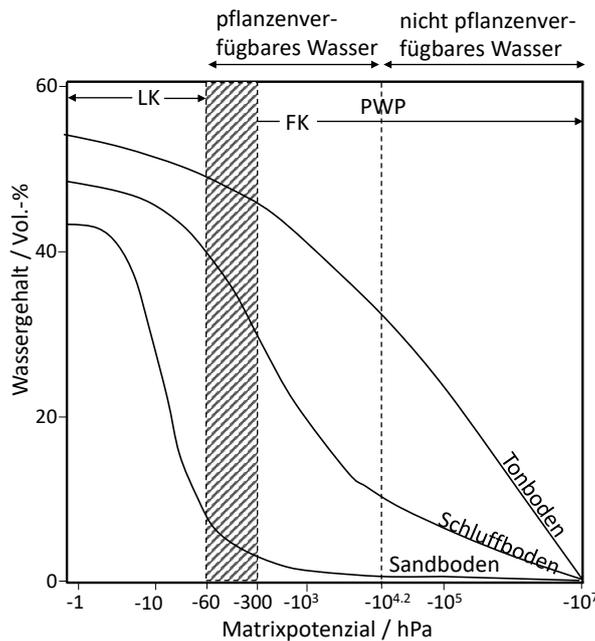


Abbildung 5.31: Beziehung zwischen Matrixpotenzial und Wassergehalt anhand einer pF-Kurve am Beispiel eines Sandbodens, eines tonigen Schluffbodens (Lössboden) und eines Tonbodens nach [5] gezeigt. Das Verhalten ist dabei auf den A-Horizont bezogen. Im Diagramm ist die Feldkapazität (FK), der permanente Welkepunkt (PWP), die Luftkapazität (LK), sowie der Bereich des Wassergehalts, welcher für die Pflanze zur Verfügung steht eingezeichnet.

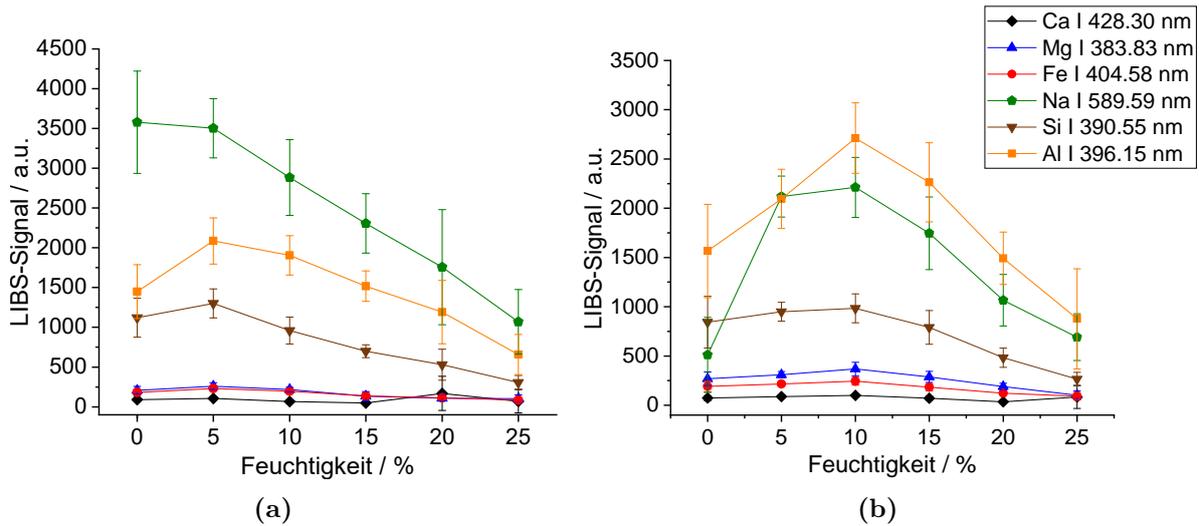


Abbildung 5.32: Einfluss der Feuchtigkeit auf das LIBS-Signal bei sandigen, losen Böden. (a) A1 und (b) G1. Der Feuchtigkeitsgehalt wurde im Bereich von 0–25 % in Fünferschritten variiert.

Für lose Bodenproben ist zunächst bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von 5 % ein Anstieg des LIBS-Signals zu beobachten (siehe Abbildung 5.32). Grund dafür ist, dass durch die Feuchtigkeit die Probe kompakter wird und somit mehr Probenmaterial ablatiert werden kann. Dies ist auch mit einer verminderten Staubbildung verbunden (siehe Abbildung A.34). Ab Feuchtigkeitsgehalten > 5 % gleicht sich dieser Effekt aus und es ist wie bei den gepressten Proben wieder ein Abfall in der Signalintensität zu beobachten.

Als nächstes wird untersucht, inwieweit ein einheitliches Kalibriermodell für alle Böden aufgrund des sehr unterschiedlichen Einflusses der Feuchtigkeit auf das LIBS-Signal je nach Bodenart realisiert werden kann oder ob eine individuelle Kalibrierung für jede Bodenart erstellt werden muss. Hierzu wurde zunächst eine PCA für die unterschiedlichen Feuchtigkeitsgehalte der verschiedenen Bodenarten durchgeführt. Der dazugehörige Score-Plot ist in Abbildung 5.33(a) dargestellt.

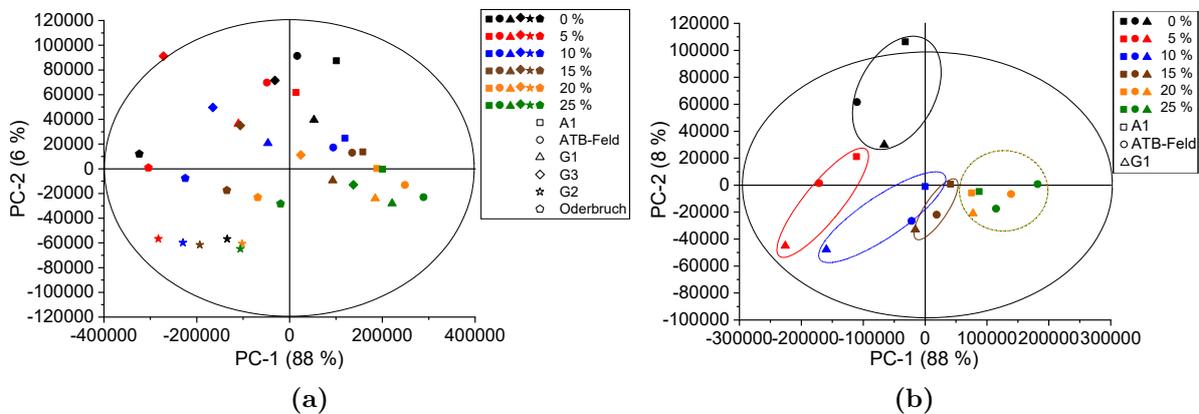


Abbildung 5.33: (a) Score-Plot verschiedener Bodenarten für verschiedene Feuchtigkeitsgehalte und (b) Score-Plot sandiger Böden und deren Klassifizierung nach ihrem Feuchtigkeitsgehalt.

Eine Trennung nach dem Feuchtigkeitsgehalt ist für alle Bodenarten aufgrund des signifikant unterschiedlichen Verhaltens nicht möglich. Jedoch ist zu sehen, dass die Feuchtigkeitsgehalte 15 %, 20 % und 25 % tendenziell immer weiter rechts im Score-Plot liegen. In Abbildung 5.33(a) ist weiter zu erkennen, dass die tonigen Böden Oderbruch und G2 sich klar von den anderen Böden abgrenzen und im linken, unteren Quadranten anordnen. Daher wird als nächstes untersucht, ob mithilfe der PCA innerhalb einer Bodenart, in dem Fall Sand, eine Separation der Feuchtigkeitsgehalte gemacht werden kann. Abbildung 5.33(b) zeigt, dass sich die unterschiedlichen Feuchtigkeitsgehalte innerhalb einer Bodenart voneinander trennen lassen. Demnach befinden sich trockene Sandböden im oberen, linken Quadranten und feuchte Sandböden in den unteren Quadranten. Dabei wird beobachtet, dass Sandböden mit niedrigen Feuchtigkeitsgehalten im unteren, linken Quadranten zu finden sind und Sandböden mit hohen Feuchtigkeitsgehalten im unteren, rechten Quadranten. Die Separation der verschiedenen Feuchtigkeitsgehalte erfolgt also entlang der PC-1 von links nach rechts mit steigendem Feuchtigkeitsgehalt.

Um die Vermutung zu überprüfen, dass die Erstellung eines einheitlichen Kalibriermodells unter Berücksichtigung der Feuchtigkeit für alle Bodenarten nicht möglich ist, wurde ein PLSR-Modell anhand der sechs Böden mit den Feuchtigkeitsgehalten von 0 % bis 25 % erstellt. Für die Modellerstellung wurde zum einen der Trockenrückstand zusätzlich mit eingerechnet und zum anderen nicht. Abbildung 5.34 zeigt, dass das Einbeziehen des Trockenrückstands keinen Einfluss auf die Güte des PLSR-Modells hat. Für beide Modelle werden vergleichbare Werte für RMSEC (0.109 wt.% vs. 0.118 wt.%) und RMSECV (0.135 wt.% vs. 0.142 wt.%) erhalten. Aufgrund der geringen Probenanzahl wird für die Gehaltsbestimmung die jeweils zu analysierende Probe aus dem PLSR-Modell entfernt und ein neues PLSR-Modell erstellt und anschließend der Gehalt der Probe bestimmt. Die so ermittelten Gehalte sind am Beispiel von Ca in Tabelle 5.14 für die Sandböden A1 und G1, dem Tonboden G2 und dem lehmigen Schluffboden G3 zusammengefasst.

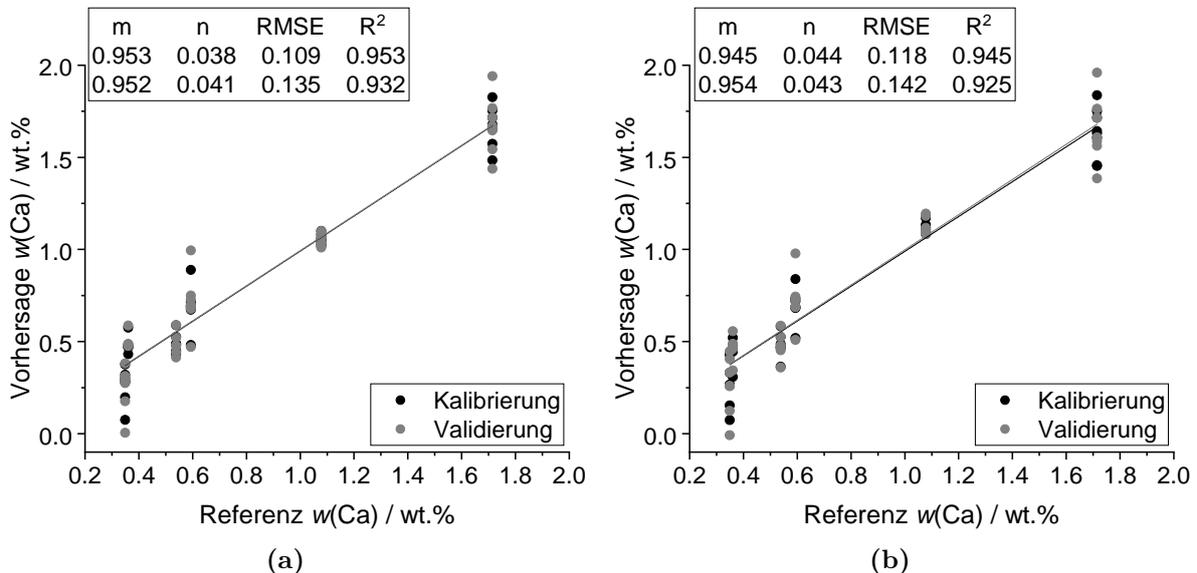


Abbildung 5.34: Erstelltes PLSR-Modell für Ca mittels verschiedener Bodenarten und Berücksichtigung verschiedener Feuchtigkeitsgehalte. (a) ohne Einberechnung des Trockenrückstands und (b) mit Einberechnung des Trockenrückstands.

Tabelle 5.14: Übersicht der ermittelten Ca-Gehalte für den Boden bei verschiedenen Feuchtigkeiten anhand des PLSR-Modells mit Einberechnung des Trockenrückstands.

Probe	$w_{\text{LIBS}}^{\text{Ca}}$ / wt. %	$w_{\text{WDRFA}}^{\text{Ca}}$ / wt. %	RE / %
A1_5%	0.548	0.361	52
A1_15%	0.470	0.361	30
G1_0%	0.398	0.539	26
G1_10%	0.474	0.539	12
G1_20%	0.590	0.539	9
G2_0%	1.582	1.715	8
G2_25%	1.607	1.715	6
G3_0%	1.003	0.594	69
G3_25%	0.690	0.594	16

Für die trockenen Sand- und Schluffböden werden grundsätzlich zu hohe Ca-Gehalte bestimmt und es ergeben sich sehr hohe RE-Werte. Ausschließlich für den tonigen Boden G2 wird unabhängig vom Feuchtigkeitsgehalt ein akzeptabler Ca-Gehalt bestimmt. Grund hierfür ist, dass die Feuchtigkeit, wie bereits in Abbildung 5.30 beobachtet, nur einen geringen Einfluss auf das LIBS-Signal hat. Die Ergebnisse in Tabelle 5.14 zeigen, dass die Erstellung eines für alle Bodenarten gültigen PLSR-Modells unter der Berücksichtigung unterschiedlicher Feuchtigkeiten keine verlässlichen Elementgehalte mit Ausnahme von tonigen Böden liefert.

Insgesamt hat die Feuchtigkeit einen starken Einfluss auf das LIBS-Signal und muss daher im Kalibriermodell berücksichtigt werden. Der Einfluss der Feuchtigkeit auf das LIBS-Signal hängt dabei sehr stark von der Bodenart ab. Aufgrund des signifikant unterschiedlichen Verhaltens der einzelnen Bodenarten bei Feuchtigkeit ist ein einheitliches Kalibriermodell für feuchte Bodenproben aller Art nicht realisierbar. Dies zeigt auch der Versuch, ein PLSR-Modell für die sechs Böden mit Berücksichtigung verschiedener Feuchtigkeitsgehalte zu erstellen. Jedoch ist es mittels der PCA möglich, innerhalb einer Bodenart den Feuchtigkeitsgehalt der Bodenproben grob abzuschätzen. Somit wäre eine feuchtigkeitsangepasste Kalibrierung innerhalb einer Bodenart denkbar. Hierzu werden aber noch weitere Untersuchungen insbesondere für lehmige und tonige Böden benötigt. Neben dem Energieverlust und dem damit verbundenen Signalabfall hat die Feuchtigkeit bei sandigen und losen Bodenproben den Vorteil, dass eine gewisse Grundfeuchte ($\leq 5\%$) den Zusammenhalt und die Kompaktheit der Bodenpartikel verbessert. Entsprechend wird auch bei hohen Laserenergien weniger Staub gebildet, welcher die Laserstrahlung durch Absorption abschwächt.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Für die Erstellung des Online-LIBS-Verfahrens zur Nährelementbestimmung in Böden wurden zunächst einige Voruntersuchungen hinsichtlich der Methodeneignung, Stabilität und Reproduzierbarkeit des LIBS-Signals sowie möglicher Störgrößen gemacht. Als erstes wurden alle Messparameter hinsichtlich der Bodenmatrix optimiert, um so bestmögliche Ergebnisse zu gewährleisten. Die Voruntersuchungen haben gezeigt, dass das Messsignal sehr stark von den Messeinstellungen des Geräts beeinflusst wird. Das beste Signal-zu-Rausch-Verhältnis wurde für eine Torverzögerungszeit von $2.5 \mu\text{s}$, einer Zwischenimpulsverzögerungszeit von $0.69 \mu\text{s}$, einer Detektorverstärkung von 300, einer Laserenergie von 80 mJ pro Laserpuls und einer Anzahl von 30 Laserschüssen ermittelt. Diese wurden während der gesamten Zeit konstant gehalten, um so Schwankungen des Messsignals aufgrund von Geräteschwankungen auszuschließen.

Mithilfe der Doppelpuls-Technik werden doppelt so hohe LIBS-Signale wie mit einem Einzelpuls detektiert, da mehr Probenmaterial ins Plasma überführt werden kann. Somit lassen sich die Nachweisgrenzen um die Hälfte reduzieren, was insbesondere für das Messen von losen Bodenproben von Vorteil ist. Des Weiteren begünstigt die Doppelpuls-Technik das Messen von feuchten Böden, da ein Teil der Energie des ersten Laserpulses für das Verdampfen des Wassers aufgebraucht wird und die Restenergie zur Erzeugung des Plasmas verwendet wird. Trotz identischer Messeinstellungen haben die Voruntersuchungen gezeigt, dass die Kratergröße und ablatierte Masse stark von der Bodenart abhängen. Aufgrund der unterschiedlichen Wechselwirkung zwischen Laser und Probenmaterial (Matrixeffekte) ist es wichtig, verschiedenste Bodenarten im Kalibriermodell zu berücksichtigen.

Neben den Messeinstellungen des LIBS-Geräts beeinflusst auch die Art der Probenvorbereitung das LIBS-Signal. Es wurde beobachtet, dass die Signalintensität bis zu einer Presskraft von 50 kN ansteigt und anschließend nahezu konstant bleibt. Die glattere und kompaktere Oberfläche führt zu einer verbesserten Ablation des Probenmaterials und liefert höhere LIBS-Signale mit kleineren, relativen Standardabweichungen. Aufgrund der starken Matrixabhängigkeit von LIBS muss das LIBS-System zunächst für die verschiedenen Nährelemente mit gut charakterisierten Bodenproben kalibriert werden. Vor dem Erstellen eines Kalibriermodells sollten jedoch die Atomemissionslinien validiert werden und geeignete spektrale Bereiche für die einzelnen Nährelemente ausgewählt werden. Dabei ist zu beachten, dass die Linien nicht mit anderen Elementen interferiert werden und dass Linien mit unterschiedlichen Sensitivitäten verwendet werden, um so einen breiten Gehaltsbereich abzudecken.

Trotz der geringeren LIBS-Signale bei losen Bodenproben konnten für die verschiedenen Nährelemente Kalibriergeraden mit ausreichender, analytischer Güte erstellt werden. Es wurden sowohl für gepresste als auch lose Bodenproben Kalibriermodelle basierend auf einem univariaten und einem multivariaten Ansatz erstellt und mithilfe der Referenzmethoden ICP-OES und WDRFA validiert und verglichen. Für beide Probendarbietungsarten wurden mit dem multivariaten Ansatz basierend auf der Partial Least Squares Regression bessere Analyseergebnisse mit höherer Güte und deutlich geringeren Messunsicherheiten für alle hier untersuchten Nährelemente ermittelt. Weiterhin ließ sich das PLSR-Modell

des jeweiligen Nährelements durch Erweiterung des Trainingssets durch reale Ackerböden deutlich verbessern. Mit einer Vielzahl von gut analysierten Böden verschiedener Standorte, Texturen und einem breiten Gehaltsbereich konnten so robuste Kalibriermodelle für die einzelnen Nährelemente erstellt werden. Des Weiteren kann mithilfe der Hauptkomponentenanalyse eine Klassifizierung der verschiedenen Böden nach der Textur durchgeführt werden, um so zusätzliche Bodeninformationen zu erhalten.

Für den Einsatz auf dem Acker wurde außerdem der Einfluss von Korngröße und Feuchtigkeit auf das LIBS-Signal untersucht. Die unterschiedlichen Korngrößen haben nur einen geringen Einfluss auf das LIBS-Signal und das Kalibriermodell lässt sich durch entsprechende Proben leicht anpassen. Dagegen ist der Einfluss der Feuchtigkeit deutlich stärker und von der jeweiligen Bodenart abhängig, sodass für jede Bodenart ein separates Kalibriermodell für verschiedene Feuchtigkeitsgehalte erstellt werden muss. Bei der Online-Analyse auf dem Acker kann mithilfe der PCA der Feuchtigkeitsgehalt in Abhängigkeit von der Bodenart grob abgeschätzt werden und die passende Kalibrierung ausgewählt werden.

Die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse zeigen, dass LIBS eine geeignete Methode für die Nährelementbestimmung in Böden ist und mithilfe der multivariaten Datenanalyse können die Schwierigkeiten bei der Kalibrierung aufgrund verschiedenster Matrixeffekte kompensiert werden. Da die LIBS-Spektren eine Vielzahl an Atomemissionlinien für die jeweiligen Elemente enthalten, kann ein breiter Konzentrationsbereich abgedeckt werden. Das Kalibriermodell sollte im nächsten Schritt durch weitere Bodenproben von verschiedenen Standorten Deutschlands erweitert werden, um das Modell weiter zu entwickeln und robuster gegenüber unbekanntem Bodenproben zu machen. Insbesondere tonige und lehmige Böden sind im aktuellen PLSR-Modell gering vertreten. Des Weiteren kann auch loses Bodenmaterial mit verschiedenen Korngrößen mit ausreichender Güte analysiert werden, was für die direkte Messung auf dem Acker unabdingbar ist. Problematisch bleibt aber das Messen von feuchten Proben. Hierfür müssen weitere Untersuchungen für verschiedene Bodenarten gemacht werden, um so für jede Bodenart ein individuelles Kalibriermodell in Abhängigkeit zum Feuchtigkeitsgehalt zu erstellen.

Zukünftig ist die Fusion von LIBS mit anderen Sensoren wie RFA, Raman- oder Gamma-spektroskopie vielversprechend, um den Informationsgehalt zu steigern. Die Kopplung von LIBS mit Raman würde zum Beispiel eine Korrelation der Totalgehalte zu den verschiedenen Verbindungen der Nährelemente, z. B. CaO , CaCO_3 und CaOH , ermöglichen. Dazu wurde bereits von der Firma *LTB* ein entsprechendes Messsystem namens *CORALIS* auf der EMSLIBS in Brno vorgestellt, welches aktuell Anwendung in der Forensik findet [131]. Die bisherigen Versuche und Ergebnisse fanden ausschließlich im Labor statt. Im nächsten Schritt sollte das LIBS-Gerät auf der Sensorplattform installiert werden und erste Testmessungen auf Ackerflächen gemacht werden. Bei der Installation ist darauf zu achten, dass der Laserkopf und die Optiken vor Schwingungen und Stößen durch entsprechende Isolation und Dämpfung geschützt werden.

A Anhang

A.1 Referenzanalytik

Tabelle A.1: Übersicht der untersuchten Bodenproben.

Standort	Name	Entnahme- -tiefe / cm	Textur	N
ATB				
Marquardt	A1	0–25	Su2	1
Marquardt	A2	25–50	Su2	1
Marquardt	A3	70–95	Su2	1
Gut Wilmersdorf <i>An der Chaussee</i>	ATB 1–70	0–30	Su3, Su4, Sl2, Sl3, Sl4, Ls4	70
Gut Wilmersdorf <i>Kohlgarten</i>	ATB 71–90, ATB 304, 306	0–30	Sl2, Sl3, Sl4	21
Gut Wilmersdorf <i>Rotes Meer</i>	ATB 92–135	0–30	Su2, Su3, Su4, Ls4	44
Gut Wilmersdorf <i>Waschpuhl</i>	ATB 136–217	0–30	Su3, Sl4, Ls4	82
Potsdam	ATB_TB	0–30	n.a.	6
Potsdam	ATB-Feld, Oderbruch	0–10	n.a.	2
n.a.	GW 49, 55, 56	0–30	Su2, Sl3, Su3	3
n.a.	KL 24, 27, 30	0–30	Ls4, Su3, Sl3	3
n.a.	PP	0–30	Sl3, Ls3, Su2	11
n.a.	WK 11H	0–30	n.a.	1
ZALF				
Müncheberg	Z	0–30	Su2, Sl2	48
Universität Bonn				
Ascheberg	G1–G2	0–30	Sl3, Tl	2
Campus	G3	0–30	Ut3	
<i>Klein-Altendorf</i>	G4	130–150	Uu	2
Wesseling	UB 4, 7	n.a.	Ut2	
Hilberath	UB 6, 8, 10	n.a.	n.a.	

A ANHANG

Siebeldingen	UB 2, 9, 11	n.a.	n.a.	
n.b	UB 1, 3, 5	n.a.	n.a.	11
Grafschaft Böblingen	R.1.01–7.09	0 – 30	Lt2, Lu, Ut4, Lt3, Tu3, Tu2	71
n.a.	Tex 1–18	n.a.	Tt, Tu2, Tl, Tu3, Lt3, Lts, Lt2, Ls2, Ls3, St3, Ut4, Lu, Ut2, Ut3, Uls, Us, Ss, St2	18

Universität Halle

Görzig	Gö	0–30	Su4, Su3, Ut2, Us	224
Görzig	Gö	0–30	Ut4, Slu, Lu	10
	Gö	30–60	Sl2, Su3	2
	Gö	60–90	SS, Slu, Sl2, Sl3, Uls, Ls4	9
Görzig	Gö_550	0–30	Su3, Ut2, Us	6

CRM

Speyer	Lufa 2.2, 2.3	n.a.	Sl3, Su3	2
China	GBW07402, GBW07405	n.a.	n.a.	2
China	NCS DC73023, NCS DC73030, NCS DC85109, NCS DC87104	n.a.	n.a.	4
Deutschland	U110	n.a.	n.a.	1
Kanada	TILL1–3	n.a.	n.a.	3
Russland	VS 2498-83	n.a.	n.a.	1
USA	NIST1646a, NIST2704, NIST2709, NIST2710	n.a.	n.a.	4
Österreich	Soil5	n.a.	n.a.	1

Tabelle A.2: Programmeinstellungen der Mikrowelle *Microwave 3000* der Firma *Anton Paar*.

Mikrowellen- programm	Leistung / W	Rampe / min	Haltezeit / min	Kühlstufe
a	1400	5	35	1
	0	–	20	3
b	930	5	15	1
	0	–	15	3

Tabelle A.3: Messeinstellungen der *ICP-OES 5110* der Firma *Agilent*.

Messeinstellung	
Software	ICP-Expert
Spektrometer	Echelle
Plasmabeobachtung	Duo (Radial, Axial)
Sprühkammer	ICP double pass inert ball
Zerstäuber	OneNeb
Leistung	1200 W
Plasmagas	12 L / min
Auxiliary gas	1 L / min
Zerstäubergas	0.7 L / min
Autosampler	Agilent SPS 3

Tabelle A.4: Übersicht der verwendeten Atomemissionslinien bei der ICP-OES.

Element	Atomemissionslinie / nm
P	P I 177.43, P I 178.22, P I 213.62
S	S I 180.67, S I 181.97
K	K I 766.49, K I 769.89
Ca	Ca II 317.93, Ca II 393.37, Ca I 422.67
Mg	Mg II 279.55, Mg I 280.27, Mg I 285.21
Mn	Mn II 257.61, Mn II 259.37, Mn II 260.57
Fe	Fe II 234.35, Fe II 238.204, Fe II 259.94
Na	Na I 588.99, Na I 589.59
Si	Si I 250.69, Si I 251.61, Si I 288.16
Al	Al I 167.02, Al I 237.31, Al I 396.15

Tabelle A.5: Messeinstellungen der *MagiX PRO* der Firma *Panalytical*.

Allgemeine Informationen							
RFA-Typ	wellenlängen-dispersive RFA						
Software	Super Q Version 5.0						
Analysengas	Helium						
Spülzeit	6 s						
Verzögerungszeit	2 s						
Filter	keinen						
Typ	Gonio						
Ele- ment	Linie	Kristall	Kollimator / μm	Detektor	U / kV	I / mA	Winkel / $^{\circ}2\theta$
P	K_{α}	Ge 111-C	550	Flow	32	125	140.89
S	K_{α}	Ge 111-C	550	Flow	32	125	110.59
K	K_{α}	LiF 200	150	Flow	32	125	136.71
Ca	K_{α}	LiF 200	150	Flow	32	125	113.14
Mg	K_{α}	PX1	550	Flow	32	125	23.09
Mn	K_{α}	LiF 200	150	Duplex	57	70	62.99
Fe	K_{α}	LiF 200	150	Flow	60	66	57.53
Cu	K_{α}	LiF 200	150	Duplex	60	66	45.01
Zn	K_{α}	LiF 200	150	Duplex	60	66	41.78
Na	K_{α}	PX1	550	Flow	32	125	27.97
Si	K_{α}	PE 002-C	550	Flow	32	125	108.99
Al	K_{α}	PE 002-C	550	Flow	32	125	144.81

A.2 Univariate Datenauswertung von gepresstem Bodenmaterial

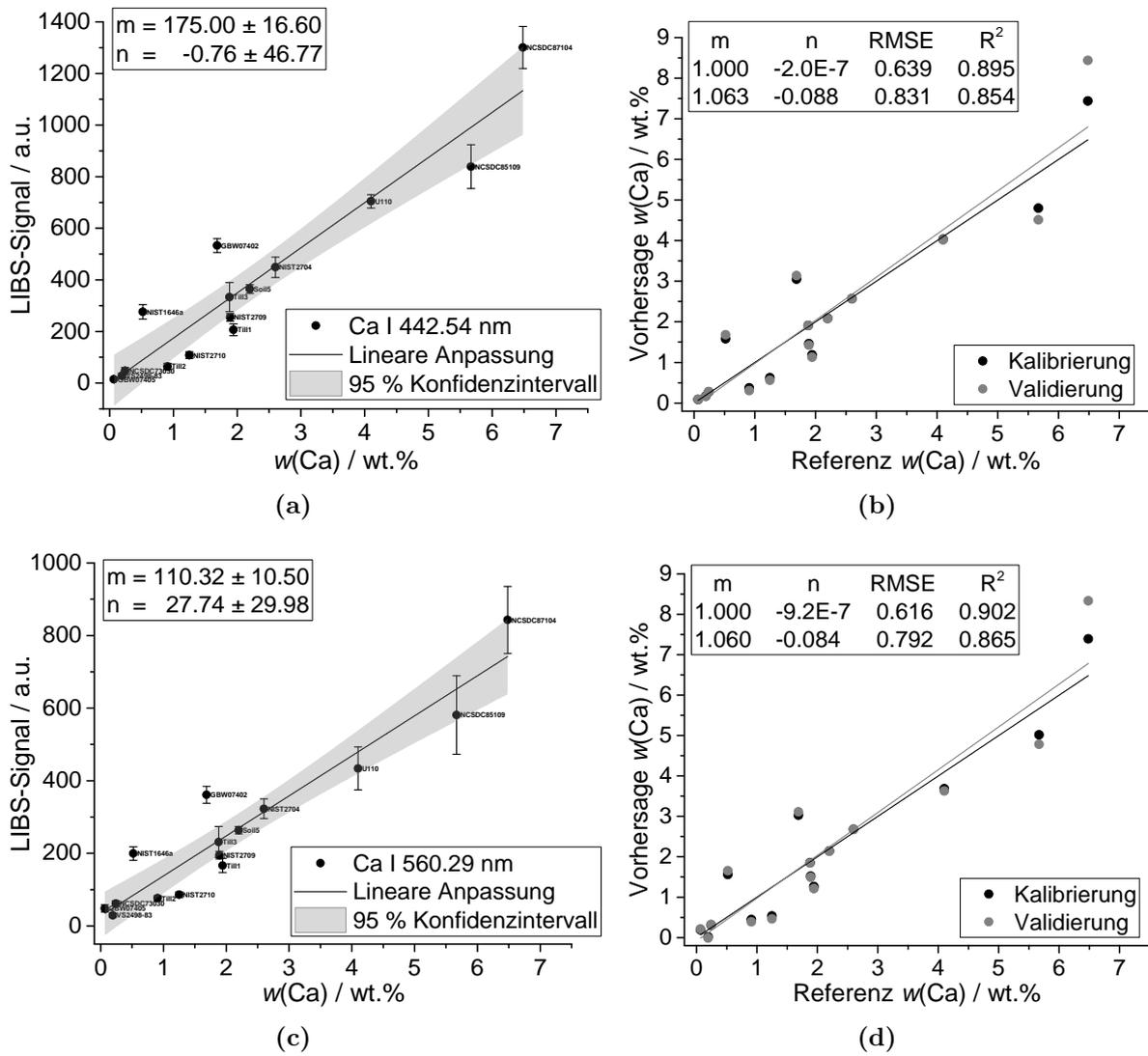
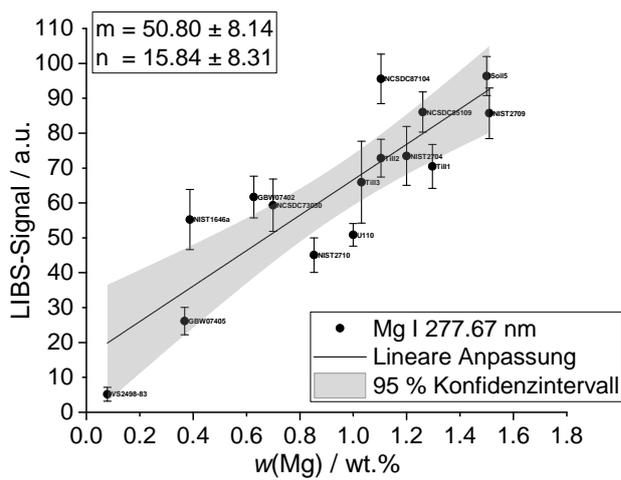
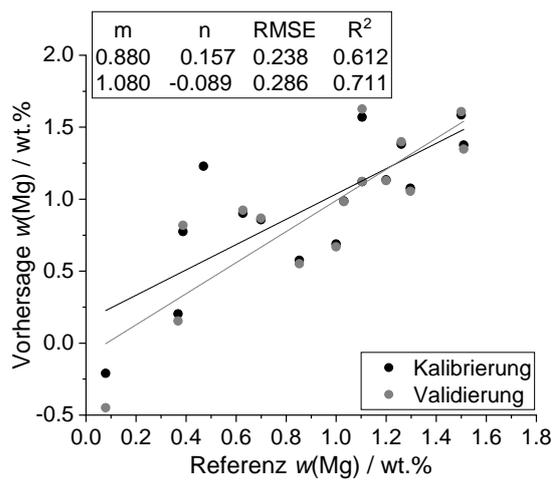


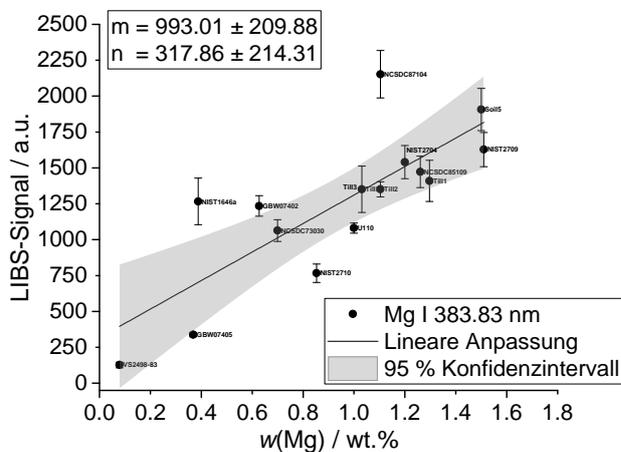
Abbildung A.1: Univariate Kalibriermodelle und Korrelationsdarstellungen von Ca für gepresstes Bodenmaterial.



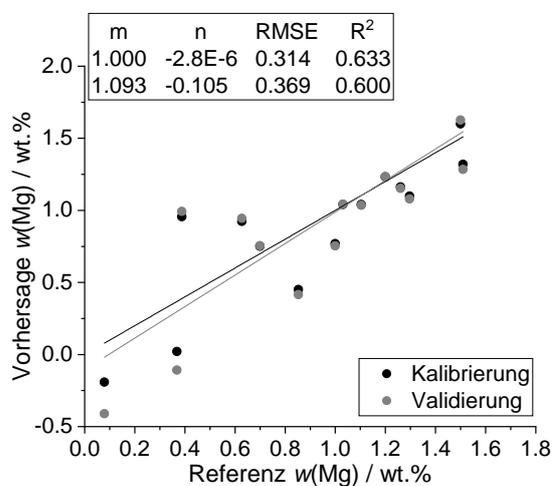
(a)



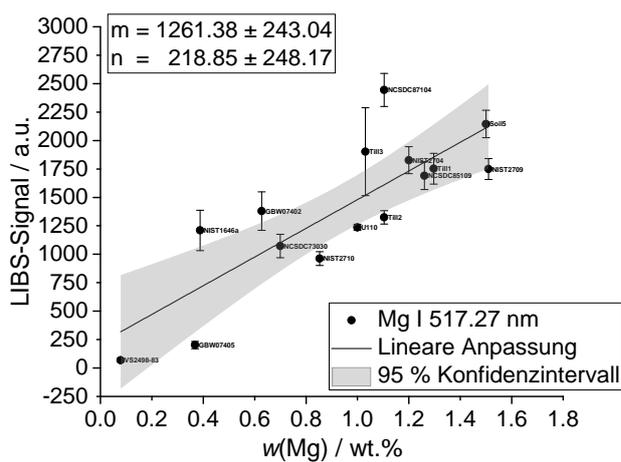
(b)



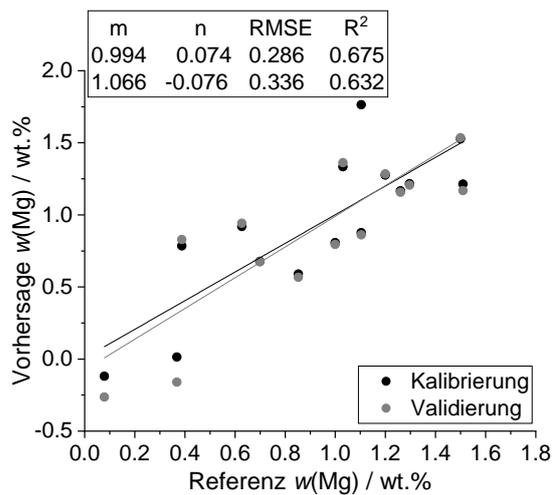
(c)



(d)



(e)



(f)

Abbildung A.2: Univariate Kalibriermodelle und Korrelationsdarstellungen von Mg für gepresstes Bodenmaterial.

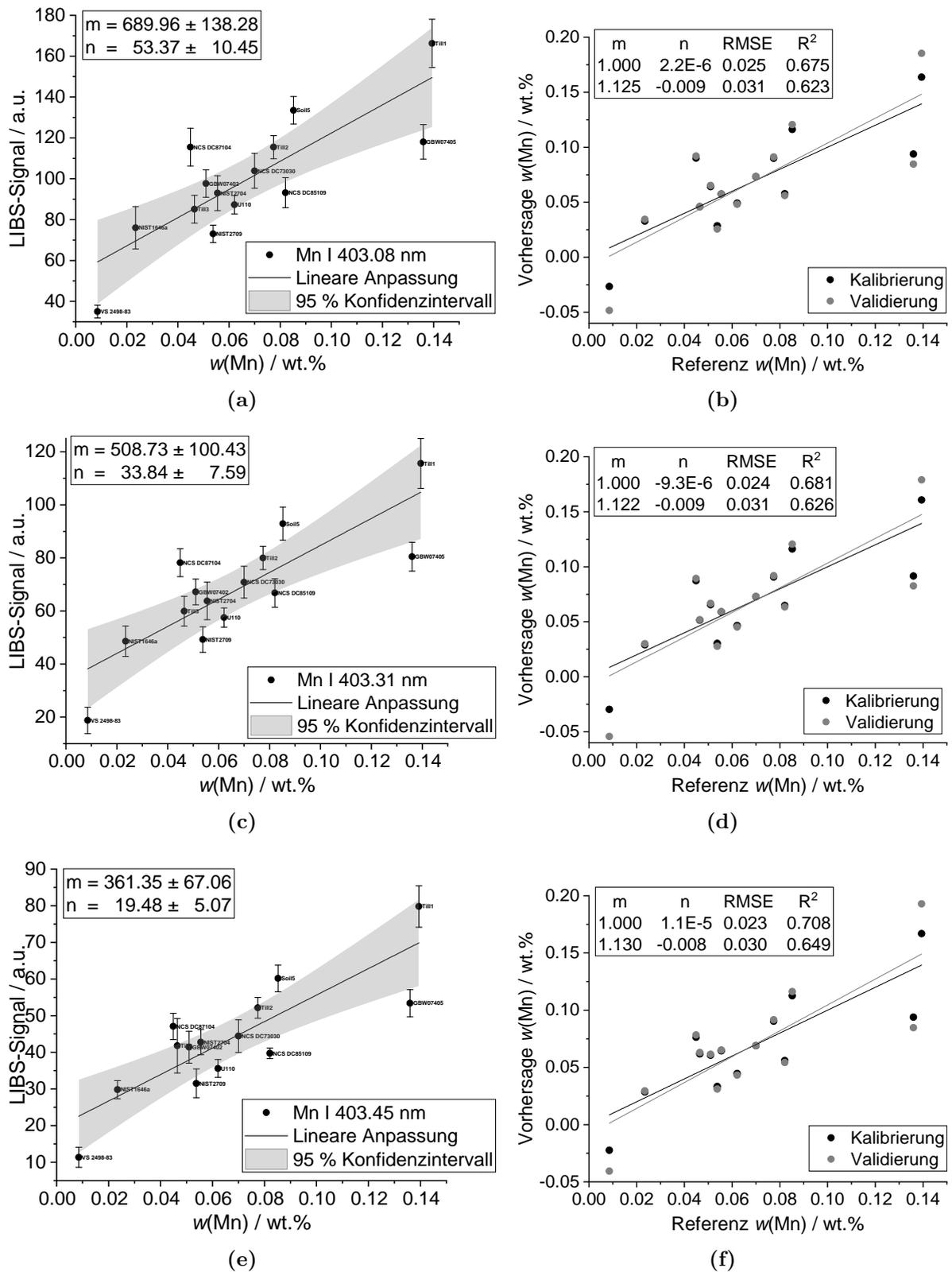


Abbildung A.3: Univariate Kalibriermodelle und Korrelationsdarstellungen von Mn für gepresstes Bodenmaterial.

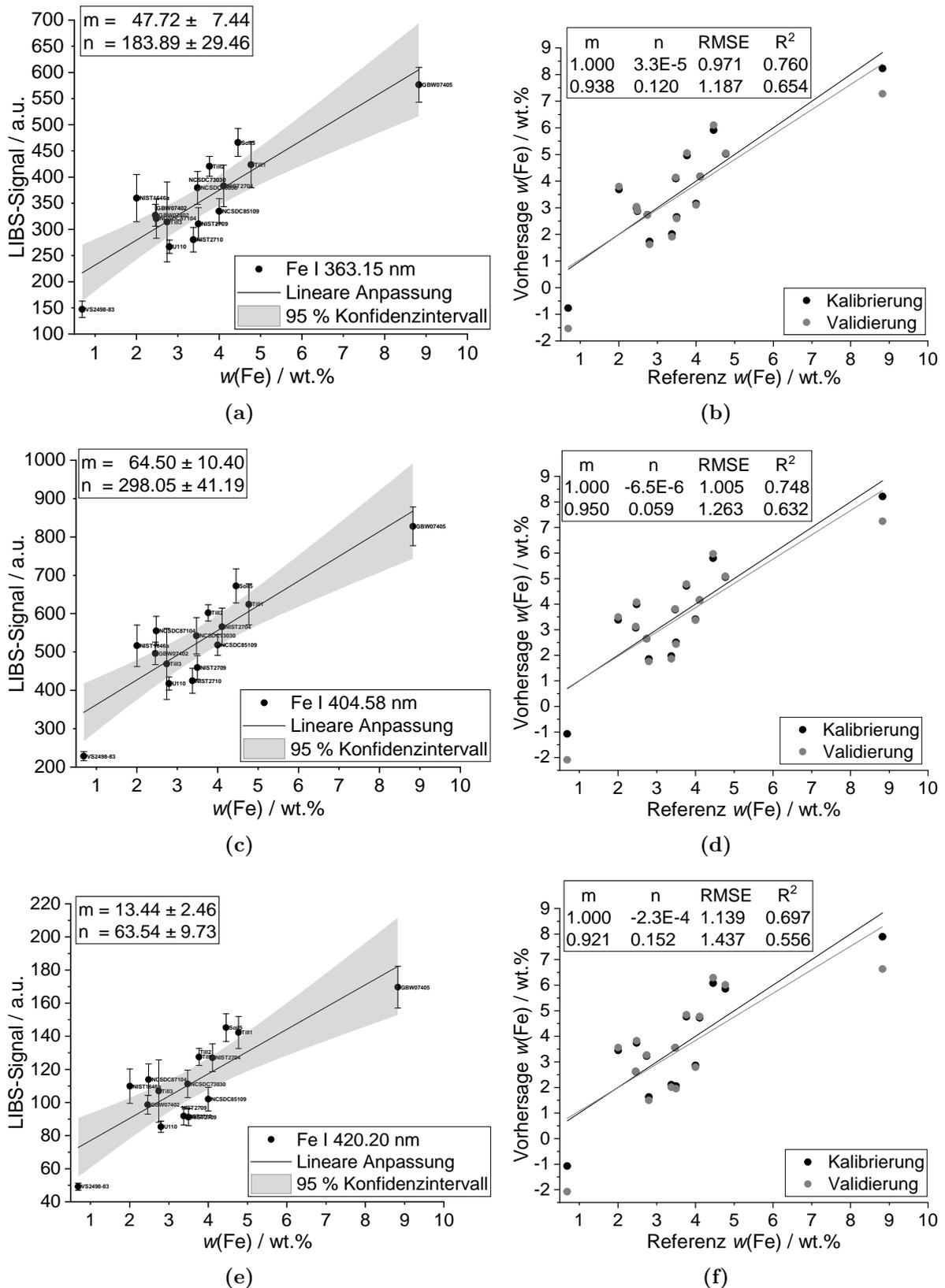


Abbildung A.4: Univariate Kalibriermodelle und Korrelationsdarstellungen von Fe für gepresstes Bodenmaterial.

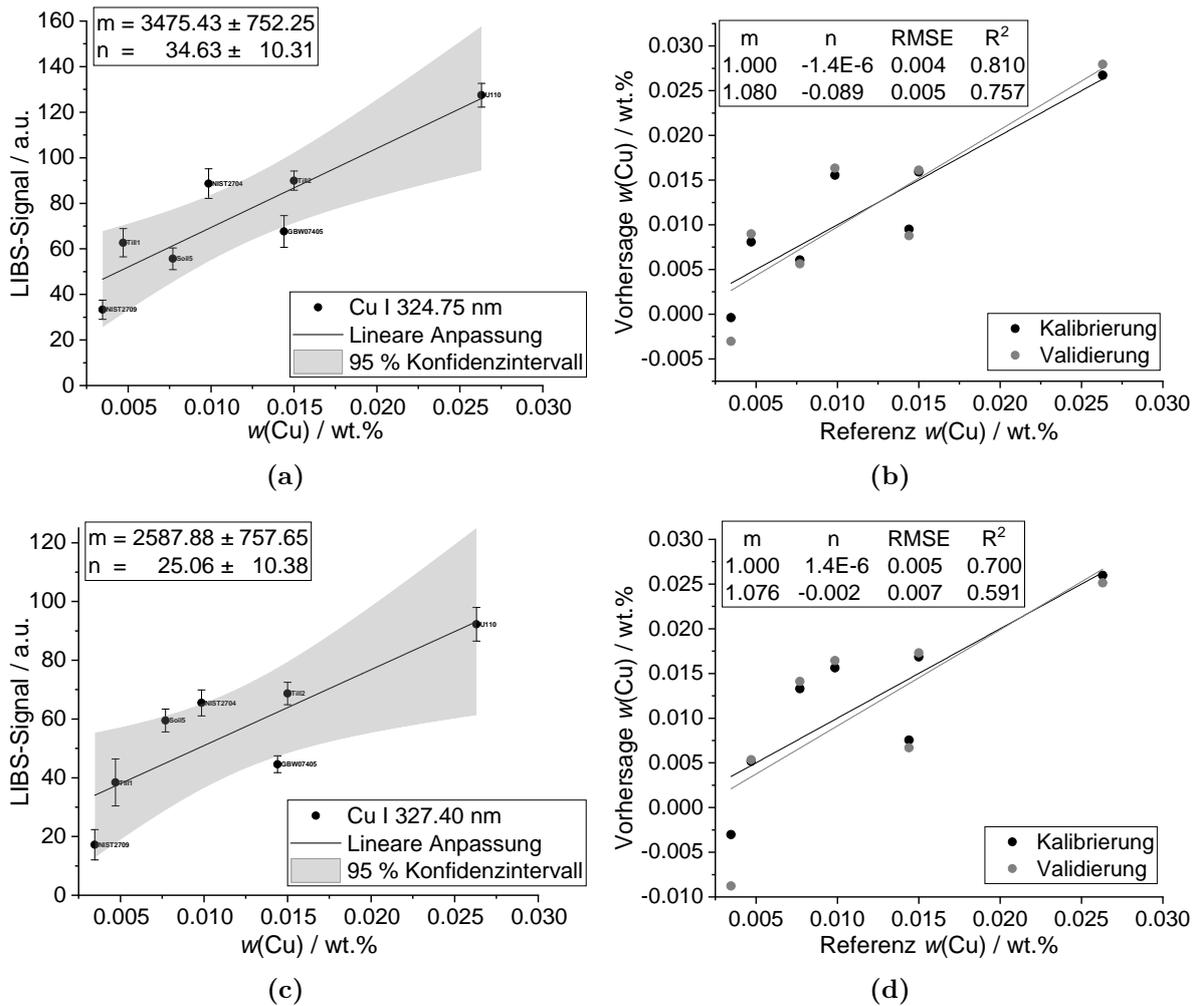


Abbildung A.5: Univariate Kalibriermodelle und Korrelationsdarstellungen von Cu für gepresstes Bodenmaterial.

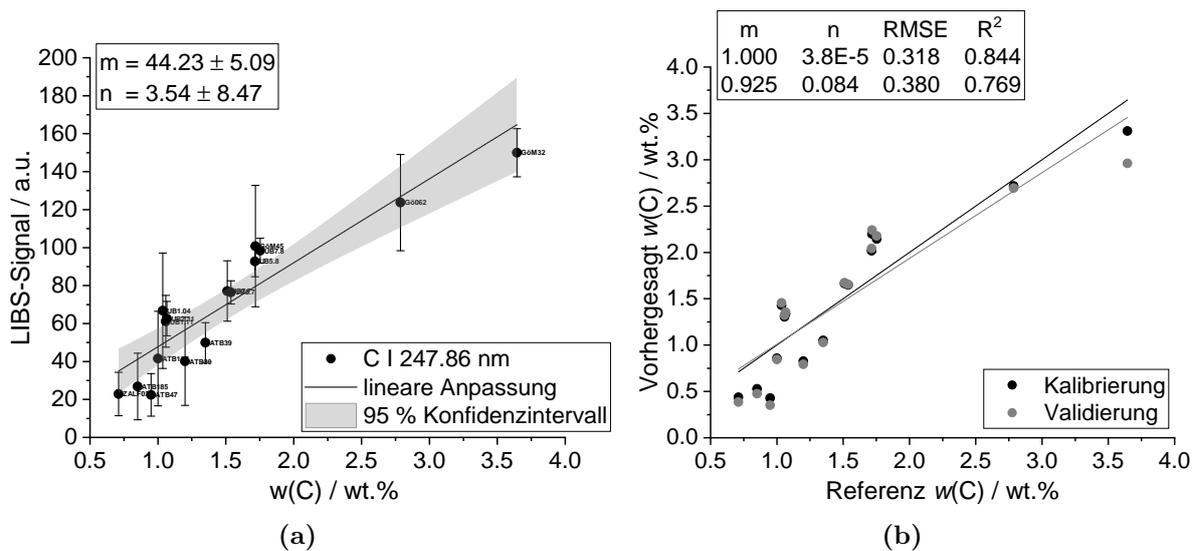


Abbildung A.6: Univariate Kalibriermodelle und Korrelationsdarstellungen von C für gepresstes Bodenmaterial.

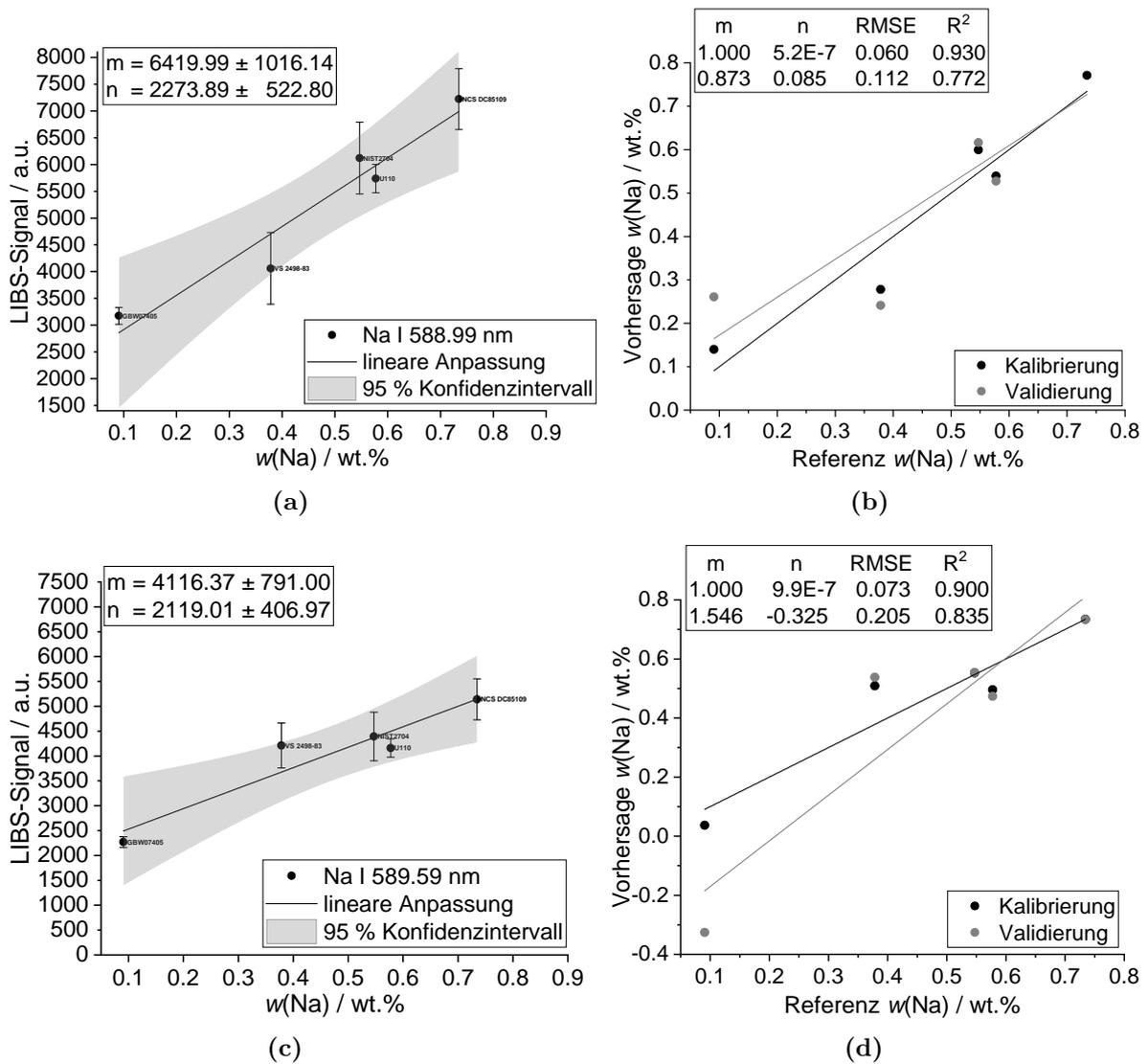


Abbildung A.7: Univariate Kalibriermodelle und Korrelationsdarstellungen von Na für gepresstes Bodenmaterial.

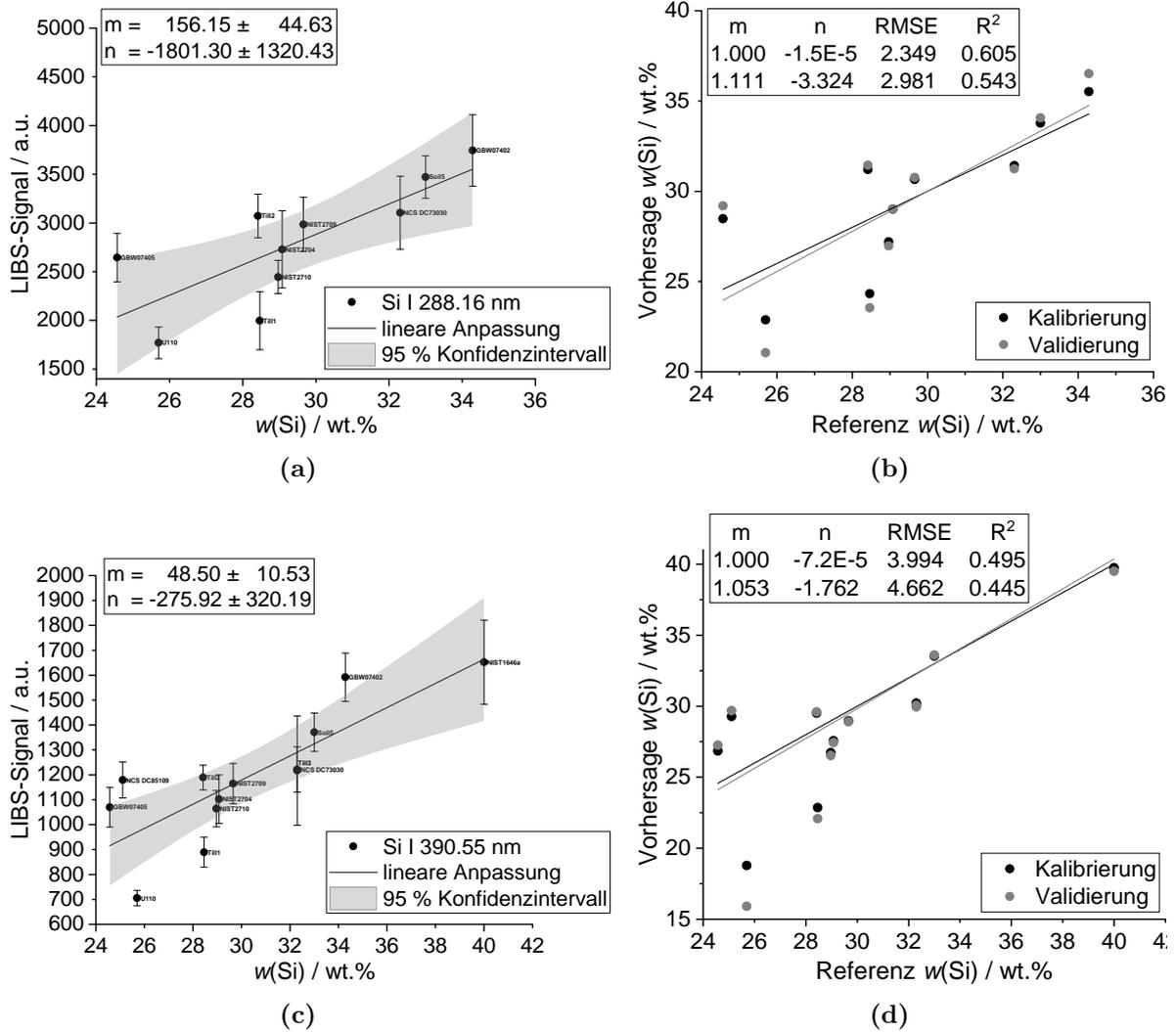
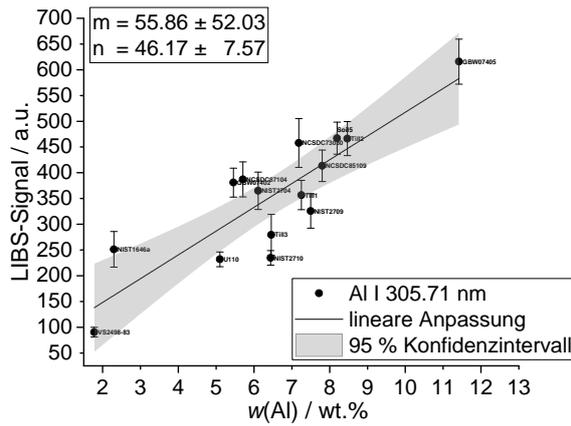
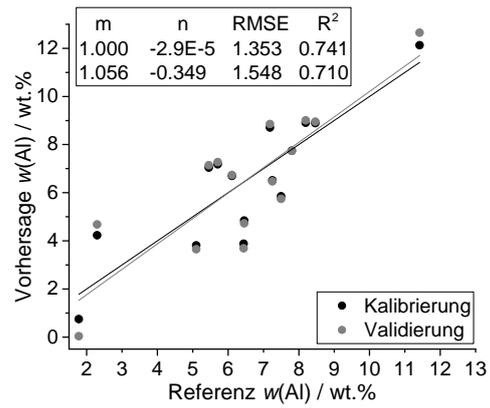


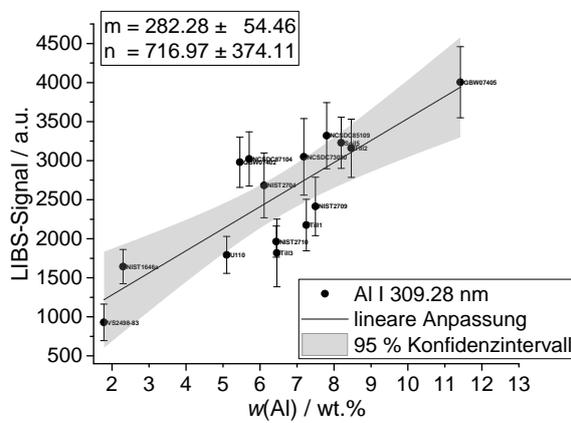
Abbildung A.8: Univariate Kalibriermodelle und Korrelationsdarstellungen von Si für gepresstes Bodenmaterial.



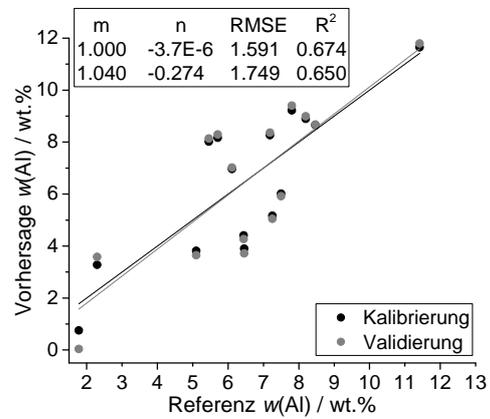
(a)



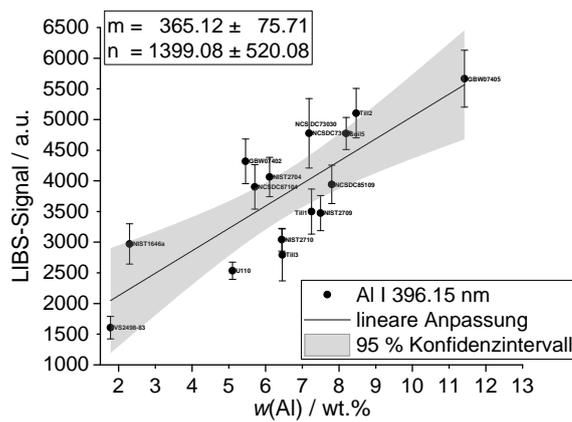
(b)



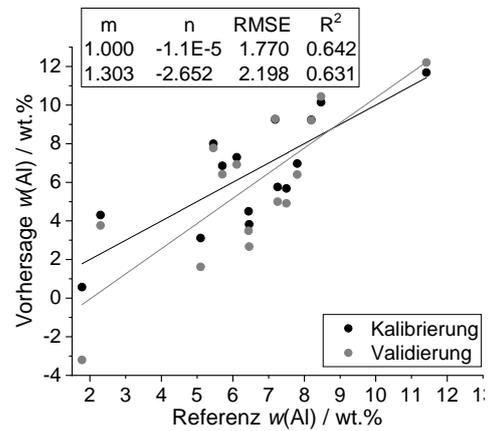
(c)



(d)



(e)



(f)

Abbildung A.9: Univariate Kalibriermodelle und Korrelationsdarstellungen von Al für gepresstes Bodenmaterial.

A.3 Univariate Datenauswertung von losem Bodenmaterial

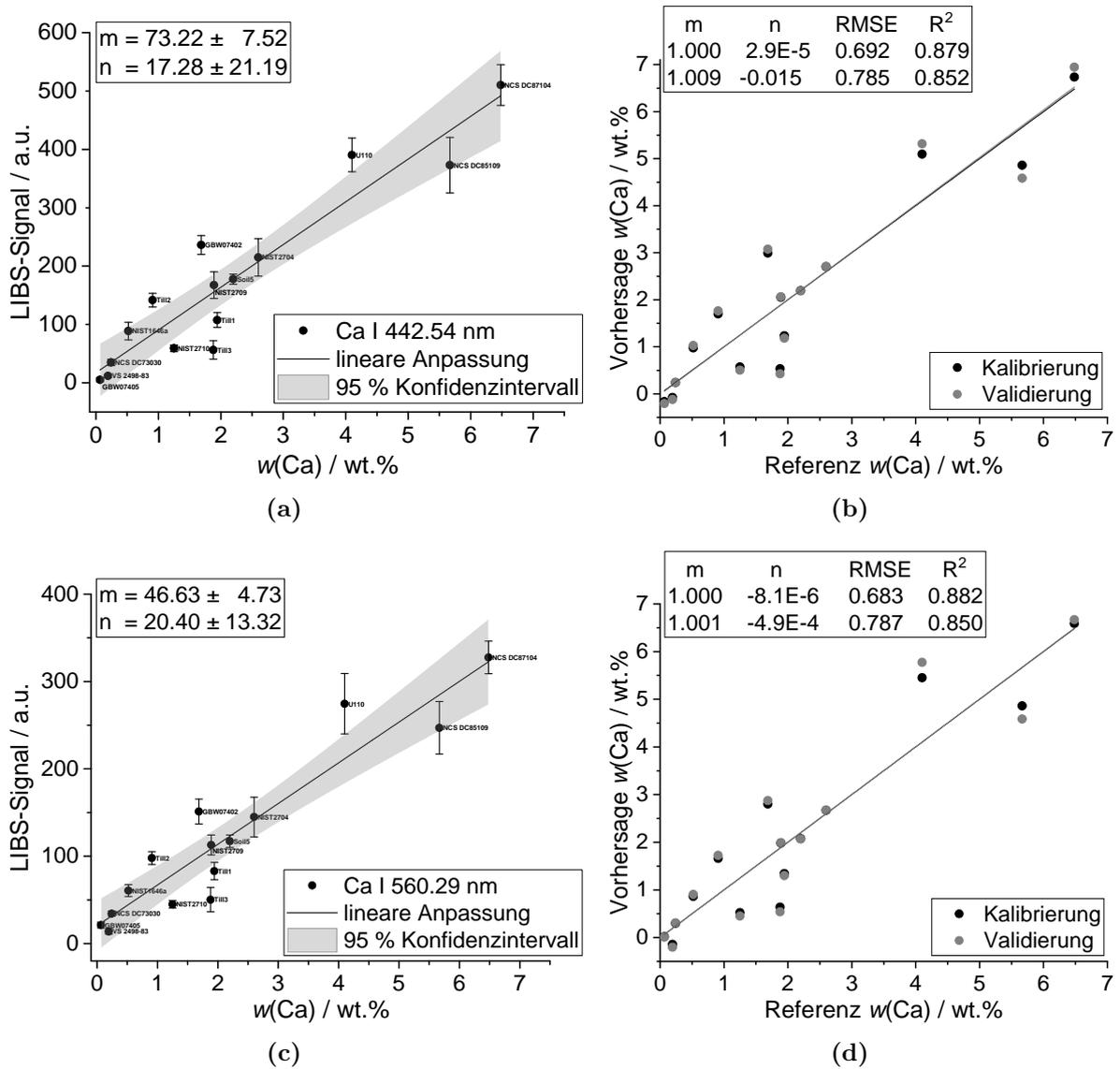


Abbildung A.10: Univariate Kalibriermodelle und Korrelationsdarstellungen von Ca für loses Bodenmaterial.

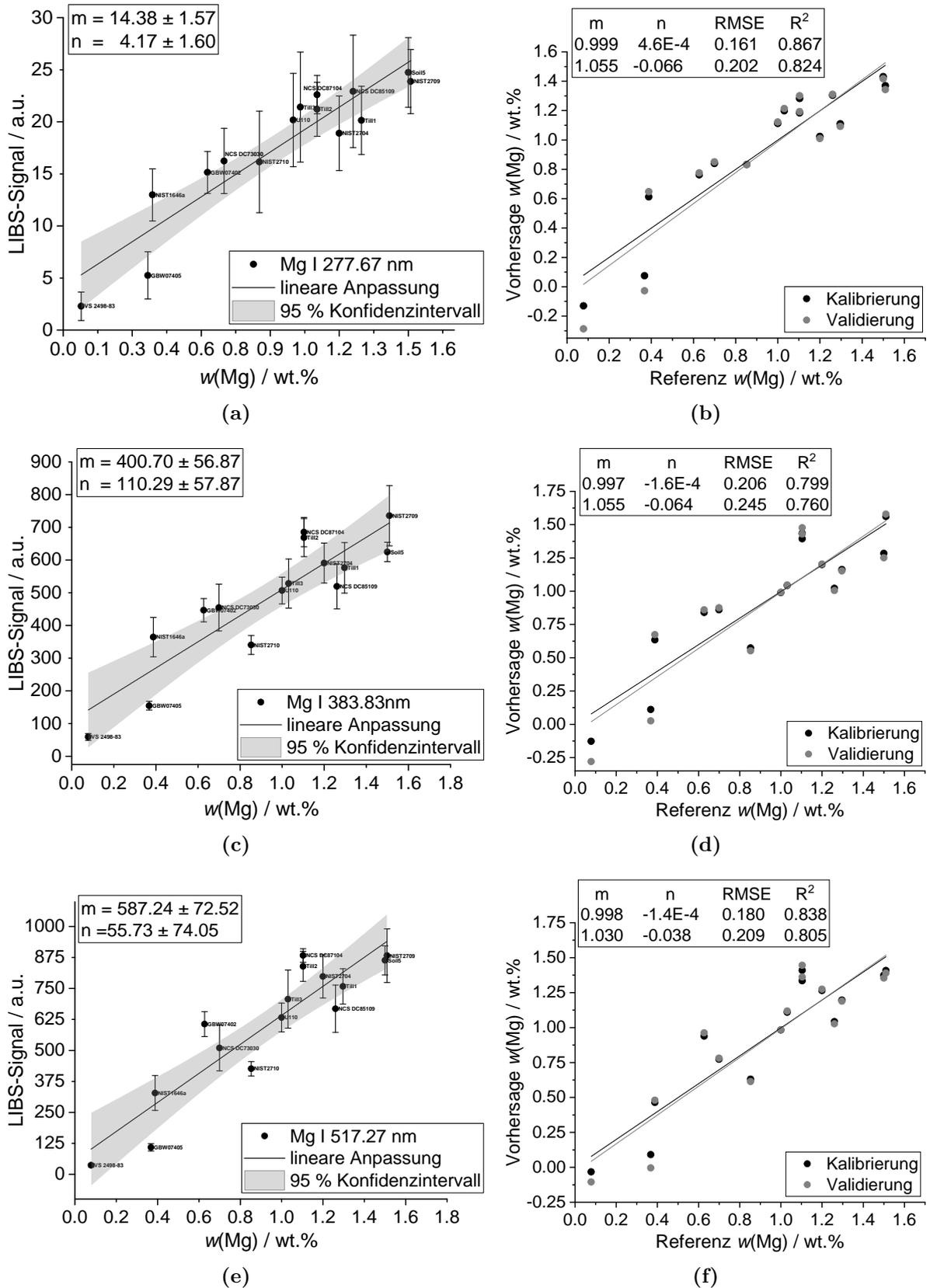


Abbildung A.11: Univariate Kalibriermodelle und Korrelationsdarstellungen von Mg für loses Bodenmaterial.

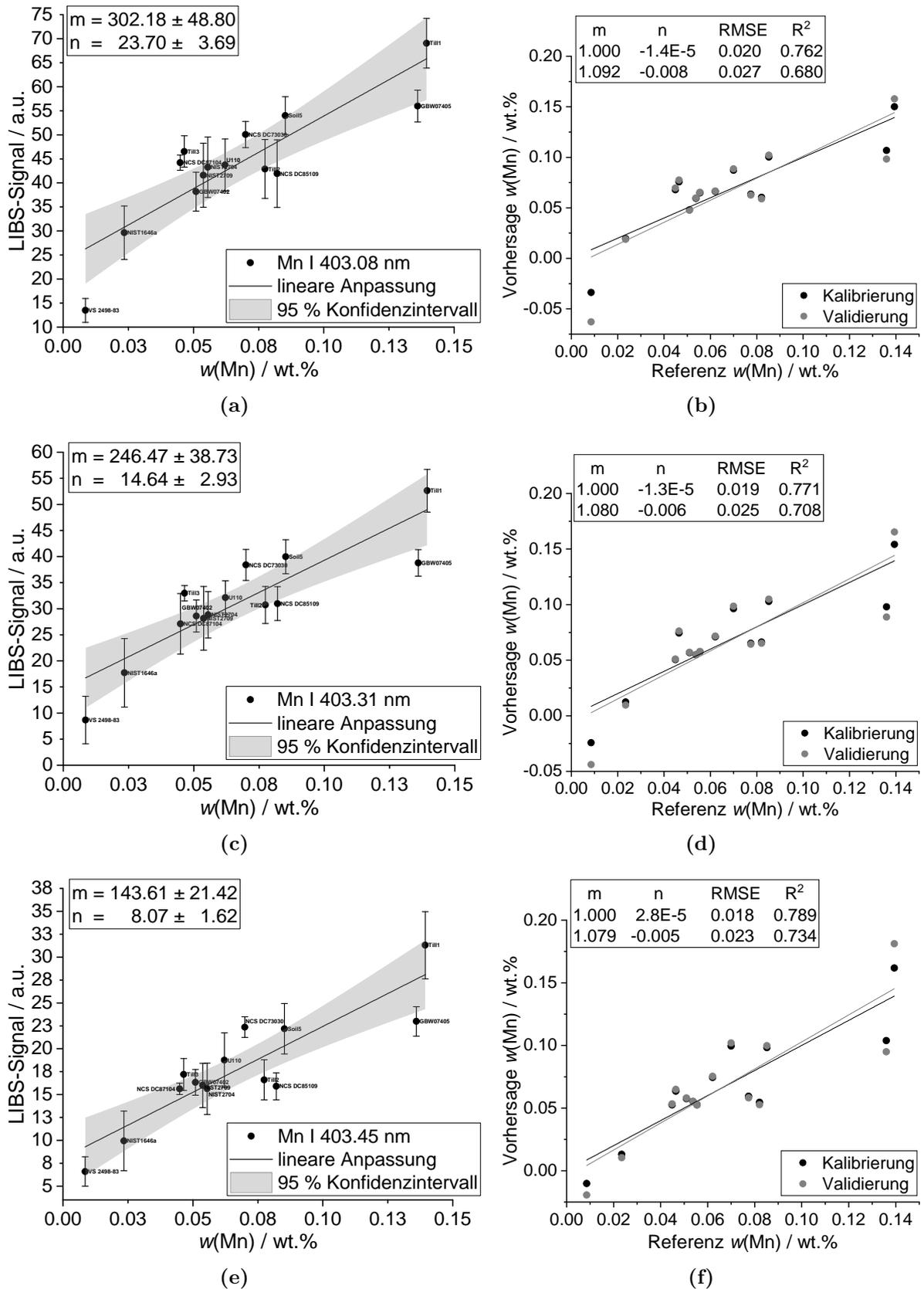


Abbildung A.12: Univariate Kalibriermodelle und Korrelationsdarstellungen von Mn für loses Bodenmaterial.

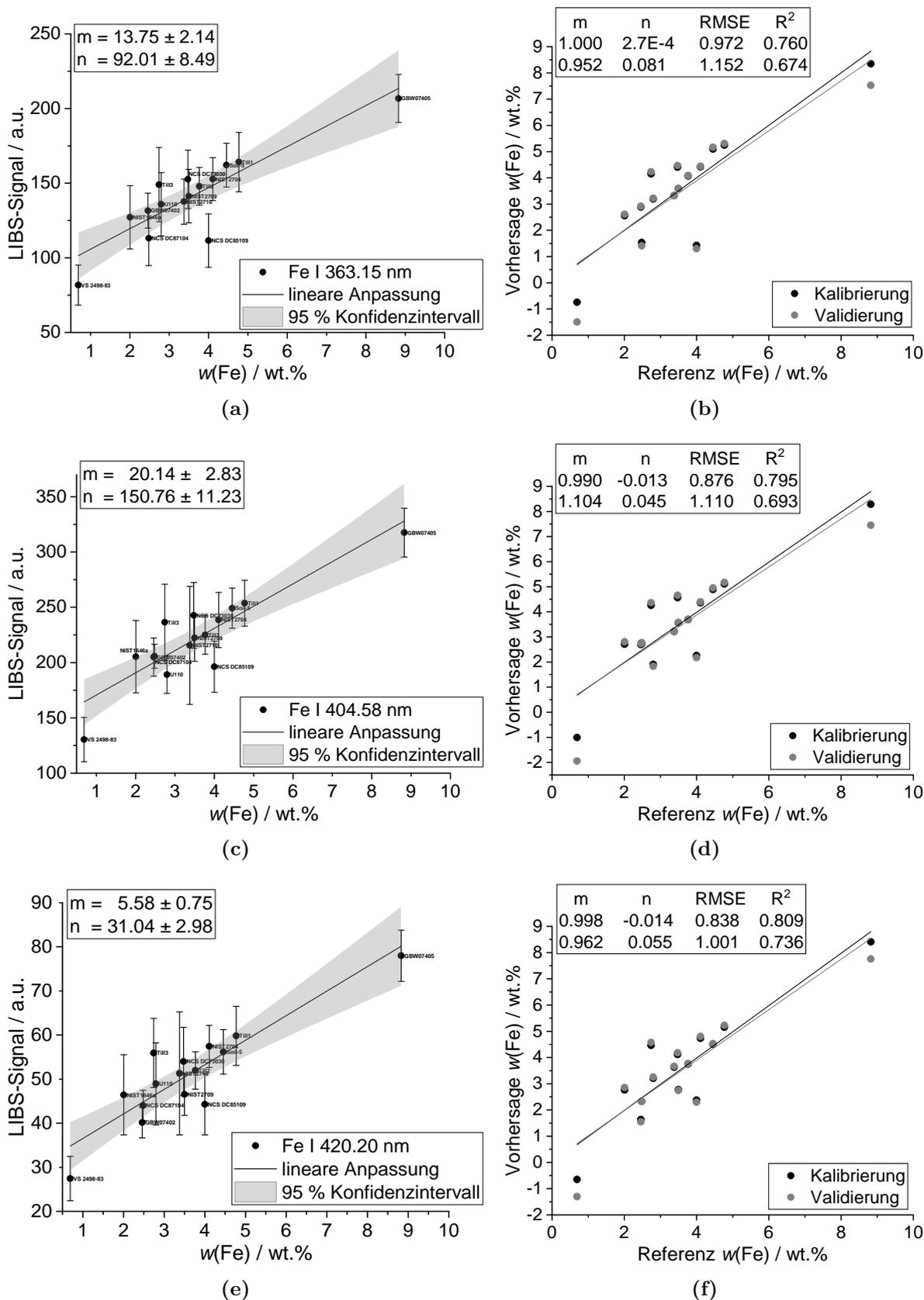


Abbildung A.13: Univariate Kalibriermodelle und Korrelationsdarstellungen von Fe für loses Bodenmaterial.

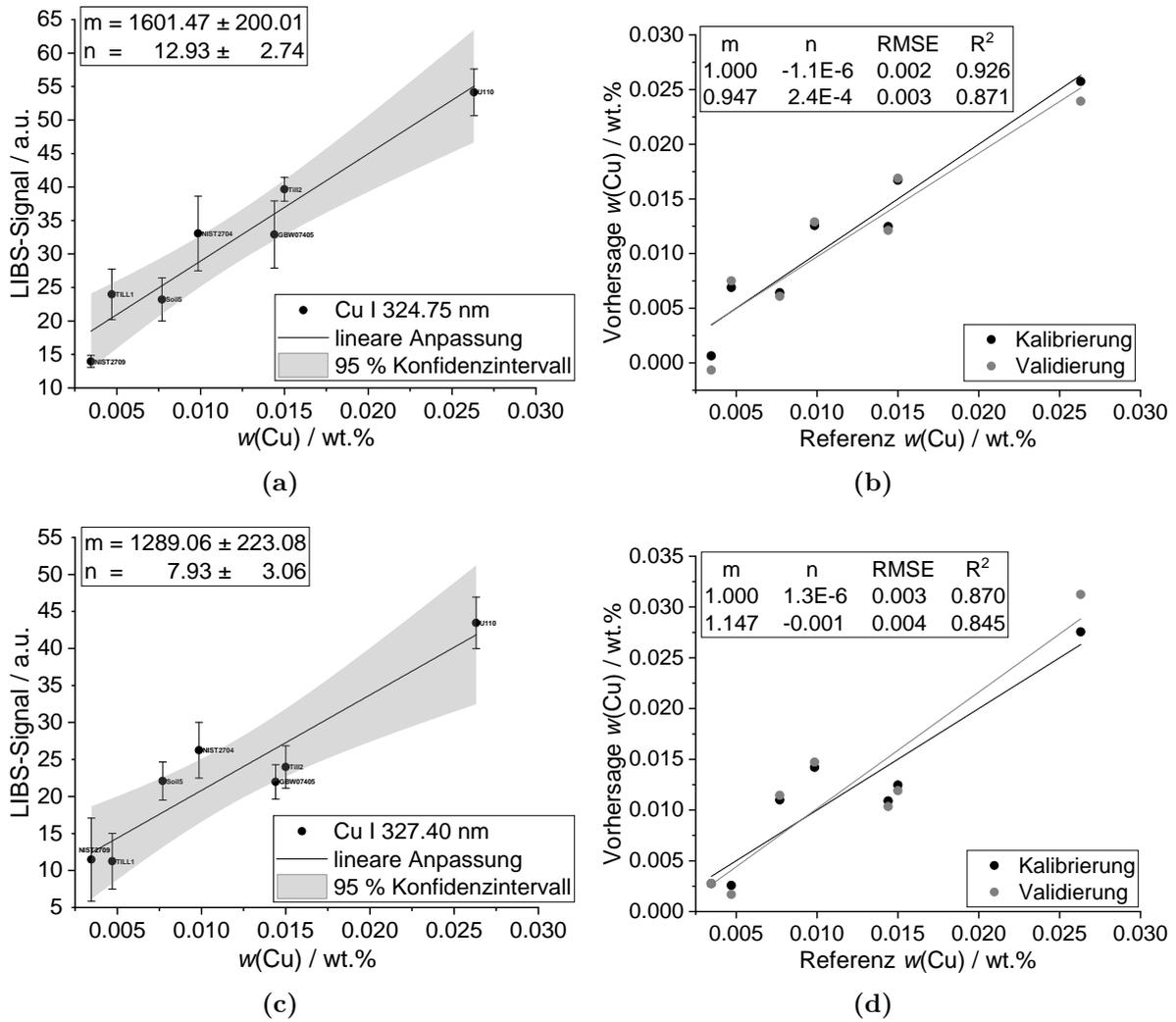


Abbildung A.14: Univariate Kalibriermodelle und Korrelationsdarstellungen und Korrelationsdarstellungen von Cu für loses Bodenmaterial.

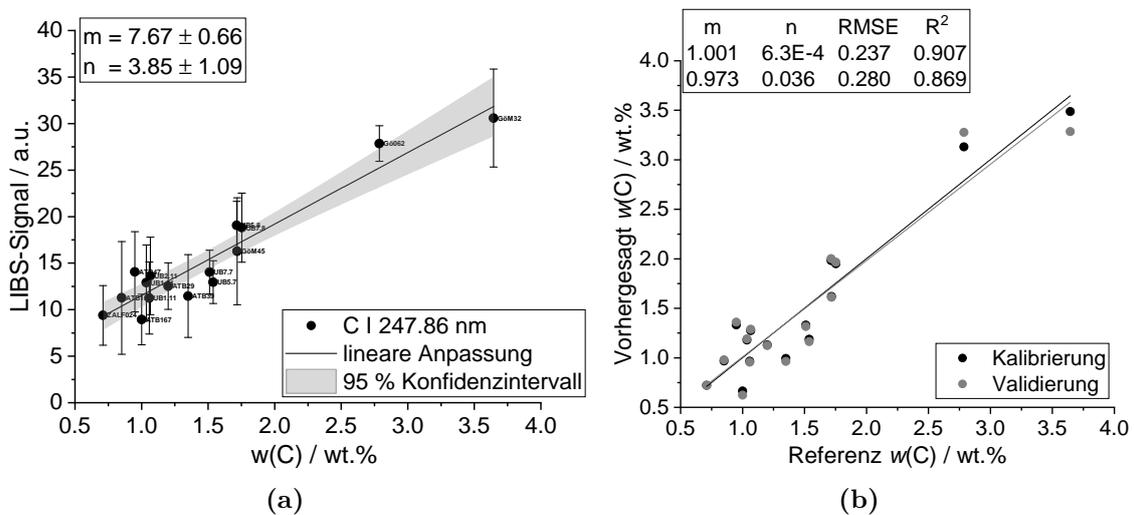


Abbildung A.15: Univariate Kalibriermodelle und Korrelationsdarstellungen von C für loses Bodenmaterial.

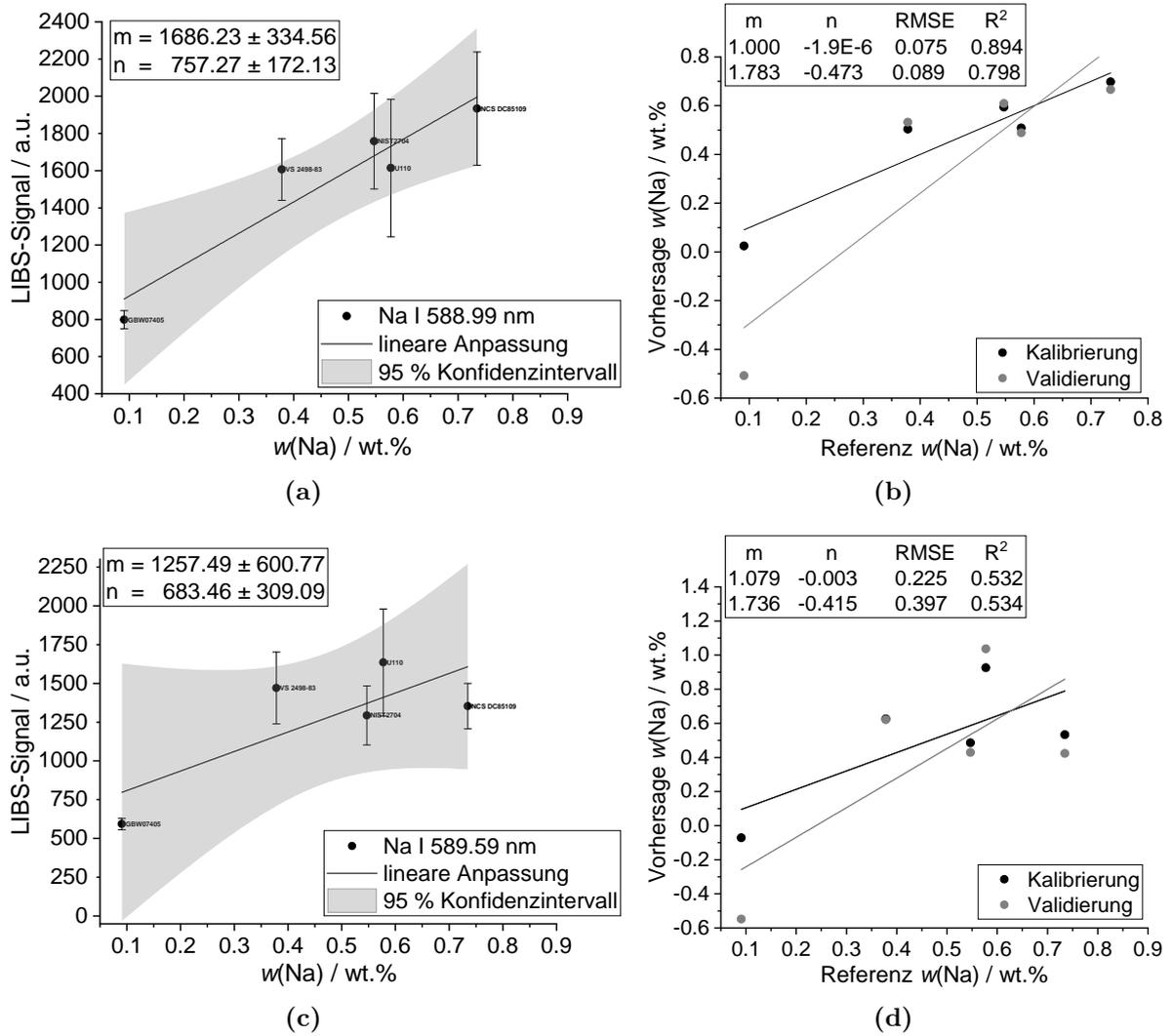


Abbildung A.16: Univariate Kalibriermodelle und Korrelationsdarstellungen und Korrelationsdarstellungen von Na für loses Bodenmaterial.

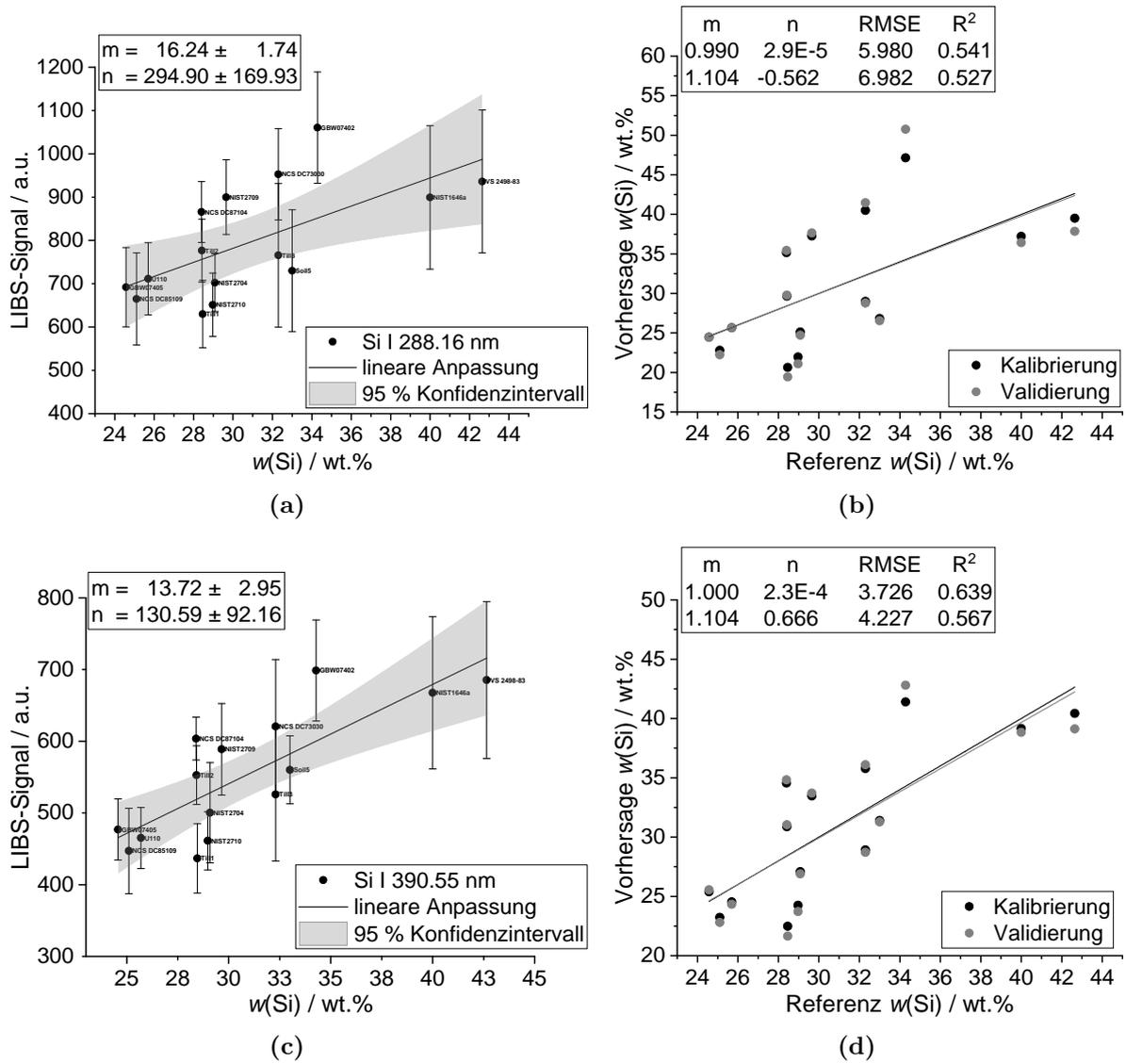


Abbildung A.17: Univariate Kalibriermodelle und Korrelationsdarstellungen und Korrelationsdarstellungen von Si für loses Bodenmaterial.

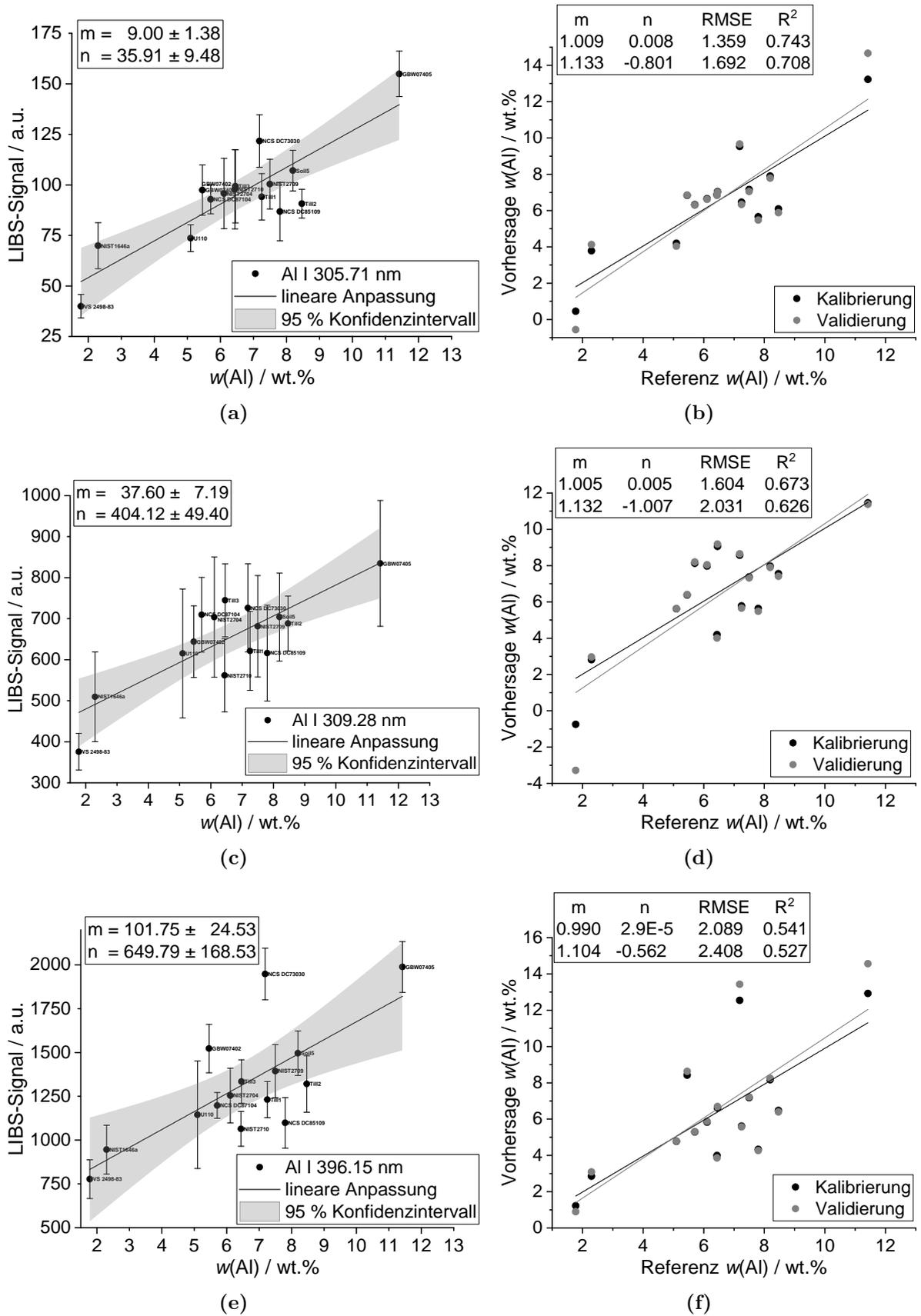


Abbildung A.18: Univariate Kalibriermodelle und Korrelationsdarstellungen von Al für loses Bodenmaterial.

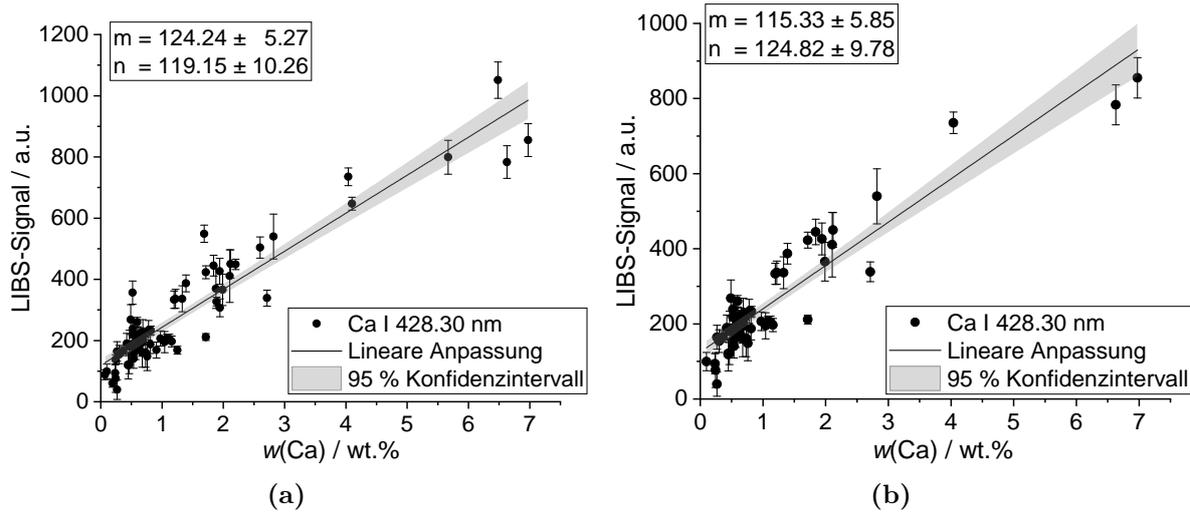


Abbildung A.19: Univariate Kalibriermodelle von Fe am Beispiel der Atomemissionslinie Ca I 428.30 nm gezeigt. (a) mittels CRMs und Ackerböden und (b) mittels Ackerböden erstellte Kalibriermodelle.

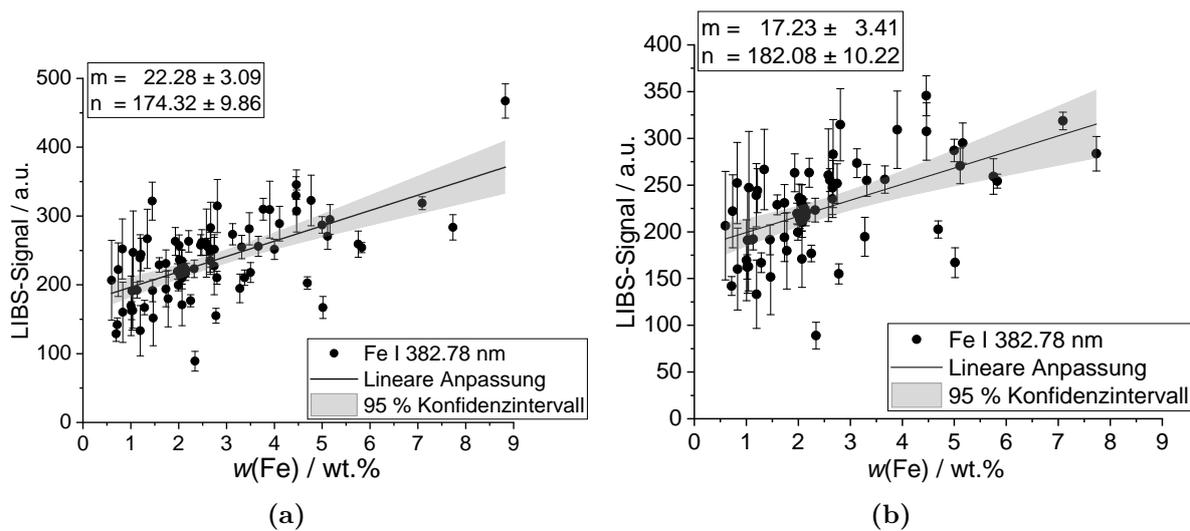


Abbildung A.20: Univariate Kalibriermodelle von Fe am Beispiel der Atomemissionslinie Fe I 382.78 nm gezeigt. (a) mittels CRMs und Ackerböden und (b) mittels Ackerböden erstellte Kalibriermodelle.

A.4 Multivariate Datenauswertung

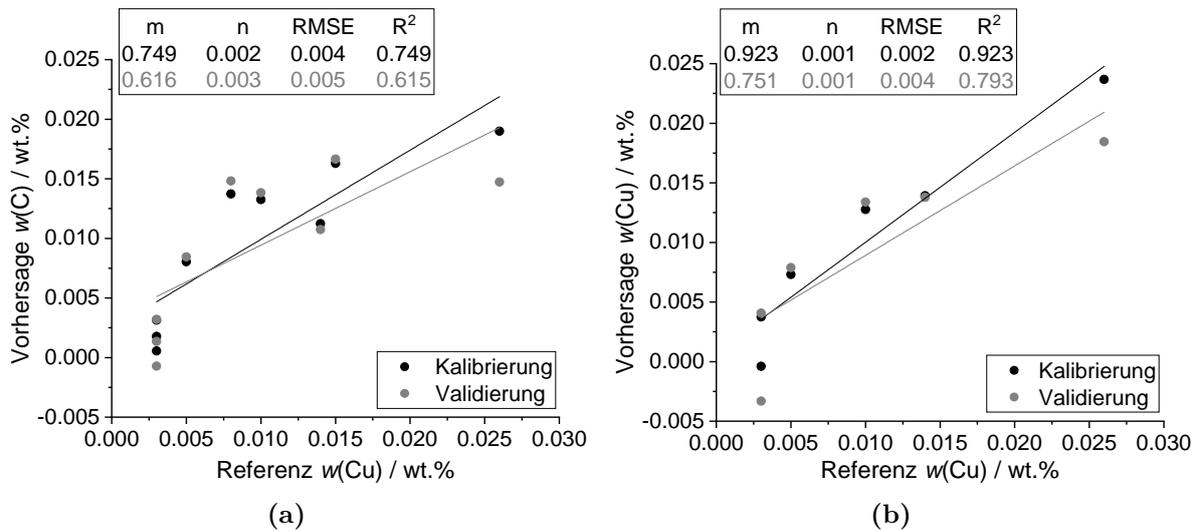


Abbildung A.21: Korrelationsdarstellungen der multivariaten Modelle von Cu für gepresstes (linke Abbildungen) und loses (rechte Abbildungen) Bodenmaterial. (a), (b) mit CRMs erstellte Modelle.

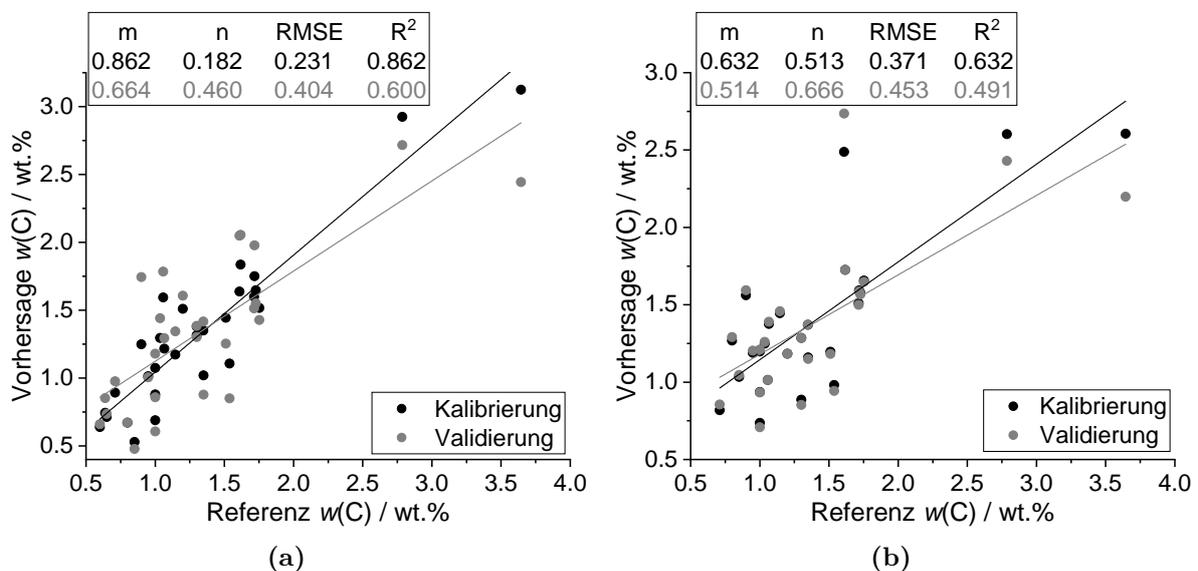


Abbildung A.22: Korrelationsdarstellungen der multivariaten Modelle von C für gepresstes (linke Abb.) und loses (rechte Abb.) Bodenmaterial. (a), (b) mit Ackerböden erstellte Modelle.

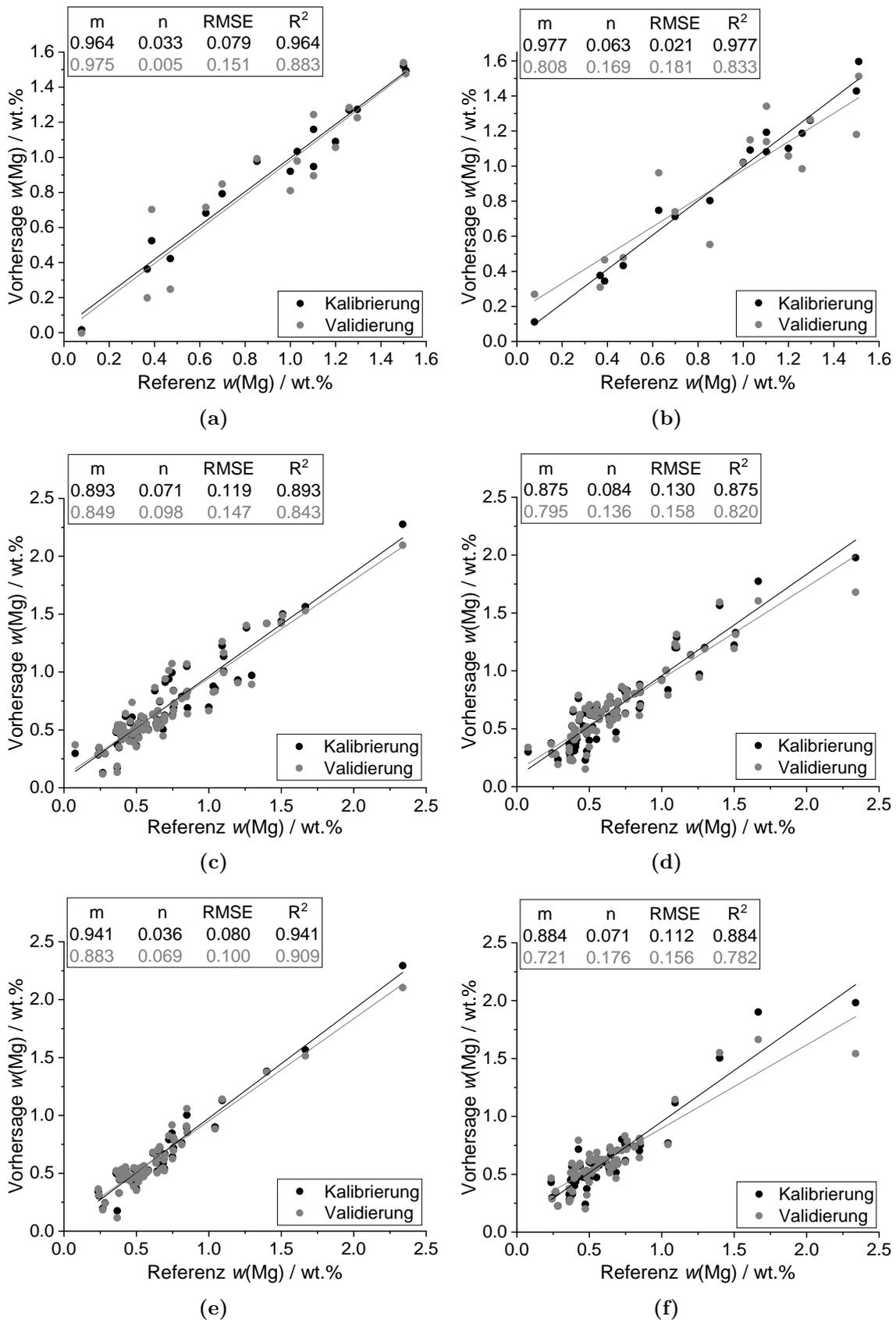


Abbildung A.23: Korrelationsdarstellungen der multivariaten Modelle von Mg für gepresstes (linke Abb.) und loses (rechte Abb.) Bodenmaterial. (a), (b) mit CRMs, (c), (d) mit CRMs und Ackerböden und (e), (f) mit Ackerböden erstellte Modelle.

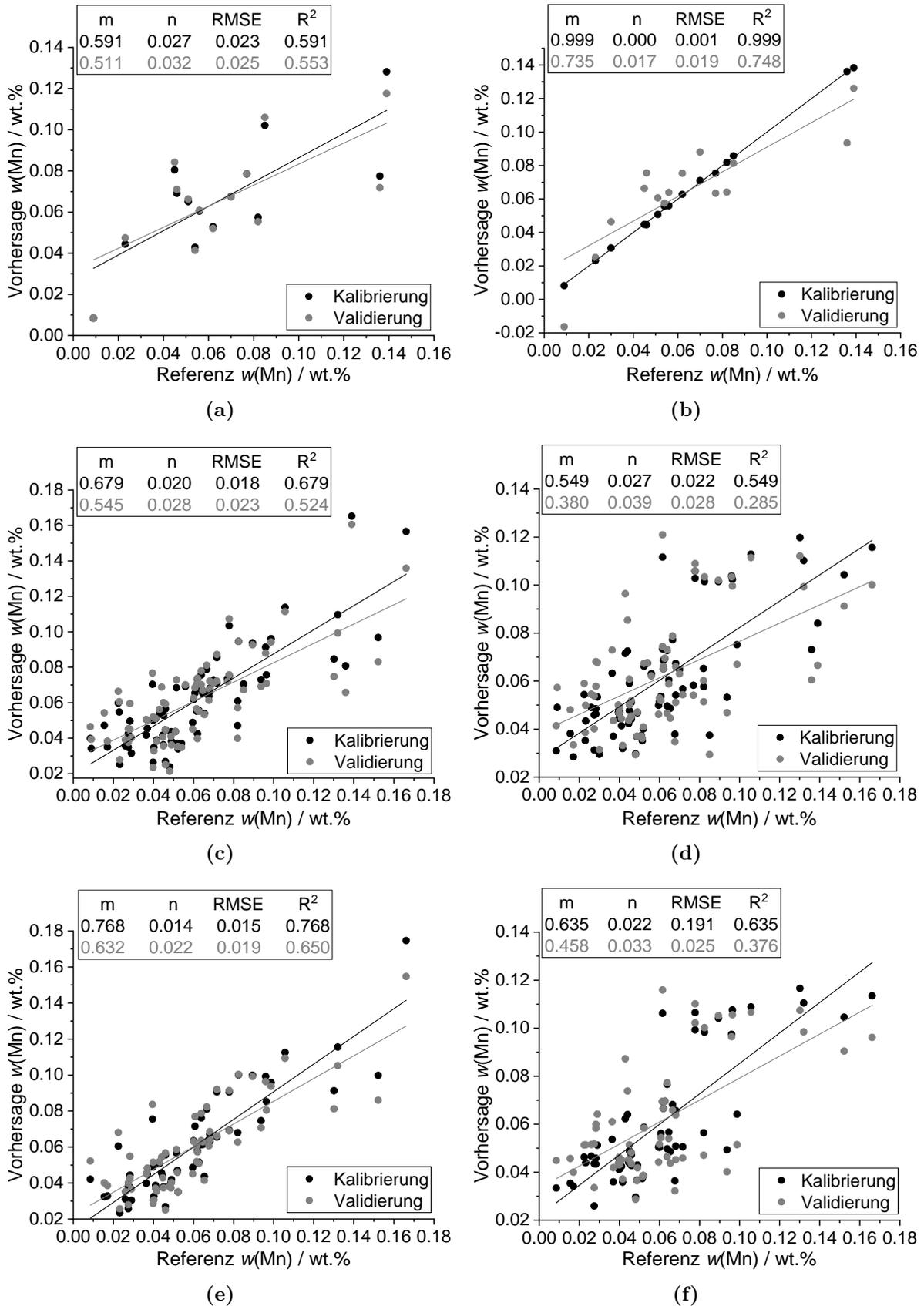


Abbildung A.24: Korrelationsdarstellungen der multivariaten Modelle von Mn für gepresstes (linke Abb.) und loses (rechte Abb.) Bodenmaterial. (a), (b) mit CRMs, (c), (d) mit CRMs und Ackerböden und (e), (f) mit Ackerböden erstellte Modelle.

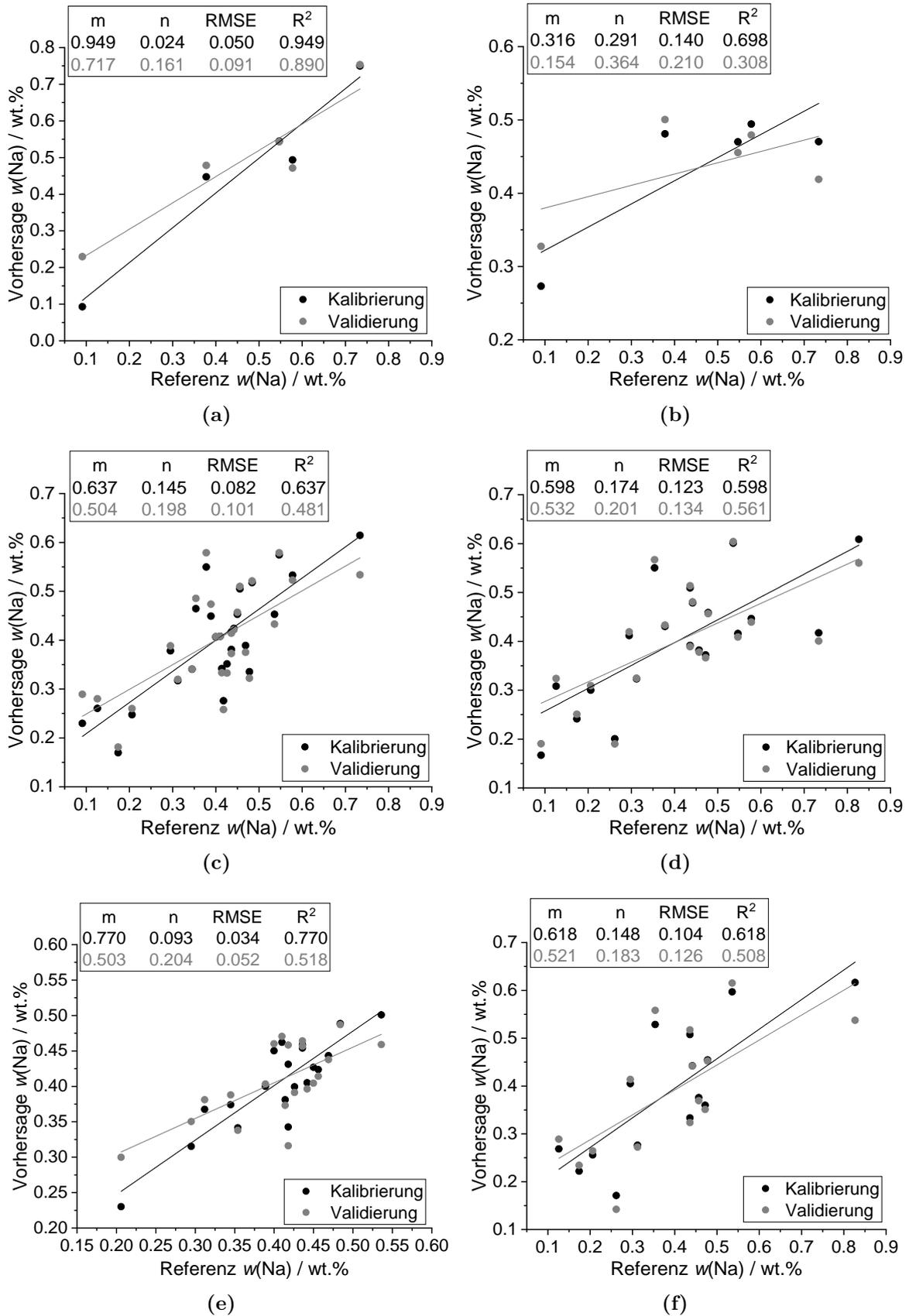


Abbildung A.25: Korrelationsdarstellungen der multivariaten Modelle von Na für gepresstes (linke Abb.) und loses (rechte Abb.) Bodenmaterial. (a), (b) mit CRMs, (c), (d) mit CRMs und Ackerböden und (e), (f) mit Ackerböden erstellte Modelle.

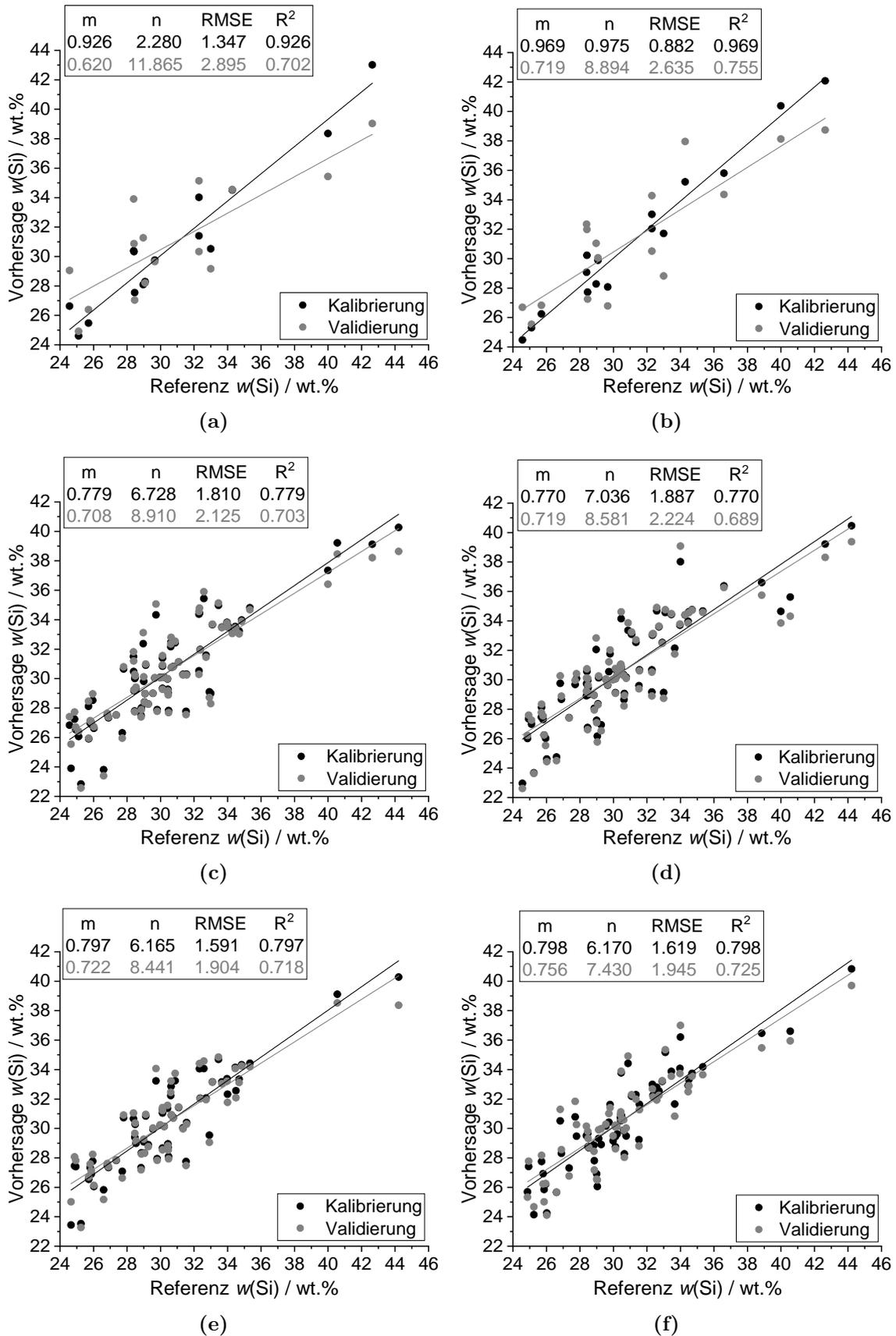


Abbildung A.26: Korrelationsdarstellungen der multivariaten Modelle von Si für gepresstes (linke Abb.) und loses (rechte Abb.) Bodenmaterial. (a), (b) mit CRMs, (c), (d) mit CRMs und Ackerböden und (e), (f) mit Ackerböden erstellte Modelle.

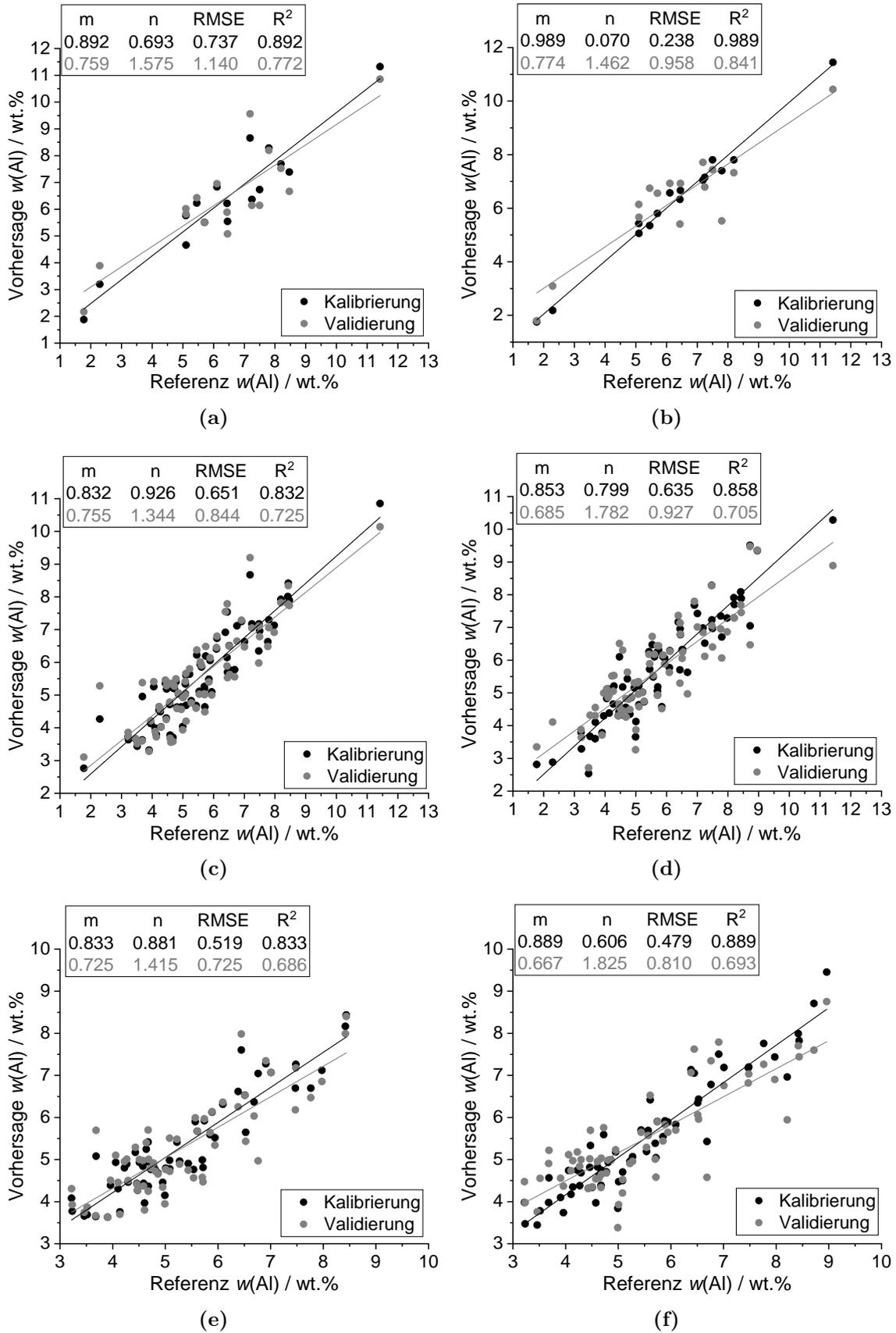


Abbildung A.27: Korrelationsdarstellungen der multivariaten Modelle von Al für gepresstes (linke Abb.) und loses (rechte Abb.) Bodenmaterial. (a), (b) mit CRMs, (c), (d) mit CRMs und Ackerböden und (e), (f) mit Ackerböden erstellte Modelle.

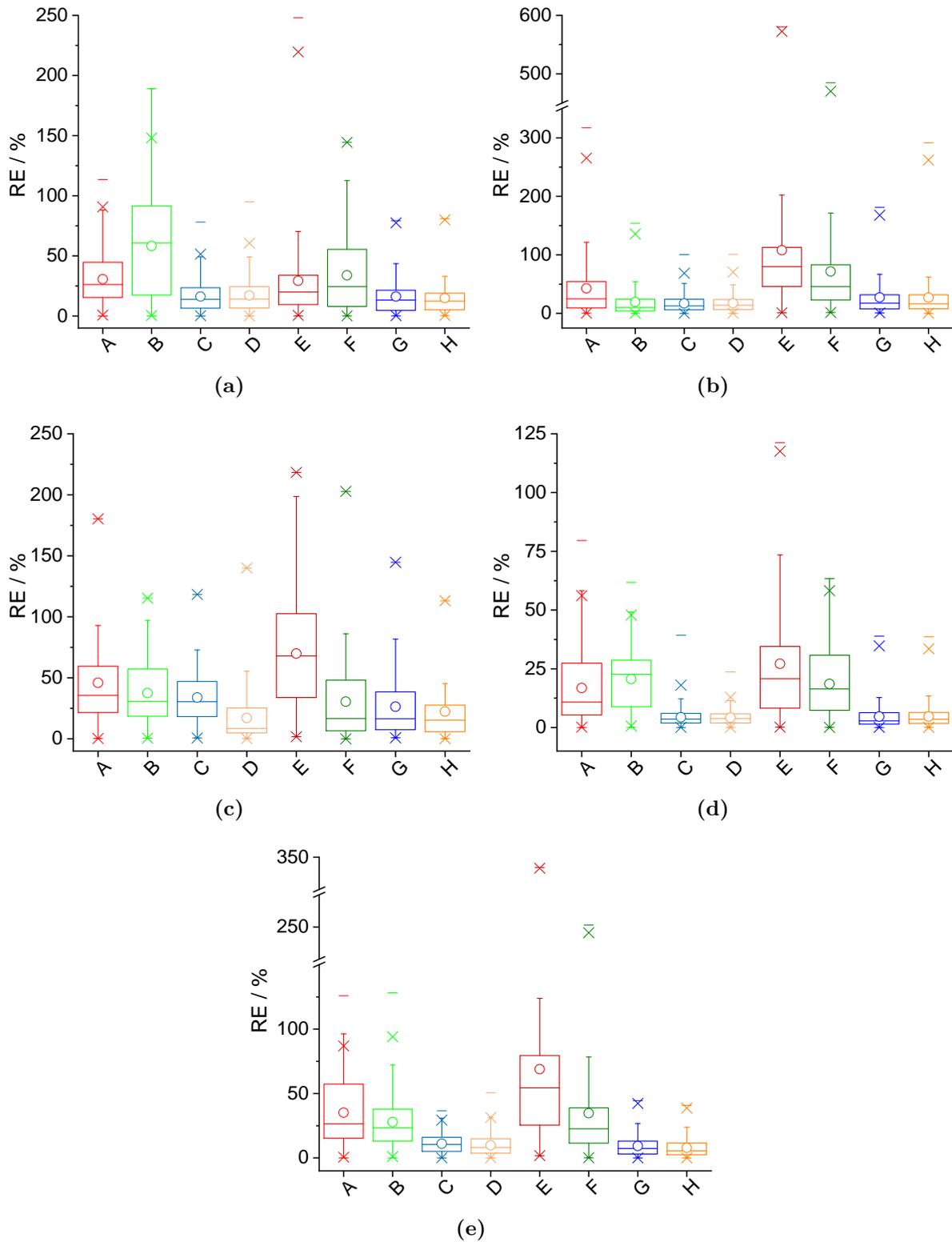


Abbildung A.28: Vergleich der univariaten und multivariaten Kalibriermodelle für gepresstes und loses Bodenmaterial für (a) Mg, (b) Mn, (c) Na, (d) Si und (e) Al. Erläuterungen zu den Buchstaben: A–D Modelle für gepresstes Bodenmaterial, E–F Modelle für loses Bodenmaterial, A/E univariate Modelle, B/F multivariate mittels CRMs erstellte Modelle, C/G multivariate mittels CRMs und Ackerböden erstellte Modelle und D/H multivariate mittels Ackerböden erstellte Modelle.

A.5 Einfluss der Korngröße auf das LIBS-Signal

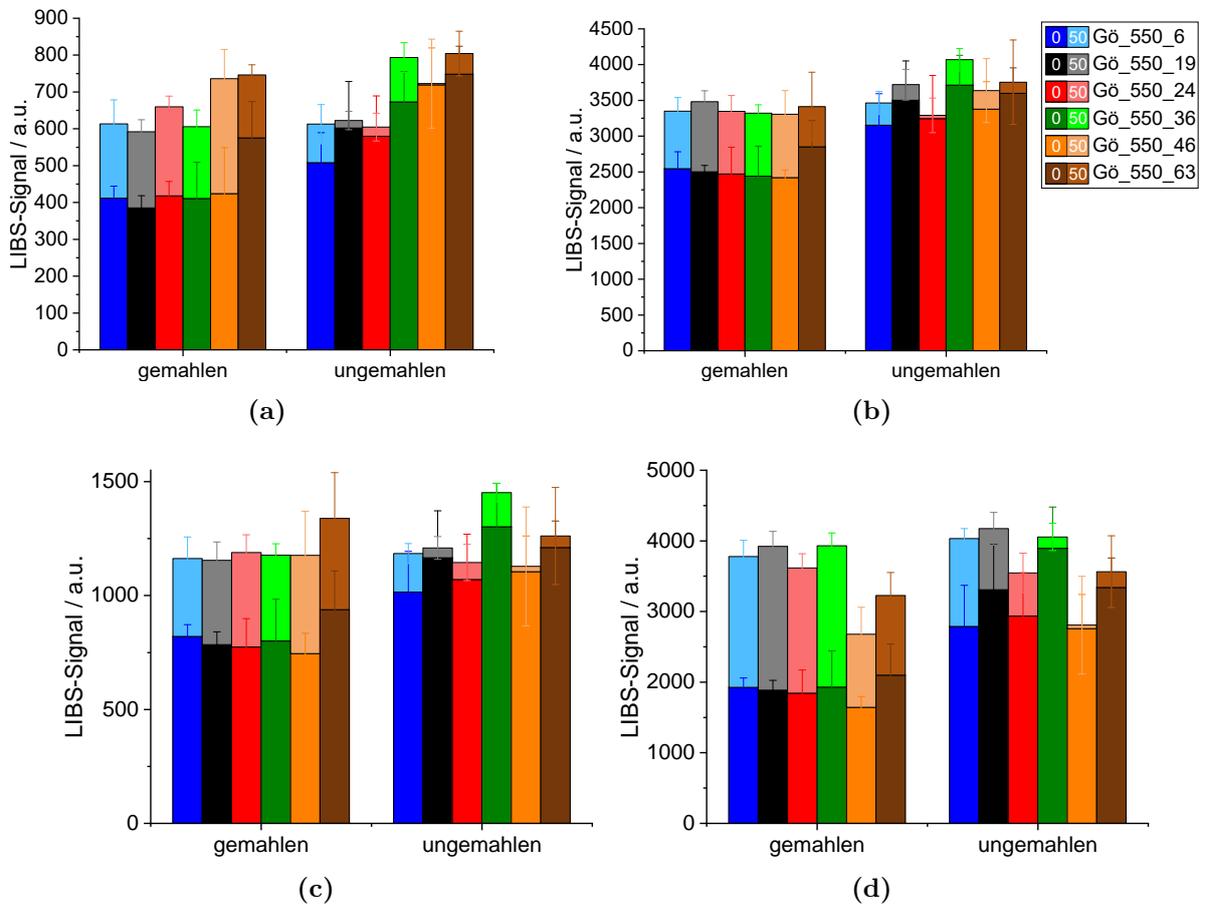


Abbildung A.29: Einfluss der Korngröße auf das LIBS-Signal für Bodenproben eines Feldes und der Vergleich zwischen losen und gepressten Bodenmaterial. (a) Mg I 383.83 nm, (b) Na I 589.59 nm, (c) Si I 390.55 nm und (d) Al I 396.15 nm.

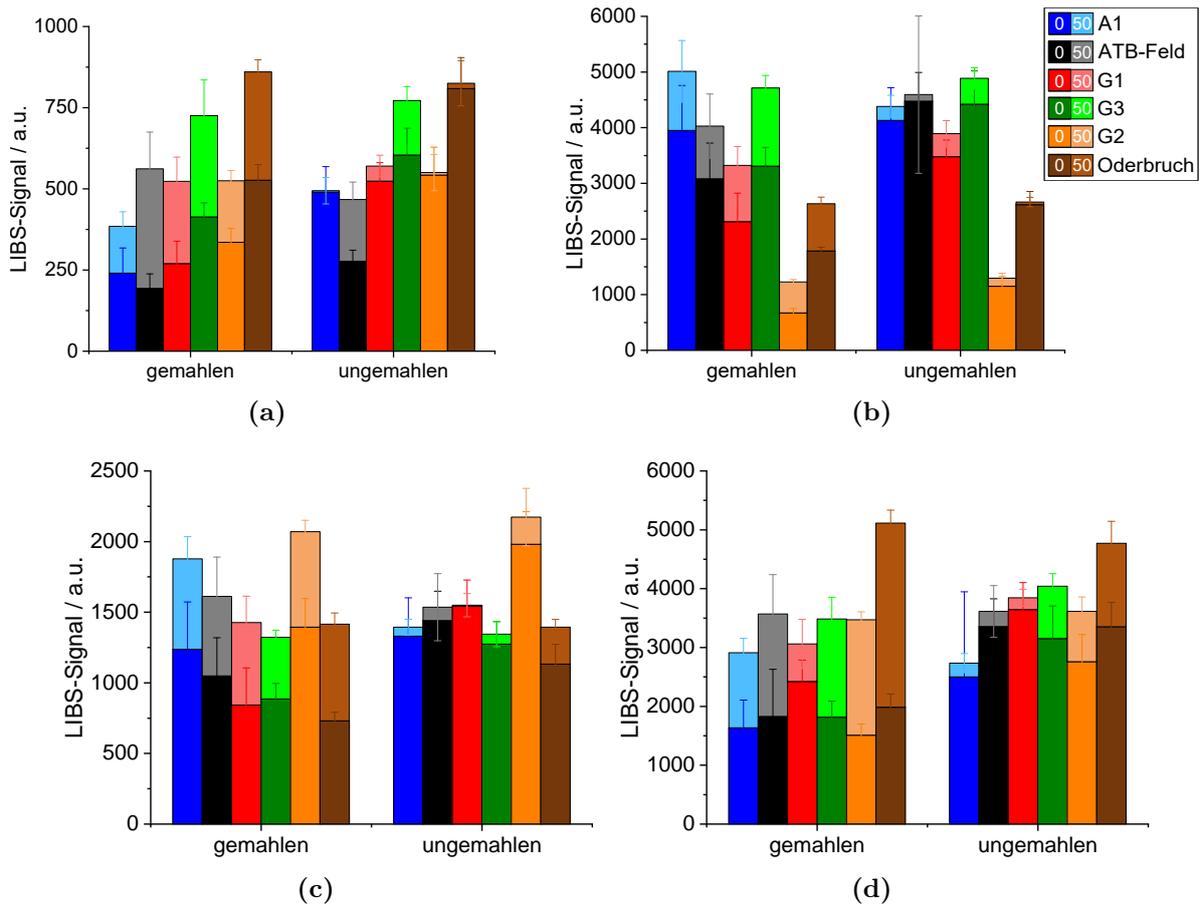


Abbildung A.30: Einfluss der Korngröße auf das LIBS-Signal für verschiedenen Bodenarten und der Vergleich zwischen losen und gepressten Bodenmaterial für die Atomemissionslinien (a) Mg I 383.83 nm, (b) Na I 589.59 nm, (c) Si I 390.55 nm und (d) Al I 396.15 nm.

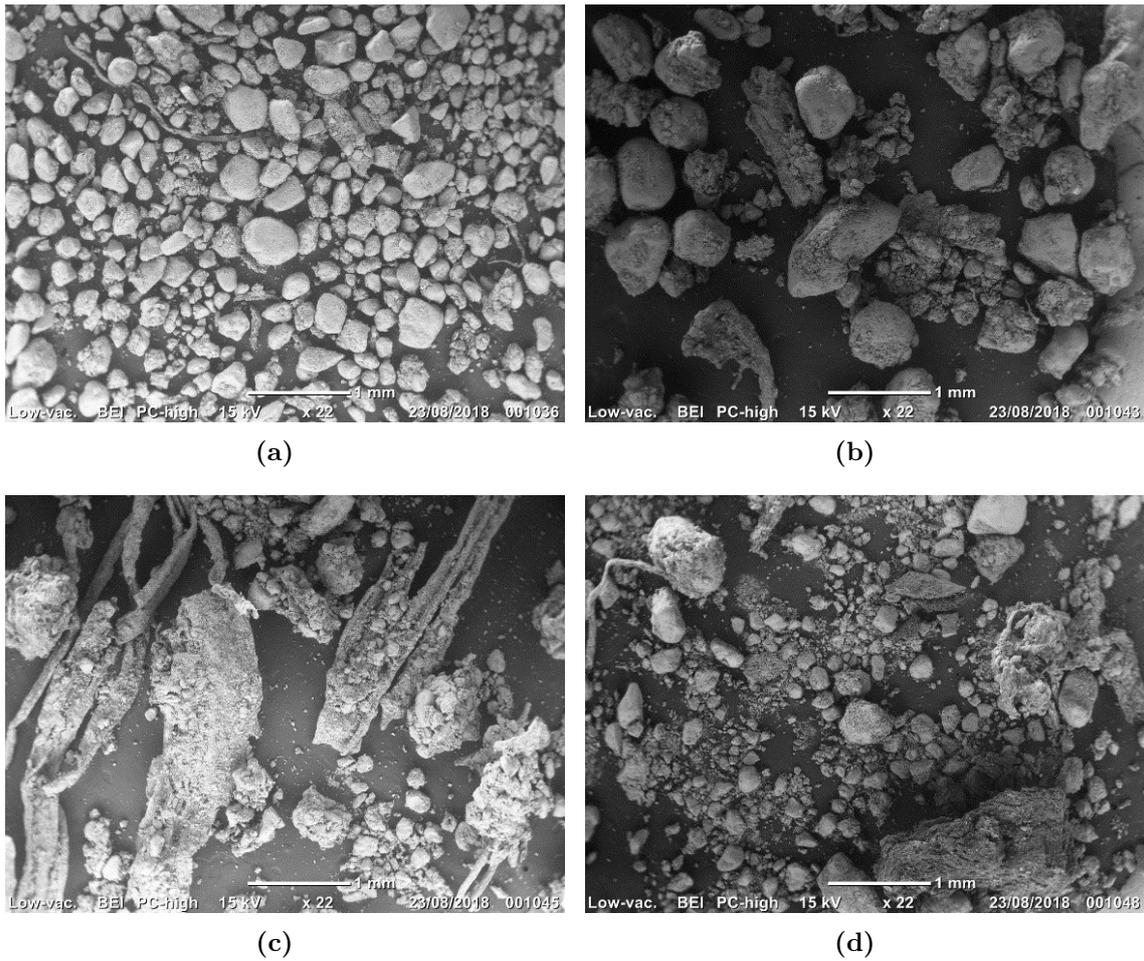


Abbildung A.31: SEM-Aufnahmen verschiedener Korngrößenfraktionen am Beispiel vom sandigen Boden ATB-Feld. (a) Korngrößenfraktion $< 0.5\text{ mm}$ (b) Korngrößenfraktion $< 1\text{ mm}$, (c) Korngrößenfraktion $< 1.4\text{ mm}$ und (d) Korngrößenfraktion $< 2\text{ mm}$. Die SEM-Aufnahmen wurden mit dem *JCM-6000 Neoscope ESEM-EDX* der Firma *JEOL* im Niedrig-Vakuum-Modus ($\sim 1\text{ mbar}$) erstellt.

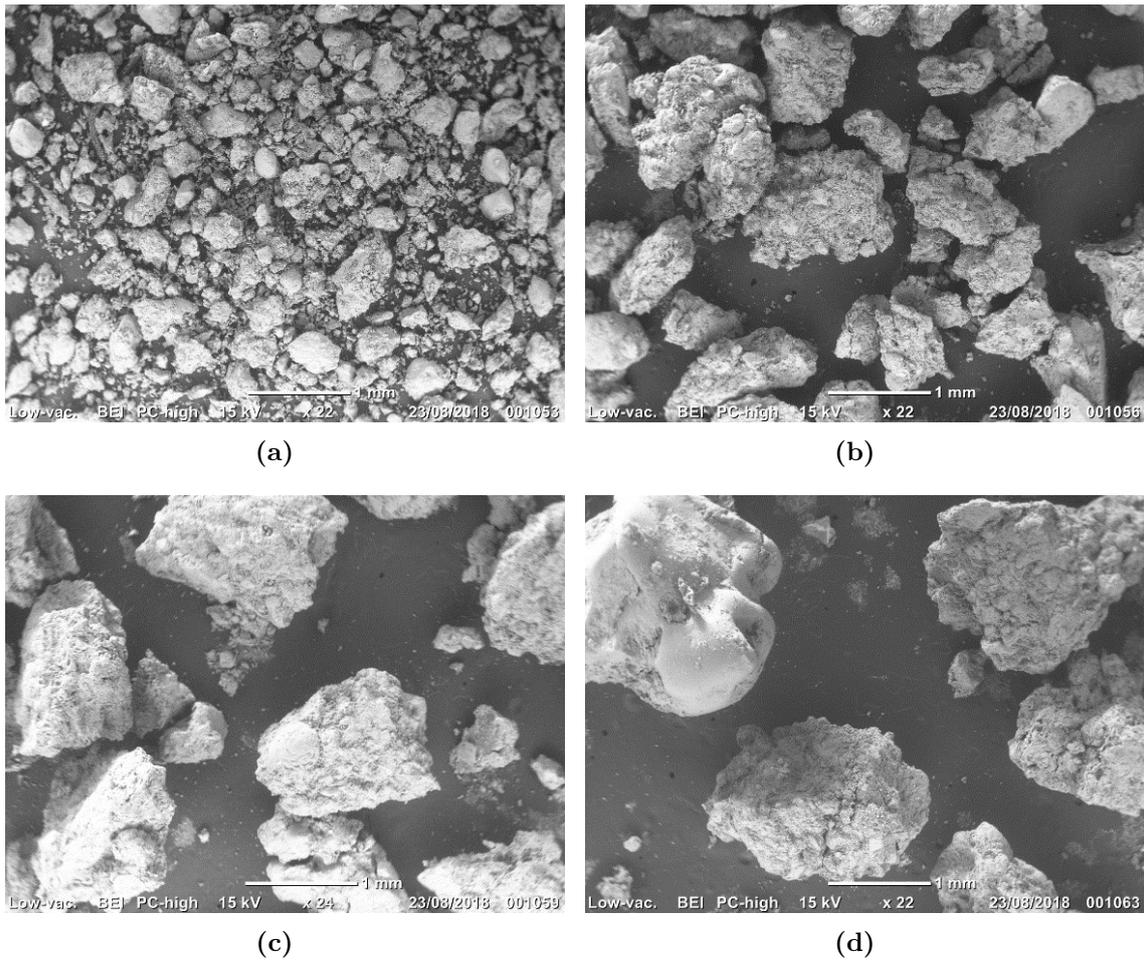


Abbildung A.32: SEM-Aufnahmen verschiedener Korngrößenfraktionen am Beispiel vom tonigen Boden Oderbruch. (a) Korngrößenfraktion $< 0.5\text{ mm}$ (b) Korngrößenfraktion $< 1\text{ mm}$, (c) Korngrößenfraktion $< 1.4\text{ mm}$ und (d) Korngrößenfraktion $< 2\text{ mm}$. Die SEM-Aufnahmen wurden mit dem *JCM-6000 Neoscope ESEM-EDX* der Firma *JEOL* im Niedrig-Vakuum-Modus ($\sim 1\text{ mbar}$) erstellt.

A.6 Einfluss der Feuchtigkeit auf das LIBS-Signal

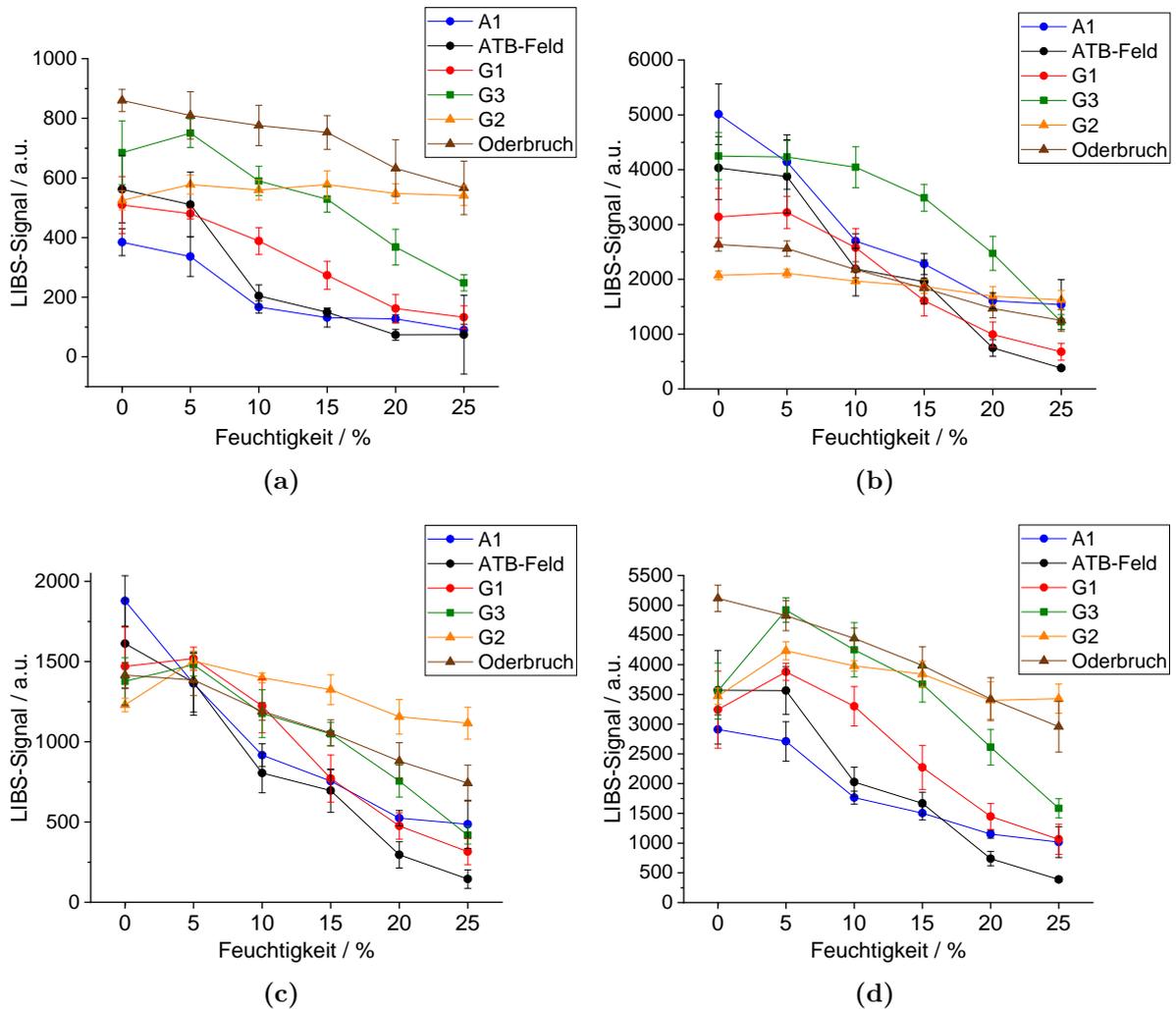


Abbildung A.33: Einfluss der Feuchtigkeit auf das LIBS-Signal für verschiedenen Bodenarten und in Form von gepressten Tabletten für die Atomemissionslinien (a) Mg I 383.83 nm, (b) Na I 589.59 nm, (c) Si I 390.55 nm und (d) Al I 396.15 nm.

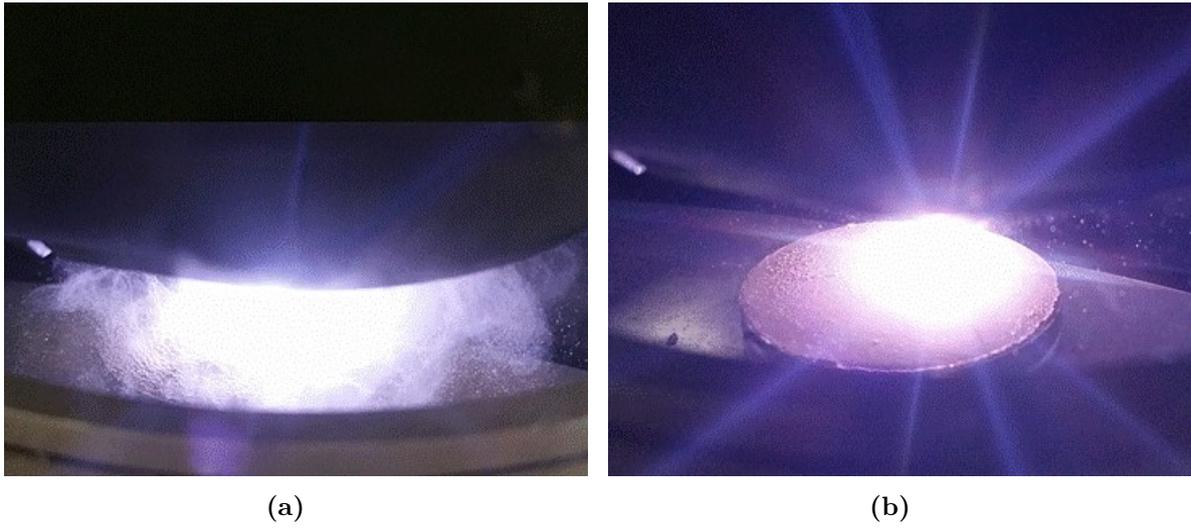


Abbildung A.34: Plasma- und Staubbildung in Abhängigkeit der Bodenfeuchte. **(a)** 0 % und **(b)** 5 % Bodenfeuchte.

Literaturverzeichnis

- [1] R. Viscarra Rossel, A. Mcbratney, „Soil chemical analytical accuracy and costs: implications from Precision Agriculture“, *Australian Journal of Experimental Agriculture* **38**, 765–775 (1998).
- [2] M. Schirrmann, R. Gebbers, E. Kramer, „Performance of Automated Near-Infrared Reflectance Spectrometry for Continuous in Situ Mapping of Soil Fertility at Field Scale“, *Vadose Zone Journal* **12** (2013).
- [3] BonaRes–Zentrum für Bodenforschung, *Projekte: I4S*, URL: <https://www.bonares.de/>, Abrufdatum: 13.08.2019.
- [4] R. Gebbers, V. I. Adamchuk, „Precision Agriculture and Food Security“, *Science* **327**, 828–831 (2010).
- [5] H.-P. Blume, G. W. Brümmer, R. Horn, I. Kögel-Knabner, R. Kretschmar, K. Stahr, B.-M. Wilke, *Scheffer/Schachtschabel: Lehrbuch der Bodenkunde*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- [6] W. Eckelmann, H. Sponagel, W. Grottenthaler, K.-J. Hartmann, R. Hartwich, P. Janetzko, H. Joisten, D. Kühn, K.-J. Sabel, R. Traidl, A. hoc Arbeitsgruppe Boden, *Bodenkundliche Kartieranleitung. KA5*, Schweizerbart Science Publishers, Stuttgart, Germany, 2006.
- [7] US Department of Agriculture, *Soil Education*, URL: <https://www.nrcs.usda.gov/wps/portal/nrcs/main/soils/edu/>, Abrufdatum: 21.07.2019.
- [8] Deutsches Institut für Normung e.V., *DIN 19682-2:2014-07, Bodenbeschaffenheit - Felduntersuchungen - Teil 2: Bestimmung der Bodenart*, Beuth Verlag, 2014.
- [9] H. Blume, K. Stahr, P. Leinweber, *Bodenkundliches Praktikum: Eine Einführung in pedologisches Arbeiten für Ökologen, insbesondere Land- und Forstwirte, und für Geowissenschaftler*, Number 3. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2011.
- [10] Deutsches Institut für Normung e.V., *DIN ISO 11277:2002-08, Bodenbeschaffenheit - Bestimmung der Partikelgrößenverteilung in Mineralböden - Verfahren mittels Siebung und Sedimentation (ISO 11277:1998 + ISO 11277:1998 Corrigendum 1:2002)*, Beuth Verlag, 2002.
- [11] C. Di Stefano, V. Ferro, S. Mirabile, „Comparison between grain-size analyses using laser diffraction and sedimentation methods“, *Biosystems Engineering* **106**, 205–215 (2010).

- [12] T. Heggemann, G. Welp, W. Amelung, G. Angst, S. O. Franz, S. Koszinski, K. Schmidt, S. Pätzold, „Proximal gamma-ray spectrometry for site-independent in situ prediction of soil texture on ten heterogeneous fields in Germany using support vector machines“, *Soil and Tillage Research* **168**, 99–109 (2017).
- [13] Landwirtschaftskammer NRW, *Die neue Düngeverordnung – kompakt zusammengefasst*, URL: <https://www.landwirtschaftskammer.de/landwirtschaft/ackerbau/duengung/duengeverordnung/duev-kompakt.htm>, Abrufdatum: 12.08.2019.
- [14] BonaRes–Datenzentrum, *Onlinekarte der Dauerfeldversuche in Deutschland*, URL: <https://dfv-karte.bonares.de>, 2017, Abrufdatum 12.08.2019.
- [15] Landwirtschaftskammer NRW, *Bodenprobennahme*, URL: <https://www.landwirtschaftskammer.de/fotos/lufa/index.htm>, Abrufdatum: 12.08.2019.
- [16] Deutsches Institut für Normung e.V., *DIN ISO 10381-1:2003-08, Bodenbeschaffenheit - Probenahme - Teil 1: Anleitung zur Aufstellung von Probenahmeprogrammen (ISO 10381-1:2002)*, Beuth Verlag, 2003.
- [17] R. O. Kuchenbuch, J. Holz, B. U., *Zusammenstellung und Bewertung von Probenahmeverfahren für den vorsorgenden und nachsorgenden Bodenschutz sowie die Abschätzung der Messunsicherheit für die Probennahme*, Umweltbundesamt, 2011.
- [18] Deutsches Institut für Normung e.V., *DIN ISO 11466:1997-06 Bodenbeschaffenheit–Extraktion in Königswasser löslicher Spurenelemente (ISO 11466:1995)*, Beuth Verlag, 1997.
- [19] D. A. Cremers, L. J. Radziemski, *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, John Wiley & Sons Ltd, 2. Auflage, 2013.
- [20] R. Gaudiuso, M. Dell’Aglia, O. D. Pascale, G. S. Senesi, A. D. Giacomo, „Laser Induced Breakdown Spectroscopy for Elemental Analysis in Environmental, Cultural Heritage and Space Applications: A Review of Methods and Results“, *Sensors* **10**, 7434–7468 (2010).
- [21] D. W. Hahn, N. Omenetto, „Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields“, *Applied Spectroscopy* **66**, 347–419 (2012).
- [22] R. Noll, C. Fricke-Begemann, M. Brunk, S. Connemann, C. Meinhardt, M. Scharun, V. Sturm, J. Makowe, C. Gehlen, „Laser-induced breakdown spectroscopy expands into industrial applications“, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **93**, 41–51 (2014).
- [23] R. Noll, C. Fricke-Begemann, S. Connemann, C. Meinhardt, V. Sturm, „LIBS analyses for industrial applications - an overview of developments from 2014 to 2018“, *J. Anal. At. Spectrom.* **33**, 945–956 (2018).
- [24] J. Peng, F. Liu, F. Zhou, K. Song, C. Zhang, L. Ye, Y. He, „Challenging applications for multi-element analysis by laser-induced breakdown spectroscopy in agriculture: A review“, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **85**, 260–272 (2016).

- [25] G. Nicolodelli, J. Cabral, C. R. Menegatti, B. Marangoni, G. S. Senesi, „Recent advances and future trends in LIBS applications to agricultural materials and their food derivatives: An overview of developments in the last decade (2010–2019). Part I. Soils and fertilizers“, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **115**, 70–82 (2019).
- [26] G. S. Senesi, J. Cabral, C. R. Menegatti, B. Marangoni, G. Nicolodelli, „Recent advances and future trends in LIBS applications to agricultural materials and their food derivatives: An overview of developments in the last decade (2010–2019). Part II. Crop plants and their food derivatives“, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **118**, 453–469 (2019).
- [27] A. D. Giacomo, M. Dell’Aglia, O. D. Pascale, M. Capitelli, „From single pulse to double pulse ns-Laser Induced Breakdown Spectroscopy under water: Elemental analysis of aqueous solutions and submerged solid samples“, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **62**, 721–738 (2007).
- [28] B. Windom, P. Diwakar, D. Hahn, „Dual-pulse Laser Induced Breakdown Spectroscopy for analysis of gaseous and aerosol systems: Plasma-analyte interactions“, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **61**, 788–796 (2006).
- [29] L. Burgio, K. Melessanaki, M. Doulgeridis, R. Clark, D. Anglos, „Pigment identification in paintings employing laser induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy“, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **56**, 905–913 (2001).
- [30] A. Erdem, A. Çilingiroğlu, A. Giakoumaki, M. Castanys, E. Kartsonaki, C. Fotakis, D. Anglos, „Characterization of Iron age pottery from eastern Turkey by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)“, *Journal of Archaeological Science* **35**, 2486–2494 (2008).
- [31] V. Lazic, R. Fantoni, F. Colao, A. Santagata, A. Morone, V. Spizzichino, „Quantitative laser induced breakdown spectroscopy analysis of ancient marbles and corrections for the variability of plasma parameters and of ablation rate“, *J. Anal. At. Spectrom.* **19**, 429–436 (2004).
- [32] J. L. Gottfried, F. C. De Lucia Jr., A. W. Miziolek, „Discrimination of explosive residues on organic and inorganic substrates using laser-induced breakdown spectroscopy“, *J. Anal. At. Spectrom.* **24**, 288–296 (2009).
- [33] A. K. Knight, N. L. Scherbarth, D. A. Cremers, M. J. Ferris, „Characterization of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for Application to Space Exploration“, *Appl. Spectrosc.* **54**, 331–340 (2000).
- [34] S. M. Clegg, R. C. Wiens, R. Anderson, O. Forni, J. Frydenvang, J. Lasue, A. Cousin, V. Payré, T. Boucher, M. D. Dyar, S. M. McLennan, R. V. Morris, T. G. Graff, S. A. Mertzman, B. L. Ehlmann, I. Belgacem, H. Newsom, B. C. Clark, N. Melikechi, A. Mezzacappa, R. E. McInroy, R. Martinez, P. Gasda, O. Gasnault, S. Maurice, „Recalibration of the Mars Science Laboratory ChemCam instrument with an expanded geochemical database“, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **129**, 64–85 (2017).

- [35] R. Noll, H. Bette, A. Brysch, M. Kraushaar, I. Mönch, L. Peter, V. Sturm, „Laser-induced breakdown spectrometry — applications for production control and quality assurance in the steel industry“, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **56**, 637–649 (2001).
- [36] F. Boué-Bigne, „Laser-induced breakdown spectroscopy and multivariate statistics for the rapid identification of oxide inclusions in steel products“, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **119**, 25–35 (2016).
- [37] V. Sturm, C. Meinhardt, R. Fleige, C. Fricke-Begemann, J. Eisbach, „Fast identification of steel bloom composition at a rolling mill by laser-induced breakdown spectroscopy“, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **136**, 66–72 (2017).
- [38] R. L. Green, M. D. Mowery, J. A. Good, J. P. Higgins, S. M. Arrivo, K. McColough, A. Mateos, R. A. Reed, „Comparison of Near-Infrared and Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Determination of Magnesium Stearate in Pharmaceutical Powders and Solid Dosage Forms“, *Applied Spectroscopy* **59**, 340–347 (2005).
- [39] L. St-Onge, E. Kwong, M. Sabsabi, E. Vadas, „Quantitative analysis of pharmaceutical products by laser-induced breakdown spectroscopy“, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **57**, 1131–1140 (2002).
- [40] J. Cui, H. J. Roven, „Recycling of automotive aluminum“, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **20**, 2057–2063 (2010).
- [41] M. Ostermann, H. Herzel, A. Kühn, R. Wedell, D. Mory, „Online-Prozessanalytik mit RFA und LIBS für die Regelung der Aufarbeitung von Klärschlammmaschen“, *Chemie Ingenieur Technik* **88**, 786–792 (2016).
- [42] A. Whitehouse, J. Young, I. Botheroyd, S. Lawson, C. Evans, J. Wright, „Remote material analysis of nuclear power station steam generator tubes by laser-induced breakdown spectroscopy“, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **56**, 821–830 (2001).
- [43] G. A. Theriault, S. Bodensteiner, S. H. Lieberman, „A real-time fiber-optic LIBS probe for the in situ delineation of metals in soils“, *Field Analytical Chemistry & Technology* **2**, 117–125 (1998).
- [44] A. K. Rai, F. Y. Yueh, J. P. Singh, H. Zhang, „High temperature fiber optic laser-induced breakdown spectroscopy sensor for analysis of molten alloy constituents“, *Review of Scientific Instruments* **73**, 3589–3599 (2002).
- [45] A. K. Pathak, R. Kumar, V. K. Singh, R. Agrawal, S. Rai, A. K. Rai, „Assessment of LIBS for Spectrochemical Analysis: A Review“, *Applied Spectroscopy Reviews* **47**, 14–40 (2012).
- [46] L. Jolivet, M. Leprince, S. Moncayo, L. Sorbier, C.-P. Lienemann, V. Motto-Ros, „Review of the recent advances and applications of LIBS-based imaging“, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **151**, 41–53 (2019).
- [47] L. C. Nunes, G. G. A. de Carvalho, D. S. Júnior, F. J. Krug, „Determination of Cd, Cr and Pb in phosphate fertilizers by laser-induced breakdown spectroscopy“, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **97**, 42–48 (2014).

- [48] G. G. Arantes de Carvalho, M. B. Bueno Guerra, A. Adame, C. S. Nomura, P. V. Oliveira, H. W. Pereira de Carvalho, D. Santos, L. C. Nunes, F. J. Krug, „Recent advances in LIBS and XRF for the analysis of plants“, *J. Anal. At. Spectrom.* **33**, 919–944 (2018).
- [49] E. C. Ferreira, E. J. Ferreira, P. R. Villas-Boas, G. S. Senesi, C. M. Carvalho, R. A. Romano, L. Martin-Neto, D. M. B. P. Milori, „Novel estimation of the humification degree of soil organic matter by laser-induced breakdown spectroscopy“, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **99**, 76–81 (2014).
- [50] E. C. Ferreira, J. A. G. Neto, D. M. Milori, E. J. Ferreira, J. M. Anzano, „Laser-induced breakdown spectroscopy: Extending its application to soil pH measurements“, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **110**, 96–99 (2015).
- [51] A. M. Popov, F. Colao, R. Fantoni, „Spatial confinement of laser-induced plasma to enhance LIBS sensitivity for trace elements determination in soils“, *J. Anal. At. Spectrom.* **25**, 837–848 (2010).
- [52] A. M. Popov, T. A. Labutin, S. M. Zaytsev, I. V. Seliverstova, N. B. Zorov, I. A. Kal’ko, Y. N. Sidorina, I. A. Bugaev, Y. N. Nikolaev, „Determination of Ag, Cu, Mo and Pb in soils and ores by laser-induced breakdown spectrometry“, *J. Anal. At. Spectrom.* **29**, 1925–1933 (2014).
- [53] T. Hussain, M. A. Gondal, Z. H. Yamani, M. A. Baig, „Measurement Of Nutrients In Green House Soil With Laser Induced Breakdown Spectroscopy“, *Environmental Monitoring and Assessment* **124**, 131–139 (2007).
- [54] D. Díaz, D. W. Hahn, A. Molina, „Evaluation of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) as a Measurement Technique for Evaluation of Total Elemental Concentration in Soils“, *Appl. Spectrosc.* **66**, 99–106 (2012).
- [55] A. W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy – Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, 2006.
- [56] T. H. Maiman, „Stimulated optical radiation in ruby“, *Nature* **187**, 493–494 (1960).
- [57] F. Brech, L. Cross, „Optical micromission stimulated by a ruby laser.“, *Appl. Spectrosc.* **16**, 59 (1962).
- [58] W. Koechner, *Solid-State Laser Engineering*, 6. Aufl., Springer-Verlag New York, 2006.
- [59] J. Eichler, H. Eichler, *Festkörperlaser*, Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, 2015.
- [60] R. Beck, W. Englisch, K. Gürs, *Table of Laser Lines in Gases and Vapors*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1976.
- [61] J. P. Singh, S. N. Thakur, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, Elsevier Science, 2007.
- [62] R. Noll, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy – Fundamentals and Applications*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012.

- [63] S. Musazzi, U. Perini, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, Springer Berlin Heidelberg, 2014.
- [64] V. Sturm, J. Vrenegor, R. Noll, M. Hemmerlin, „Bulk analysis of steel samples with surface scale layers by enhanced laser ablation and LIBS analysis of C, P, S, Al, Cr, Cu, Mn and Mo“, *J. Anal. At. Spectrom.* **19**, 451–456 (2004).
- [65] C. D. Gehlen, E. Wiens, R. Noll, G. Wilsch, K. Reichling, „Chlorine detection in cement with laser-induced breakdown spectroscopy in the infrared and ultraviolet spectral range“, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **64**, 1135–1140 (2009).
- [66] R. E. Neuhauser, B. Ferstl, C. Haisch, U. Panne, R. Niessner, „Design of a low-cost detection system for laser-induced plasma spectroscopy“, *Review of Scientific Instruments* **70**, 3519–3522 (1999).
- [67] S. Palanco, J. J. Laserna, „Full automation of a laser-induced breakdown spectrometer for quality assessment in the steel industry with sample handling, surface preparation and quantitative analysis capabilities“, *J. Anal. At. Spectrom.* **15**, 1321–1327 (2000).
- [68] I. B. Gornushkin, B. W. Smith, H. Nasajpour, J. D. Winefordner, „Identification of Solid Materials by Correlation Analysis Using a Microscopic Laser-Induced Plasma Spectrometer“, *Anal. Chem.* **71**, 5157–5164 (1999).
- [69] J. E. Carranza, B. T. Fisher, G. D. Yoder, D. W. Hahn, „On-line analysis of ambient air aerosols using laser-induced breakdown spectroscopy“, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **56**, 851–864 (2001).
- [70] F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, V. Spizzichino, „Laser-induced breakdown spectroscopy for semi-quantitative and quantitative analyses of artworks—application on multi-layered ceramics and copper based alloys“, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **57**, 1219–1234 (2002).
- [71] H. Becker-Ross, S. Florek, „Echelle spectrometers and charge-coupled devices“, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **52**, 1367–1375 (1997).
- [72] V. Detalle, R. Héon, M. Sabsabi, L. St-Onge, „An evaluation of a commercial Échelle spectrometer with intensified charge-coupled device detector for materials analysis by laser-induced plasma spectroscopy“, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **56**, 1011–1025 (2001).
- [73] C. Haisch, U. Panne, R. Niessner, „Combination of an intensified charge coupled device with an echelle spectrograph for analysis of colloidal material by laser-induced plasma spectroscopy“, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **53**, 1657–1667 (1998).
- [74] H. Bauer, F. Leis, K. Niemax, „Laser induced breakdown spectrometry with an échelle spectrometer and intensified charge coupled device detection“, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **53**, 1815–1825 (1998).
- [75] S. R. Goode, S. L. Morgan, R. Hoskins, A. Oxsher, „Identifying alloys by laser-induced breakdown spectroscopy with a time-resolved high resolution echelle spectrometer“, *J. Anal. At. Spectrom.* **15**, 1133–1138 (2000).

- [76] M. Sabsabi, V. Detalle, M. A. Harith, W. Tawfik, H. Imam, „Comparative study of two new commercial echelle spectrometers equipped with intensified CCD for analysis of laser-induced breakdown spectroscopy“, *Appl. Opt.* **42**, 6094–6098 (2003).
- [77] W. T. Y. Mohamed, „Improved LIBS limit of detection of Be, Mg, Si, Mn, Fe and Cu in aluminum alloy samples using a portable Echelle spectrometer with ICCD camera“, *Optics & Laser Technology* **40**, 30–38 (2008).
- [78] L. C. Peruchi, L. C. Nunes, G. G. A. de Carvalho, M. B. B. Guerra, E. de Almeida, I. A. Rufini, D. S. Jr., F. J. Krug, „Determination of inorganic nutrients in wheat flour by laser-induced breakdown spectroscopy and energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry“, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **100**, 129–136 (2014).
- [79] V. K. Unnikrishnan, R. Nayak, K. Aithal, V. B. Kartha, C. Santhosh, G. P. Gupta, B. M. Suri, „Analysis of trace elements in complex matrices (soil) by Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)“, *Anal. Methods* **5**, 1294–1300 (2013).
- [80] D. A. Cremers, L. J. Radziemski, T. R. Loree, „Spectrochemical analysis of liquids using the laser spark“, *Appl. Spectrosc.* **38**, 721–729 (1984).
- [81] J. Uebbing, J. Brust, W. Sdorra, F. Leis, K. Niemax, „Reheating of a laser-produced plasma by a second pulselaser“, *Appl. Spectrosc.* **45**, 1419–1423 (1991).
- [82] R. Sattmann, V. Sturm, R. Noll, „Laser-induced breakdown spectroscopy of steel samples using multiple Q-switch Nd:YAG laser pulses“, *Journal of Physics D: Applied Physics* **28**, 2181–2187 (1995).
- [83] L. Nagli, M. Gaft, I. Gornushkin, „Comparison of single and double-pulse excitation during the earliest stage of laser induced plasma“, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **400**, 3207–3216 (2011).
- [84] G. Nicolodelli, G. S. Senesi, R. A. Romano, I. L. de Oliveira Perazzoli, D. M. B. P. Milori, „Signal enhancement in collinear double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy applied to different soils“, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **111**, 23–29 (2015).
- [85] G. Nicolodelli, G. S. Senesi, I. L. de Oliveira Perazzoli, B. S. Marangoni, V. D. M. Benites, D. M. B. P. Milori, „Double pulse laser induced breakdown spectroscopy: A potential tool for the analysis of contaminants and macro/micronutrients in organic mineral fertilizers“, *Science of The Total Environment* **565**, 1116–1123 (2016).
- [86] Y. He, X. Liu, Y. Lv, F. Liu, J. Peng, T. Shen, Y. Zhao, Y. Tang, S. Luo, „Quantitative analysis of nutrient elements in soil using single and double-pulse laser-Induced breakdown spectroscopy“, *Sensors* **18**, 1526 (2018).
- [87] S. M. Zaytsev, I. N. Krylov, A. M. Popov, N. B. Zorov, T. A. Labutin, „Accuracy enhancement of a multivariate calibration for lead determination in soils by laser induced breakdown spectroscopy“, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **140**, 65–72 (2018).
- [88] L. Fahrmeir, C. Heumann, R. Künstler, I. Pigeot, G. Tutz, *Statistik: Der Weg zur Datenanalyse*, Springer-Lehrbuch, Springer Berlin Heidelberg, 2016.

- [89] F. Adunka, *Meßunsicherheiten: Theorie und Praxis*, Vulkan-Verlag, Essen, 1998.
- [90] S. Richter, „Vortrag zu Genauigkeitskenngrößen“, GDCh Herbstschule zur Qualitätssicherung in der analytischen Chemie, 2018.
- [91] K. Pearson, „On lines and planes of closest fit to systems of points in space“, *Philosophical Magazine* **2**, 559–572 (1901).
- [92] J. L. Gottfried, R. S. Harmon, F. C. D. L. Jr., A. W. Miziolek, „Multivariate analysis of laser-induced breakdown spectroscopy chemical signatures for geomaterial classification“, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **64**, 1009–1019 (2009).
- [93] P. M. Mukhono, K. H. Angeyo, A. Dehayem-Kamadjeu, K. A. Kaduki, „Laser induced breakdown spectroscopy and characterization of environmental matrices utilizing multivariate chemometrics“, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **87**, 81–85 (2013).
- [94] P. Pořízka, A. Demidov, J. Kaiser, J. Keivanian, I. Gornushkin, U. Panne, J. Riedel, „Laser-induced breakdown spectroscopy for in situ qualitative and quantitative analysis of mineral ores“, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **101**, 155–163 (2014).
- [95] G. Kim, J. Kwak, K.-R. Kim, H. Lee, K.-W. Kim, H. Yang, K. Park, „Rapid detection of soils contaminated with heavy metals and oils by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)“, *Journal of Hazardous Materials* **263**, 754–760 (2013).
- [96] B. Bousquet, G. Travaillé, A. Ismaël, L. Canioni, K. Michel-Le Pierrès, E. Brasseur, S. Roy, I. le Hecho, M. Larregieu, S. Tellier, M. Potin-Gautier, T. Boriachon, P. Wazen, A. Diard, S. Belbèze, „Development of a mobile system based on laser-induced breakdown spectroscopy and dedicated to in situ analysis of polluted soils“, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **63**, 1085–1090 (2008).
- [97] P. Pořízka, J. Klus, E. Képeš, D. Prochazka, D. W. Hahn, J. Kaiser, „On the utilization of principal component analysis in laser-induced breakdown spectroscopy data analysis, a review“, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **148**, 65–82 (2018).
- [98] W. Kessler, *Multivariate Datenanalyse: für die Pharma-, Bio- und Prozessanalytik*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007.
- [99] H. Martens, M. Martens, *Multivariate Analysis of Quality: An Introduction*, Wiley, 2001.
- [100] H. Wold, „Causal flows with latent variables: Partings of the ways in the light of NIPALS modelling“, *European Economic Review* **5**, 67–86 (1974).
- [101] H. Lohninger, *Fundamentals of Statistics: PLS – Partial Least Squares Regression*, URL: http://www.statistics4u.com/fundstat_eng/dd_pls.html, Abrufdatum: 19.08.2019.

- [102] M. D. Dyar, C. I. Fassett, S. Giguere, K. Lepore, S. Byrne, T. Boucher, C. Carey, S. Mahadevan, „Comparison of univariate and multivariate models for prediction of major and minor elements from laser-induced breakdown spectra with and without masking“, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **123**, 93–104 (2016).
- [103] J.-B. Sirven, B. Bousquet, L. Canioni, L. Sarger, „Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Composite Samples: Comparison of Advanced Chemometrics Methods“, *Anal. Chem.* **78**, 1462–1469 (2006).
- [104] J. W. B. Braga, L. C. Trevizan, L. C. Nunes, I. A. Rufini, D. S. Jr., F. J. Krug, „Comparison of univariate and multivariate calibration for the determination of micronutrients in pellets of plant materials by laser induced breakdown spectrometry“, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **65**, 66–74 (2010).
- [105] S. Awasthi, R. Kumar, A. Devanathan, R. Acharya, A. Rai, „Multivariate methods for analysis of environmental reference materials using laser-induced breakdown spectroscopy“, *Analytical Chemistry Research* **12**, 10–16 (2017).
- [106] A. van der Veen, D. Nater, „Sample preparation from bulk samples: an overview“, *Fuel Processing Technology* **36**, 1–7 (1993).
- [107] R. Isaac, W. Johnson, „High speed analysis of agricultural samples using inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy“, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **38**, 277–282 (1983).
- [108] M. Bettinelli, G. Beone, S. Spezia, C. Baffi, „Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis“, *Analytica Chimica Acta* **424**, 289–296 (2000).
- [109] S. de Oliveira Souza, S. S. L. da Costa, D. M. Santos, J. dos Santos Pinto, C. A. B. Garcia, J. do Patrocínio Hora Alves, R. G. O. Araujo, „Simultaneous determination of macronutrients, micronutrients and trace elements in mineral fertilizers by inductively coupled plasma optical emission spectrometry“, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **96**, 1–7 (2014).
- [110] B. Beckhoff, B. Kanngießler, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff, *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, 1. Aufl., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- [111] G. Gauglitz, T. Vo-Dinh, *Handbook of Spectroscopy*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
- [112] H. Kohno, T. Arai, Y. Araki, R. Wilson, „High accuracy analysis of BPSG thin films on silicon wafers by X-ray wafer analyzer“, *Advances in X-Ray Analysis*, 229–234 (1993).
- [113] L. F. Tian, W. Gao, X. Y. Li, L. L. Wang, Y. C. Dai, D. S. Zou, „Determination of chromium and titanium contents in V–Cr–Ti alloys using X-ray fluorescence spectrometry with solution and fusion techniques“, *Anal. Methods* **10**, 1935–1938 (2018).

- [114] U. Panne, C. Haisch, M. Clara, R. Niessner, „Analysis of glass and glass melts during the vitrification process of fly and bottom ashes by laser-induced plasma spectroscopy. Part I: Normalization and plasma diagnostics“, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **53**, 1957–1968 (1998).
- [115] V. Shen, D. Siderius, W. Krekelberg, H. Hatch, *NIST Standard Reference Simulation Website, NIST Standard Reference Database*, Number 173, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, Abrufdatum: 27.08.2019.
- [116] R. Wisbrun, I. Schechter, R. Niessner, H. Schroeder, K. L. Kompa, „Detector for Trace Elemental Analysis of Solid Environmental Samples by Laser Plasma Spectroscopy“, *Analytical Chemistry* **66**, 2964–2975 (1994).
- [117] 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**, 115–121 (2018).
- [118] P. J. Wozniakiewicz, A. Kearsley, M. Burchell, M. C. Price, H. Ishii, M. J. Cole, „Preparation of large Stardust aluminum foil craters for analysis“, *Meteoritics & Planetary Science* (2018).
- [119] A. Stahr, *Bodendichte*, Magazin für Boden und Garten, URL: <http://www.ahabc.de/bodeneigenschaften/bodendichte/>, Abrufdatum: 27.08.2019.
- [120] E. H. Piepmeier, H. V. Malmstadt, „Q-Switched laser energy absorption in the plume of an aluminum alloy“, *Anal. Chem.* **41**, 700–707 (1969).
- [121] M. Gaft, L. Nagli, I. Fasaki, M. Kompitsas, G. Wilsch, „Laser-induced breakdown spectroscopy for on-line sulfur analyses of minerals in ambient conditions“, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **64**, 1098–1104 (2009).
- [122] N. Idris, K. Lahna, Fadhli, M. Ramli, „Study on Emission Spectral Lines of Iron, Fe in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) on Soil Samples“, *Journal of Physics: Conference Series* **846**, 012020 (2017).
- [123] S. S. Shapiro, M. B. Wilk, „An analysis of variance test for normality (complete samples)†“, *Biometrika* **52**, 591–611 (1965).
- [124] V. Motto-Ros, D. Syvilay, L. Bassel, E. Negre, F. Trichard, F. Pelascini, J. E. Haddad, A. Harhira, S. Moncayo, J. Picard, D. Devismes, B. Bousquet, „Critical aspects of data analysis for quantification in laser-induced breakdown spectroscopy“, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **140**, 54–64 (2018).
- [125] F. E. Grubbs, „Procedures for Detecting Outlying Observations in Samples“, *Technometrics* **11**, 1–21 (1969).
- [126] H. Shirvani-Mahdavi, P. Shafiee, „Quantitative analysis of soil calcium by laser-induced breakdown spectroscopy using addition and addition-internal standardizations“, *Measurement Science and Technology* **27**, 125502 (2016).

- [127] R. Matschat, J. Hinrichs, H. Kipphardt, „Application of glow discharge mass spectrometry to multielement ultra-trace determination in ultrahigh-purity copper and iron: a calibration approach achieving quantification and traceability“, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **386**, 125–141 (2006).
- [128] Deutsches Institut für Normung e.V., *DIN ISO 10694:1996-08, Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von organischem Kohlenstoff und Gesamtkohlenstoff nach trockener Verbrennung (Elementaranalyse) (ISO 10694:1995)*, Beuth Verlag, 1996.
- [129] Deutsches Institut für Normung e.V., *DIN 18128:2002-12, Baugrund - Untersuchung von Bodenproben - Bestimmung des Glühverlustes*, Beuth Verlag, 2002.
- [130] Deutsches Institut für Normung e.V., *DIN ISO 11465:1996-12, Bodenbeschaffenheit - Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehalts auf Grundlage der Masse - Gravimetrisches Verfahren (ISO 11465:1993)*, Beuth Verlag, 1996.
- [131] LTB Lasertechnik Berlin GmbH, *Application Note – Forensics 1, Investigation of Car Paint Coatings with the Combined Raman LIBS System CORALIS*, URL: http://www.ltb-berlin.de/assets/uploads/application-note-forensics_car_paint_coatings.pdf, Abrufdatum: 03.11.2019.