

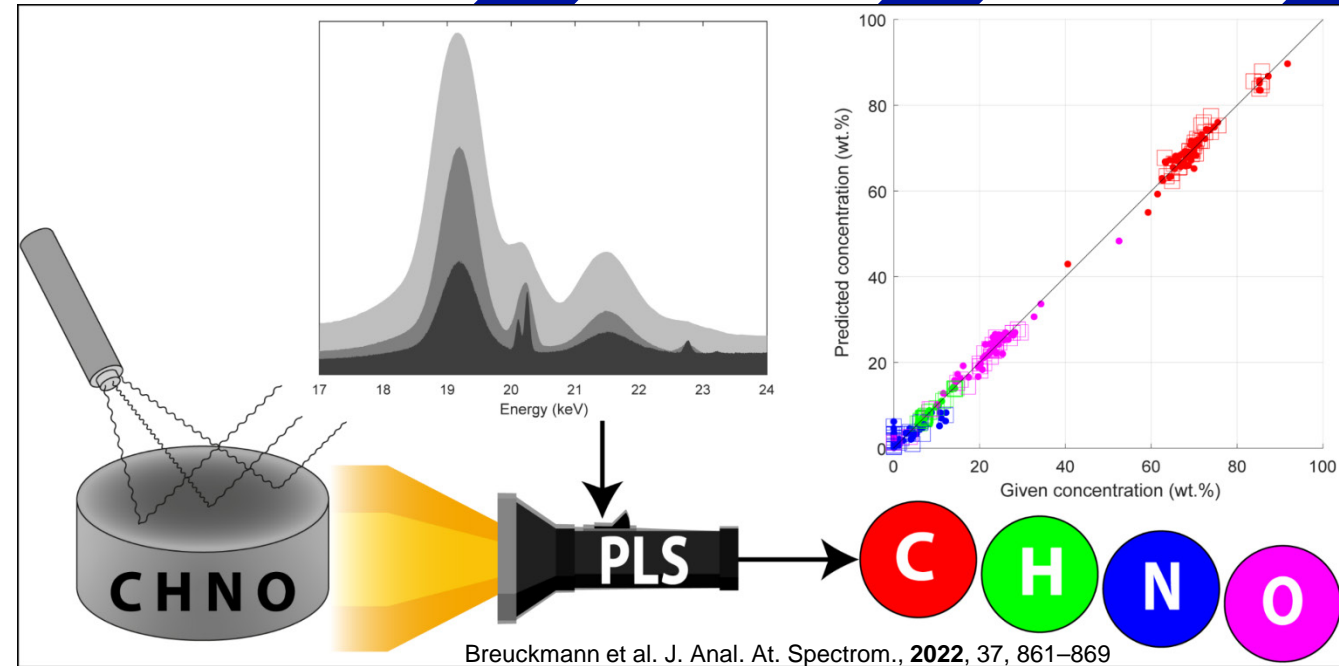
# Beleuchtung der dunklen Matrix

CHNO-Zusammensetzung  
für semi-quantitative  
Auswertungen

Michael Breuckmann (FH Münster)

Prof. Dr. Ursula E. A. Fittschen (TU Clausthal)

Prof. Dr. Martin Kreyenschmidt (FH Münster)







# Einführung

RFA-Spektren

CHNO-  
Bestimmung



Kunststoffproben, variierende Analyten- und Matrixzusammensetzungen,  
Einzelement-Kalibriermaterialien: Al, Zn, Br, Cd, Ba, Pb



# Einführung



# Einführung

## RFA-Quantifizierung und Streuung

- Standardfreie RFA-Quantifizierungen benötigen die **vollständige Matrix-Zusammensetzung**

$$w_i = a_0 + a_1 \cdot I_i \cdot \left( 1 + \sum_{i \neq j} \alpha_{i,j} \cdot w_j \right)$$

- Gestreute **Röhrenstrahlung** kann als „**Fingerabdruck**“ der Probenzusammensetzung angesehen und genutzt werden!

$$I = I_0 e^{-\mu_{CP} \cdot x}$$

$$\mu_{CP} = \sum_i \tau_i + \sigma_i = f(Z_i, w_i, E)$$

$w_i$	Gesuchter Elementmassenanteil
$a_0, a_1$	Kalibrierkoeffizienten
$I_i$	Linienintensität
$\alpha_{i,j}$	Einflussparameter zwischen Elementen
$w_j$	Elementmassenanteil <b>aller anderen Elemente</b>

Massenabsorption ist abhängig von der Probenzusammensetzung und betrachteten Energie

# Einführung

## RFA-Quantifizierung und Streuung

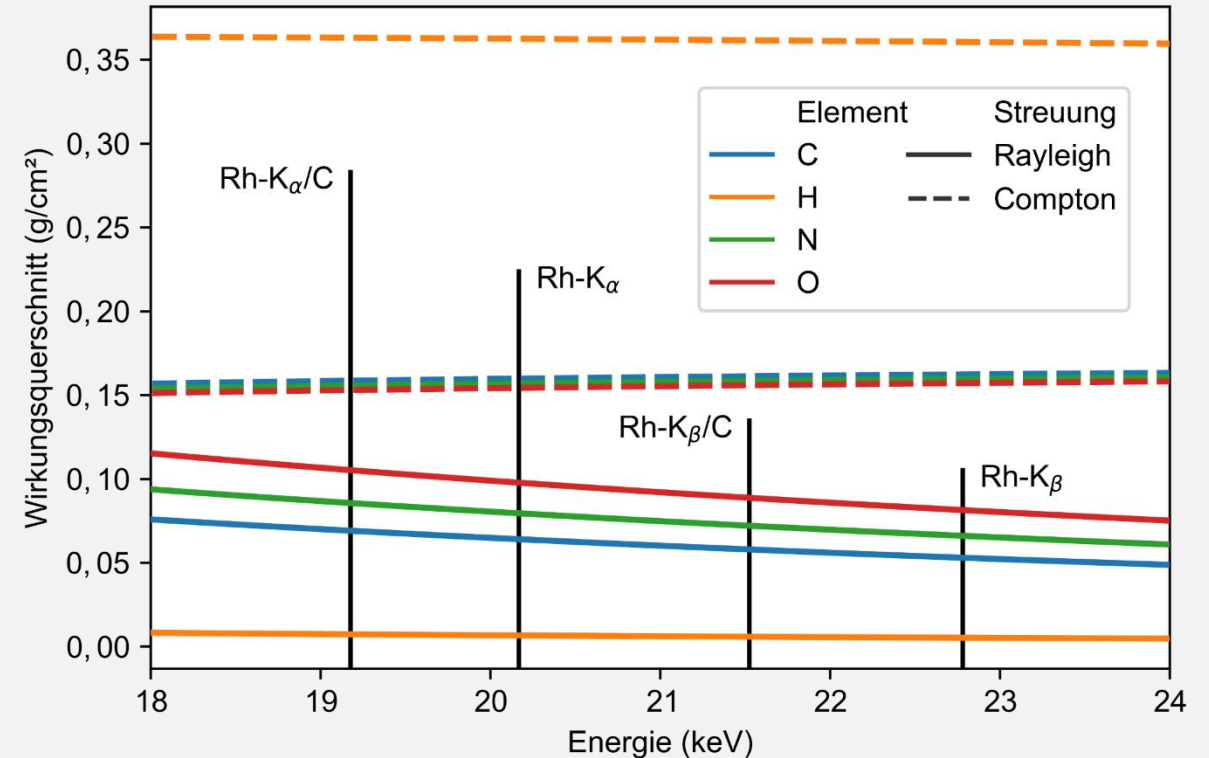
- Standardfreie RFA-Quantifizierungen benötigen die **vollständige Matrix-Zusammensetzung**

$$w_i = a_0 + a_1 \cdot I_i \cdot \left( 1 + \sum_{i \neq j} \alpha_{i,j} \cdot w_j \right)$$

- Gestreute **Röhrenstrahlung** kann als „**Fingerabdruck**“ der Probenzusammensetzung angesehen und genutzt werden!

$$I = I_0 e^{-\mu_{CP} \cdot x}$$

$$\mu_{CP} = \sum_i \tau_i + \sigma_i = f(Z_i, w_i, E)$$



Querschnitte der Compton- und Rayleigh-Streuung nach Elam et al. über *xraylib*

# Einführung

## RFA-Quantifizierung und Streuung

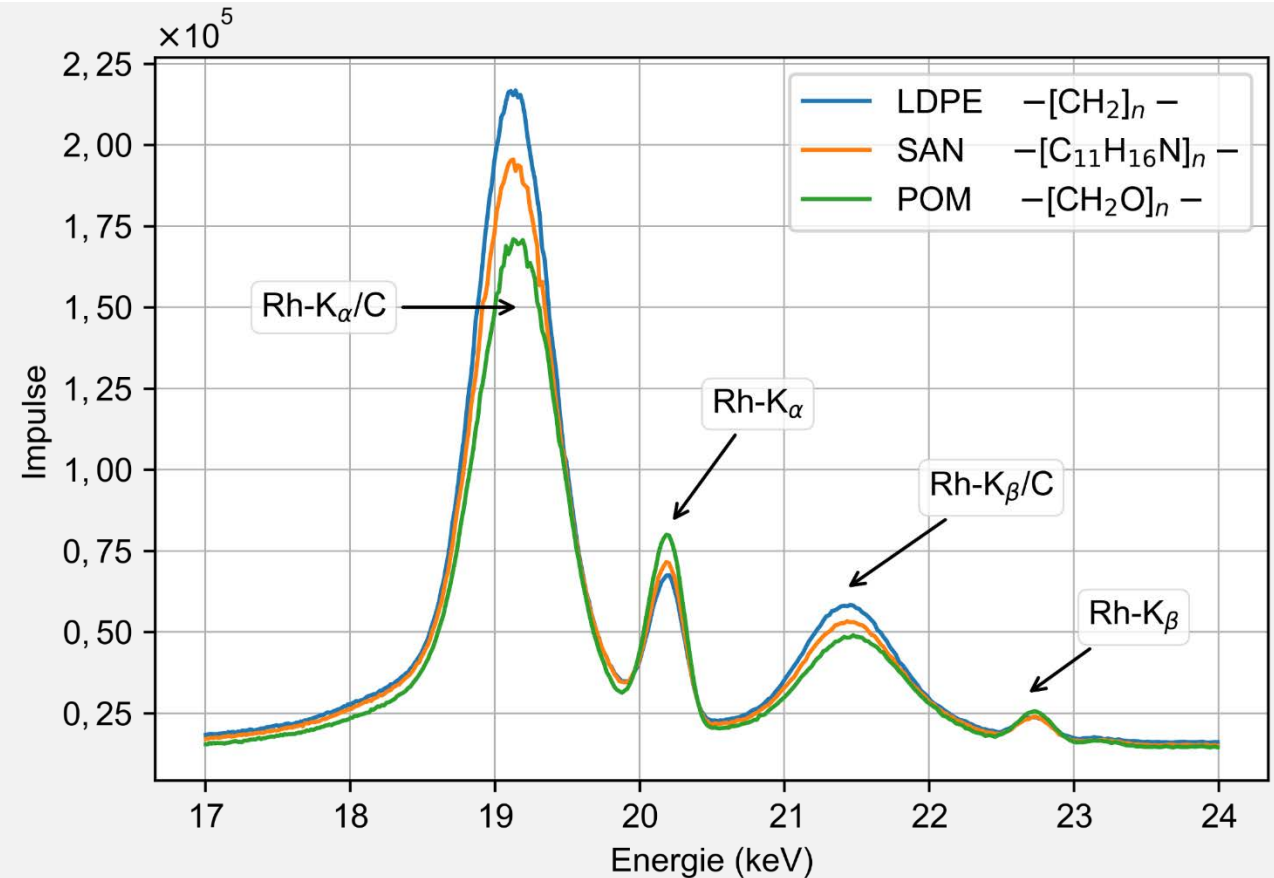
- Standardfreie RFA-Quantifizierungen benötigen die **vollständige Matrix-Zusammensetzung**

$$w_i = a_0 + a_1 \cdot I_i \cdot \left( 1 + \sum_{i \neq j} \alpha_{i,j} \cdot w_j \right)$$

- Gestreute **Röhrenstrahlung** kann als „**Fingerabdruck**“ der Probenzusammensetzung angesehen und genutzt werden!

$$I = I_0 e^{-\mu_{CP} \cdot x}$$

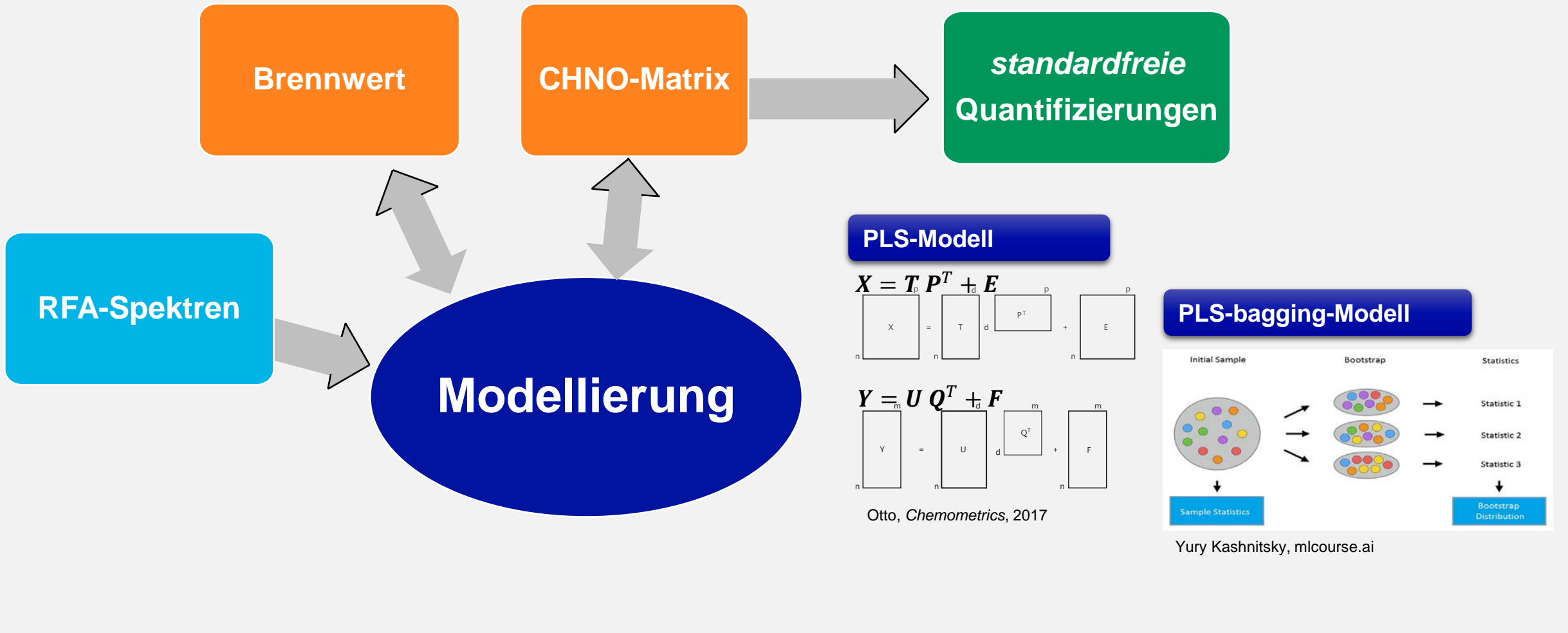
$$\mu_{CP} = \sum_i \tau_i + \sigma_i = f(Z_i, w_i, E)$$



WD-RFA-Streuspektren von Proben gleicher Masse

# Einführung

## Methodik

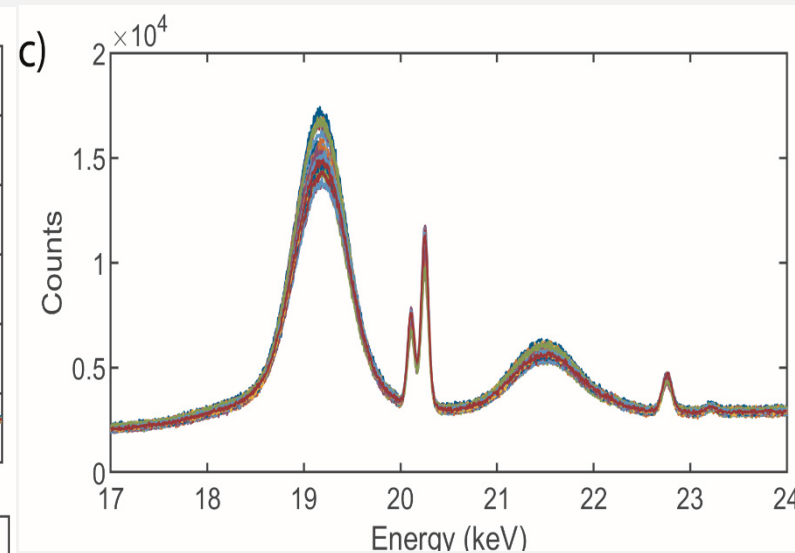
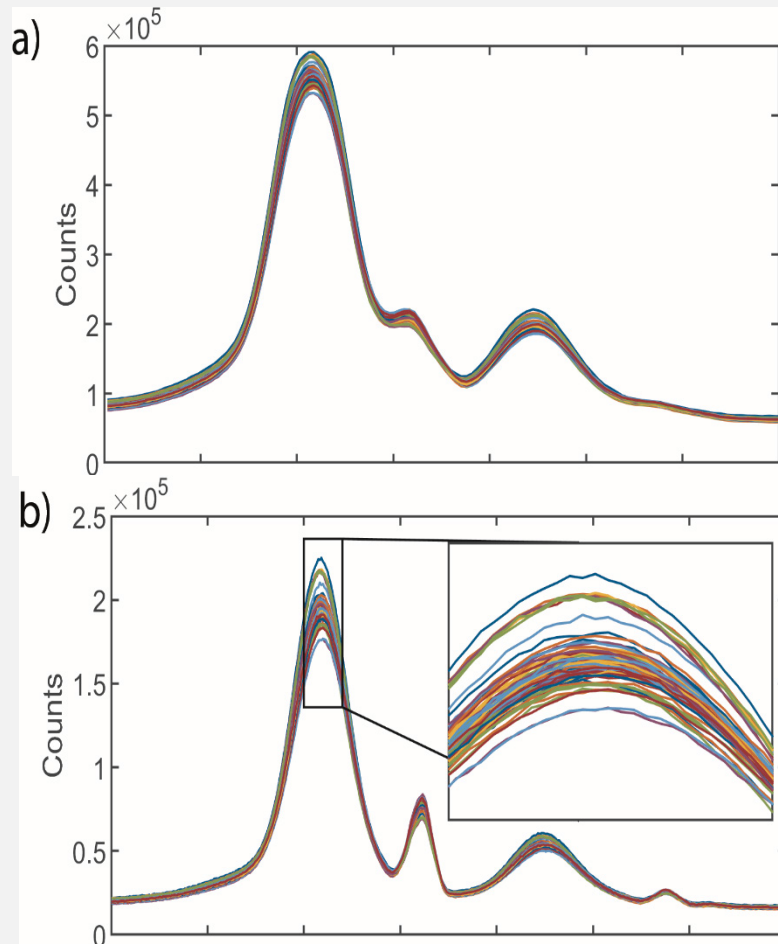




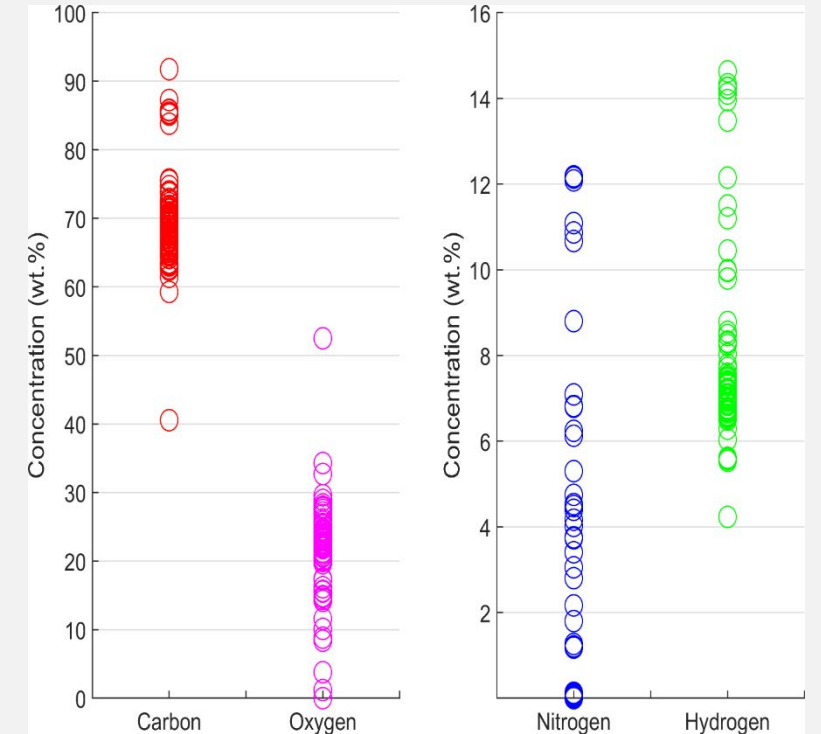


# Polymere

## Partial Least Squares-Modellierung der CHNO-Anteile



RFA-Spektrometer	S4 Pioneer (Bruker AXS)	
Röntgenröhre (Anode)	Rhodium (Rh)	
Röhrenspannung/ -strom	60 kV / 50 mA	
Energiebereich	17–24 keV	
Kristall / Kollimator	a) geringe Auflösung	LiF (200) / 0.46°
	b) mittlere Auflösung	LiF (220) / 0.23°
	c) hohe Auflösung	LiF (420) / 0.12°

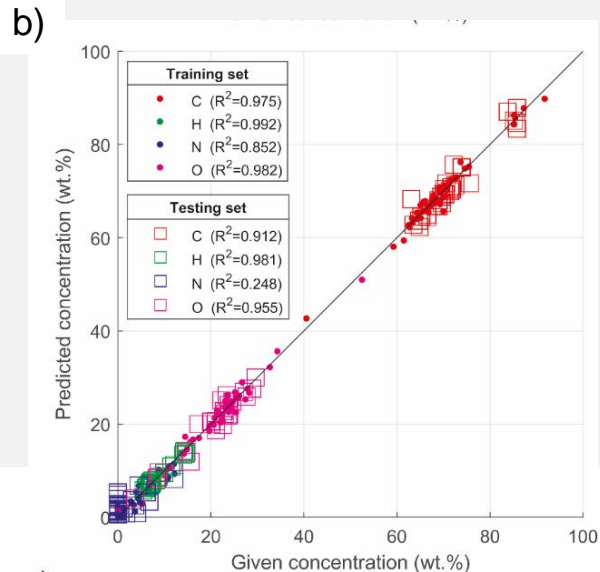
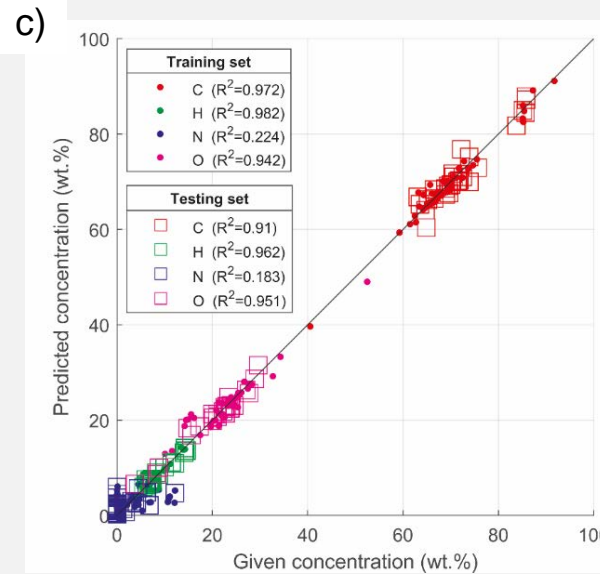
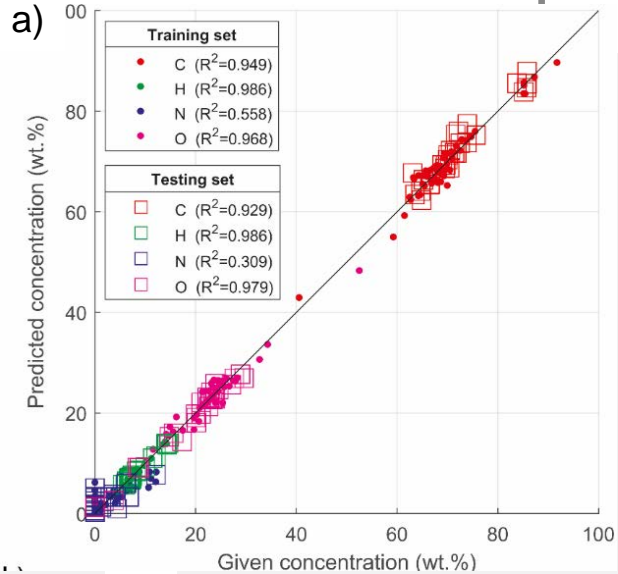


CHNO-Referenzwerte aus Elementaranalyse  
(BAM, O-Anteil bilanziert)

Breuckmann et al. J. Anal. At. Spectrom., 2022, 37, 861–869

# Polymere

## Partial Least Squares-Modellierung der CHNO-Anteile



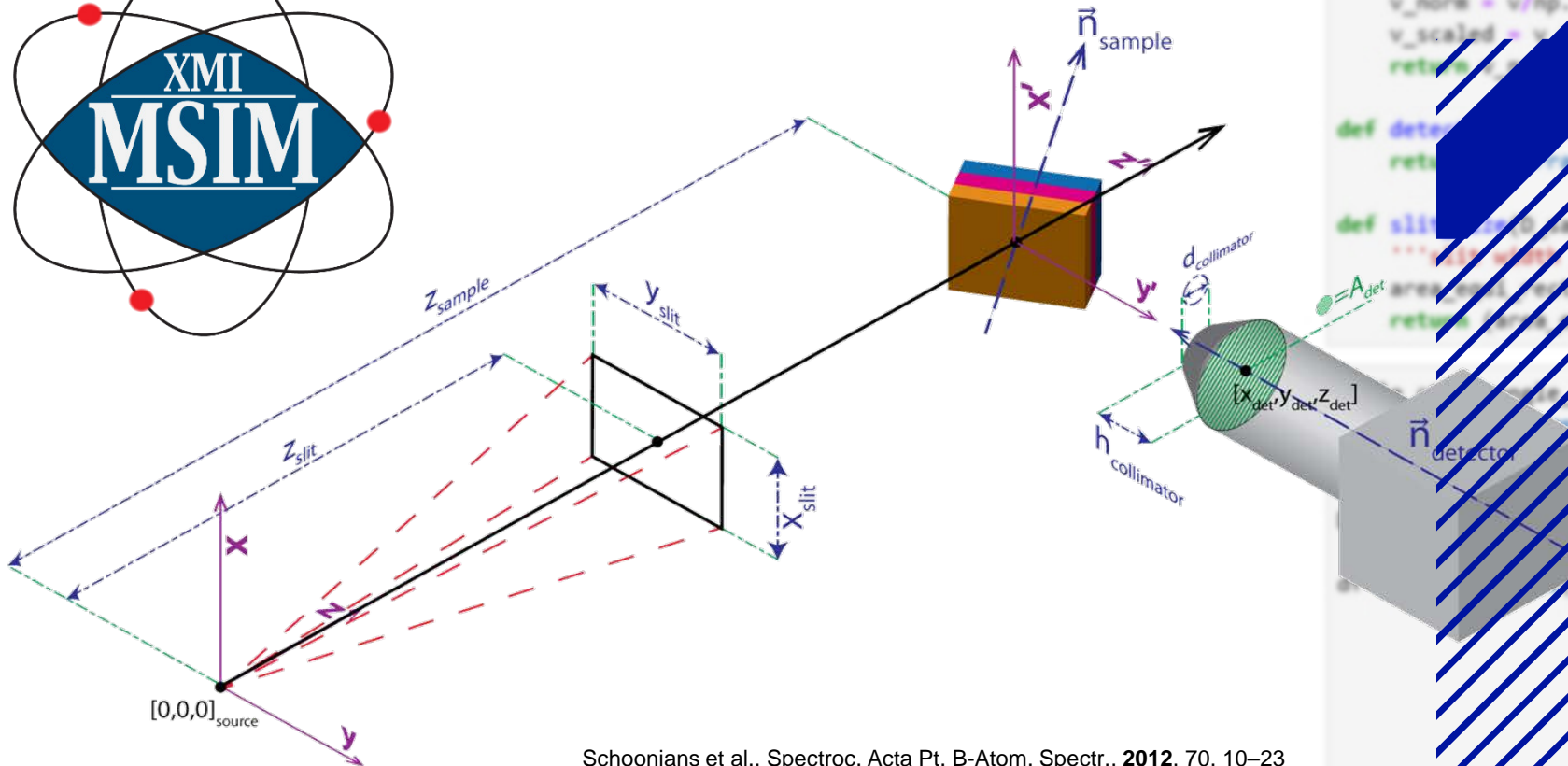
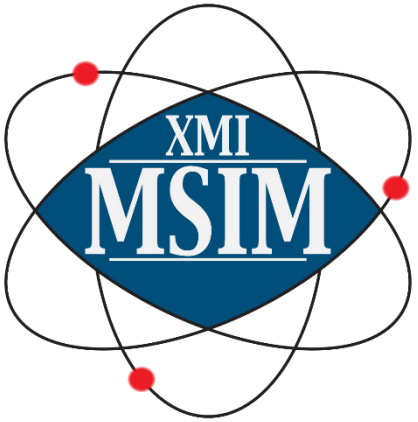
$$\text{wavg. RMSE} = \sum_{i=1}^4 \left( \text{RMSE}_i \frac{\bar{y}_i}{\sum_{k=1}^4 \bar{y}_k} \right)$$

Spektrale Auflösung	Element	Trainingsdaten (wt.%)		Testdaten (wt.%)	
		RMSE	wavg. RMSE	RMSE	wavg. RMSE
a) Gering	C	1.8	1.6	1.8	1.6
	H	0.22		0.3	
	N	2.4		2.4	
	O	1.7		1.3	
b) Mittel	C	1.2	1.1	2.0	1.9
	H	0.17		0.4	
	N	1.4		2.5	
	O	1.2		2.0	
c) Hoch	C	1.3	1.4	2.0	1.9
	H	0.25		0.54	
	N	3.2		2.6	
	O	2.2		2.0	

Breuckmann et al. J. Anal. At. Spectrom., 2022, 37, 861–869



# Streuwinkeleinfluss



```
(phi=40):
    sample normal vector
    [[0],[-1],[np.tan(np.radians(phi))]]

v_norm = v/np.linalg.norm(v)
return v_norm.round(8)

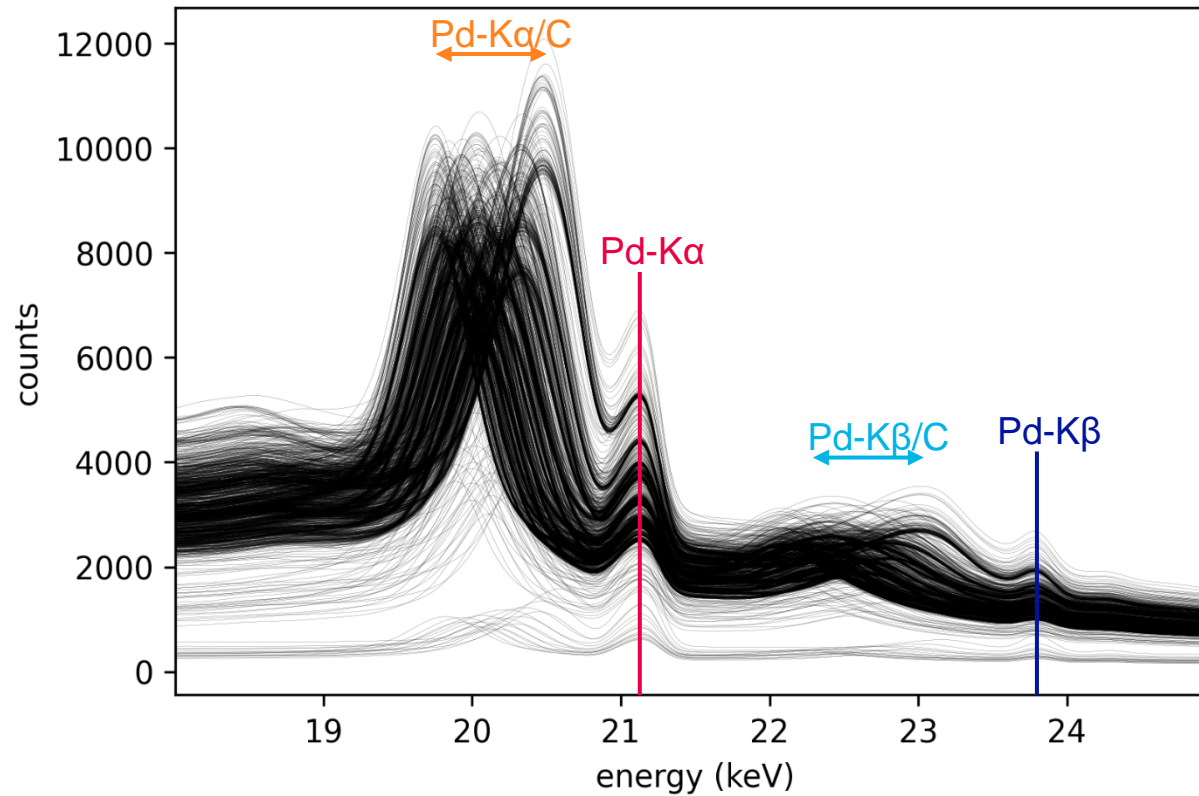
def detector_normal(phi=40, sample_detector=2.0):
    '''detector normal vector as distance sample-detector'''
    v = np.array([[0],[1],[np.tan(math.pi-(math.radians(phi)))]])
    v_norm = v/np.linalg.norm(v)
    v_scaled = v_norm*sample_detector
    return v_scaled.round(8)

def slit(x_slit,y_slit,z_slit):
    '''slit geometry'''
    area = x_slit*y_slit
    return area

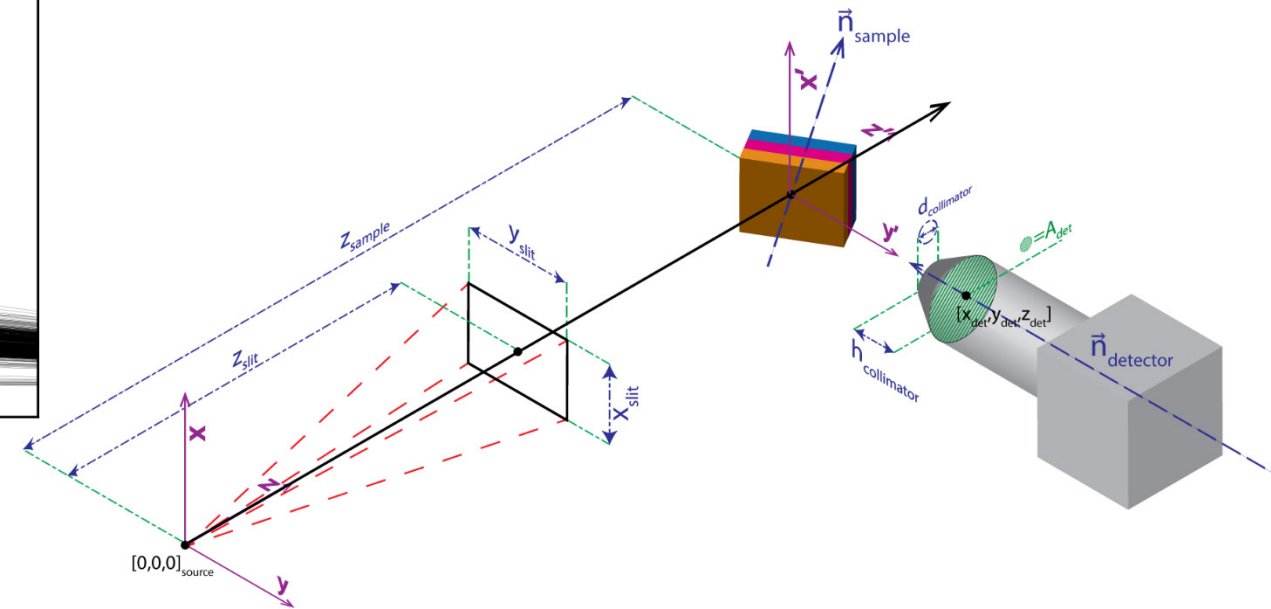
def collimator(d_collimator,h_collimator):
    '''collimator geometry'''
    area = d_collimator*h_collimator
    return area
```

# Streuwinkeleinfluss

## Monte Carlo-Simulationen (XMI-MSIM)



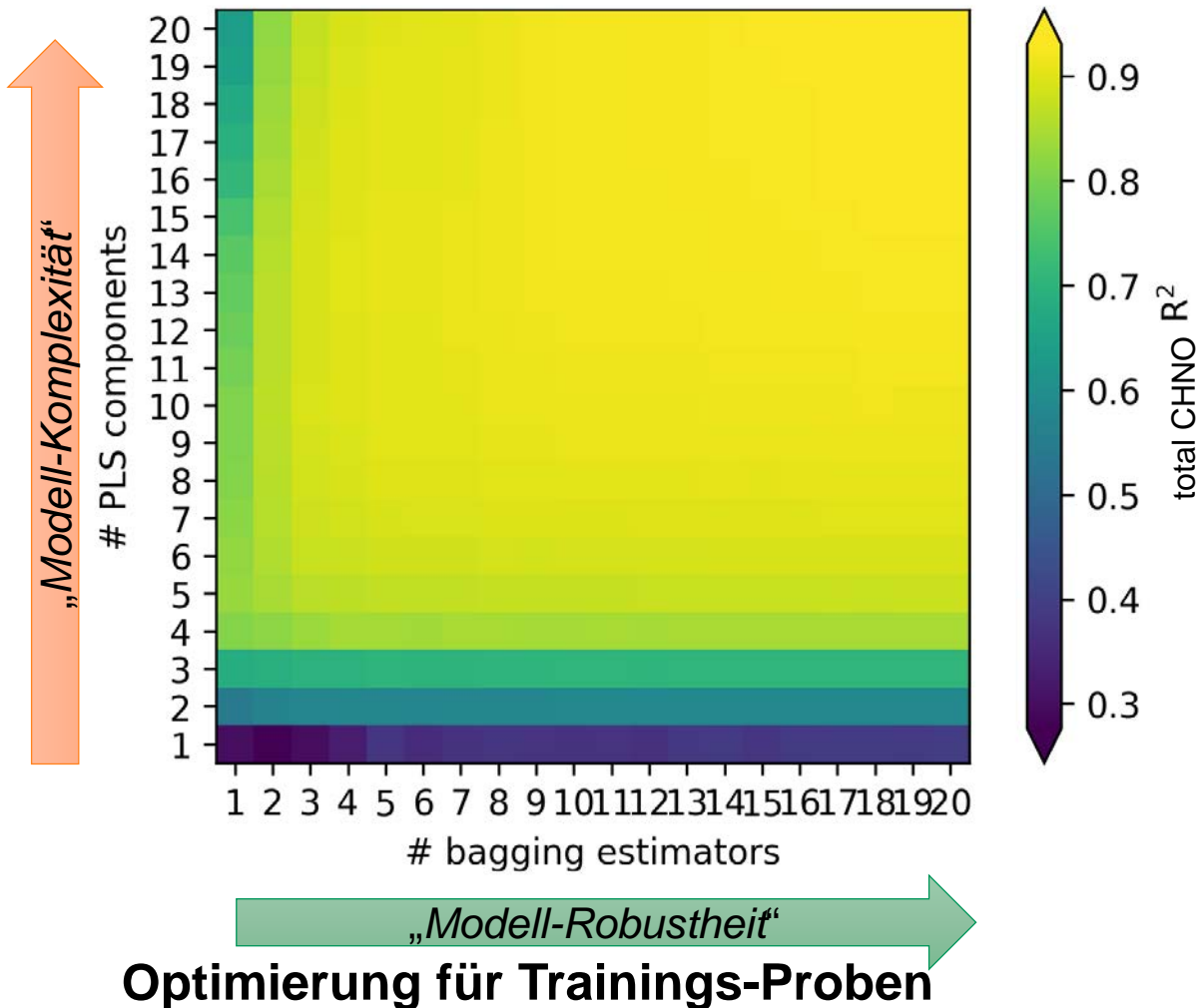
Simulierte ED-RFA-Spektren der Pd-K-Serie,  
105 polymere Materialien, 16 Geometrien



Schoonjans et al., Spectrosc. Acta Pt. B-Atom. Spectr., **2012**, 70, 10–23

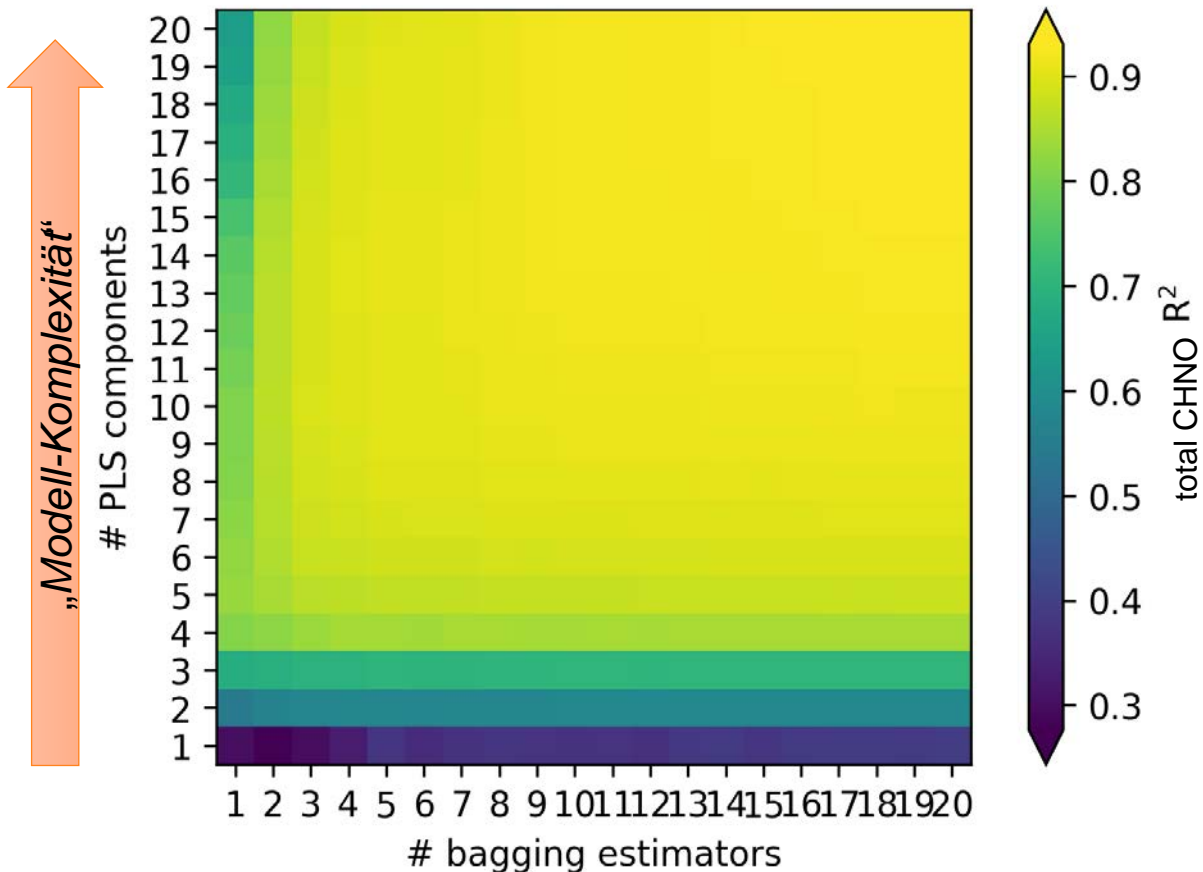
# PLS-bagging-Modellierung

Parameter-Optimierung, Einfallswinkel: 40°, Detektionswinkel: 60°

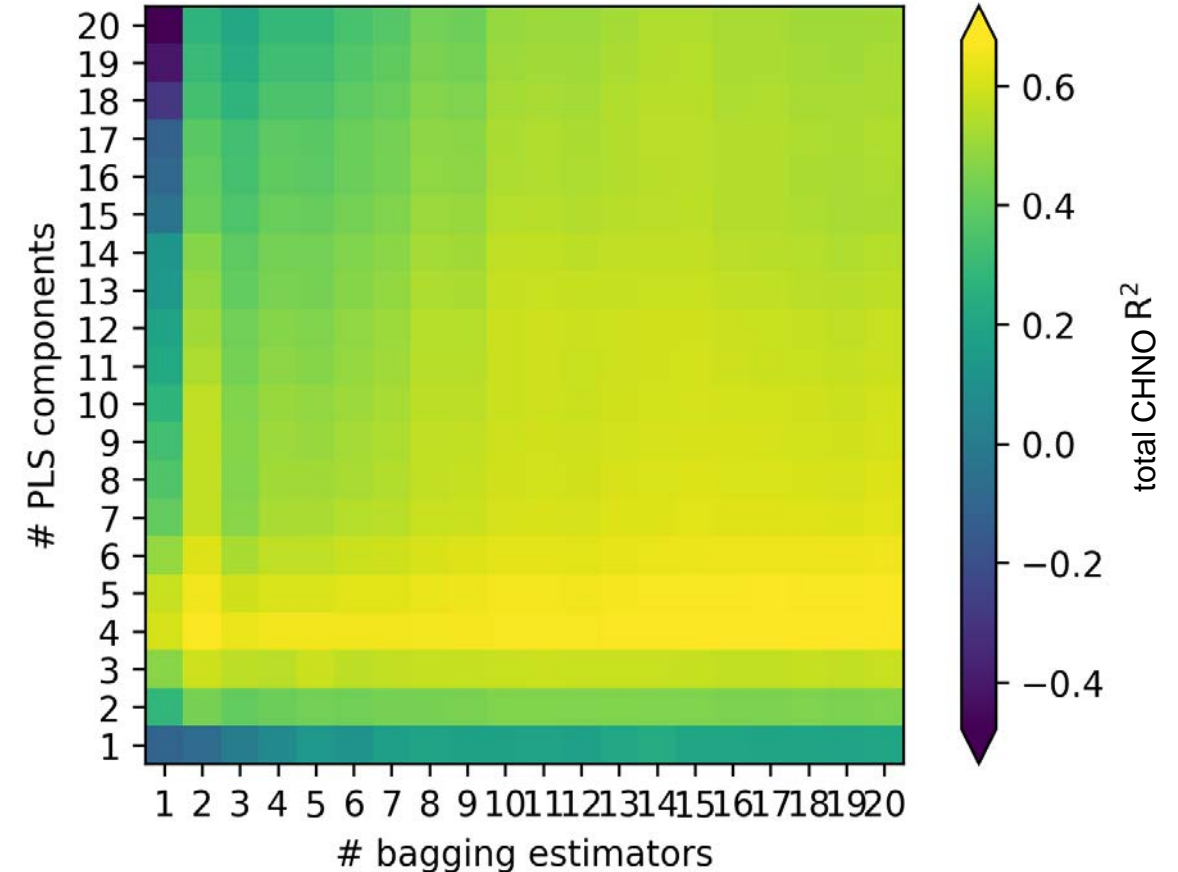


# PLS-bagging-Modellierung

Parameter-Optimierung, Einfallswinkel: 40°, Detektionswinkel: 60°



Optimierung für Trainings-Proben



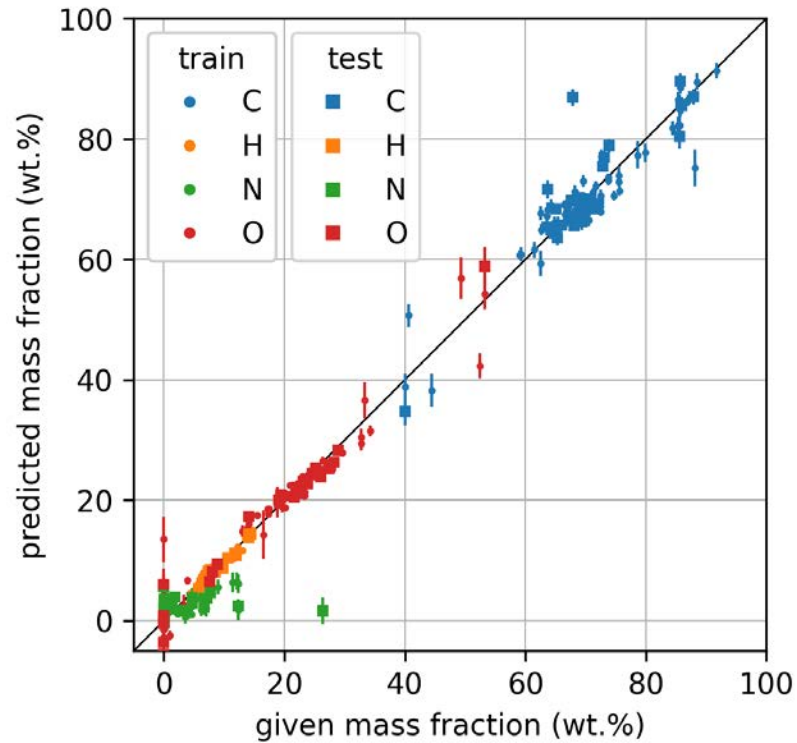
Optimierung für Test-Proben

„Modell-Komplexität“

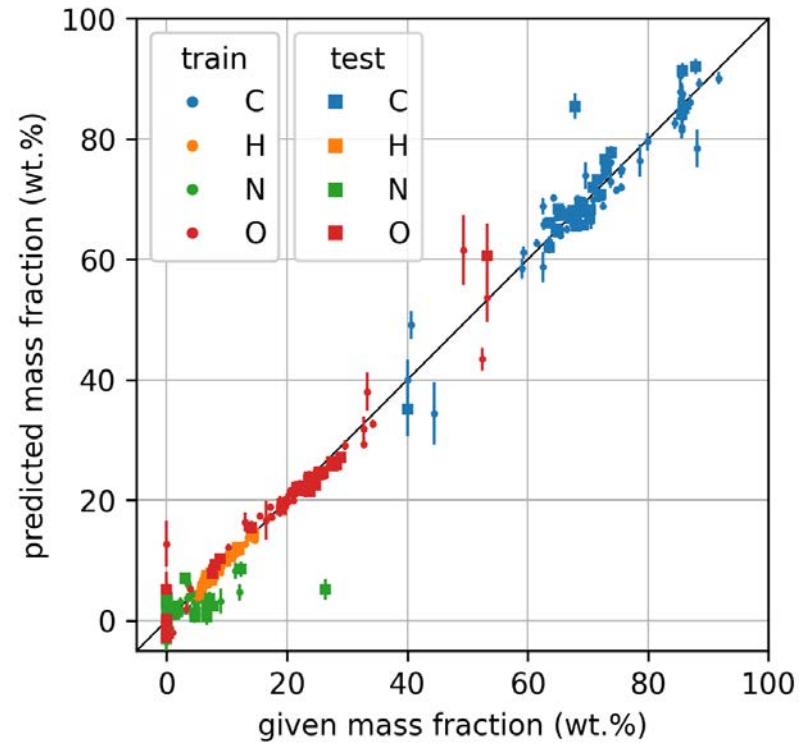
„Modell-Robustheit“

# PLS-bagging-Modellierung

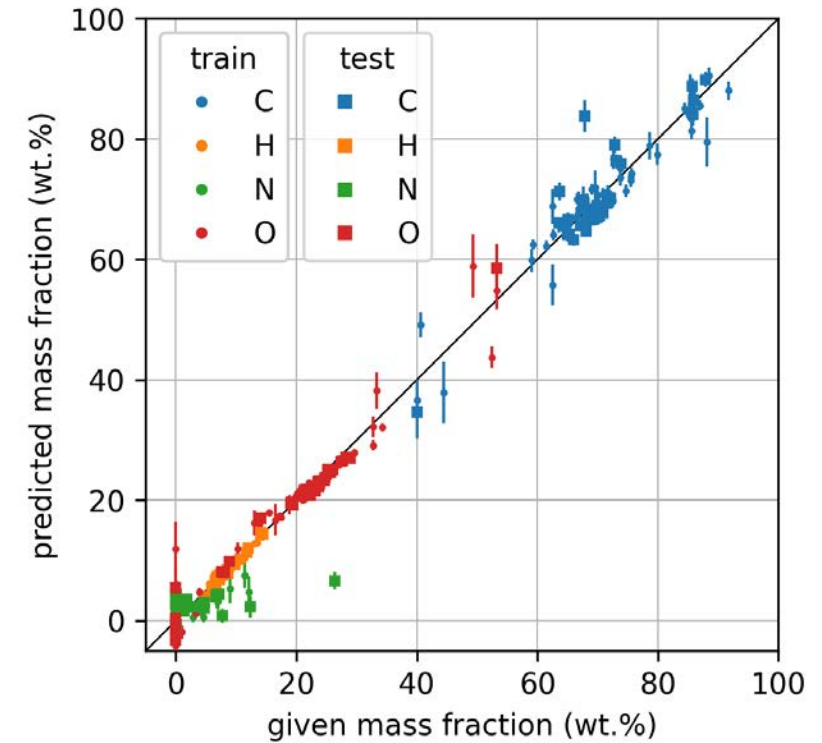
## Wiederfindungen



Einfall-Detektion: **30° / 30°**



**40° / 60°**



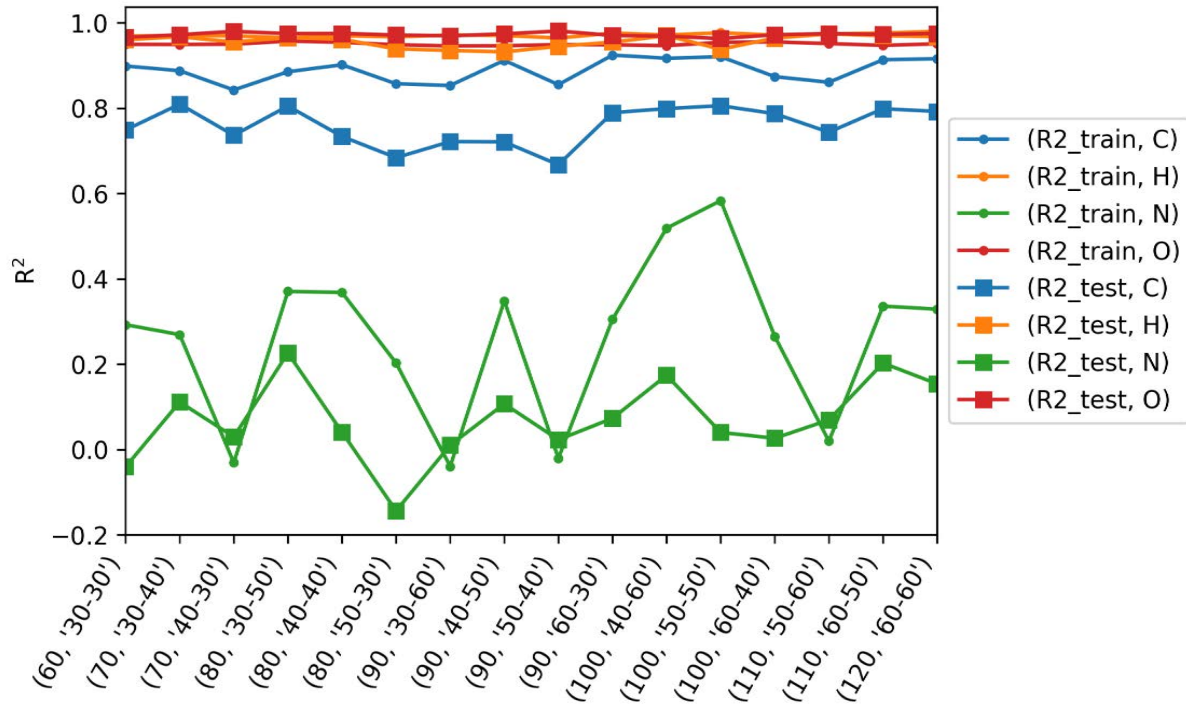
**60° / 60°**

Fehlerbalken für die Standardabweichung der *Bootstrap*-Proben

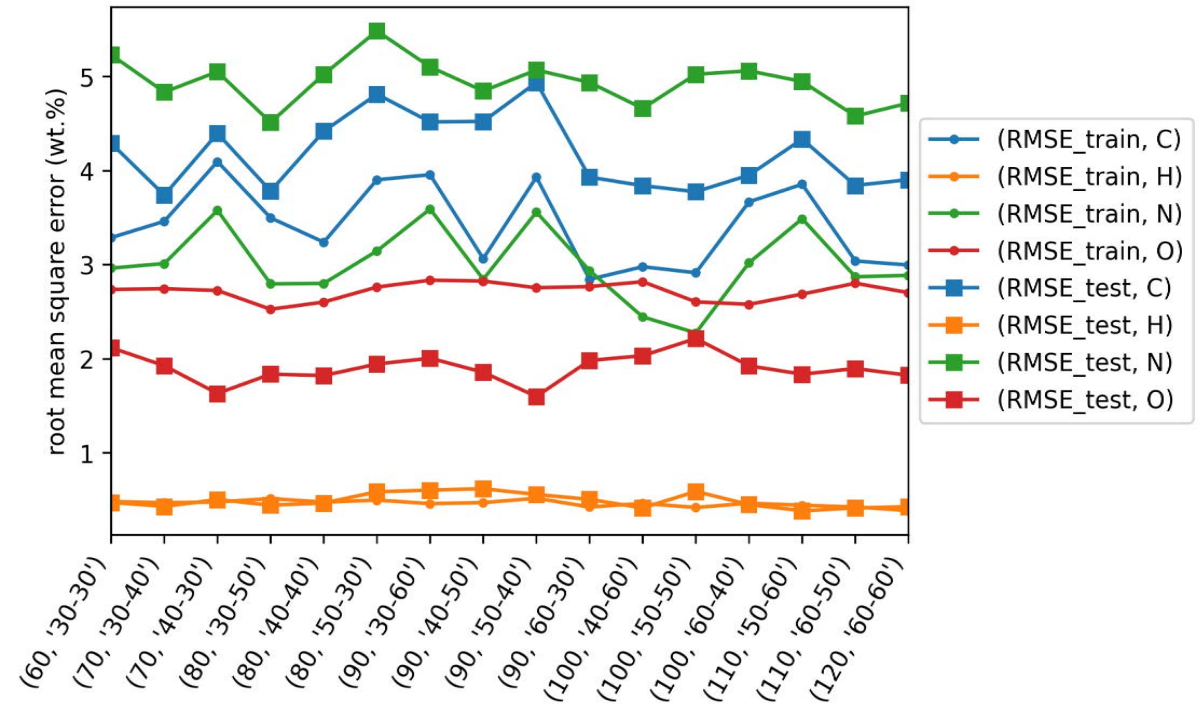


# PLS-bagging-Modellierung

## Streuwinkelabhängige Modellbeurteilung



**$R^2$  des PLS-bagging zeigt keine starke Abhängigkeit vom Streuwinkel.**



**RMSE des PLS-bagging zeigt keine starke Abhängigkeit vom Streuwinkel.**





# Sekundärbrennstoffe (SBS)

Brennwert

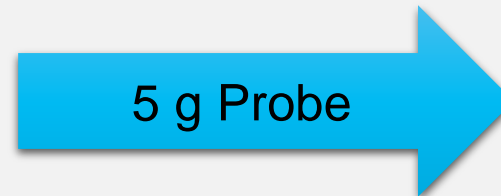


# Sekundärbrennstoffe

## Probenvorbereitung



Heißeinbettpresse





# Sekundärbrennstoffe

## Mikroskopie



Fluff-Material



“Kurzfaser”



Faserschlamm



# Sekundärbrennstoffe

## Ringversuch *SRF19XRF*

Umweltbundesamt GmbH  
Spittelauer Lände 5  
1090 Wien/Österreich

Tel.: +43-(0)1-313 04  
Fax: +43-(0)1-313 04/5400

office@umweltbundesamt.at  
www.umweltbundesamt.at

PERSPEKTIVEN FÜR **umweltbundesamt**<sup>U</sup>  
UMWELT & GESELLSCHAFT

**Solid recovered fuels - Determination of elemental composition  
by X-ray fluorescence (ISO/AWI TS 22940:2019)**

**Information for registered participants  
about the details of the inter-laboratory comparison  
'SRF19XRF'**





# Sekundärbrennstoffe

## Präparation

- **Proben**

- SRF-A: kommunaler Abfall
- SRF-B: gewerblicher Abfall
- SRF-C: kommunaler Klärschlamm

- **Analyten:** Al, Sb, As, Br, Cd, Ca, Cl, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Mo, Ni, P, K, Si, Na, S, Ti, Sn, Ti, V, Zn

- 25 internationale Labors



SRF-A



SRF-B



SRF-C

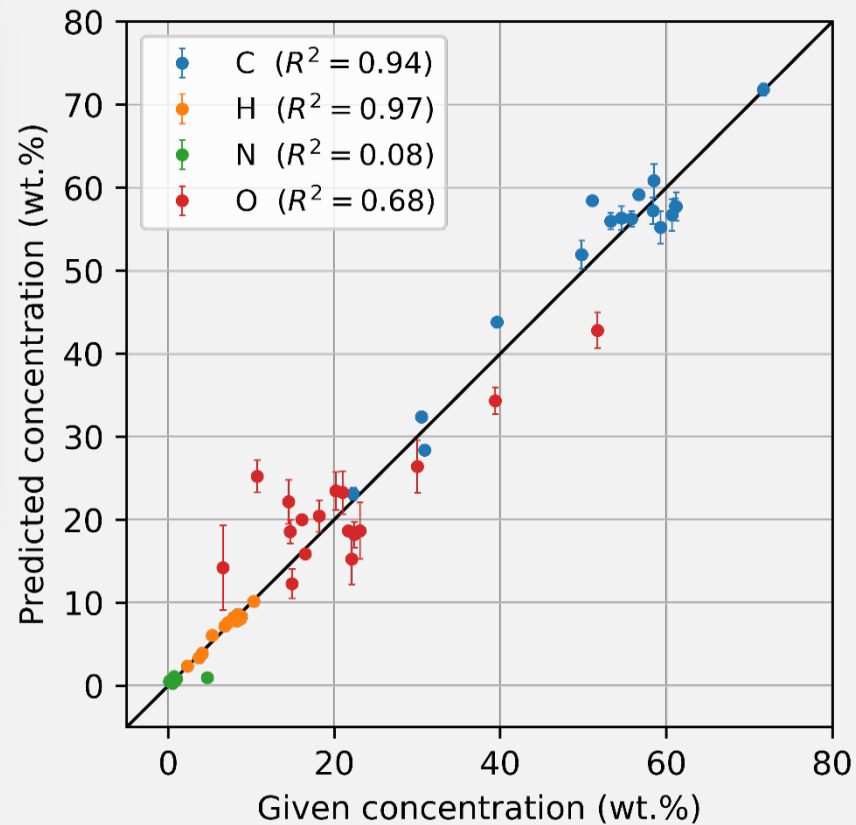


# Sekundärbrennstoffe

## CHNO-Kalibrierung



S8 Tiger (Bruker AXS)



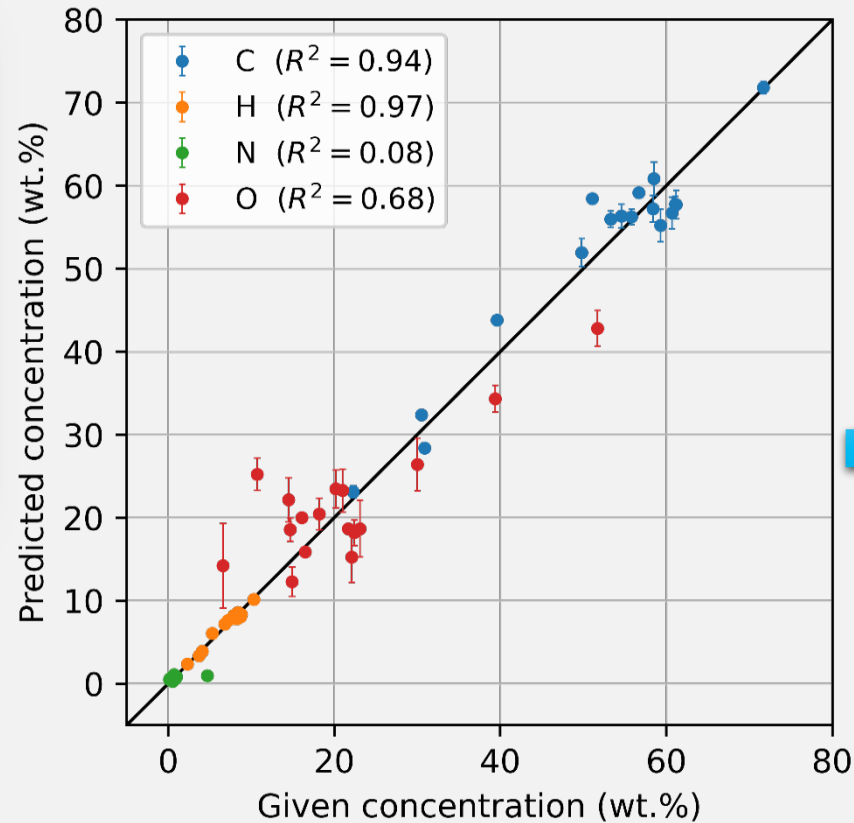
Multivariate CHNO-Kalibrierung (PLS-bagging)

# Sekundärbrennstoffe

## CHNO-Kalibrierung



S8 Tiger (Bruker AXS)



Multivariate CHNO-Kalibrierung (PLS-bagging)

	C	H	N	O
SRF-A	72	121	1	12
SRF-B	78	132	1	17
SRF-C	97	164	1	30

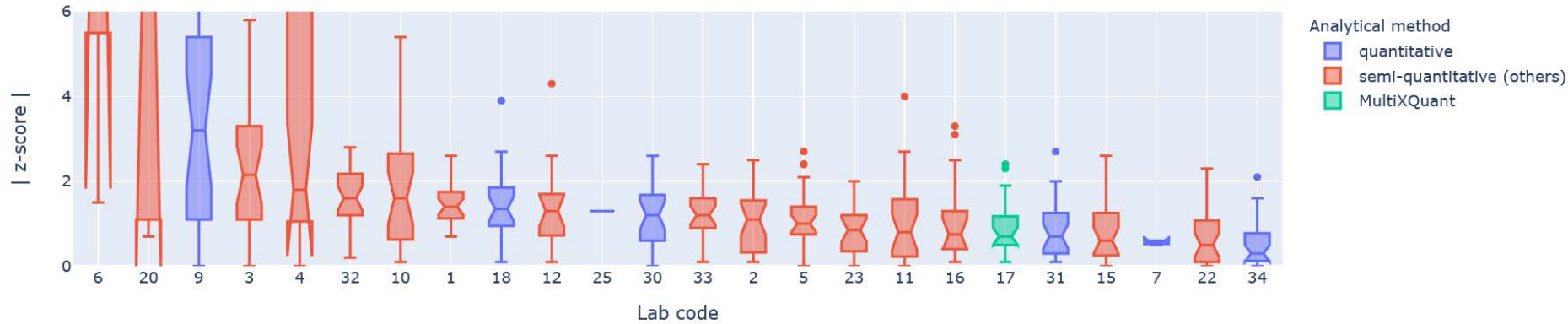
Vorhergesagte CHNO-Matrices



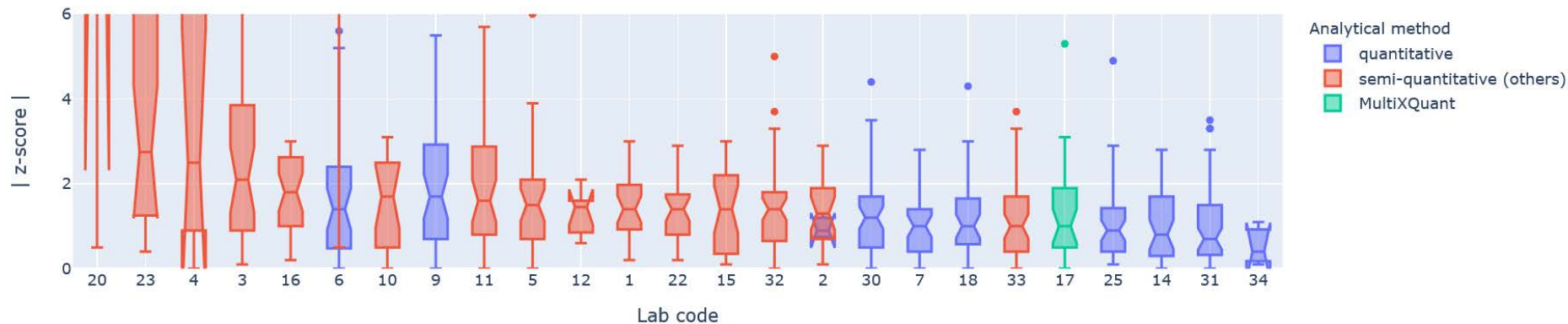
# Sekundärbrennstoffe

## Element-Wiederfindungen

Major elements (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si, Ti)



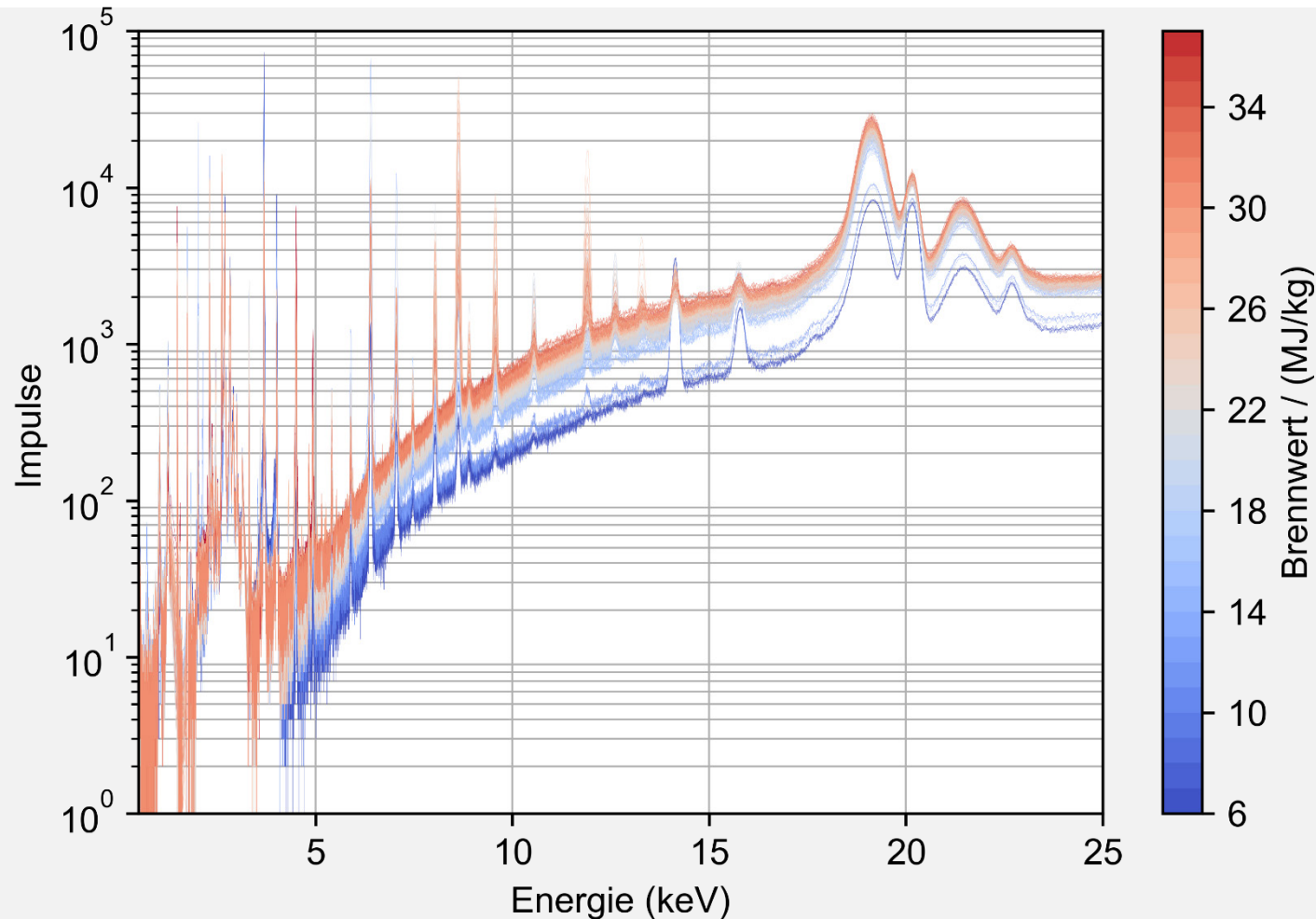
Trace elements (As, Br, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Pb, S, Sb, Sn, Tl, V, Zn)



**MultiXQuant**  
(diese Arbeit)  
weist als semi-quantitative Methode die geringsten Abweichungen zu Referenzlabors auf.

# Sekundärbrennstoffe

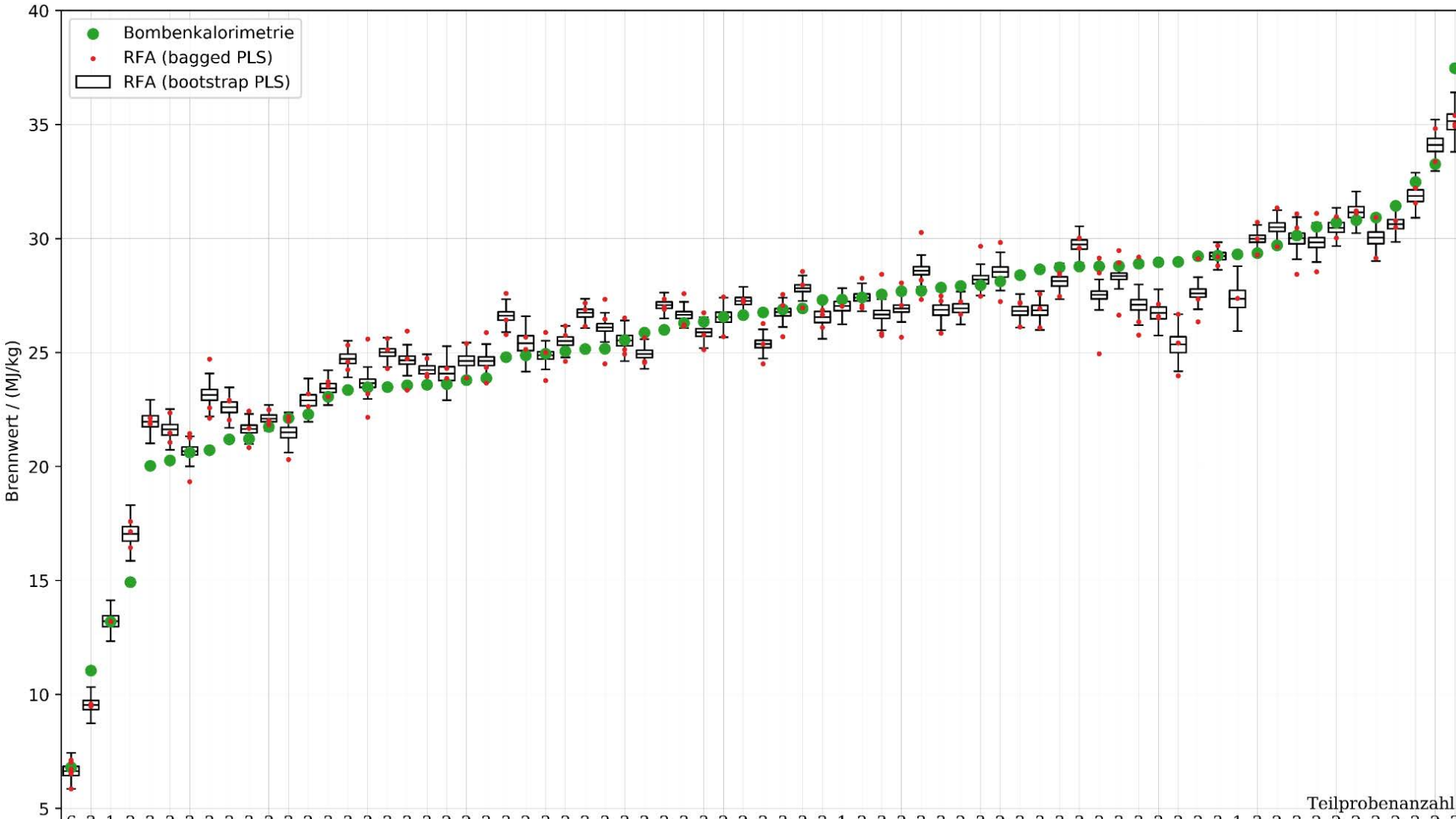
## Brennwert



WD-RFA-Spektren von 247  
SBS-Proben (inkl. Replikate,  
S8 Tiger)

# Sekundärbrennstoffe

## Wiederfindungen der Brennwerte



Vorhergesagter  
Brennwert durch  
PLS-bagging-Modell  
(MultiXQuant)



# Zusammenfassung

- CHNO-Matrixzusammensetzung ist aus der Anodenstreuung bestimmbar
- CHNO-Matrixangabe führt zu verbesserten semi-quantitativen Ergebnissen
- Kombinationsmethode **MultiXQuant**:  
Optimierte Elementbestimmung in polymeren Materialien  
&  
Brennwertbestimmung aus *derselben* Messung



FH MÜNSTER  
University of Applied Sciences



TU Clausthal

Danke an  
Team Kreyenschmidt,  
Team Fittschen,  
WESSLING GmbH





FH MÜNSTER  
University of Applied Sciences



TU Clausthal

Danke an  
Team Kreyenschmidt,  
Team Fittschen,  
WESSLING GmbH



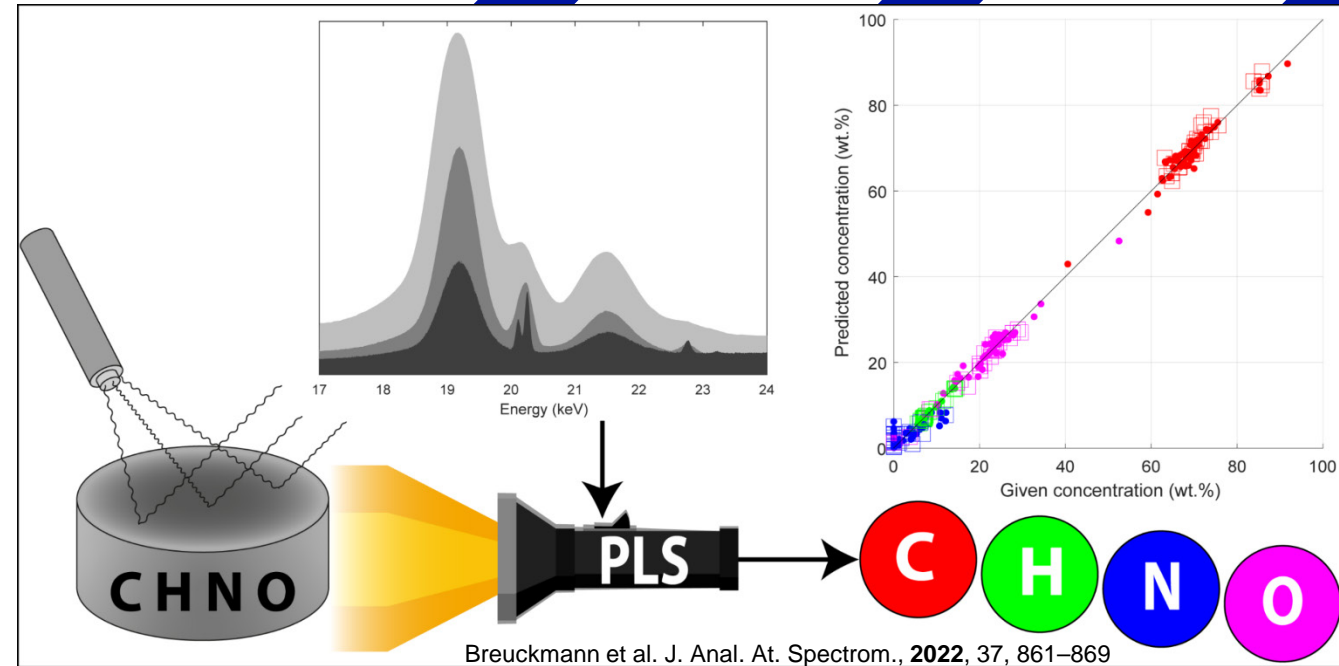
# Beleuchtung der dunklen Matrix

CHNO-Zusammensetzung  
für semi-quantitative  
Auswertungen

Michael Breuckmann (FH Münster)

Prof. Dr. Ursula E. A. Fittschen (TU Clausthal)

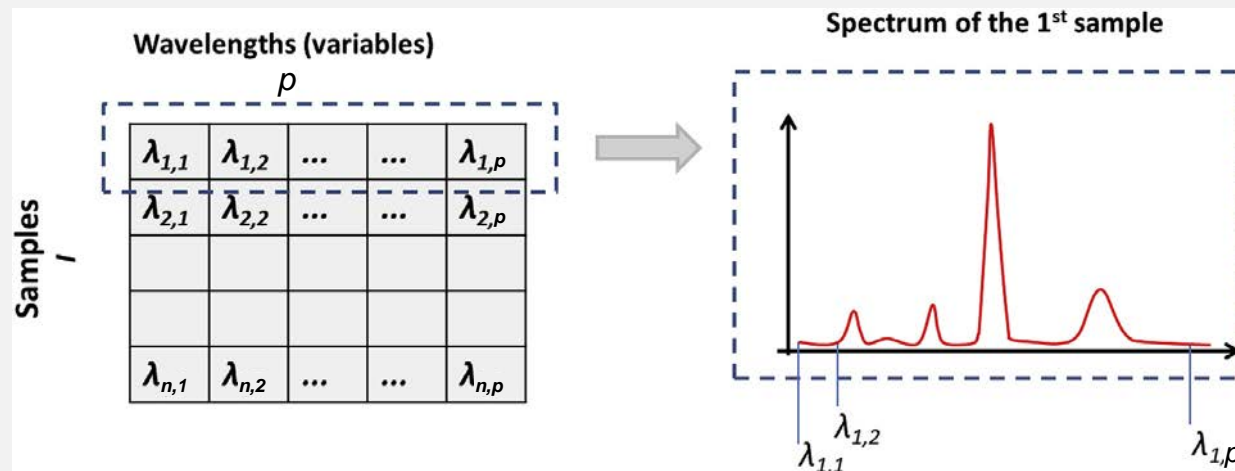
Prof. Dr. Martin Kreyenschmidt (FH Münster)



# Einführung

## Chemometrics: Partial Least Squares (PLS) Modeling

- Spectra can be represented as a matrix  $X$
- Multiple Linear Regression:  $Y = X B$
- PLS: Matrix decomposition into scores ( $T, U$ ) and loadings ( $P^T, Q^T$ )



V. Panchuk et al., Anal. Chim. Acta, 2018, 1040, 19–32

→ PLS scores **describe the relevant parts of spectra** AND have **maximum correlation** with target concentrations  $Y$

### PLS approach

$$X = T P^T + E$$

$n \times p$   $X = n \times d$   $T \times d \times p$   $P^T + n \times p$   $E$

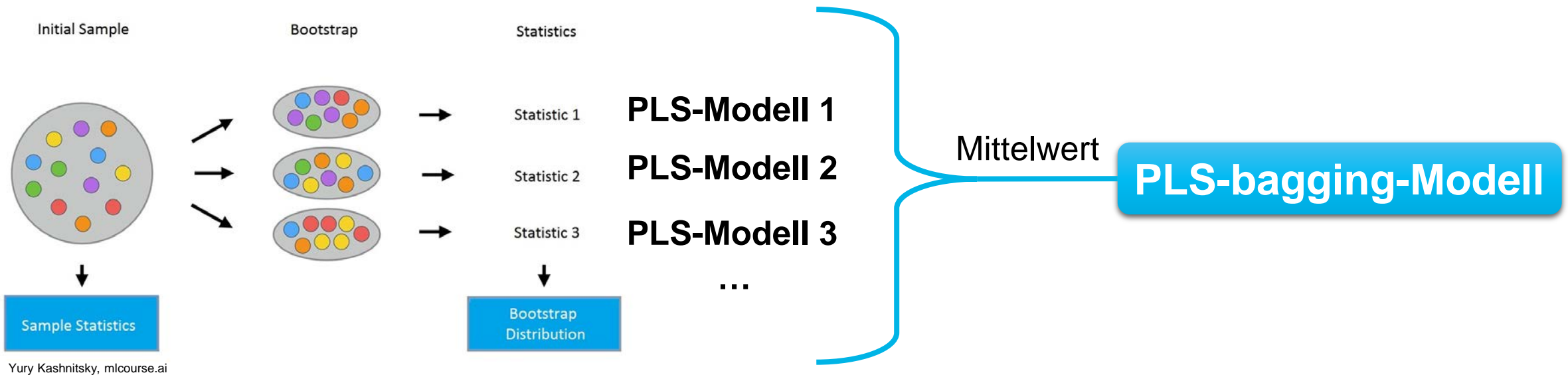
$$Y = U Q^T + F$$

$n \times m$   $Y = n \times d$   $U \times d \times m$   $Q^T + n \times m$   $F$

Otto, Chemometrics, 2017

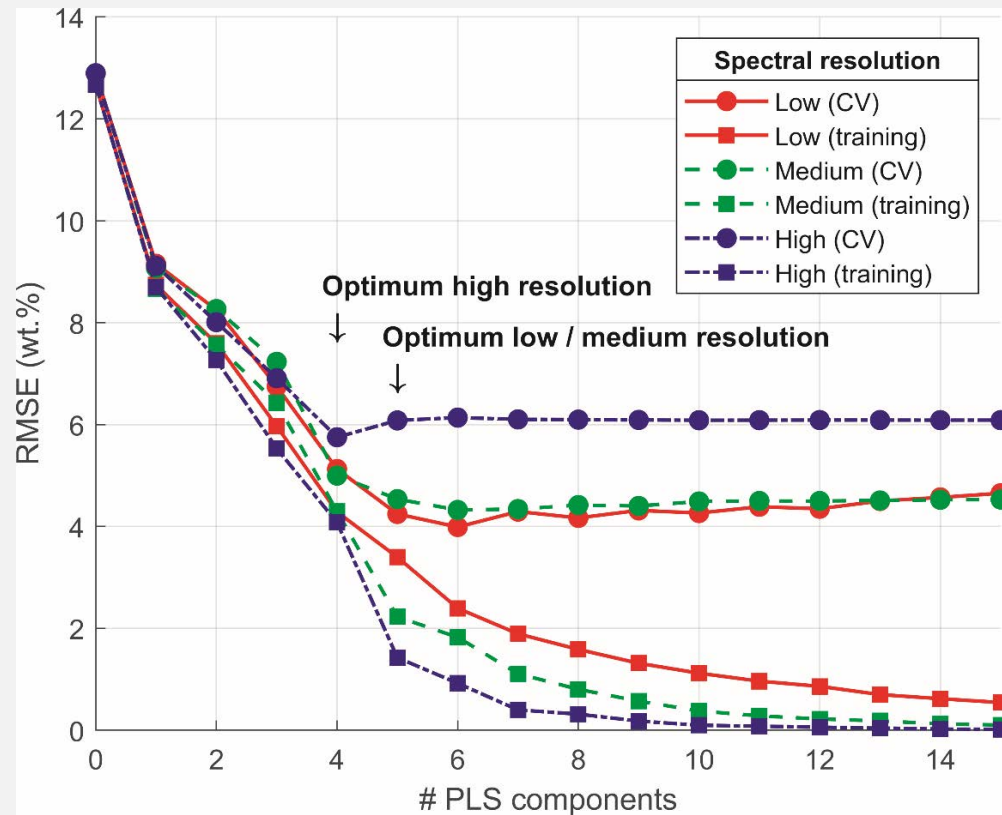
# PLS-bagging-Modellierung

Ensemble-Modell als **Bootstrap AGG**regatING (*bagging*)

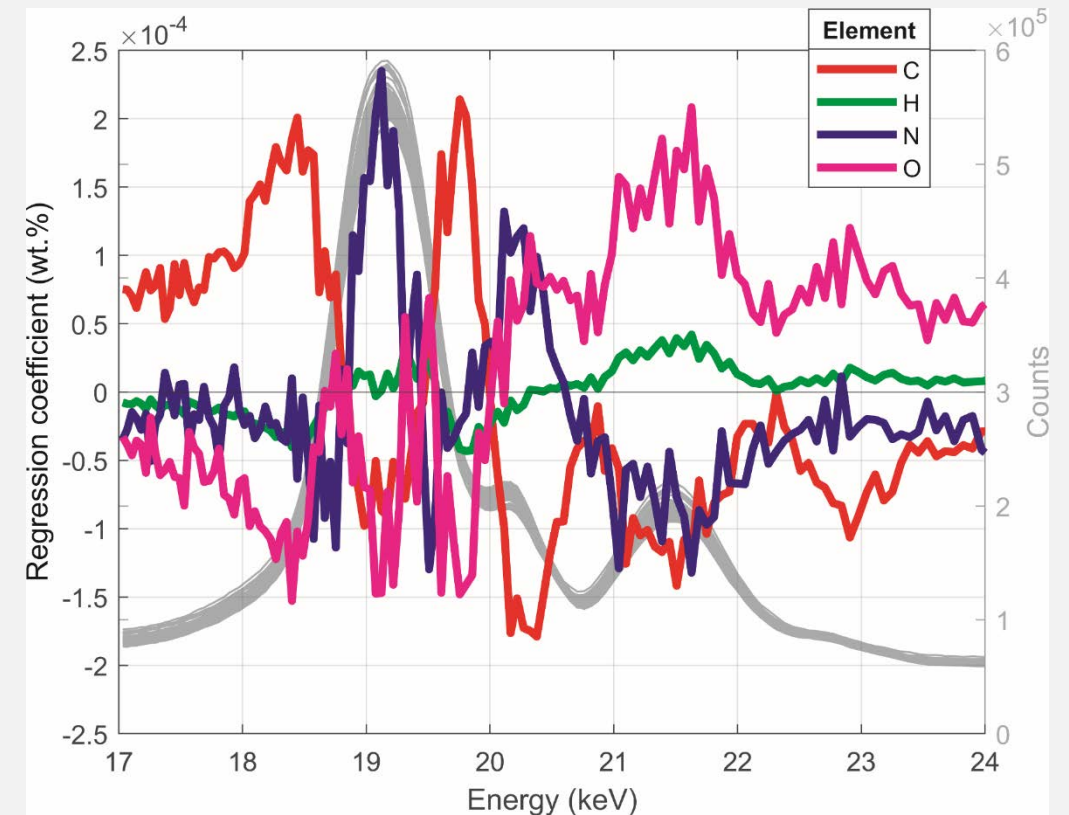


# Polymers

## CHNO: Partial Least Squares Modeling



Cross-validation (CV) employed to find optimal number of PLS components (2/3 of samples used for CV)



Regression coefficients **B** reveal energies that are contribute to modeled CHNO concentrations

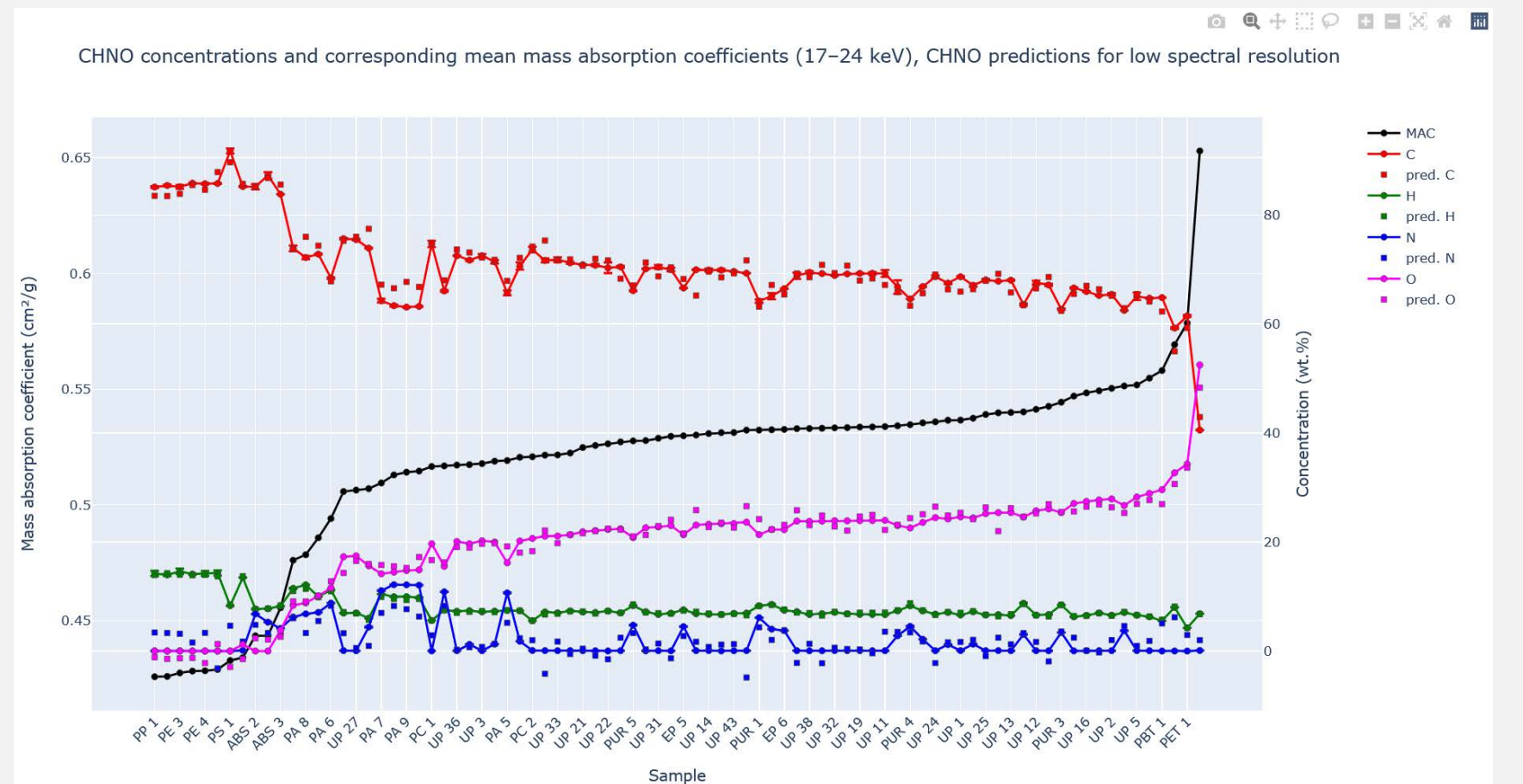
Breuckmann et al. J. Anal. At. Spectrom., 2022, 37, 861–869



# Polymers

## CHNO: Partial Least Squares Modeling

- How is this model robust?
- Various CHNO compositions may result in similar MAC...
- However, PLS model is able to resolve concentration differences

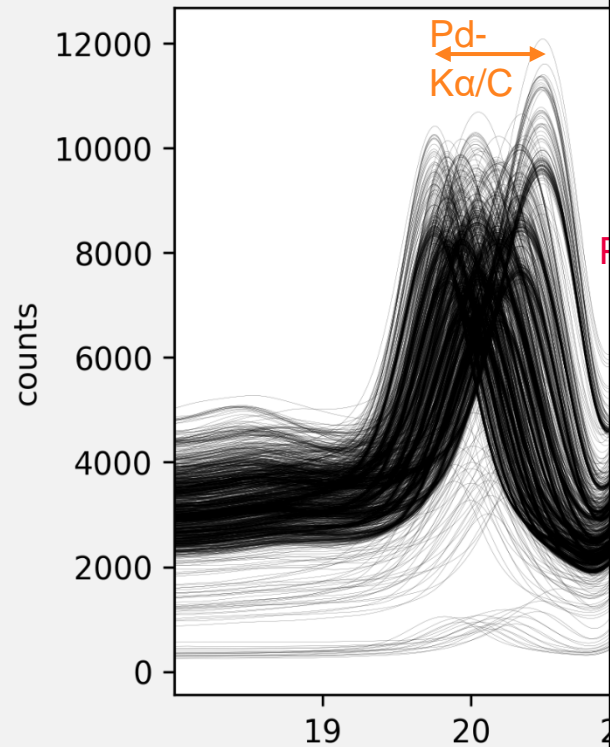


Breuckmann et al. J. Anal. At. Spectrom., 2022, 37, 861–869

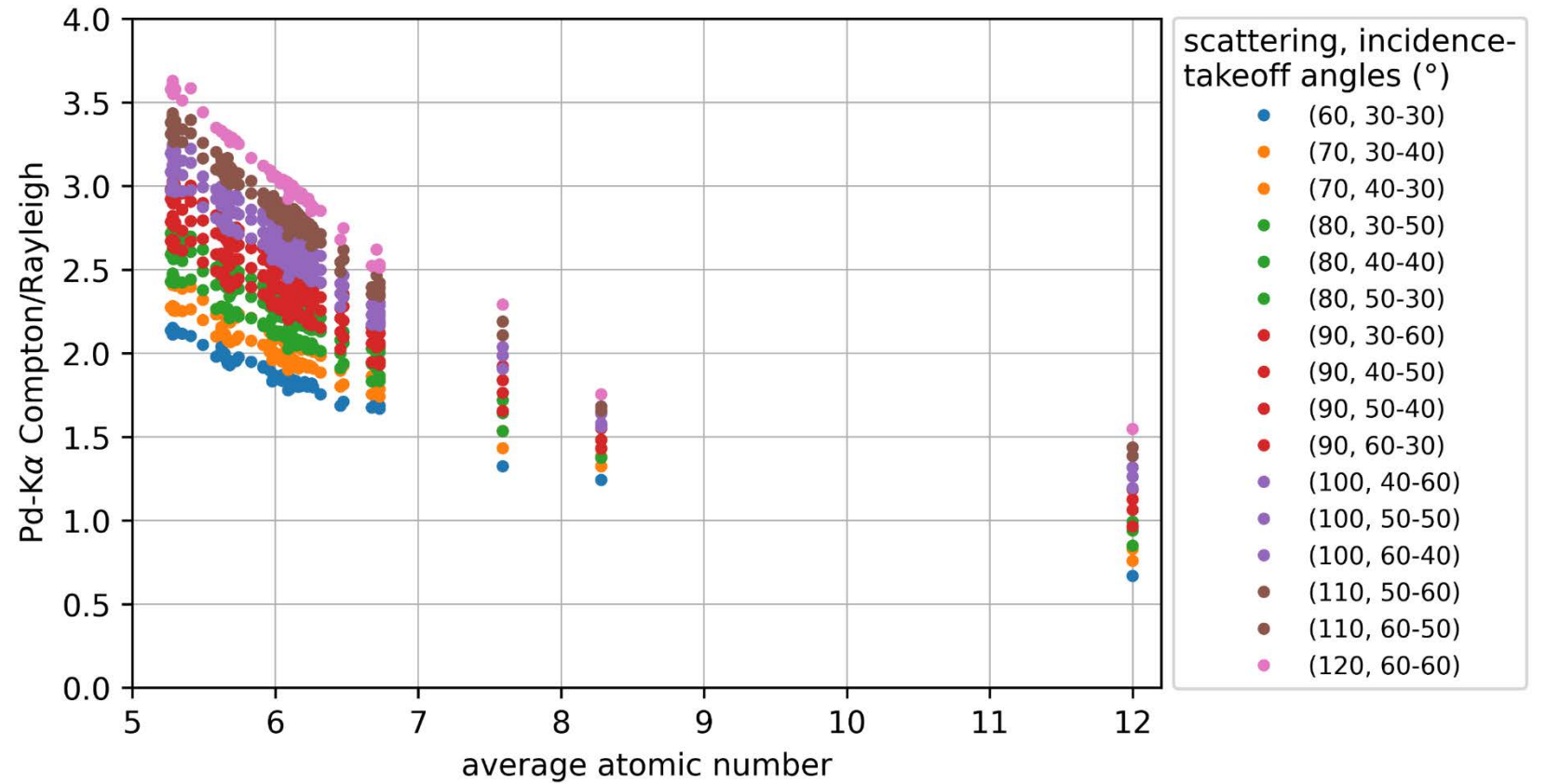


# Monte Carlo simulations

## Pd-K scattering series

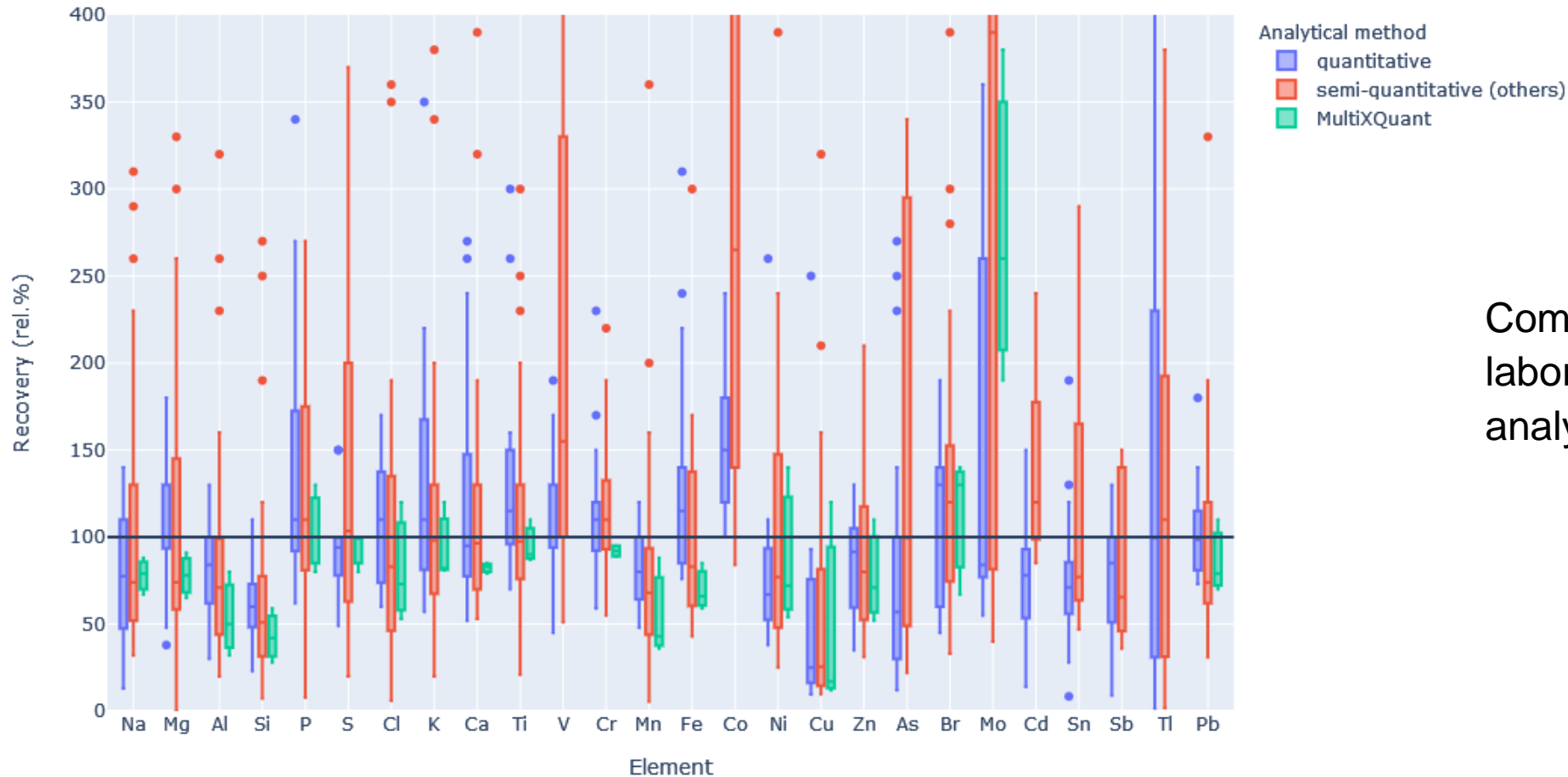


simulated Pd-K tube scattering  
105 materials



# Sekundärbrennstoffe

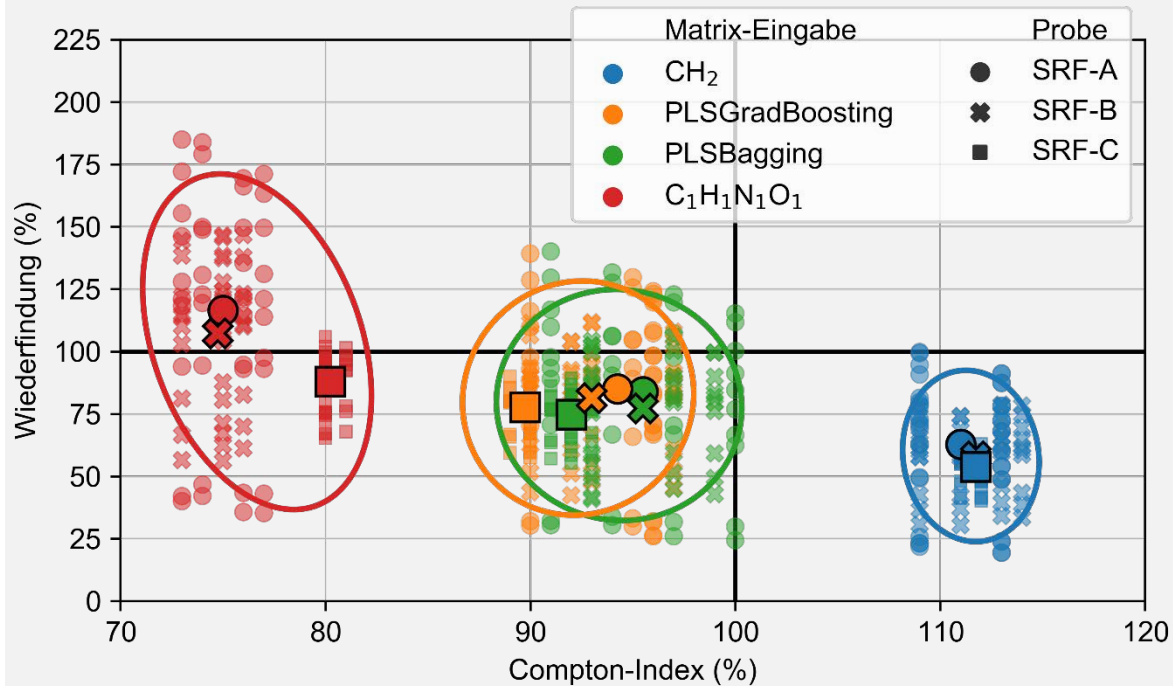
## Element-Wiederfindungen



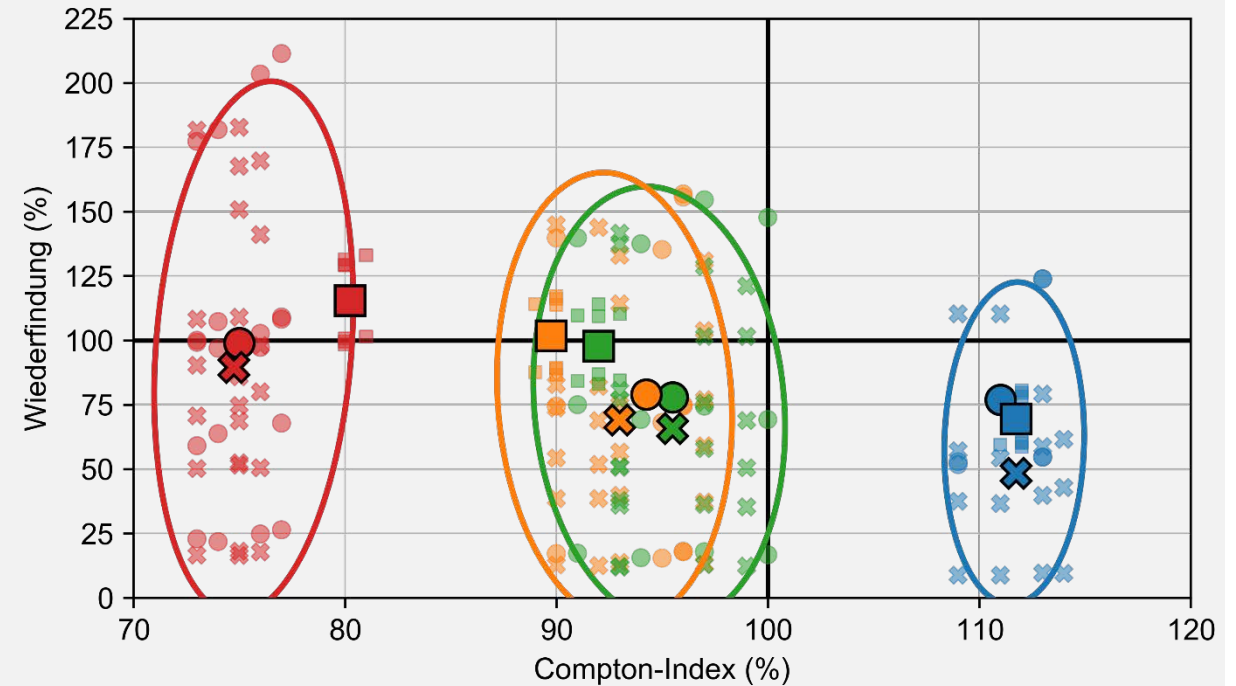
Compare with reference laboratories: Recovery for all analytes, grouped by method

# Sekundärbrennstoffe

## Einfluss der Matrixangabe



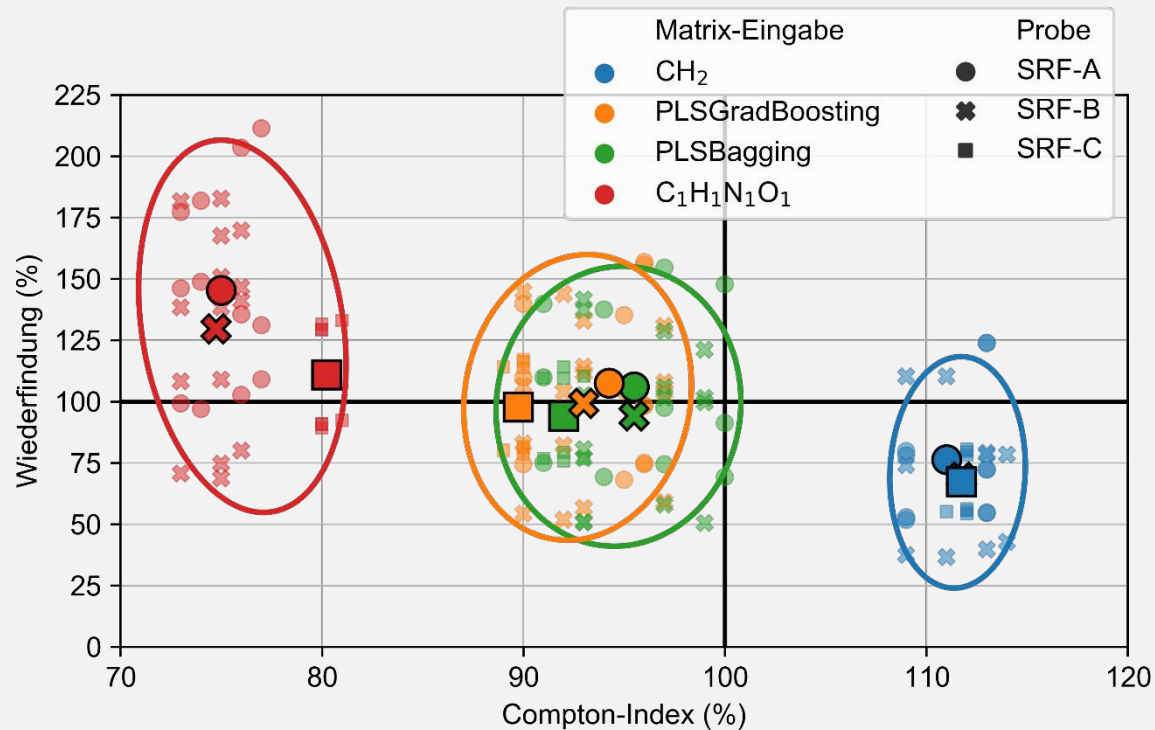
Hauptelemente: Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S, Si, Ti



Spurenelemente: As, Br, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Tl, V

# Sekundärbrennstoffe

## Einfluss der Matrixangabe

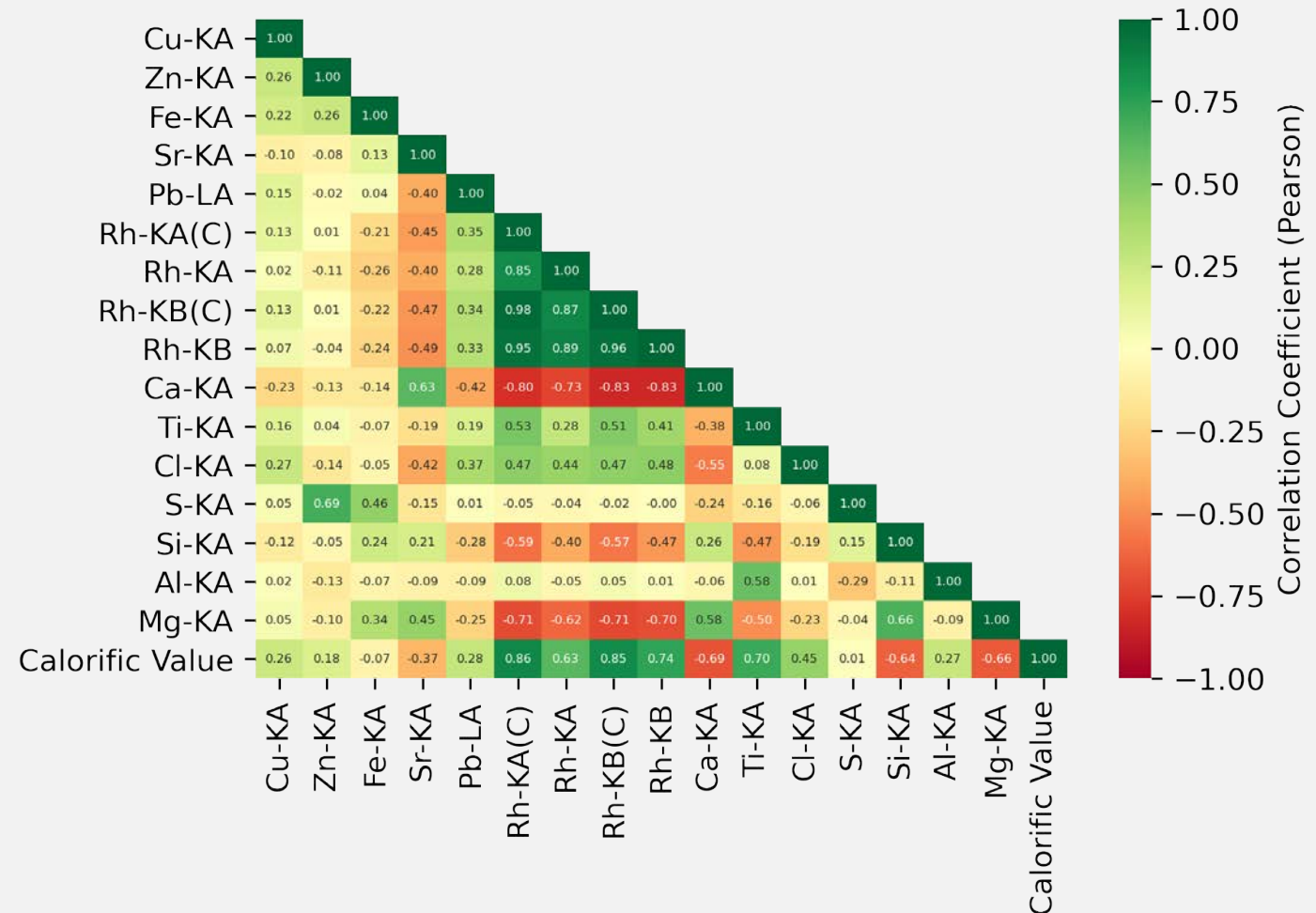


Optimale Elementauswahl für PLS-bagging:  
Br, Cl, Cr, S

# Sekundärbrennstoffe

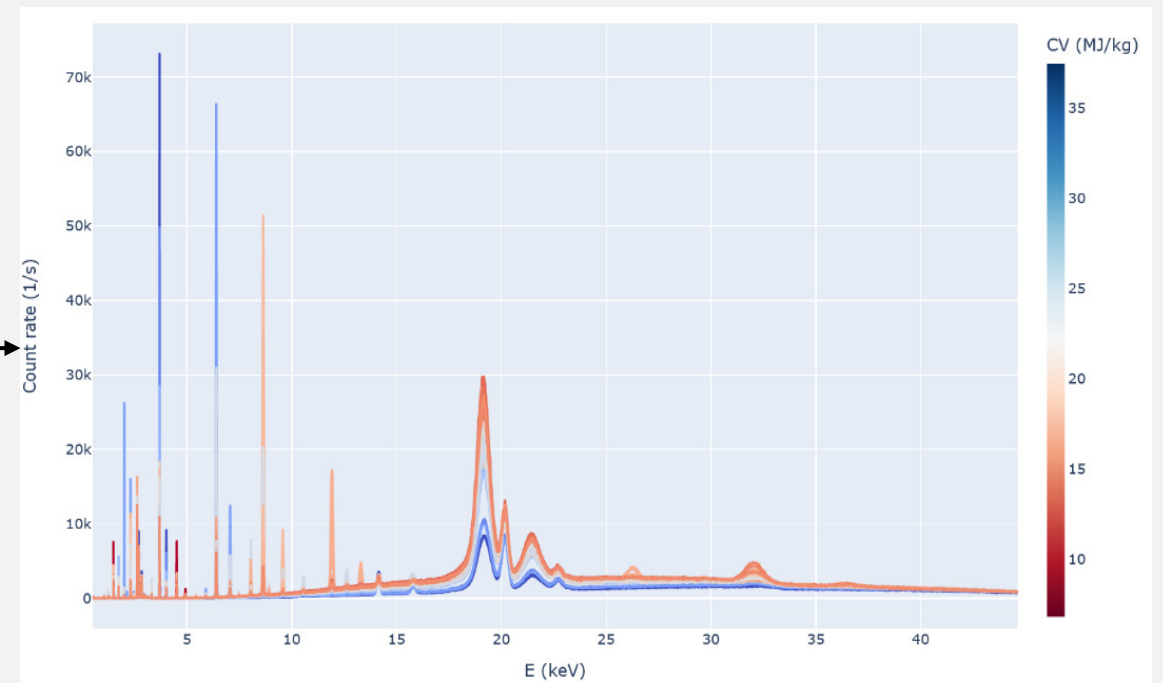
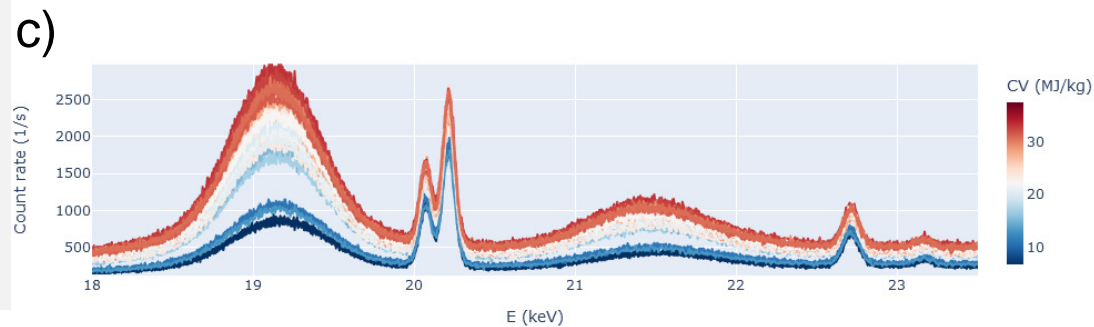
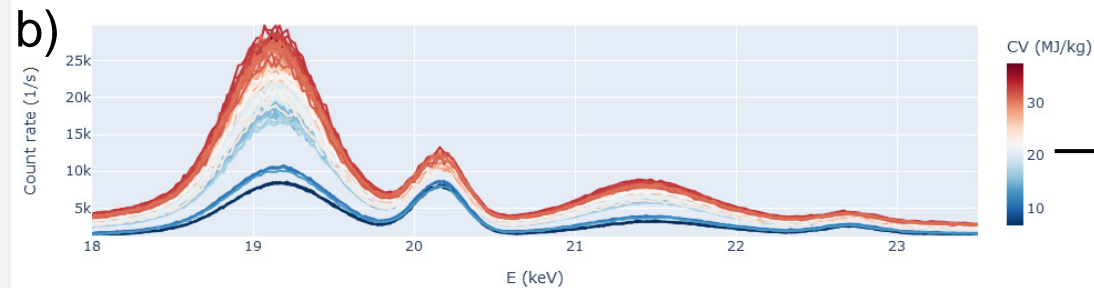
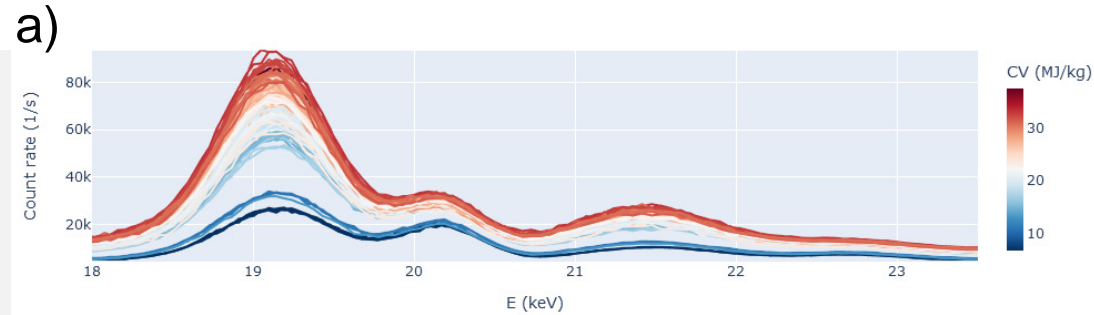
## Brennwert

- Rh scattering signals have high correlations with calorific value
- Analysis of calorific value (CV)



# Sekundärbrennstoffe

## Brennwert



WDX spectra S8Tiger, 247 SRF samples,  
spectral resolutions: a) low, b) medium, c) high