

Entwicklung einer online-RFA Analyse zur Bestimmung von Bodennährstoffen

Dominique Büchele*, Madlen Rühlmann, Markus Ostermann, Thomas Schmid

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Richard-Willstätter-Straße 11, 12489 Berlin

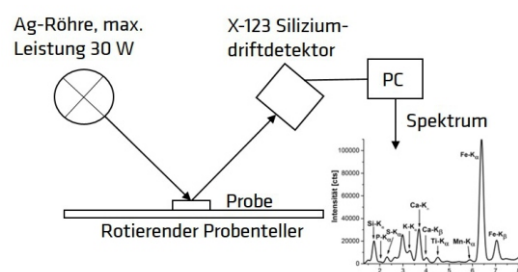
*dominique.buechele@bam.de

Einführung

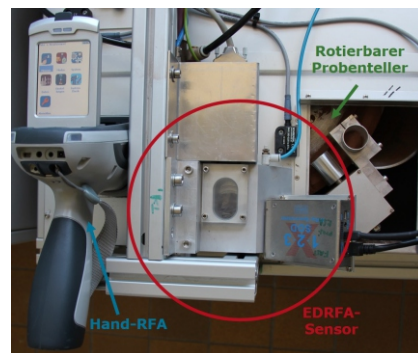
Im Rahmen der Forschungsinitiative BonaRes^[1] werden Strategien zur nachhaltigen Bewirtschaftung von Ackerböden für die Bioökonomie entwickelt. Das Teilprojekt „IAS - Intelligence for soil“ ist hierbei für ein integriertes System zum ortsspezifischen Management der Bodendüngung zuständig. Ein Sensor für dieses System ist die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), welche sich durch ihre simultane Multielementanalyse für ein Echtzeit-Screening landwirtschaftlicher Ackerflächen eignet.^[2] Ziel ist die Entwicklung einer robusten online-Analyse zur Bestimmung von Makro- und Mikronährstoffen wie K, Ca, Fe und Mn in deutschen Ackerböden.^[3] Aktueller Fokus liegt dabei auf dem Vergleich zwischen univariater und multivariater Datenauswertung.

Energie-dispersiver Aufbau

- Messkammer: He-Spülung
- robust und transportabel
- rotierender Probenhalter
- zerstörungsfrei und kontaktlos
- wenig bis keine Probenvorbereitung



Schematischer Aufbau der energie-dispersiven RFA (EDRFA) und ein mit diesem Sensor detektiertes Spektrum eines Bodens.



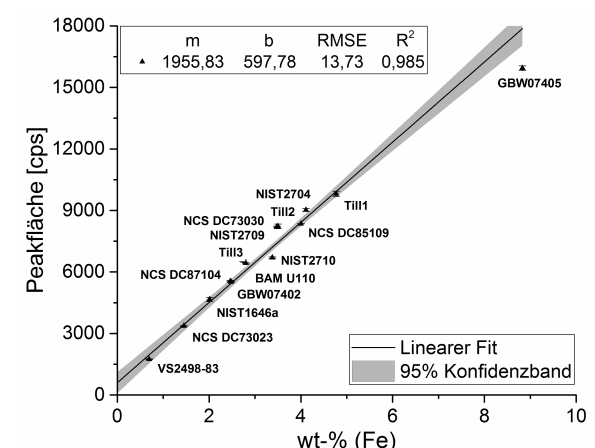
Links: Rotierender Probenhalter. Rechts: Aufbau mit je einem Messplatz für den RFA-Sensor (IAP) und eine Hand-RFA (ThermoScientific).

Optimierte Messparameter:

Spannung: 30 kV Probe: Presslinge
Strom: 500 µA Peak: Fe K_α 6,4 keV
Messzeit: 60 s

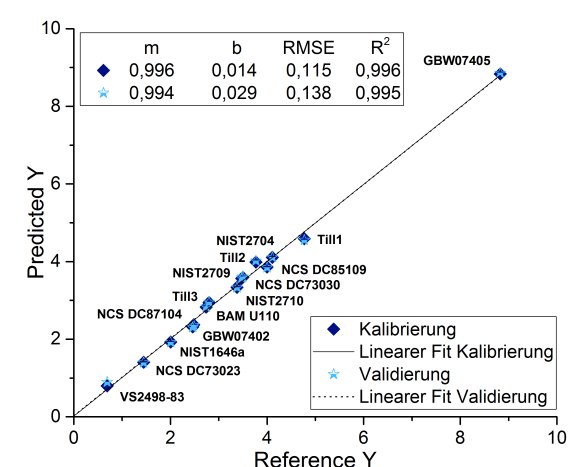
Ergebnisse für den Mikronährstoff Eisen

a) Univariate Datenauswertung für Bodenproben



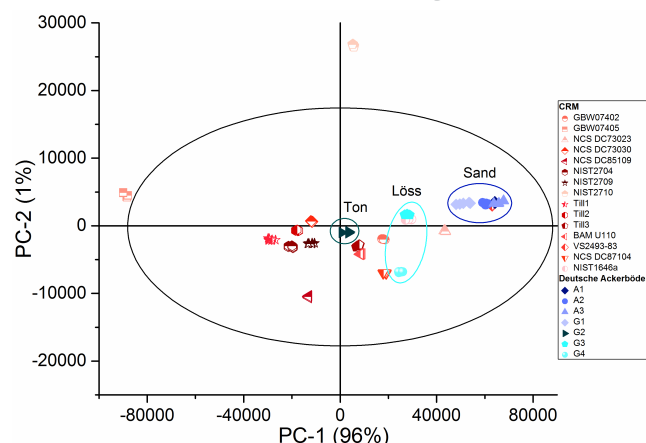
Lineare Regression für Fe in Böden (15 zertifizierte Referenzmaterialien (CRM)), 95% Konfidenzband. Mittelwert aus 9 Messungen pro Probe. Peakfläche der gefitteten Spektren normiert auf die Messzeit.

b) Multivariate Datenauswertung für Bodenproben mittels PLSR



Partial least square regression (PLSR) für Fe (blaue Linie: Kalibrierung, Rote Linie: Validierung. Keine Vorbehandlung der Daten).

Multivariate Datenauswertung mittels PCA



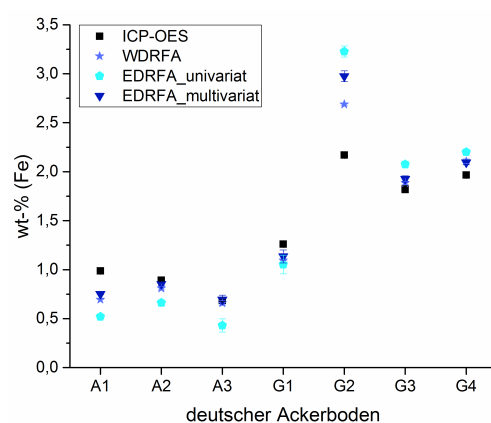
Hauptkomponentenanalyse (engl.: Principal component analysis) (PCA) für 15 CRM und 7 deutsche Ackerböden (unterschiedliche Bodentypen: Sand, Ton und Löss, von unterschiedlichen Horizonten und Standorten).

- Ermittlung chemischer Gemeinsamkeiten möglich
- Identifikation von Ausreißern
- Klassifizierung der Böden nach ihrem Bodentypen

- Erstellung von Kalibriermodellen
- quantitative Vorhersage der Elementgehalte in unbekannten Proben

Vergleich der Ergebnisse

zwischen univariater/multivariater Datenauswertung und Referenzmessungen mit WDRFA und ICP-OES



ICP-OES: mikrowellenassistierter HF-Auflösung, WDRFA: Schüttgutproben, Mittelwert aus 4 Messungen, univariat: Mittelwert aus 5 Messungen, multivariat: Mittelwert aus 5 Messungen.

Zusammenfassung und Ausblick

- keine Matrixeffekte trotz großer Divergenz der Zusammensetzung
- multivariate besser geeignet als univariate Datenauswertung für die Vorhersage der Elementkonzentrationen in unbekannten Böden
- Kalibriermodelle mit PLSR für alle wichtigen Makro- und Mikronährstoffe wurden erstellt
- Einfluss des Feuchtigkeitsgrad und der Korngrößenverteilung auf das Kalibriermodell muss untersucht werden
- Klassifizierung und Vorhersagen für weitere deutsche Ackerböden

Literatur

- [1] <http://www.bonares.de/>, Stand: 25.09.2017.
- [2] B. Beckhoff, B. Kanngießer, et al., *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, Springer, Berlin Heidelberg, 2006.
- [3] D. J. Kalnicky, R. Singhvi, *Field portable XRF analysis of environmental samples*, Journal of Hazardous Materials, 2001, 83, 93-122.
- [4] Software: Unscrambler 10.5 X, Origin 2016G

Danksagung

GEFÖRDET VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung



BONARES
Zentrum für Bodenforschung

