



Technische  
Hochschule  
Wildau  
*Technical University  
of Applied Sciences*

Wissenschaftswoche Wildau 2022

# Qualitative und quantitative Spektralanalyse

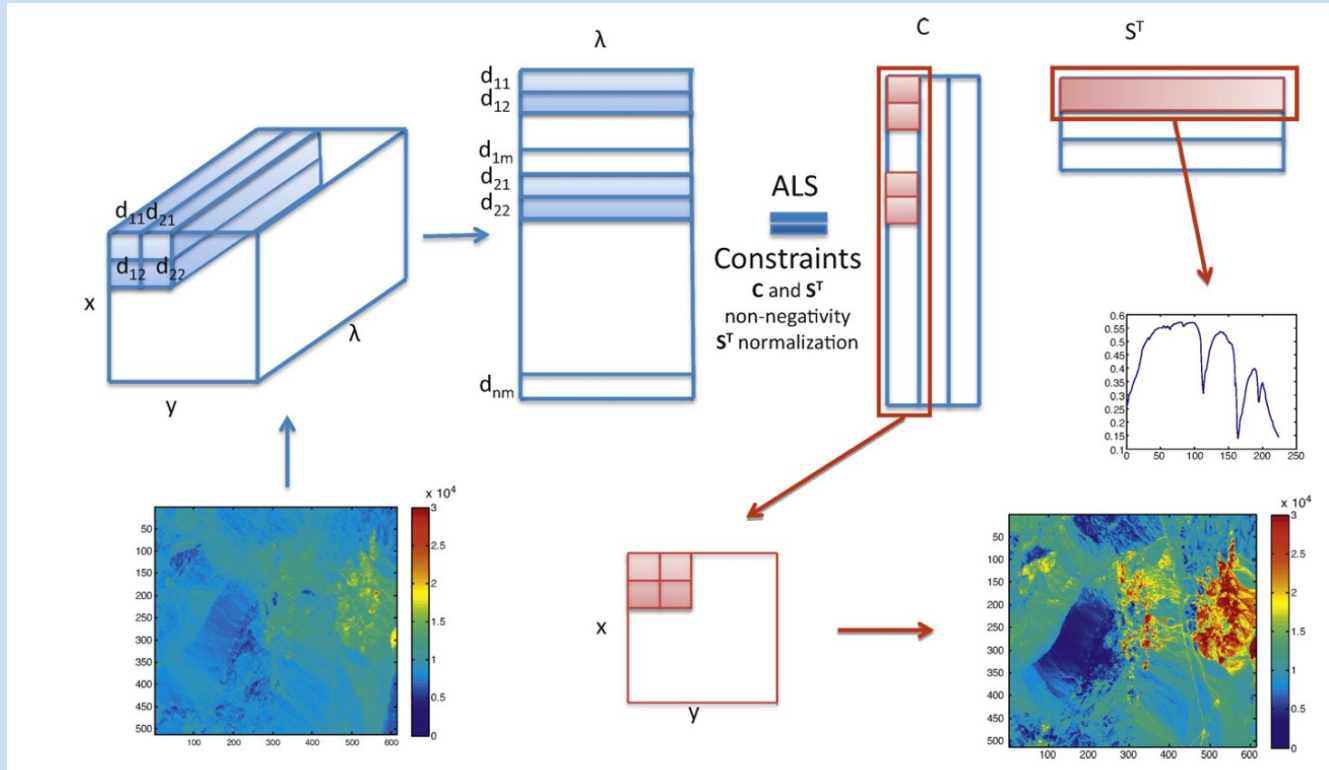
Stefan Kupper

# Ziele einer Spektralanalyse

- Welche physikalischen und chemischen Bedingungen lagen vor ?
- Welche Oberflächenbeschaffenheit kann die entsprechenden spektralen Signaturen erzeugen(physikalisch) ?
- Welche Stoffe bzw. Spezies waren beteiligt(chemisch) ?
- In welchen Anteilen lagen bzw. liegen die Spezies vor(chemisch) ?

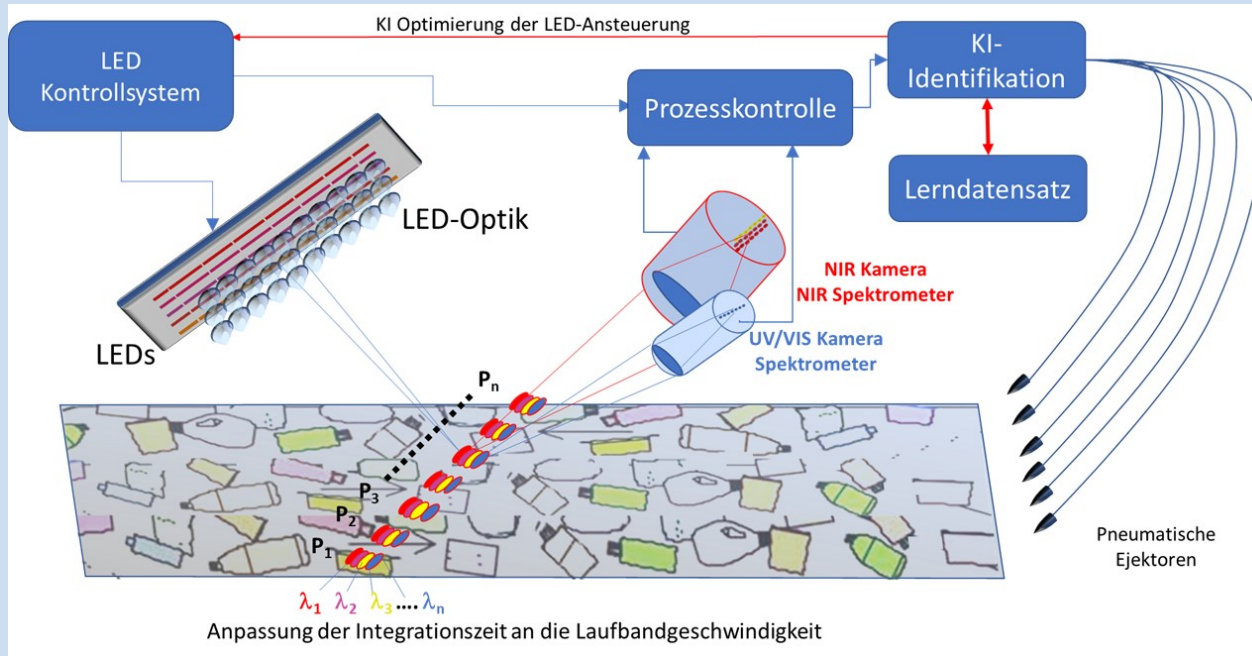
# Beispiele für Quellen von Spektren

## Hyperspektrale Satellitenaufnahmen



# Beispiele für Quellen von Spektren

## Recycling und Stofftrennung

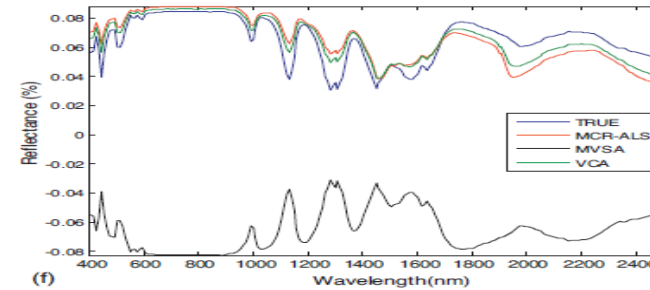
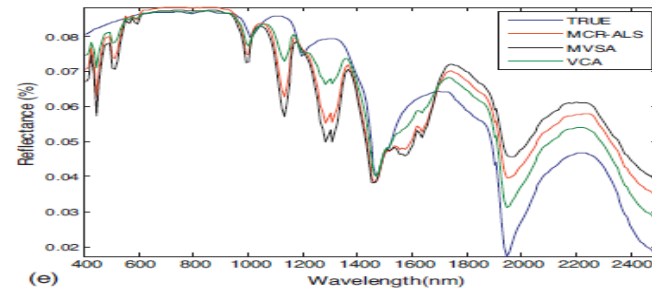
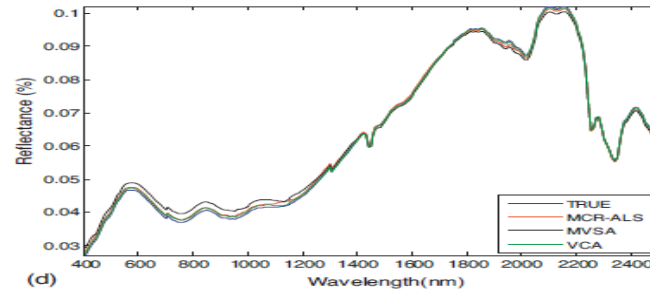
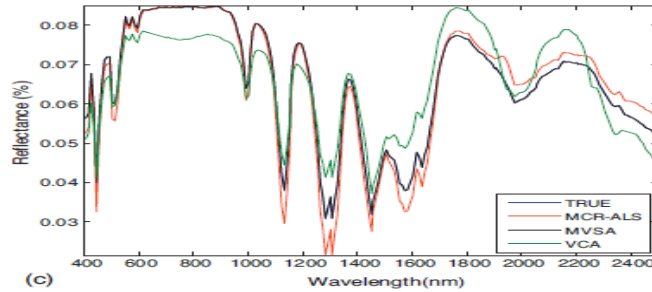
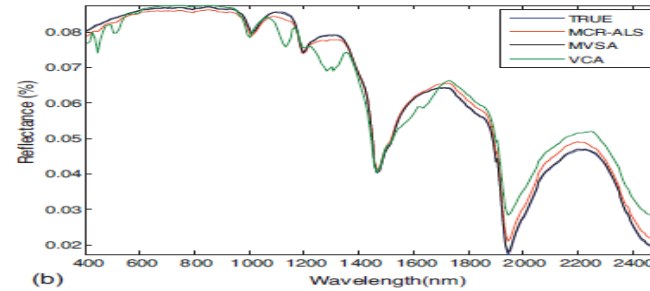
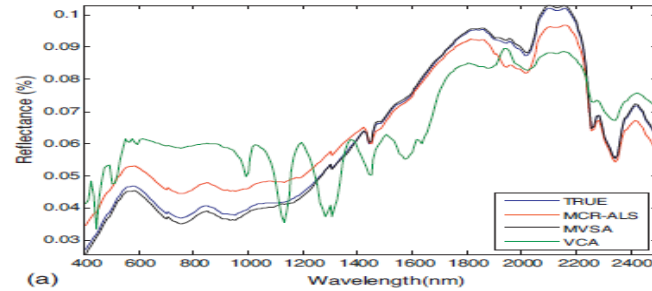


 LLA Instruments GmbH & Co. KG

**MTD**  
LINIENLEUCHTEN

 Optotransmitter  
 Umweltschutz  
 Technologie e.V.

# Große Vielfalt an möglichen Spektren



# Was muss eine geeignete Analysemethode leisten ?

- Die Methode muss stark selektiv sein – das bedeutet, sie muss verschiedene Spezies klar trennen können
- Sie muss robust sein – dies bedeutet, sie darf nicht zu abhängig von Informationen in nur kleinen spektralen Bereichen sein
- Sie muss – in vielen Bereichen in denen sie Anwendung findet – eine nur rel. geringe Last auf die vorhandenen maschinellen Ressourcen legen

- Mittelungs- und Abweichungsalgorithmen direkt basierend auf den spektralen Daten (Mittelungsspektralanalyse)
- Iterative Näherungsverfahren basierend auf – positiv definiten – spektraler Mischung (Iterative Spektralanalyse)
- Ähnlichkeitsanalyse basierend auf Ansätzen maschinellen Lernens (template-matching Spektralanalysen)

- Gegeben ist das vorab gemessene und damit bekannte Spektrum  $I_m(\alpha)$
- Gemessen wurde das experimentell vorliegende Spektrum  $I_E(\alpha)$
- Nur mithilfe dieser Spektren lässt sich nun ein Korrelationskoeffizient ausrechnen



# Mittelungsalgorithmen - Korrelation

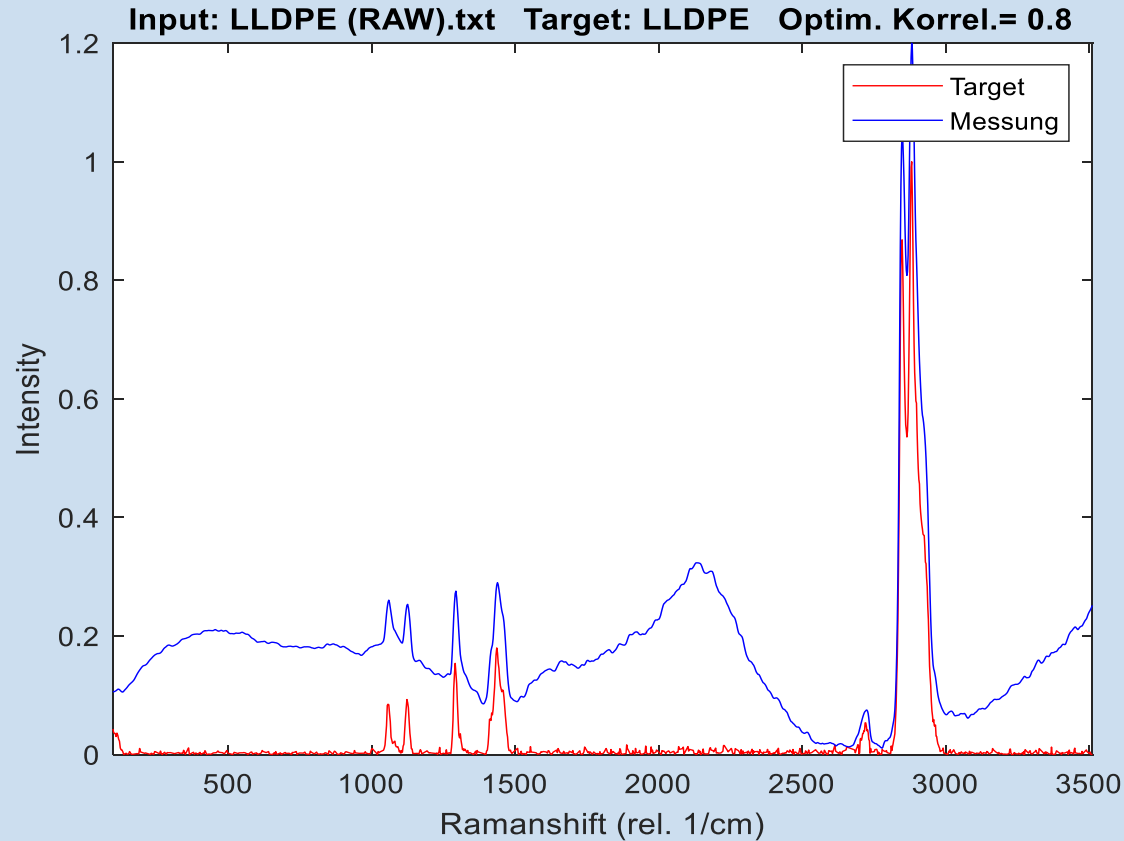
$$c(\alpha_0) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} I_m(\alpha) I_E(\alpha - \alpha_0) d\alpha}{\sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} I_m^2(\alpha) d\alpha \int_{-\infty}^{\infty} I_E^2(\alpha) d\alpha}}$$

$$I_E(\alpha - \alpha_0) \approx I_m(\alpha) \rightarrow c(\alpha_0) \approx \frac{\int_{-\infty}^{\infty} I_m(\alpha) I_m(\alpha) d\alpha}{\sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} I_m^2(\alpha) d\alpha \int_{-\infty}^{\infty} I_m^2(\alpha) d\alpha}} \approx 1$$

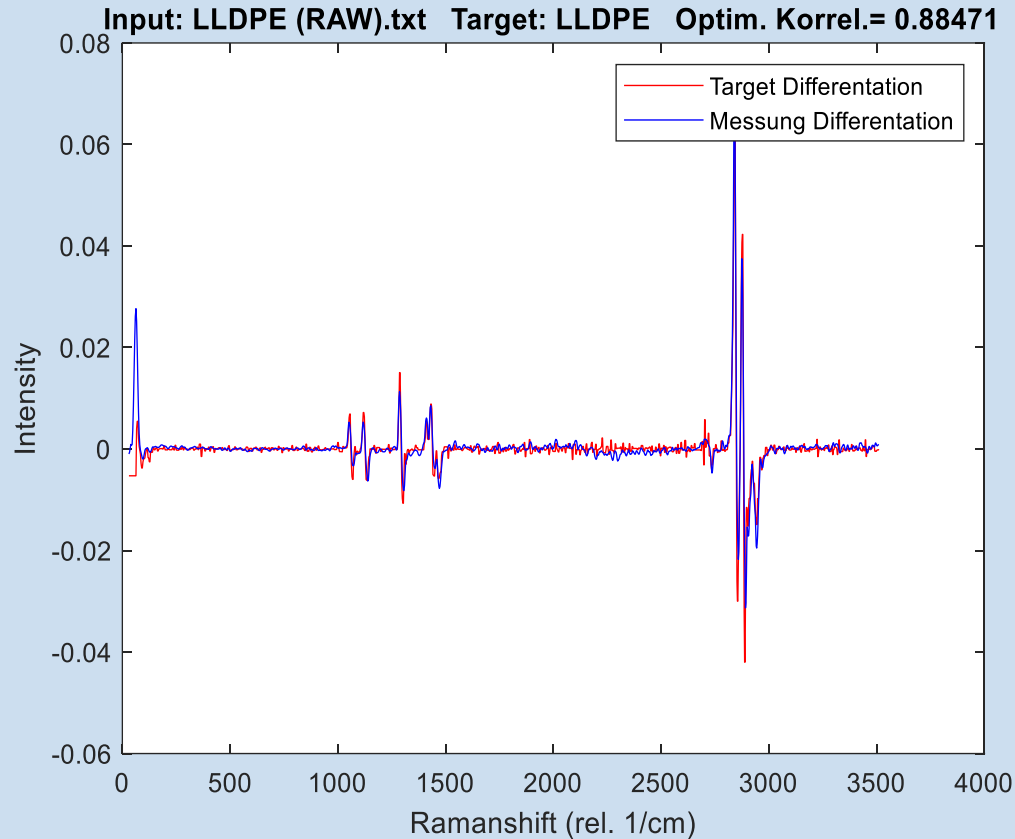
$$I_E(\alpha - \alpha_0) \approx -I_m(\alpha) \rightarrow c(\alpha_0) \approx \frac{-\int_{-\infty}^{\infty} I_m(\alpha) I_m(\alpha) d\alpha}{\sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} I_m^2(\alpha) d\alpha \int_{-\infty}^{\infty} I_m^2(\alpha) d\alpha}} \approx -1$$

- Unter all den Werten  $c(\alpha_0)$  gibt es einen größtmöglichen Wert, den man als sogenannten Korrelationskoeffizienten bezeichnet !

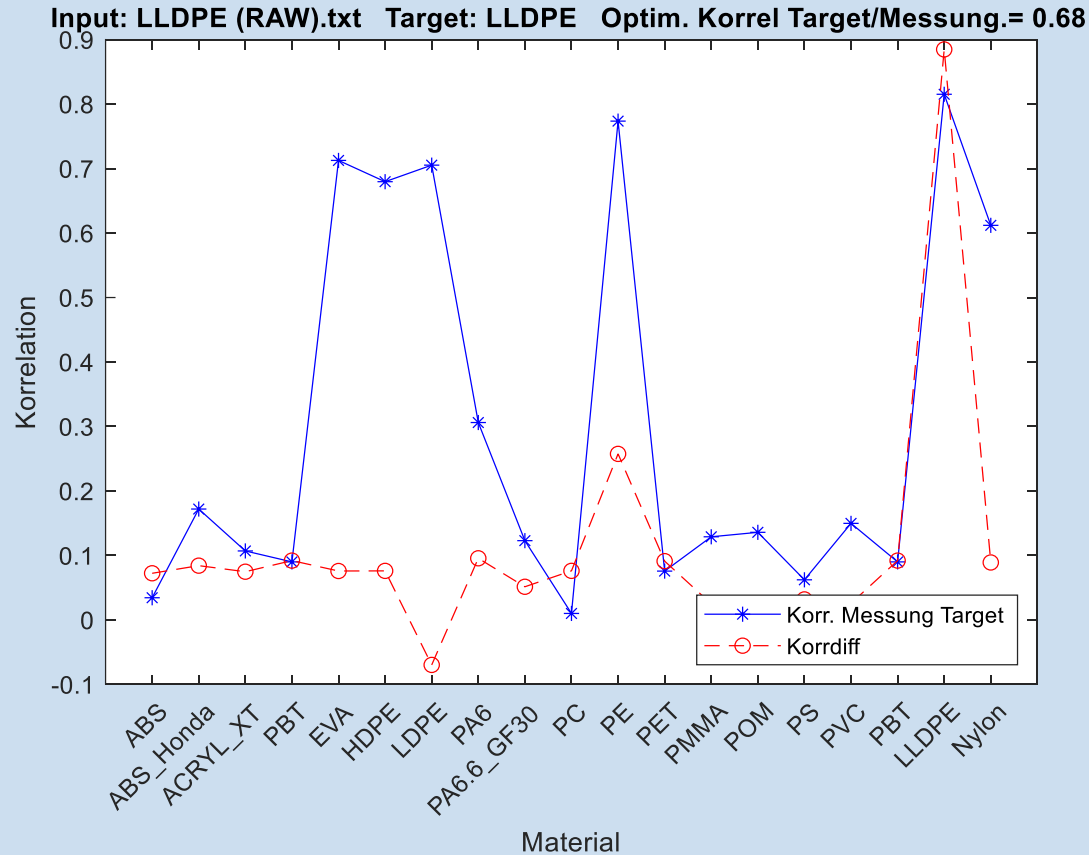
# Experimentelle Beispiele - Originalspektrum



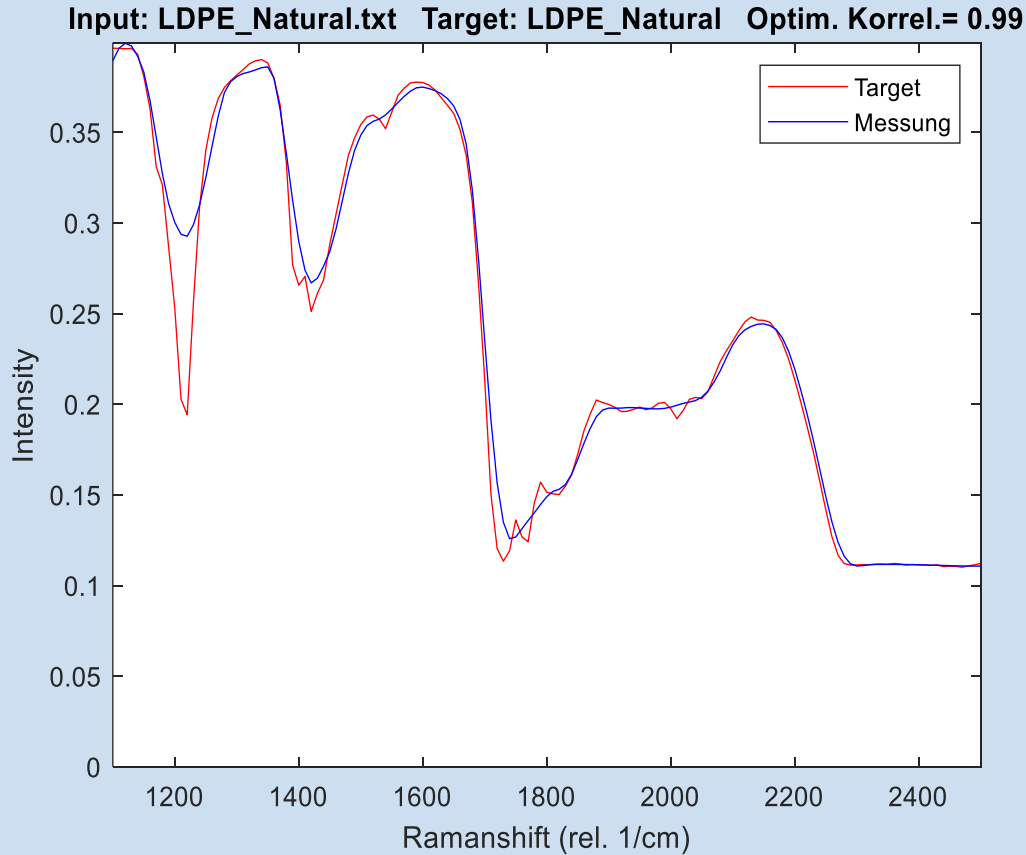
# Experimentelle Beispiele - Ableitung des Spektrums



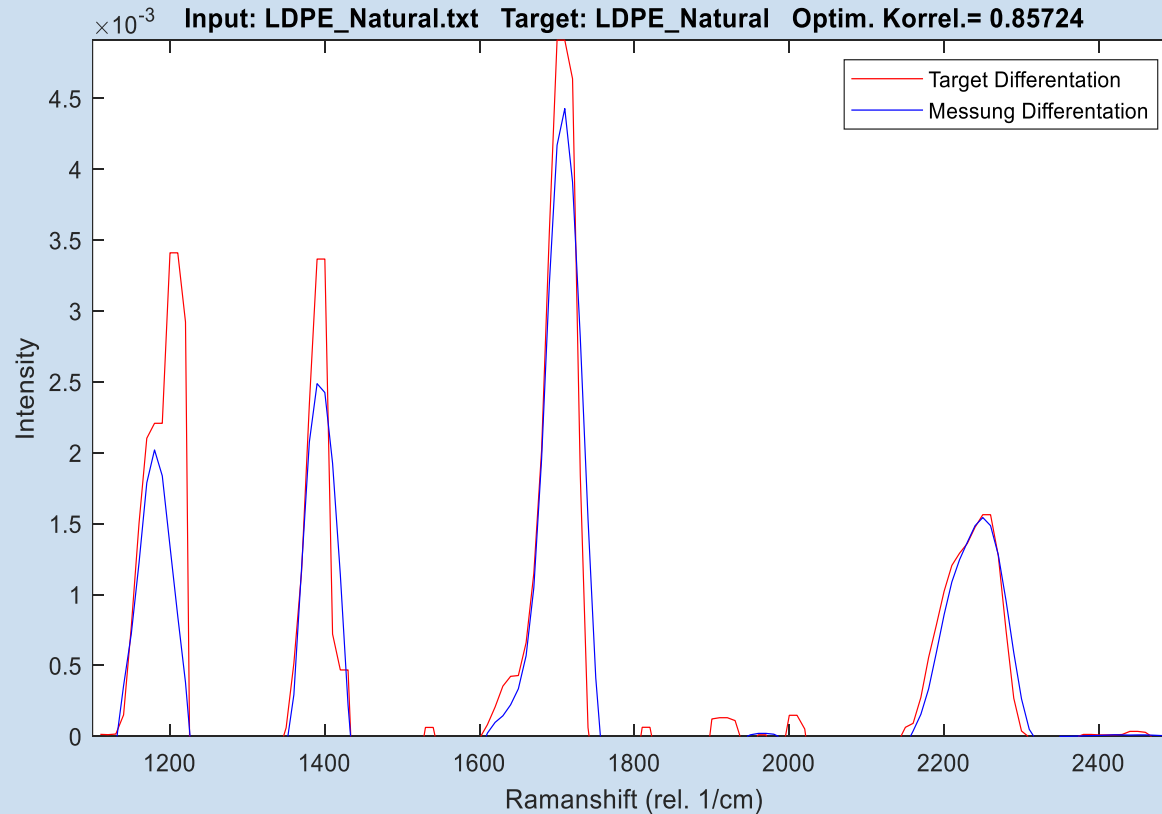
# Gute Trennung der Ramanspektren



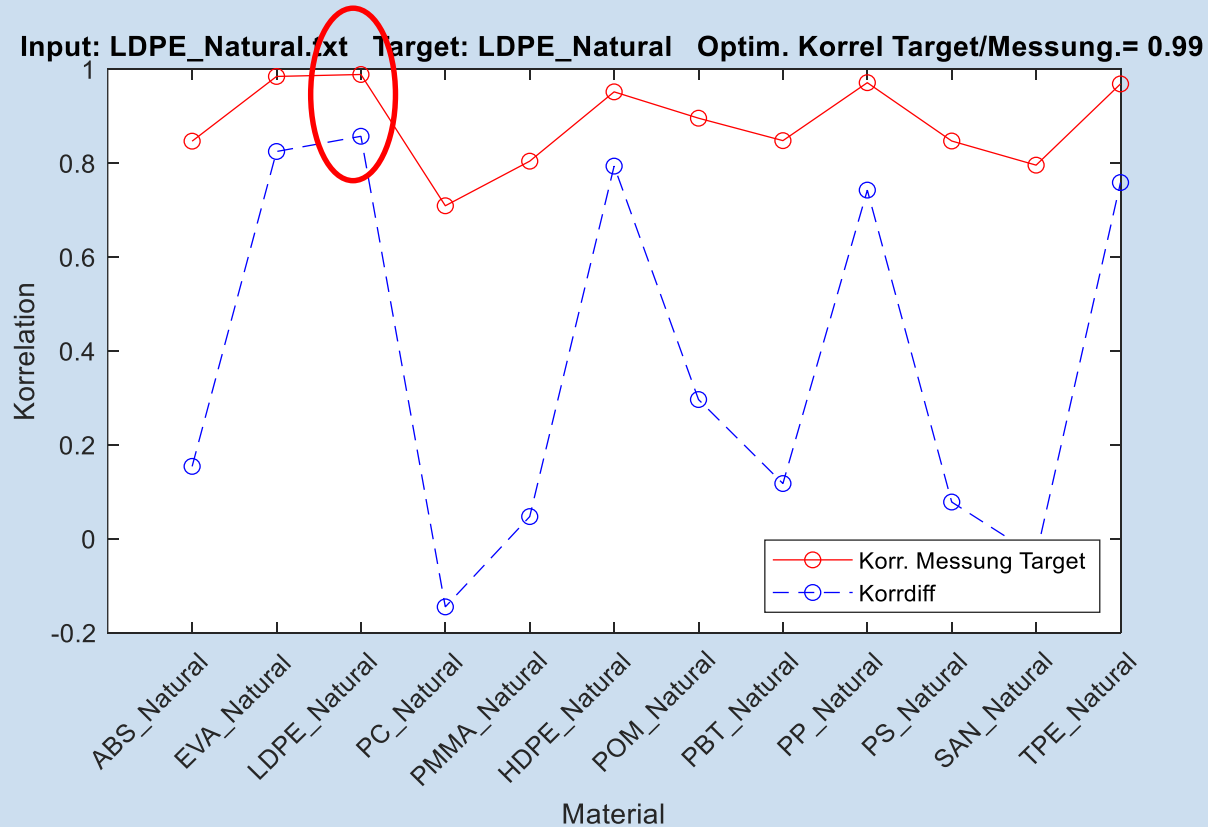
# Aber: NIR Spektren sind problematisch



# Aber: NIR Spektren sind problematisch



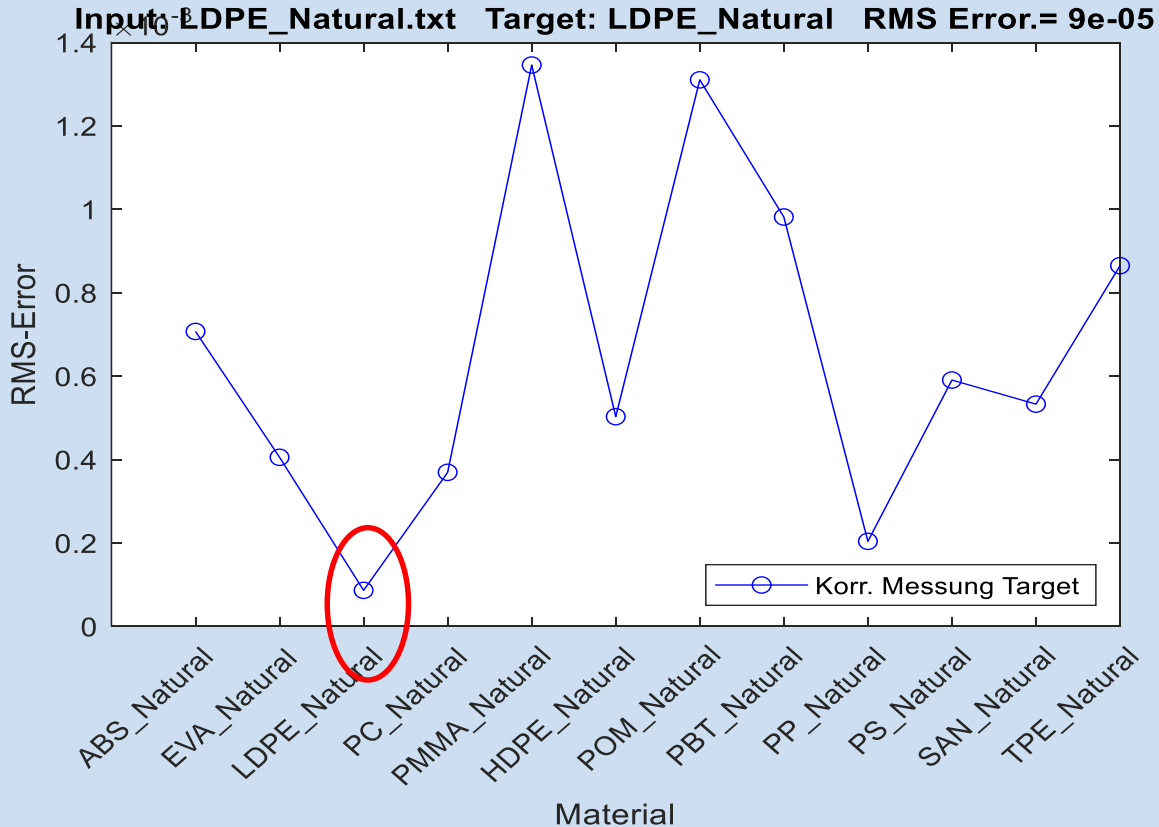
# Identifikation der Spezies ist problematisch





- Gegeben ist das vorab gemessene und damit bekannte Spektrum  $I_m(\alpha)$
- Gemessen wurde das experimentell vorliegende Spektrum  $I_E(\alpha)$
- Man berechnet nun über das gesamte Spektrum die Abweichung beider Spektren und berechnet die Standardabweichung (RMS)

# Mittelungsalgorithmen – RMS Methode



# Spektrale Mischungen – was nun ?

- Aufgrund der Mischung verschiedener Spezies in einer Probe ist die Korrelation nicht mehr sinnvoll anwendbar
- Es lässt sich aber die experimentell berechtigte Annahme treffen dass sich die Spektren ungestört überlagern
- In der Praxis führt dass zu einer Vielzahl möglicher Iterationsverfahren basierend auf einer Kerngleichung

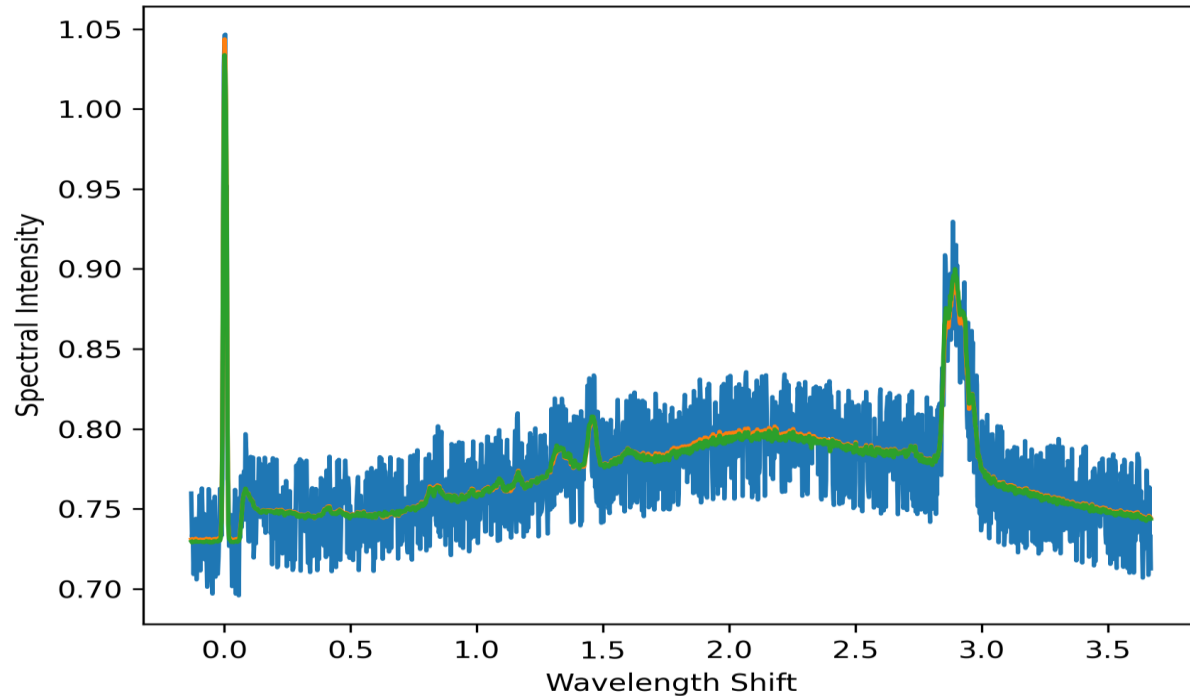
- Aufgrund der berechtigten Annahme der Nicht-Überlagerung gilt folgende Gleichung:

$$D = CS^T + E$$

- Dabei ist E der Fehler, C sind die unbekanntes Koeffizienten, D das gemessene Spektrum und S die Einzelspektren der Spezies

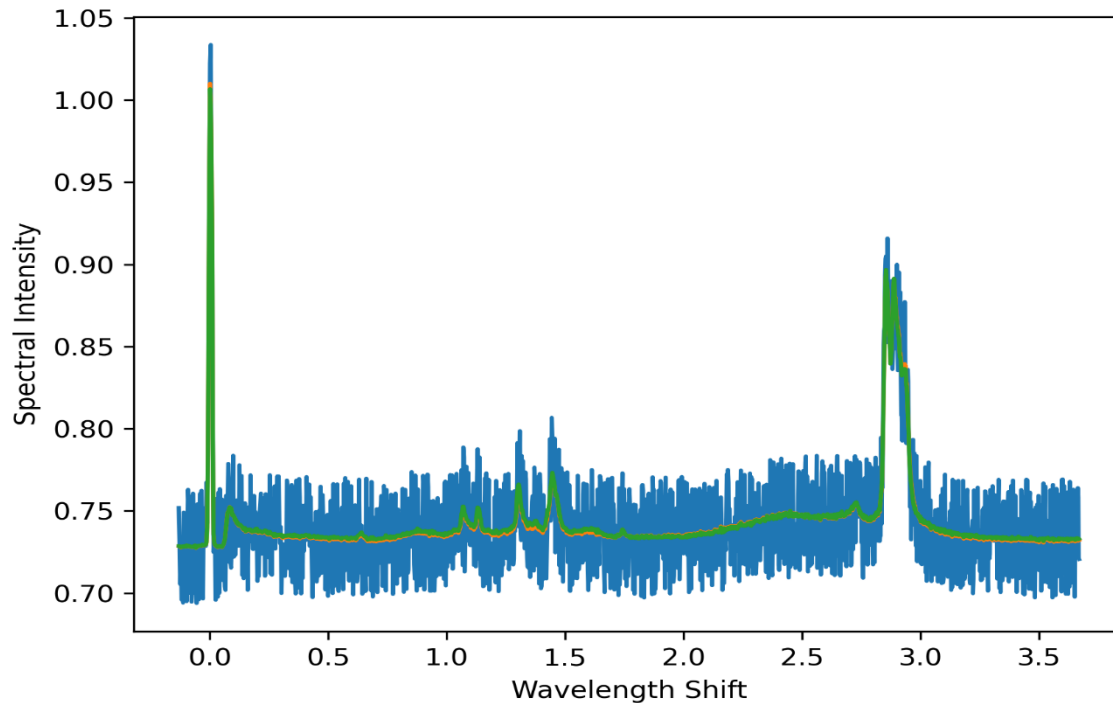
- Es handelt sich also um eine lineare Überlagerung von Einzelspektren
- Aus physikalischen Gründen lässt sich festhalten, dass für  $D = CS^T + E$  zwingend  $C > 0, \forall C_i$  erfüllt sein muss
- Die Lösung kann durch nicht-lineare Iteration gefunden werden

# Beispiele für Lösungen – lokale Optimierung



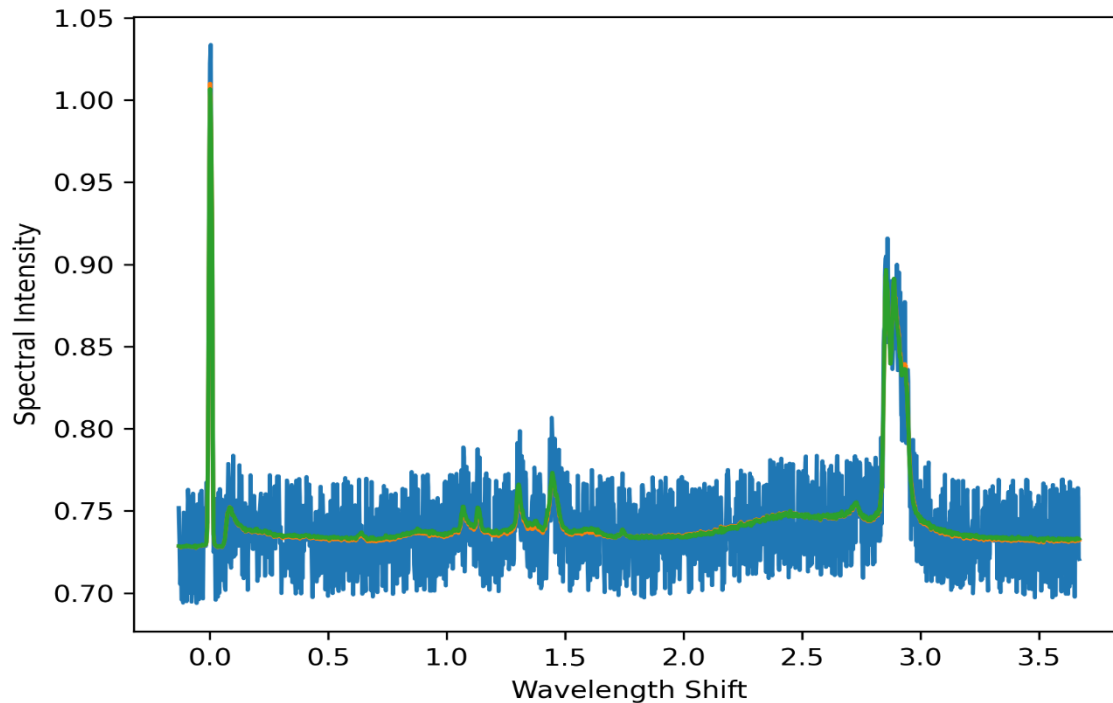
S1	-0,018	0,045
S2	-0,084	0,000
S3	-0,024	0,028
<b>S4</b>	<b>1,062</b>	<b>0,920</b>
S5	0,109	0,003
S6	-0,044	0,003

# Beispiele für Lösungen – lokale Optimierung



S1	-0,028	0,000
S2	1,000	0,614
S3	-0,066	0,380
S4	0,068	0,007
S5	0,025	0,000
S6	0,001	0,000

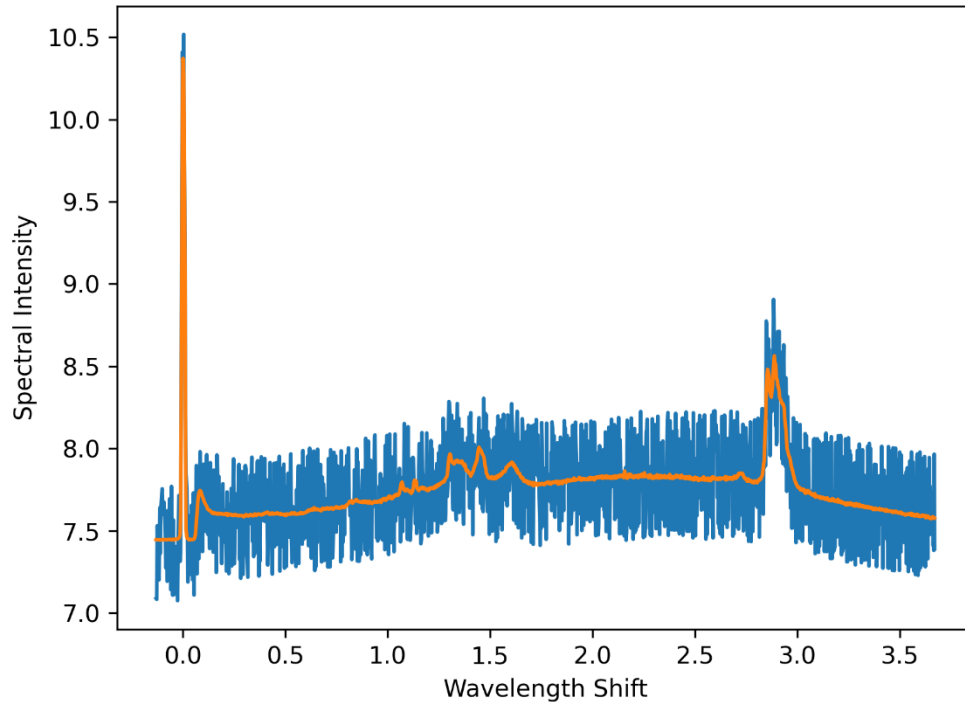
# Beispiele für Lösungen – glob. Optimierung



S1	-0,028	5e-14
S2	1,000	0,999
S3	-0,066	0
S4	0,068	0
S5	0,025	7e-14
S6	0,001	7e-14



# Beispiele für Lösungen – Mischungen

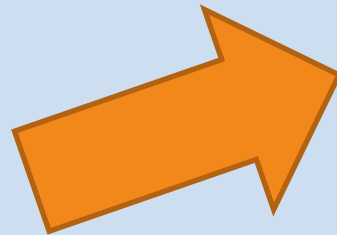
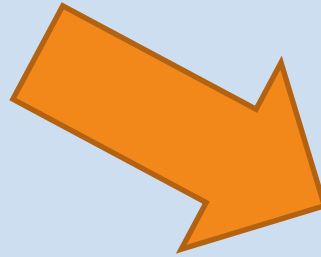
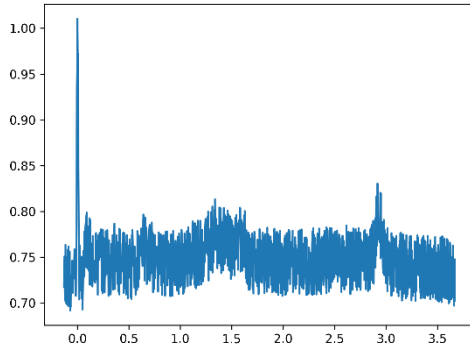
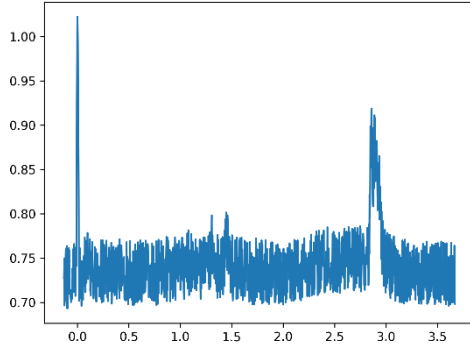


S1	1,359	1,117	2,209
S2	1,075	0,728	2,411
S3	2,285	2,200	2,273
S4	2,510	2,910	1,055
S5	2,144	1,907	2,062
S6	0,841	1,356	0,181

- Detektion von Einzelspektren in der Regel einfacher und präziser
- Globale Methoden sind deutlich präziser, erfordern aber auch wesentlich mehr Rechenzeit
- Spektrale Mischungen können – je nach Einzelspektren - wesentlich schlechter aufgelöst werden

- Basierend auf maschinellem Lernen
- Training mit synthetischen Daten denkbar
- Im Kern handelt es sich um ein Klassifizierungsproblem für das Erkennen einer Spezies
- Bisher liegt keine Implementierung vor

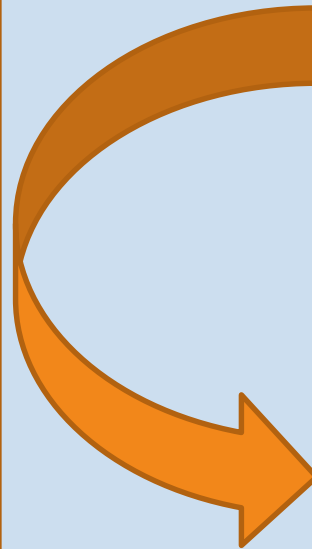
# Ähnlichkeitsanalyse



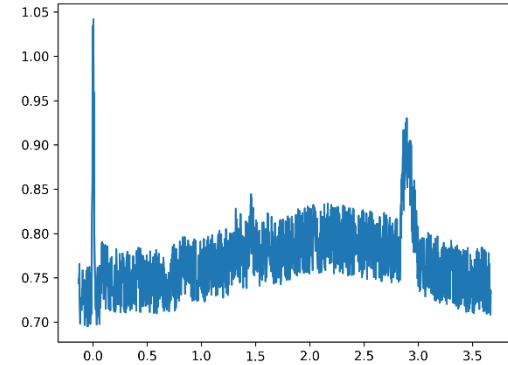
Klassifikator

# Ähnlichkeitsanalyse

Klassifikator



Erkennung



- Erkennung einzelner Spezies robuster als Detektion einer Mischung aus Spezies
- Die Genauigkeit der Erkennung hängt von der Ähnlichkeit der Spektren untereinander ab
- Funktionierende Implementierungen für Korrelationsanalysen und spektraler Zerlegung
- Potentiell zukünftige Implementierungen basierend auf KI



Technische  
Hochschule  
Wildau  
*Technical University  
of Applied Sciences*

Wissenschaftswoche Wildau 2022

Vielen Dank fürs Zuhören !  
Fragen ?

Stefan Kupper