

DIPLOMARBEIT

Mittels Spektroskopie zum Fälschungsdetektor

ausgeführt zur Erlangung des akademischen Grades
eines Diplom-Ingenieurs unter der Leitung von

Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Axel Jantsch
Univ.Ass. Dipl.-Ing. Michael Rathmair

am

Institut für Computertechnik (E384)
der Technischen Universität Wien

durch

Karl Osterseher, BSc
Matr.Nr. 0725594
Feldgasse 19, 7071 Rust

Rust, am xxx

Kurzfassung

In dieser Arbeit wird ein System und eine Methode zur Fälschungserkennung beschrieben. Im implementierten Prototypensystem werden Prinzipien der Spektroskopie in Verbindung mit statistischen Analyseverfahren verwendet. Die gegebenen Randbedingungen für die verwendeten Verfahren werden aus bereits publizierten Arbeiten und kommerziellen Spektroskopiesystemen abgeleitet. Es werden Messreihen von Proben aufgenommen und ausgewertet.

Die korrekte Funktion wird anhand eines Farbfächers nachgewiesen. Es zeigen sich hier deutliche Intensitätsmaxima in Abhängigkeit des untersuchten Farbbereichs. Anhand von Medikamentenverpackungen wird eine Methode zur Klassifizierung entwickelt. Diese identifiziert die nicht zur Gruppe gehörende Packungen mit einer Sicherheit von mehr als 99 %.

Abstract

This diploma thesis is concerned with introducing a method, based on spectroscopic and statistical tools, enabling the user to identify counterfeit products. The prototype is derived from published literature and commercial spectroscopic systems. The collection of test series and their analysis is part of this work.

Correct functionality of the device is shown using a color fan deck. Depending on the color gamut distinct intensity maxima are found. A method for classification is derived using data collected by measuring unprinted areas on medicine packagings. Using this method, more than 99 % of packages not belonging to the group can be detected.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Aufgabenstellung	3
1.3	Methodik	3
2	Verwandte Ansätze	4
2.1	Technische und physikalische Grundlagen	4
2.1.1	Monochromator	6
2.1.2	Detektoren / Sensoren	7
2.1.3	Rauschen und andere Fehlerquellen	9
2.2	Spektroskopische Verfahren	10
2.2.1	Absorptionsspektroskopie	10
2.2.2	Photoakustische Spektroskopie	11
2.2.3	Lumineszenzspektroskopie	11
2.2.4	Reflexionsspektroskopie	12
2.3	Varianten der Spektroskopischen Verfahren	13
2.3.1	Infrarot Spektroskopie	13
2.3.2	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie	14
2.3.3	Nahinfrarotspektroskopie	15
2.3.4	UV/VIS Spektroskopie	15
2.3.5	Röntgenspektroskopie	15
2.3.6	Zusammenfassung	16
2.4	Datenanalyse	19
2.4.1	Spektrale Suchalgorithmen	19
2.4.2	Klassifizierungsmethoden	21
2.4.3	Modellvalidierung	23
3	Systemdesign	24
3.1	Gehäuse und Aufhängung	25
3.2	Lichtquelle	25
3.3	Konstantstromsenke	29
3.4	Photosensor	33
3.5	Steuerung	37
3.6	Auswertung	39
3.7	Benutzeroberfläche	40

4	Entwicklung der Messmethode	42
4.1	Farbunterschiede	42
4.2	Messreihen	43
4.2.1	Fazit	49
4.2.2	Analyse	50
4.3	Medikamentenverpackungen	52
4.3.1	Korrelation der Korrelationskoeffizientenverteilungen	54
4.3.2	Anwendung der Methode und Ergebnisse	56
4.4	Fazit	59
5	Ausblick	61
5.1	Optimierungen der Hardware	61
5.1.1	Lichtquelle	61
5.1.2	Konstantstromsenke	62
5.1.3	Photosensor	62
5.2	Leiterplattenänderungen	63
5.3	Optimierungen der Software	63
A	Multimeter Einstellungen	64
B	Farbkarten	66
C	Messpunkte	71
D	Methode der Korrelation der Korrelationskoeffizientenverteilungen	73
	Wissenschaftliche Literatur	80
	Internet Referenzen	83

Abkürzungen

ACC	Acoat Color Codification
AGES	Österreichische Agentur für Ernährungssicherheit
AOTF	Akustisch Optisch einstellbares Filter (Accoustic Optical Tunable Filter)
APD	Avalanche Photodioden
API	Aktiver Pharmazeutischer Inhaltsstoff
BASG	Bundesamt für Sicherheit im Gesundheitswesen
DAC	Digital zu Analog Konverter (Digital to Analog Converter)
DMM	Digital Multimeter
DP	Unterscheidungskraft (Discriminating Power)
HP	Hochleistung (High Power)
LED	Leuchtdiode (Light Emitting Diode)
LiPo	Lithium Polymer
MCPCB	Metallkern (Metall Core) PCB
NGO	Nichtregierungsorganisation (Non Governmental Organisation)
PCB	Leiterplatte (Printed Circuit Board)
PLC	Power Line Cycle (Netzzyklus)
UART	Universal Asynchronous Reciever and Trasmitter
UV/VIS	Ultraviolett/Sichtbar (Ultraviolett/Visible)
WHO	Weltgesundheitsorganisation (World Health Organization)

1 Einleitung

In Zeiten der Globalisierung und dem online Vertrieb bieten immer mehr Anbieter und Produzenten ihre Produkte an, unter welchen sich auch Produktpiraten wiederfinden. Diese bringen Billigkopien von Markenprodukten, welche meist von geringer Qualität sind, auf den Markt. Diese Produktpiraterie oder auch Produktfälschung führt zu einem finanziellen Verlust der Firmen, die die Originale herstellen. Da aber in jüngerer Zeit auch immer öfter Kinderspielzeug, Sportartikel, Autos und Ersatzteile, Lebensmittel, Getränke, Maschinen, Fabrikanlagen, Flugzeugteile und Medikamente gefälscht werden ([13]) entstehen dadurch tendenziell größere Gefährdungen für die Konsumenten. Vor allem im Fall der Pharmaindustrie (hier gelten in Europa strenge Qualitätsstandards) muss dies verhindert oder wenigstens schnellstmöglich aufgedeckt werden. Für eine effektive und wirtschaftliche Qualitätskontrolle benötigen aber auch andere produzierende Betriebe Werkzeuge und Methoden.

1.1 Motivation

Die Hersteller von Produkten jeglicher Art haben ein großes Interesse daran, zu verhindern, dass gefälschte Ware unter deren Namen beziehungsweise Marke vertrieben wird. Dies kann einerseits eine Gewinnminderung bedeuten und andererseits auch einen Imageschaden verursachen, wenn ein solches (gefälschtes) Produkt die Kundenerwartungen nicht erfüllt. In Extremfällen können diese sogar zu gesundheitlichen Schäden oder auch zum Tod bei Patienten führen, wenn es sich bei den Fälschungen um Medikamente handelt [28]. Laut Bundeskriminalamt [23] konnten

„... alleine in Österreich ca. 20.000 Paketsendungen mit rund 300.000 gefälschten Arzneimitteln sichergestellt werden. Die Kunden haben für diese Fälschungen ca. drei Millionen Euro bezahlt.“

Das Bundesamt für Sicherheit im Gesundheitswesen/Österreichische Agentur für Ernährungssicherheit (BASG/AGES) geht sogar davon aus, dass 95 % der online vertriebenen Arzneien „... Fälschungen oder Substandard.“ sind [27, S. 2]. Dabei handelt es sich nicht nur um beispielsweise online bestellte Potenzmittel [23], sondern es können auch ganze Chargen an Fälschungen von Arzneien zur Behandlung von Krebserkrankungen sein, welche an Spitäler geliefert werden [24]. Im Jahr 2005 betrug der weltweite Jahresumsatz mit gefälschten Medikamenten in etwa 30 Mrd. € wobei sich dieser Betrag bis 2010 sogar verdoppelte [27, S. 3]. Es handelt sich hierbei also um einen riesigen Markt, der nicht zuletzt auch durch den blühenden online Handel, schwer

zu kontrollieren ist.

In Afrika und Südost Asien beispielsweise fehlt oft das Geld für Laborequipment, um Medikamente auf deren korrekte Zusammensetzung zu testen. Gerade in diesen Regionen ist meist auch die medizinische Grundversorgung, im Vergleich zu Europa oder Nordamerika, wenig bis gar nicht vorhanden. Oft kümmern sich dort Hilfsorganisationen, wie das Rote Kreuz [20] oder Ärzte ohne Grenzen [22], [26] um die medizinische Versorgung der Menschen und nur in den seltensten Fällen gibt es eine effektive Regulierungsbehörde, beziehungsweise funktionierende Kontrollorgane. Auch diese Nichtregierungsorganisationen (NROs) müssen beispielsweise Malaria oder HIV Medikamente auf dem Weltmarkt oder lokal vor Ort kaufen, um dann damit die Patienten behandeln zu können. Es muss zwischen Substandard und Fälschung unterschieden werden. Die Weltgesundheitsorganisation (WHO) definiert Substandard-Medikamente als echte Produkte, die von durch Regulierungsbehörden lizenzierte Produzenten, welche bestimmte Qualitätsstandards nicht erfüllen, hergestellt wurden [11]. Diese Standards sind je nach Region (zum Beispiel in Europa und in den USA) unterschiedlich und werden in Arzneibüchern veröffentlicht. Hier steht also keinerlei betrügerische Absicht im Vordergrund, sondern vielmehr sind Fehler im Produktionsprozess oder bei der Lagerung gemacht worden. Im Gegensatz dazu stehen die Fälschungen, meist auch Substandard, welche absichtlich und in betrügerischer Weise (in Bezug auf Herkunft und Identität) falsch gekennzeichnet wurden. Dazu gehören Produkte mit falschen Inhaltsstoffen, solche ohne oder mit zu wenig aktiven Inhaltsstoffen und welche mit gefälschten Verpackungen [11]. Beides sollte nicht passieren und vermieden werden. Die WHO veröffentlichte im Jahr 2003 eine Untersuchung, bezüglich der Qualität von Malaria Medikamenten, welche in sieben afrikanischen Ländern durchgeführt wurde. Demnach erfüllten zwischen 20 % und 90 % nicht den Qualitätsstandard [21]. In [STB97] wird unter anderem die Qualität von Malaria Medikamenten und Antibiotika, welche in Nigeria und Thailand gekauft wurden, untersucht und kommt zu dem Ergebnis, dass mehr als 33 % der Proben aus Nigeria und 40 % jener aus Thailand die Britischen Arzneibuch Grenzwerte nicht erreichen. Die Autoren kommen hier allerdings zu dem Schluss, dass es sich dabei hauptsächlich um Substandard handelte und nur ein geringer Teil der Proben Fälschungen waren. Umfangreiche Analysen bezüglich der Qualität von Tuberkulose Medikamenten wurden von [BJH⁺13] durchgeführt, mit der Schlussfolgerung, dass 9,1 % der Proben Substandard waren wovon mindestens 27,7 % Fälschungen sein mussten, da diese keinerlei aktive pharmazeutische Inhaltsstoffe (API) enthielten und eindeutig gefälschte Verpackungen hatten. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen auch die Autoren von [FSA⁺01]. Abgesehen von den monetären Schäden können speziell in diesen Fällen, aufgrund der fehlenden Kontrollorgane, auch gesundheitliche Schäden, die bis zum Tod führen, auftreten [28]. Nicht zuletzt deshalb, da aufgrund einer zu geringen Dosierung in gefälschten oder Substandard Medikamenten, sich resistente Erreger bilden können [Cam10, Tabelle 2]. [BJH⁺13] untersucht die Qualität von Anti-Tuberkulosemedikamenten und kommt dabei zu dem Schluss, dass in Afrika 16,6 % und in Indien 10,1 % der getesteten Proben nicht die geforderte Menge an APIs aufweisen und somit Substandard oder Fälschungen sind. Ob Substandard oder Fälschung lässt sich meist nicht mit absoluter Sicherheit sagen, da es keine einheitliche Definition dieser Begriffe gibt und diese in den Studien oft synonym verwendet werden. Beides ist unerwünscht und sollte in jedem Fall vermieden werden.

Mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Verfahren soll es ermöglicht werden, Verpackungen¹ schnell und eindeutig als Fälschung zu erkennen, bzw. zu bestimmen, ob die untersuchte Probe mit einer Referenz übereinstimmt. Es ist bei gefälschten Verpackungen sicherlich auch der Inhalt fragwürdig, was durch anschließende (meist kostspielige) Laboruntersuchungen bestätigt werden

¹Zukünftig alle Oberflächen

kann. Es können damit Zollbeamte, Hilfsorganisationen oder Apotheken bei der Kontrolle und ihrer Entscheidung zur Veranlassung weiterer Untersuchungen verdächtiger Waren unterstützt werden. Medikamentenverpackungen oder vielleicht auch die Medikamente selbst können mit einem zu erwartenden Profil verglichen werden, um eine Entscheidung bezüglich deren Echtheit zu treffen. Weiters ist eine Anwendung in der Qualitätskontrolle produzierender Betriebe denkbar, um etwa Lacke, Textilien oder auch Leder auf Übereinstimmung mit den gewünschten Eigenschaften (Farbe, Material, Oberfläche, ...) zu überprüfen. Auch in der Fertigungsindustrie wird hoher Wert auf Qualität gelegt und der Lack einer Serie von (roten) Automobilen oder die Oberfläche eines Lederstoffes muss immer gleich bleiben. Daher ist es wichtig ein Verfahren zur Verfügung zu haben, um schnell und kostengünstig Unterschiede zu einem Original bzw. einer Referenz festzustellen. Außerdem könnten damit am Produkt angebrachte Sicherheitsmerkmale schnell überprüft und deren Originalität verifiziert werden.

1.2 Aufgabenstellung

Neben der Vorstellung verwandter Verfahren (siehe Kapitel 2) soll ein Verfahren zur Prüfung von Oberflächen entwickelt werden (siehe Kapitel 4). Dazu wird in Kapitel 3 der Bau und die Optimierung eines Prototypen (Spektrometer) gezeigt. Die Verifikation der korrekten Funktion des Messkopfes erfolgt durch die Vermessung verschiedener Farben eines Farbfächer² und durch die Gegenüberstellung von, für das menschliche Auge kaum zu unterscheidenden, Farben und solchen, die deutlich unterschiedlich aussehen. Mit dem entwickelten Gerät soll innerhalb von Bruchteilen einer Sekunde ein Profil eines Stoff, Material, Farbton, Oberfläche, etc. aufgenommen werden können. Verschiedene Profile sollen dann mit einem Erwarteten verglichen werden können, dabei soll eine Probe nicht zerstört oder in irgendeiner Form kontaminiert werden - eine Prüfung somit weitestgehend kontaktlos erfolgen. Weiters soll das Messgerät so klein und kompakt wie möglich sein, da es hauptsächlich für den mobilen Einsatz gedacht ist, aber natürlich nicht auf diesen beschränkt sein soll. Zur Entwicklung des Verfahrens werden Medikamentenverpackungen verschiedener Chargen vermessen und gegenübergestellt. Im Anschluss wird daraus eine Methode zur Identifikation von Proben abgeleitet.

1.3 Methodik

Es wird ein Prüfstand aufgebaut, welcher immer den selben Abstand zur Probe sicherstellt und ein Verwackeln des Messkopfes während einer Messung verhindert. Außerdem ist damit sichergestellt, dass bei der Aufnahme der Daten unterschiedlicher Farben verschiedener Farbfächer oder mehrerer Packungen einer Medikamentengruppe immer der selbe Abstand gewährleistet ist. Für eine erste Verifikation der korrekten Funktion dienen die unterschiedlichen Farben eines Farbfächers. Hier gibt es verschiedene Grade an Farbabstufungen und damit können in einem ersten Schritt die Grenzen des entwickelten Verfahrens bestimmt werden. Um auch einen praxisnahen Funktionstest durchzuführen, werden von verschiedenen österreichischen (Burgenländischen) Apotheken abgelaufene, leere Medikamentenverpackungen gesammelt und vermessen. Da es nicht möglich war gesichert gefälschte Medikamentenverpackungen zu bekommen, werden unterschiedliche Medikamentenverpackungen untereinander verglichen. Alle Daten werden dokumentiert und in Kapitel 4 gegenübergestellt und daraus eine Methode zur Klassifizierung abgeleitet.

²Fächerartiger Katalog, der ein definiertes Farbsystem wiedergibt (z.B. RAL, HKS, ...)

2 Verwandte Ansätze

Von der Pharmaindustrie [BAEF10] über forensische Untersuchungen [PRB⁺95], [GB04] bis hin zur Nahrungsmittelindustrie [HYXY08] werden verschiedene spektroskopische Verfahren zur Stoffcharakterisierung, beziehungsweise Qualitätssicherung eingesetzt. Wichtige Kriterien dabei sind:

- Reproduzierbarkeit
- Genauigkeit
- Schnelligkeit
- Zerstörungsfreiheit¹
- Kontaktlosigkeit

Es wird dabei auf unterschiedliche Varianten der Spektroskopie gesetzt, welche das Anwendungsgebiet einschränken, beziehungsweise festlegen. In den nachfolgenden Abschnitten werden, anschließend an den allgemeinen Abschnitt 2.1 zur Spektroskopie, einige dieser Verfahren (siehe Abschnitt 2.2) und deren Anwendungen (siehe Abschnitt 2.3) vorgestellt und deren Vor- und Nachteile diskutiert.

2.1 Technische und physikalische Grundlagen

Die Spektroskopie befasst sich mit der Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Materie und elektromagnetischer Strahlung. Das Spektrum, meist in Form der Darstellung von der Intensität dieser Strahlung über die Wellenlänge² (λ) aufgetragen (vgl. Abbildung 2.2), lässt Rückschlüsse über die Zusammensetzung und Eigenschaften der untersuchten Materialien, Farben, Oberflächen, etc. zu (vgl. [25, S.4]). Es können auch Spektren mechanischer Wellen und Teilchenstrahlung aufgenommen werden, allerdings sind diese Verfahren für die vorliegende Arbeit und die angestrebte Art der Messung mittels elektromagnetischer Strahlung³ irrelevant und werden daher nicht näher betrachtet.

¹Zerstörungsfrei in dem Sinne, dass sich keine sichtbaren oder (mit aktuellen Methoden) messbaren Veränderungen der Probe ergeben.

²Im Infraroten oft auch in Form der Wellenzahl $k = \frac{1}{\lambda}$ dargestellt

³Genauer gesagt (sichtbares) Licht

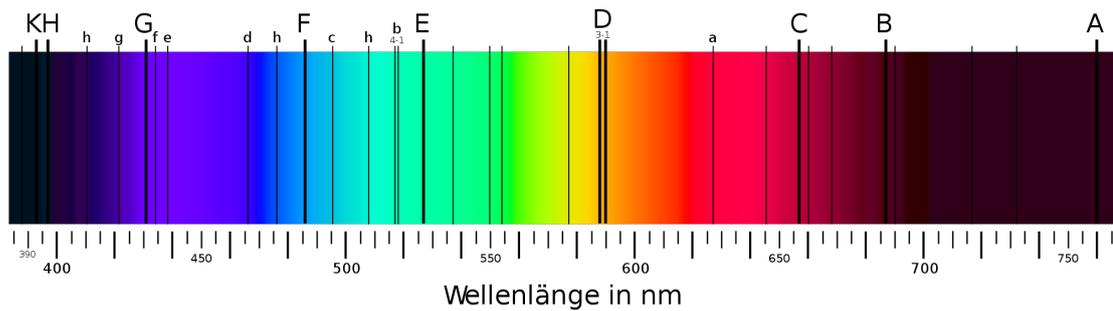


Abb. 2.1: Fraunhoferlinien by Fraunhofer_lines.jpg: Saperaud 19:26, 5. Jul. 2005 derivative work: Cepheiden [Public domain], via Wikimedia Commons

Jedes Atom hat ein für sich charakteristisches Spektrum und absorbiert oder emittiert somit bestimmte Teile des elektromagnetischen Spektrums, die als Spektrallinien bezeichnet werden. In Abbildung 2.1 sind die Fraunhoferlinien, also die Absorptionslinien im Spektrum der Sonne dargestellt. Die Entstehung dieser Linien hängt mit der Energieaufnahme bzw. -abgabe der Atome und Moleküle, aus denen die Sonne in den oberen Schichten aufgebaut ist zusammen. Licht, oder auch allgemein elektromagnetische Wellen definierter Energie, können Elektronen eines Atoms in einen höher energetischen Zustand anheben (Absorption) und bei Emission wird die entsprechende Energie, beim Zurückfallen in einen niedrigeren Zustand, wieder als Strahlung abgegeben. Diese Beziehung ist unabhängig von der Intensität und hängt allein von der Frequenz ν der eingestrahelten elektromagnetischen Welle ab, welche nach Albert Einstein bekanntlich

$$E = h\nu \quad (2.1)$$

beträgt, wobei $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js dem Planck'schen Wirkungsquantum entspricht. Die Spektrallinien sind scharf definierte, stationäre Energiezustände der Atome und präsentieren sich in der Regel als diskontinuierliche Linienspektren. Moleküle hingegen zeigen meist diskontinuierliche Bandenspektren [GFP⁺57, S.79], aber auch Einzellinien und ganze Bandensysteme. Bandenspektren setzen sich im Grunde aus Einzellinien zusammen, die gehäuft, dicht nebeneinander auftreten. Auch diese Feinstruktur kann bei erhöhter Auflösung untersucht werden. Die Absorptions- und Emissionseigenschaften der Atome begründen sich in der Quantenmechanik. Im Fall der Moleküle bleiben diese Eigenschaften der Einzelatome für die inneren, energiereichen Elektronen gleich, allerdings könne Moleküle zusätzlich noch Rotations- und Schwingungsenergie aufnehmen, was zu den bereits erwähnten komplexen (Banden)Spektren führt. Eine Einführung in diese Thematik wird in [Sch00, Kapitel 2], [Hei92, Kapitel 1, 2] und [GB83, S.26ff] gegeben, für den interessierten Leser, der weiter in die relevanten Quantenmechanischen Zusammenhänge eintauchen möchte, sei auf weitere einschlägige Literatur [BER64], [Lei06] verwiesen.

Das elektromagnetische Spektrum erstreckt sich von Radiofrequenzen über Infrarotstrahlung und das sichtbare Licht bis hin zum ultravioletten Bereich und hinein in die energiereiche Röntgen- und Gammastrahlung. Dies ist in Abbildung 2.2 von rechts nach links dargestellt. Oft wird eine Unterteilung in Infrarot-, Ultraviolett/Sichtbar- (UV/Vs) und Röntgenspektroskopie getroffen. Diese Unterteilung begründet sich in technischen Ursachen, welche dazu führen, dass das Spektrum nicht kontinuierlich mit einer Methode vermessen werden kann. So wird zum Beispiel eine Deuteriumlampe, die hohe UV und blau Anteile im Spektrum besitzt, aber nur sehr niedrige rote Anteile aufweist, nicht für die Infrarotspektroskopie, geschweige denn die Röntgenspektroskopie geeignet sein.

2.1.1 Monochromator

Mithilfe des Monochromators, bestehend aus einem Eintrittsspalt, einem Spiegel oder Linse welche einen kollimierten Strahl aus dem Strahlungsbandel, welches durch den Eintrittsspalt tritt, erzeugt. Dieses wird auf ein (je nach verwendeter Strahlung) bewegliches Gitter oder ein Prisma, also ein dispergierendes Element, gerichtet um dann von einem weiteren Spiegel auf den Austrittsspalt abgebildet zu werden welcher meist aus einer (beweglichen) Blende besteht. So wird aus einer geeigneten Quelle⁴ schmalbandiges, auf einen engen Wellenlängenbereich eingeschränktes Licht gewonnen. Je nach Austrittsspaltbreite kann somit eine effektive Bandbreite $\delta\lambda$ eingestellt werden.

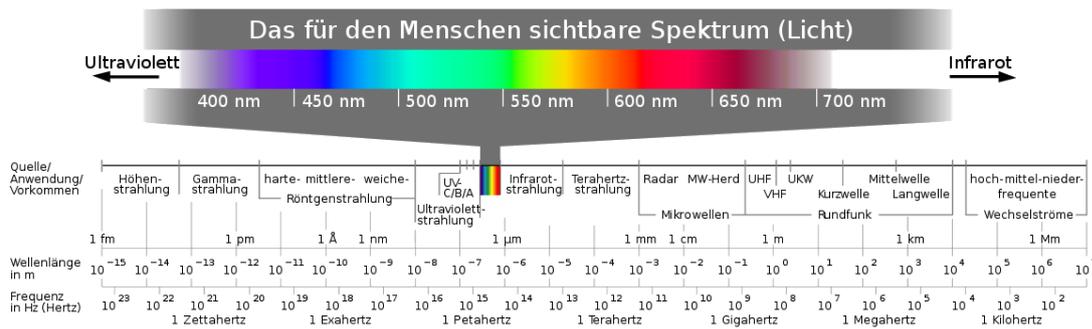


Abb. 2.2: Elektromagnetisches Spektrum

Quelle: Horst Frank / Phrood / Anony - Horst Frank, Jailbird und Phrood, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=3726606>

Die Leistungsfähigkeit des Monochromators wird über seine Durchlässigkeit und die Auflösung beurteilt. Details zur Funktionsweise sind [GB83, Abschnitt 3.2] oder [Sch00] zu entnehmen. Moderne Technik macht es auch möglich Monochromatoren ohne bewegliche Teile zu bauen beispielsweise Akustisch Optisch einstellbare Filter (AOTF).

- **Prismen Monochromator**

Je nach verwendetem Material (zum Beispiel Quarz oder Glas) besitzt dieses unterschiedliche Dispersion und der Brechungsindex hängt (nichtlinear) von der eingestrahlten Wellenlänge ab. An der Grenzfläche Luft zu Prisma gibt es einen Sprung des Brechungsindex, was zu einer Brechung eines Lichtbündels führt. Aufgrund der Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex im Prisma entstehen unterschiedliche Laufzeiten der einzelnen Lichtanteile. Aufgrund der Geometrie des Prismas führt dieser Vorgang zu einer Aufspaltung des Lichtbündels in sein Spektrum. Nicht alle Materialien sind für jeden Wellenlängenbereich gleich gut geeignet. Quarz und Glas absorbieren im Infraroten sehr stark, was dazu führt das hier andere Materialien wie künstlich hergestellte NaCl Kristalle oder Gitter verwendet werden.

- **Gitter Monochromator**

Ein Gitter besteht aus periodisch, im gleichen Abstand angeordneten Linien (Linienmonochromator). Im Fall von Transmissionsgittern entweder als Furchen in undurchsichtigem Material oder aus Linien auf durchlässigen Platten bestehend. Im Falle von Reflexionsgittern werden Stege (oder Furchen) auf reflektierende Materialien aufgebracht. Durch diesen

⁴Im sichtbaren und UV Bereich oft Halogen- und Deuteriumlampen

Aufbau interferieren die an den unzähligen Spalten entstehenden Elementarwellen in bestimmten Bereichen und je nach Einfallswinkel konstruktiv und es werden Beugungsmaxima einzelner Wellenlängen in mehreren Ordnungen erzeugt. Vorteilhaft hierbei ist die lineare Abhängigkeit der Beugung von der Wellenlänge.

- **Kristalle**

Deren Atomabstand liegt in der Größenordnung der Wellenlänge von Röntgenstrahlung, sie stellen damit ein natürliches Beugungsgitter für diese dar. Es wird hierbei die Strahlung an mehreren Gitterebenen, also auch im Inneren des Kristalls und nicht nur an dessen Oberfläche, reflektiert. Wellenlängen, welche die Bragg-Bedingung erfüllen, interferieren dadurch konstruktiv und die anderen löschen sich aus, dadurch erhält man die gewünschte, selektierte Wellenlänge.

- **AOTF**

AOTF [2] sind eine weitere Möglichkeit um eine kontinuierliche Lichtquelle oder auch Laserlicht in seine Spektralteile zu zerlegen. Vorteilhaft bei diesen ist, dass es keine beweglichen Teile gibt und sie sehr schnell sind (μs) [3], [4]. Die physikalischen Grundlagen dazu werden von [Rei12, Kapitel 8] aufgearbeitet.

- **Farbfilter**

Diese arbeiten nach dem Prinzip der Absorption und werden deshalb auch Absorptionsfilter genannt. Sie bestehen aus Materialien, welche nur im gewünschten Wellenlängenbereich durchlässig sind.

Mit der durch den Monochromator eingestellten Wellenlänge λ_0 und der Bandbreite $\Delta\lambda$ kann der Nutzlichtbereich (siehe Formel 2.2) definiert werden (vgl. [Hei92, S.17]).

$$\lambda_0 \pm \Delta\lambda \tag{2.2}$$

2.1.2 Detektoren / Sensoren

Es gibt eine Vielzahl an Detektoren, jedoch sind nicht alle gleich gut für eine spezielle Anwendung geeignet. Manche reagieren schnell und andere sehr langsam oder haben eine hohe Verstärkung dafür aber andere Nachteile. Sie haben, je nach Funktionsprinzip und Material, unterschiedliche spektrale Empfindlichkeiten. Die unterschiedlichen Detektoren beruhen auf dem äußeren oder dem inneren Photoeffekt oder auch dem Thermoeffekt. Weiters sind noch chemische Detektoren verfügbar. Die nachfolgenden Erläuterungen zu den einzelnen Detektorarten sind in detaillierter Form zu finden in [Sch00, Abschnitt 3.8].

Detektoren basierend auf dem äußeren Photoeffekt

Dabei wird der Einstein Effekt ausgenutzt, welcher besagt, dass Licht Elektronen aus einer Metalloberfläche freisetzen kann. Der Detektor besteht somit aus einer beleuchteten Kathode (eine Alkalimetalllegierung), die sich positiv auflädt und einer Anode. Durch anlegen einer Spannung zwischen Kathode und Anode werden die Elektronen von der Kathode abgesaugt, es fließt ein lichtabhängiger Strom. Allerdings muss dieser meist noch durch einen Photomultiplier verstärkt werden, was zu einem erhöhten Aufwand im Aufbau führt, da eine stabilisierte Hochspannung benötigt wird. Außerdem sind sie vergleichsweise teuer, groß und mechanisch empfindlich, für eine mobile Anwendungen also eher ungeeignet.

Detektoren basierend auf dem inneren Photoeffekt

Diese bestehen meist aus Halbleitermaterialien und heißen, wenn sie in Sperrrichtung mit äußerer Spannung betrieben werden (der Strom wächst dabei proportional zur Beleuchtungsstärke) Photodioden. Als Photoelement bezeichnet man sie bei Betrieb ohne äußere Spannung, wobei die Photospannung dabei logarithmisch mit der Beleuchtungsstärke wächst. Die erreichbaren Grenzfrequenzen liegen bei dieser Art im MHz-Bereich. Sie können entweder einzeln verwendet werden und die Aufzeichnung des Spektrums erfolgt zeitlich nacheinander oder aber auch als Diodenzeile⁵ ausgeführt sein. Mit Diodenzeilen ist es möglich ein Spektrum in einem Schritt aufzuzeichnen, man erhält also hohe Messgeschwindigkeiten (< 1 ms), erkauft sich dies allerdings durch eine schlechtere Auflösung da es keinen Austrittsspalt gibt, diese wird dann nur vom Monochromator und der Diodenzeile bestimmt. Bei Diodenzeilen Spektrometern gibt es keine beweglichen Teile, was wiederum vorteilhaft für portable Geräte ist. Als Alternative zur Diodenzeile kann ein Charge Coupled Device (CCD) Sensor verwendet werden. Dadurch erkauft man sich auf Kosten eines schlechteren SNR eine höhere Empfindlichkeit und Dynamik [Sch00, S.131ff].

Eine besondere Form der Photodioden sind Avalanche Photodioden (APD). Diese werden speziell dotiert um im Halbleiter einen Bereich sehr hoher elektrischer Feldstärke zu erzeugen. In diesem Bereich erhalten die durch Lichteinfall frei werdenden Elektronen eine hohe kinetische Energie und generieren durch Stoßionisation zusätzliche Elektron-Loch Paare, welche durch die hohe Feldstärke wiederum beschleunigt werden. Dadurch entsteht der sogenannte Lawineneffekt (Avalancheeffekt). Mit diesen Detektoren können, je nach Höhe der Sperrspannung und Art der Diode, typischerweise Verstärkungsfaktoren von $M = 2000$ erreicht werden. Sie sind allerdings stark temperaturabhängig, sollten also gekühlt betrieben werden und sind somit eher für Laboranwendungen geeignet, bzw. für eine mobile Anwendung eher ungeeignet. Als weitere Form gibt es noch Photoleiter/-widerstände, diese ändern ihren Widerstand in Abhängigkeit der Beleuchtungsstärke. Da diese aber sehr langsam reagieren, werden sie hier als nicht weiter relevant erachtet.

Photographischer Film

Dabei handelt es sich wohl um den ältesten Typ. Der Film besteht aus einer Emulsion aus winzigen, fein verteilten Körnern aus Silberbromid und Gelatine. Röntgenphotonen schlagen Elektronen aus den Bromidionen heraus, welche sich in sogenannten Elektronenfallen konzentrieren. Angrenzende Silberionen werden so neutralisiert und können im weiteren als Katalysator bei der Entwicklung dienen.

Ionisationsdetektor

Ein mit Gas⁶ gefüllter Detektor, welcher einen Strom generiert, der sich proportional zu der Anzahl einfallender Röntgenphotonen verhält. Die Röntgenstrahlung erzeugt im Gas Elektron Ionen Paare, welche durch eine von außen anliegende Spannung vor einer Rekombination gehindert werden. Die Ionen wandern also zur Kathode und die Elektronen zur Anode, was zum bereits erwähnten Stromfluss führt.

⁵Mikrodioden (256, 512, 1024, usw.) mit einer Breite von ca. $25 \mu\text{m}$ dicht nebeneinander angeordnet

⁶meist Argon, je nach interessierendem Wellenlängenbereich aber auch andere (CH_3I , CH_3Br und Krypton)

Festkörperdetektor

Eine Methode besteht darin Röntgenstrahlung durch Fluoreszenz in sichtbares Licht zu konvertieren und dann durch einen Photomultiplier zu detektieren (Szintillationszähler). Dabei wird beispielsweise Phosphor verwendet, welches durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlung fluoresziert. Als zweite Form kommen noch Halbleiter zum Einsatz ($Si(Li)$). Allerdings müssen diese mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden um das Ausdiffundieren der Li Atome aus dem Si zu verhindern. Dabei heben die Röntgenphotonen Elektronen ins Leitungsband und der so induzierte Photostrom kann detektiert werden.

Andere Detektoren

Die Empfindlichkeit von Detektoren die auf dem Thermoeffekt beruhen ist unabhängig von der Wellenlänge (siehe Abschnitt 2.2.2). Das liegt an der Art ihrer Funktion, die auf Erwärmung des Detektors basiert. Als Beispiel sei hier das Thermoelement genannt. Ansprechzeiten liegen im Bereich von einigen ms und ihre Haltbarkeit kann, bei richtiger Behandlung, viele Jahre betragen. Sie sind allerdings sehr empfindlich was mechanische Belastung angeht.

Mithilfe chemischer Detektoren lassen sich absolute Lichtmessungen durchführen. Dabei wird der zu messende Lichtstrom durch eine Lösung bekannter Anfangskonzentration geschickt, wodurch eine photochemische Reaktion abläuft. Nach der Messung kann die Endkonzentration mittels Absorption bestimmt werden und daraus die Photonenzahl bestimmt werden. Beide Arten werden nur der Vollständigkeit halber erwähnt und sind aufgrund ihrer Funktionsweise für diese Arbeit irrelevant.

2.1.3 Rauschen und andere Fehlerquellen

Es existieren verschiedene Fehlerquellen in Spektrometern, wobei hier nicht nur verschiedene Rauschquellen eine Rolle spielen. Das Gesamttrauschen im System setzt sich aus folgenden Komponenten zusammen (vgl. [Sch00, S.145f]):

- **Photonenrauschen**

Lichtquellen strahlen Photonen nicht kontinuierlich sondern mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ab. Das heißt, es werden während eines Messintervalls T , bei mehreren Messungen und gleichbleibender Lichtintensität, nie die gleiche Anzahl an Photonen zum Detektor gelangen. Das Signal-Rauschverhältnis lässt sich theoretisch ableiten als $SNR = \sqrt{N}$ wobei N der Anzahl der detektierten Quanten entspricht.

- **Detektorrauschen**

Diese Rauschkomponente setzt sich zusammen aus Johnson-Rauschen, beruhend auf thermischer Bewegung von Ladungsträgern (in elektrischen Widerständen) und ist unabhängig vom Strom. Weiters gibt es noch das Schrot-Rauschen, dass von der Bewegung diskreter Ladungsträger (z.B. Elektronen-Loch Paare) über Grenzflächen herrührt. Zusätzlich tritt noch $1/f$ -Rauschen auf, dessen Energie mit steigender Frequenz ungefähr mit $1/f$ abnimmt. Mikrophonisches Rauschen entsteht durch Vibrationen und Interferenzrauschen tritt durch Einmischung der Netzfrequenz auf. Auch andere Geräte am Netz können Quellen von Störstrahlung sein.

- **Elektronisches Rauschen**

Dieses tritt in den Verstärkerstufen, die dem Detektor folgen, auf. Zusätzlich kommt noch das Quantisierungsrauschen hinzu, welches durch die Digitalisierung der Messwerte entsteht.

Zusätzlich zum Rauschen im System kann noch Streulicht eine Fehlerquelle sein. Als Streulicht bezeichnet man Licht von Wellenlängen außerhalb des Nutzlichtbereich (siehe Abschnitt 2.1.2), welches diesem überlagert ist. Ein idealer Monochromator würde nur im Nutzlichtbereich transmittieren, was allerdings nie der Fall ist. Es gibt immer einen gewissen Anteil an Streulicht. Das Streulicht hat meist nur geringe Intensität kann aber, aufgrund der summierende Wirkung des Detektors in dessen Empfindlichkeitsbereich, durchaus ins Gewicht fallen (vgl. [Hei92]).

2.2 Spektroskopische Verfahren

Es gibt eine Vielzahl an Varianten von spektroskopischen Verfahren. Diese unterscheiden sich einerseits durch die Konfiguration der Messung, das heißt es wird die Transmission beziehungsweise Absorption⁷, die Lumineszenz oder die Reflexion bestimmt. Je nach Wellenlängenbereich wird auch noch zwischen optischer, Infrarot- und Röntgenspektroskopie unterschieden. Alle können in den unterschiedlichen Konfigurationen verwendet werden und haben ihre eigenen Stärken und Schwächen.

2.2.1 Absorptionsspektroskopie

Die Absorption einer Probe ist proportional zur Probendicke und wird in Form des Bouguer-Lambert-Beer-Gesetz (Formel 2.3) dargestellt.

$$I = I_0 e^{-\alpha(\lambda) \cdot x \cdot c} \quad (2.3)$$

Dabei entspricht $\alpha(\lambda)$ dem wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten, c der Stoffkonzentration und x der Probendicke. Dieses Gesetz ist nur bedingt brauchbar, nämlich dann wenn die einfallende Strahlung kollimiert und monochromatisch ist und außerdem die absorbierenden Moleküle homogen in der Lösung verteilt sind. Es dürfen Probe und Probenoberfläche nicht streuen und reflektieren, da auch dies zu einer Lichtabschwächung führt. Meist wird diese Formel in der Form

$$E \equiv \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot x \quad (2.4)$$

geschrieben, wobei E Extinktion genannt wird. Der Extinktionskoeffizient ϵ ist konzentrationsunabhängig. Je nach Art der Strahlung kann auch die Absorption von Festkörpern untersucht werden, bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) wird der zu untersuchende Stoff vorher zu einem Pulver gemahlen und dann in eine Matrix (z.B. Zellulose) eingebracht um dann zu Pellets gepresst zu werden.

In der Praxis ist kein Material völlig streuungs- bzw. reflexionsfrei und es ist daher nötig diese Anteile bestmöglich aus dem Messergebnis heraus zu rechnen und zu minimieren. Man unterscheidet nun zwischen Ein- und Zweistrahl Spektrometern, wobei letzteres sich im Grunde nur dadurch unterscheidet, dass zwei Spektren in einem Schritt aufgezeichnet werden können. Die einfallende

⁷Die beiden Begriffe können meist synonym verwendet werden, da sich die Absorption aus der Transmission berechnen lässt

Strahlung wird geteilt um dann die Probe in der Messküvette und die Referenzküvette gleichzeitig durch deren Küvettenfenster zu bestrahlen. Im Gegensatz dazu, müssen bei Einstrahlgeräten immer zwei Messungen durchgeführt werden um daraus durch Überlagerung das Spektrum der Probe zu bestimmen. In der Referenzküvette befindet sich das Lösungsmittel ohne Probe, damit können Reflexion, Streuung und Absorption der Küvette und des Lösungsmittels bestimmt und mit dem eigentlichen Messsignal überlagert werden. Gemessen wird das Spektrum beispielsweise mittels Photodetektor zeitlich nacheinander oder auch über eine Diodenzeile das ganze Spektrum auf einmal (siehe Abschnitt 2.1.2).

2.2.2 Photoakustische Spektroskopie

Hierbei wird der zu untersuchende Festkörper, das Gas oder Gewebe durch in der Intensität modulierte Licht angeregt. Die so erhaltene Energie wird in Form von Wärme wieder abgegeben. Durch diese Aufheizung und anschließende Abkühlung entstehen Volumsänderungen im untersuchten Körper, welche beispielsweise über einen Piezodetektor gemessen werden können. Eine andere Variante besteht darin ein Mittlergas, welches sich zwischen Probe und Beleuchtungsfenster befindet, zu verwenden. Durch die periodische Energiezufuhr über das Licht entsteht ein periodischer Wärmefluss zum Mittlergas, wodurch wiederum Druckwellen im Gas entstehen. Diese können mit einem empfindlichen Mikrofon aufgezeichnet werden. Das modulierte Licht dringt je nach Modulationsfrequenz bis zu einigen $100\ \mu\text{m}$ in die Probe ein, es lassen sich mit dieser Methode also Tiefenprofile erstellen [Sch00, Kapitel 6]. Es lassen sich mit dieser Methode Gase, Flüssigkeiten und Festkörper untersuchen. Mist wird ein Laser zur Anregung verwendet, denn aufgrund dessen hoher Lichtintensität ist die Anregung im Material stärker und somit das Messsignal größer.

2.2.3 Lumineszenzspektroskopie

Lumineszenz bedeutet schlicht Lichtaussendung. Diese kann stattfinden, wenn ein Molekül von einem seiner angeregten Zustände zurück in den Grundzustand geht, wobei die Anregungsenergie in Form von Fluoreszenz oder Phosphoreszenz abgegeben wird. Natürlich kann diese Energieabgabe auch strahlungslos erfolgen, beispielsweise als chemische Reaktionen oder in Form von Wärme (Schwingungsenergie).

Fluoreszenz

Fluoreszenzlicht wird vom vibratorischen Grundzustand des ersten elektronisch angeregten Zustands emittiert. Dieser hat eine relativ kurze Lebensdauer (Fluoreszenzlebensdauer) im Bereich von ns und relaxiert in dieser zum Grundzustand [Sch00, S.224]. Sie kann experimentell auf direktem und auf indirektem Weg bestimmt werden (vgl. [Sch00, Abschnitt 5.5.2]) und entspricht der Zeit, in der sich noch $1/e \approx 37\%$ der Moleküle im angeregten Zustand befinden.

Phosphoreszenz

Phosphoreszenzspektren liefern vergleichbare Informationen wie Fluoreszenzspektren, allerdings phosphoreszieren die meisten Moleküle in Lösung bei Raumtemperatur nicht sondern geben die

überschüssige Energie strahlungslos durch Stoß ab. Deshalb sind verschiedene Methoden zur Probenvorbereitung nötig, wie etwa die Abkühlung auf $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Des Weiteren kann das phosphoreszierende Molekül in eine Käfigstruktur eingebaut oder auf eine feste Matrix aufgebracht werden, wodurch es unbeweglich wird und bei Raumtemperatur phosphoreszieren kann [Sch00, S.240]. Im Gegensatz zur Fluoreszenz kann das Nachleuchten (nach Abschaltung der Strahlungsquelle), je nach Art des beleuchteten Materials, von wenigen Sekunden bis zu einigen Stunden dauern.

2.2.4 Reflexionsspektroskopie

Die einfallende Strahlung wird einerseits von Atomen an der Oberfläche des Körpers reflektiert (reguläre Spiegelreflexion), andererseits gelangt ein Teil in tiefere Schichten des Körpers (interne Spiegelreflexion). Nach etlichen Brechungs-, Beugungs-, Reflexions- und Absorptionsvorgängen gelangt ein sehr geringer Teil zurück an die Oberfläche und tritt diffus aus dem Körper aus (diffuse Reflexion).

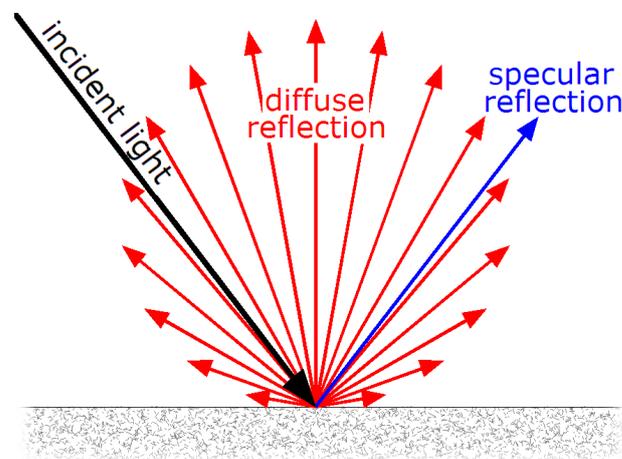


Abb. 2.3: Diffuse- und reguläre Reflexion

Quelle: GianniG46 (Own work) [CC BY-SA 3.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0>) or GFDL (<http://www.gnu.org/copyleft/fdl.html>)], via Wikimedia Commons

Sie wird hauptsächlich verwendet um feste Körper zu untersuchen, jedoch reflektieren Flüssigkeiten ebenfalls Strahlung. Dabei setzt sich diese, wie bereits in Abbildung 2.3 angedeutet, aus drei Grundtypen der Reflexion zusammen:

- interne Spiegelreflexion (internal reflection)
- reguläre Spiegelreflexion (specular reflection)
- diffuse Reflexion (diffuse reflection)

Die Stärke der Anteile variiert in Abhängigkeit davon, ob es sich um einen Festkörper oder eine Flüssigkeit handelt. In Flüssigkeiten tritt zusätzlich Transmission auf, Absorption können alle Phasen (flüssig, fest und gasförmig) aufweisen.

2.3 Varianten der Spektroskopischen Verfahren

In diesem Abschnitt werden Anwendungen der spektroskopischen Verfahren aus Abschnitt 2.2 beginnend vom langwelligen, vergleichsweise energiearmen Infraroten-, über den sichtbaren- und UV-, bis hin zur sehr energiereichen Röntgenstrahlung vorgestellt. Alle haben ihre eigenen Stärken und Schwächen und werden, je nach verwendetem Wellenlängenbereich, unterschiedlich stark eingesetzt. Grundsätzlich geht es dabei um Messmethoden, die auf der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie beruhen. Es wird in Absorptions-, Reflexions- und Lumineszenzspektroskopie unterteilt (siehe Abschnitt 2.2 und [Sch00, Abschnitt 3.1]). Die Probe wird monochromatisch bestrahlt und die transmittierte, reflektierte oder emittierte Strahlungsintensität gemessen (siehe Abschnitt 2.1). Mithilfe von Referenzspektren sind so Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Probe möglich. Aufgenommene Infrarotspektren lassen sogar direkte Aussagen ohne Vergleich zu (siehe Abschnitt 2.3.1). Spektrometer werden normalerweise zur Konzentrationsbestimmung flüssiger Proben und zur Beobachtung chemischer Reaktionen eingesetzt. Es können des Weiteren Feststoffe, Farben und deren Charakteristika analysiert werden. Je nach verwendetem Wellenlängenbereich wird unterteilt in IR-Spektroskopie (siehe Abschnitt 2.3.1), NIR-Spektroskopie (siehe Abschnitt 2.3.3), UV/VIS-Spektroskopie (siehe Abschnitt 2.3.4) und Röntgenspektroskopie 2.3.5). Dabei werden nur jene Varianten vorgestellt, welche in Abschnitt 2.2 nicht bereits verworfen wurden. Am Ende dieses Abschnitts wird aus der Gegenüberstellung dieser Verfahren, das für diese Arbeit, unter den gegebenen Randbedingungen, am geeignetste bestimmt.

2.3.1 Infrarot Spektroskopie

Der Bereich der Infrarotstrahlung erstreckt sich von ca. $1\ \mu\text{m}$ bis $1000\ \mu\text{m}$ (siehe Abbildung 2.2). Mit der IR-Spektroskopie lassen sich Aussagen zur Konstitution von Proben treffen ohne dabei Vergleichssubstanzen heranzuziehen. Diese Aussagen können direkt, aufgrund von theoretisch ableitbaren oder empirisch ermittelten Zusammenhängen, getroffen werden. Die Lage der Absorptionsbanden lassen dabei Rückschlüsse auf bestimmte Strukturgruppen zu. Hauptsächlich dient die IR-Spektroskopie zur Konstitutionsaufklärung organischer Moleküle, obwohl auch manche anorganische Stoffe charakteristische Absorptionsspektren aufweisen. Weiters können Substanzen mithilfe von Vergleichsspektren identifiziert werden und quantitative Analysen durchgeführt werden. Zuletzt lassen sich aus IR Spektren Daten über den Molekülaufbau gewinnen, da die Moleküle durch die Wechselwirkung mit der elektromagnetischen Strahlung ihre Schwingungs- und Rotationszustände ändern [GB83, S.3ff] (siehe Abschnitt 2.1), welche im aufgezeichneten Spektrum, ähnlich wie in Abbildung 2.1, sichtbar werden. Da viele Molekülschwingungen charakteristisch für einen bestimmten Stoff sind, können diese Informationen bei der Stoffcharakterisierung helfen. Die (mechanischen) Schwingungen können dabei in zwei Gruppen unterteilt werden:

- Valenzschwingung (Streckschwingung)
Diese entspricht einer Dehnung oder Stauchung der Molekül- oder Atombindung.
- Deformationsschwingung
Hierbei ändert sich der Bindungswinkel, entweder in der Bindungsebene (Biege- / Beugeschwingung) oder außerhalb der Bindungsebene (Dreh- / Kippschwingung).

Detektoren / Sensoren / Optik

Als Detektoren haben hier Photodetektoren, aufgrund ihrer höheren Empfindlichkeit, thermische Detektoren weitgehend verdrängt (siehe Abschnitt 2.1.2). Glas oder Quarz absorbieren IR-Strahlung und daher werden bei Infrarot Spektrometern Spiegeloptiken verwendet. Die Spiegel bestehen im allgemeinen aus Glas mit bedampfter Oberfläche (Aluminium oder Gold) [GB83, S.56]. Diese Spiegel sind beweglich montiert und sehr empfindlich auf mechanische Berührung. Auch in der Infrarot Spektroskopie gibt es Ein- und Zweistrahl Absorptionspektrometer, um die Durchlässigkeit bzw. Absorption von Lösungen zu bestimmen (siehe Abschnitt 2.2.1). Allerdings ist man im Infrarotbereich größeren Einschränkungen bei der Wahl des Küvetten- und Küvettenfenstermaterials unterworfen, denn Glas und Quarz absorbieren im Infraroten. Das führt dazu, dass oft sehr teure, manchmal auch giftige Materialien dafür verwendet werden müssen. Als Standard hat sich NaCl für das Fenster etabliert, allerdings liegt hier die Grenze bei einer Wellenlänge von $16\ \mu\text{m}$ und es muss im langwelligen Bereich auf andere Materialien ausgewichen werden. Die Fenster sind oft wasserlöslich oder hygroskopisch und müssen entsprechend aufbewahrt werden [GB83, S.72ff].

Die spektroskopische Vermessung von Gasen ist möglich, allerdings ist hier eine spezielle Arbeitstechnik nötig. Wichtig bei der Vermessung von Gasen ist, dass der Gesamtdruck immer derselbe ist, da der Extinktionskoeffizient davon abhängig ist [GB83, S.142f].

2.3.2 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie

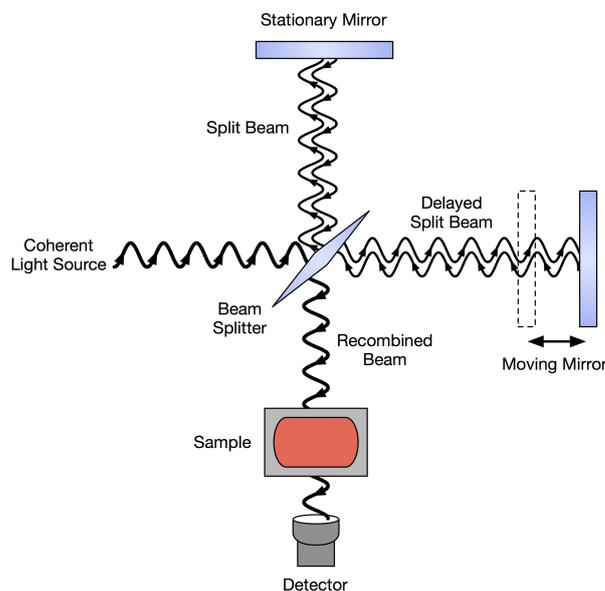


Abb. 2.4: Michelson Interferometer für FTIR Spektroskopie

Quelle: Petergans [Public domain] (https://commons.wikimedia.org/wiki/File%3AFTIR_Interferometer.png), via Wikimedia Commons

Bei diesem Verfahren wird im einfachsten Fall ein Michelson-Interferometer, wie in Abbildung 2.4 dargestellt, verwendet (vgl. [Mei35, §36]). Dabei wird Infrarotstrahlung an einem Strahlteiler zu gleichen Teilen aufgespalten, wobei der eine Teilstrahl zu einem festen Spiegel reflektiert wird und der andere zu einem beweglichen Spiegel transmittiert wird. Beide werden an den Spiegeln

reflektiert und überlagern sich am Strahlteiler. Anschließend wird die Probe durchleuchtet und an einem Detektor ein elektrisches Signal generiert, welches nach Digitalisierung in einem Rechner weiterverarbeitet wird. Außerdem braucht es bei dieser Art von Spektrometer, als Referenz und zur Kalibrierung der Frequenzachse, eine hoch präzise, monochrome Strahlungsquelle in Form eines Lasers. Das Spektrum wird über die Fourier Transformation berechnet (vgl. [GB83, S.66ff]). Mit diesem Verfahren können sowohl flüssige und feste, als auch gasförmige Stoffe untersucht werden. Es handelt sich dabei um ein sehr schnelles (< 1 s) und hoch empfindliches Verfahren, mit dem rasch ablaufende Prozesse verfolgt werden können.

2.3.3 Nahinfrarotspektroskopie

Der nahe Infrarotbereich erstreckt sich von 780 bis 2500 nm (siehe Abbildung 2.2). Die Moleküle reagieren hier stark mit Streckschwingungen (vgl. Abschnitt 2.3.1), was mitunter an den darin enthaltenen Wasserstoffbindungen (CH , OH , NH) liegt. Sie dient hauptsächlich zur quantitativen Analyse. Es wird also mithilfe von Referenzspektren eine Analyse auf bekannte Komponenten durchgeführt. Im Gegensatz zur IR Spektroskopie, ist in diesem Wellenlängenbereich so gut wie keine Probenvorbereitung nötig und es können im Falle von Absorptions- bzw. Transmissionsmessungen auch Quarz- und Glasküvetten verwendet werden (vgl. Abschnitt 2.3.1). Meist wird diese Technik zur Analyse organischer Stoffe eingesetzt. Sie findet unter anderem Anwendungen in der Lebens- und Futtermittelproduktion, Forst- und Agrarwirtschaft und eignet sich sehr gut, um den Wassergehalt einer Probe zu bestimmen.

2.3.4 UV/VIS Spektroskopie

Der hier verwendete Wellenlängenbereich erstreckt sich ca. von 200 bis 1100 nm, also vom schwachen UV bis zum Beginn des nahen Infrarot. Moleküle zeigen zwar auch Absorption unter- und oberhalb dieser Grenzen, allerdings können diese mit Standardmessmethoden nicht mehr nachgewiesen werden [Hei92, S.1f]. Es handelt sich dabei um Elektronenspektroskopie, das heißt die Spektren lassen Aussagen über die Verhältnisse der äußeren Elektronen von Atomen (vgl. [Mei35, §87]) bzw. über die elektronischen Zustände von Atomen und Molekülen (vgl. [Hei92, S.8f]) zu. Nach der Anregung kehren die Elektronen in ihren Grundzustand zurück und es entsteht keine messbare Veränderung der Substanz. Da mit der Anregung aber auch eine Bindungslockerung einhergehen kann, sind durchaus andere Relaxationsvorgänge möglich (vgl. Abschnitt 2.2.3). Ein gutes Beispiel dafür ist das Ausbleichen von Farben durch UV Strahlen. Das Spektrum wird zeitlich nacheinander aufgenommen. Das heißt, mithilfe des Monochromators wird immer ein kleiner Wellenlängenausschnitt erzeugt und auf die Probe gerichtet, um dann mittels Detektor und anschließender Digitalisierung aufgezeichnet zu werden. Normalerweise werden in diesem Bereich Halogenlampen verwendet. Diese haben einen niedrigen Blau- bzw. UV-Anteil, was den Einsatz einer zweiten Lampe nötig macht. Hier werden sehr teure Deuteriumlampen eingesetzt, welche eine sehr kurze Mindestlebensdauer von etwa 1000 h bis 2000 h haben [6]. Meist wird in diesem Bereich das Absorptionsverfahren (siehe Abschnitt 2.2.1) angewendet.

2.3.5 Röntgenspektroskopie

Die von Wilhelm Conrad Röntgen im Jahr 1895 entdeckte Strahlung, für welche er den Nobel Preis verliehen bekam, liegt im elektromagnetischen Spektrum im Bereich von 10^{-9} m bis 10^{-11} m.

Sie entstehen, wenn Elektronen, Photonen oder (schwerere) Ionen in einer evakuierten Röhre, durch Anlegen von Hochspannung (10 kV bis 100 kV), von einer Kathode zur Anode beschleunigt werden. Dadurch erhalten diese kinetische Energie, welche beim Auftreffen auf die Anode (oder auch ein „Target“ welches dazwischen liegt) zum größten Teil in Wärme umgesetzt wird. Ein Teil davon wird in Form von Röntgenstrahlung emittiert. Es ist dabei zwischen Bremsstrahlung und der charakteristischen Strahlung zu unterscheiden. Erstere hat ihren Ursprung in der abrupten Geschwindigkeitsänderung beim Eindringen in die Anode, was zu einem elektromagnetischen Impuls führt. Die Zweite rührt aus der Anregung der Atome des Anodenmaterials her. Anders formuliert, es wird durch die hohe Energie des auftreffenden Elektrons ein Elektron aus einer der inneren Schalen herausgeschlagen, also ein Loch erzeugt. Nun muss dieses wieder besetzt werden. Es rückt folglich eines aus einer höheren Schale nach, was unter Abgabe von Strahlungsenergie geschieht. Außerdem kann durch Absorption von Röntgenstrahlung ausreichender Energie das absorbierende Material im Bereich der Röntgenstrahlung zum Fluoreszieren gebracht werden. Durch eingestrahlte Energie, in Form von Röntgenstrahlung, wird ein Elektron in Kernnähe herausgeschlagen (Auger Elektron). Das entstandene Loch wird durch ein Elektron aus einer höheren Schale wieder besetzt und die so frei werdende Energie wird zum Teil in Form von Strahlung wieder abgegeben. Die restliche Energie wird verbraucht, indem ein Elektron aus einer höheren Schale beschleunigt und herausgeschlagen wird. Diese kinetische Energie der Augerelektronen ist charakteristisch für jedes Element und kann zur Stoffidentifizierung dienen. Einen Überblick der Zusammenhänge liefert [Mei35, S.88f] und eine Einführung bezüglich der mathematischen und theoretischen Hintergründen findet sich in [Aga79, Kapitel 1-7].

2.3.6 Zusammenfassung

Nachfolgend sind die Vor- und Nachteile der vorgestellten Verfahren und Varianten zusammengefasst dargestellt. Am Ende dieses Abschnitts wird abschließend die am geeignetsten erscheinende Variante ausgewählt.

Absorptionsspektroskopie

Da bei dieser Methode immer die Transmission durch ein Medium gemessen wird, ist sie für die forcierte Anwendung nicht geeignet, schließlich sollen Festkörper zerstörungsfrei messbar sein und bei dieser Konfiguration sind entweder sehr dünne Schichten nötig oder die Probe muss in ein Lösungsmittel eingebracht und in eine Küvette gefüllt werden, bei denen es sich um präzise (teuer) angefertigte Messbehälter handelt, durch dessen Küvettenfenster keine Beugungserscheinungen auftreten dürfen. Oft beeinflusst das verwendete Lösungsmittel die Ergebnisse, was bei der Interpretation der Spektren berücksichtigt werden muss [Hei92, S.44].

Photoakustische Spektroskopie

Bei Verwendung der Variante mit Mittlergas wird hierbei eine Probenkammer benötigt, was für ein universell einsetzbares mobiles Gerät als unvorteilhaft erachtet wurde, da dadurch größere Körper grundsätzlich nicht vermessen werden können. Außerdem wurde, aufgrund des benötigten Lasers und der damit nötigen Energie, entschieden, dass aufgrund des angestrebten Akkubetriebs diese Art nicht verwendbar ist. Weiters wurde die Positionierung des Sensors bzw. Mikrophons als Problematisch erachtet.

Lumineszenzspektroskopie

Beide Methoden⁸ sind aus mehreren Gründen für die gewünschte Anwendung nicht brauchbar. Einerseits ist die abgegebene Strahlung durch Lumineszenz äußerst gering, was einen Sekundärelektronenvervielfacher in Form eines Photomultipliers (siehe Abschnitt 2.1.2) nötig macht. Diese sind jedoch teuer und empfindlich gegen mechanische Beanspruchung (Stürze, Stöße, etc.). Außerdem werden für den Betrieb sehr hohe Spannungen benötigt (einige kV), die in einem portablen, Akku betriebenen Gerät erst aus dieser sehr niedrigen Akkuspannung erzeugt werden müsste, was wiederum den Aufwand und die Kosten, in Form von mehr Elektronik, in die Höhe treiben würde. Als Alternative dazu kämen noch APD (siehe Abschnitt 2.1.2) in Frage, da es sich um einen Halbleiter handelt, sind diese weit robuster, gegenüber mechanischer Beanspruchung, allerdings werden auch hier Spannungen von einigen 100 V für den Betrieb benötigt. Eine benötigte Kühlung dieser ist für ein portables Gerät technisch schwierig umzusetzen, beziehungsweise nicht wirtschaftlich und eine Veränderung der Probe widerspricht der Zerstörungsfreiheit des gewünschten Verfahrens.

Reflexionspektroskopie

Es können hier auch relativ Intensitätsschwache Quellen verwendet werden und Festkörper jeglicher Form gut untersucht werden. Flüssigkeiten können ebenfalls vermessen werden, der Behälter sollte allerdings alles transmittierte Licht absorbieren, um hier Fehler auszuschließen. Somit erfüllt diese Art der Spektroskopie die gewünschten Voraussetzungen für das angestrebte Verfahren und erscheint somit als vielversprechend.

Infrarot Spektroskopie

Die verwendeten Spiegeloptiken sind sehr empfindlich und daher für eine mobile Anwendung mit der Anforderung auf Robustheit schwer zu vereinen, nicht zuletzt auch wegen der beweglichen Teile. Weiters ist durch die Toxizität mancher Fenstermaterialien und deren Empfindlichkeit diese Methode nicht ideal, da es viele Dinge zu beachten gibt und es ausgebildetes Personal benötigt, um das Spektrometer zu bedienen. Weiters ist es in den seltensten Fällen möglich, eine Probe ohne Vorbehandlung (Präparation) im Spektrometer, innerhalb einer Küvette, zu vermessen. Die Form, der Aggregatzustand oder die Konzentration der Probe müssen dazu meist verändert werden. Eine Übersicht hierzu wird in [GB83, Kapitel 4] gegeben. Bei Absorptionsmessungen kann es außerdem zur Wechselwirkung zwischen Substanz und Lösungsmittel kommen, was das Ergebnis verfälscht. Es gilt dann das Lambert Beer Gesetz [GB83, Abschnitt 6.2] (vgl. Abschnitt 2.2.1) nicht mehr oder es können sich Bandenmaxima um einige cm^{-1} verschieben. Es können durch die Wechselwirkung auch völlig neue Banden entstehen [GB83, S.140]. Bei der Vermessung von Gasen werden die Gasküvetten mittels Gassammelgefäß von Druckbehältern befüllt, was also relativ viel Technik nötig macht. Damit ist diese Form der Messung umständlich für mobile Anwendungen. Außerdem soll das in dieser Arbeit behandelte Verfahren nicht destruktiv arbeiten und damit ist diese Art der Spektroskopie für die gewünschte Anwendung, aufgrund der oft benötigten Probenpräparation, ungeeignet.

⁸Lumineszenz- und Phosphoreszenz-Spektroskopie

Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie

Trotz all der genannten Vorteile (siehe Abschnitt 2.3.2) brauchen konventionelle FTIR Spektroskope mechanisch bewegte Spiegeloptiken und einen Laser als Referenzstrahlungsquelle, was für die angestrebte mobile Anwendung als ungeeignet erscheint. Es wird zwar auch daran gearbeitet diese durch Kristalle zu ersetzen (in [9] wird ein solches Gerät beschrieben) hier erscheint allerdings der Aufwand, ein solches Verfahren von Grund auf neu zu entwickeln, sehr hoch.

Nahinfrarotspektroskopie

Diese Technik wird primär zur Analyse organischer Stoffe eingesetzt. Sie findet Anwendung in der Lebens- und Futtermittelproduktion, Forst- und Agrarwirtschaft und eignet sich sehr gut, um den Wassergehalt von Proben zu bestimmen. Da aber nicht nur organische Verbindungen prüfbar sein sollen und als Leuchtmittel LEDs angestrebt werden, ist diese Methode ebenfalls eher ungeeignet.

UV/VIS Spektroskopie

Meist wird in diesem Bereich das Absorptionsverfahren (siehe Abschnitt 2.2.1) angewendet. Es werden dann also noch zusätzlich Küvetten und Lösungsmittel benötigt, welche je nach verwendetem Wellenlängenbereich und Probenzusammensetzung wiederum Präzisionswerkzeuge darstellen und somit wiederum hohe Kosten verursachen.

Röntgenspektroskopie

Da Röntgenstrahlung gesundheitsschädlich ist und relativ hohe Spannungen für die Erzeugung benötigt werden, wurde diese Art der Strahlung für die angestrebte (akkubetriebene) mobile Anwendung als ungeeignet erachtet. Außerdem wechselwirken Röntgenstrahlen stark mit organischen Stoffen und können diese durch ihre Ionisierende Wirkung verändern, was wiederum zu der Anforderung an die Zerstörungsfreiheit konträr steht.

Fazit

Alle Varianten und Verfahren haben ihre ganz speziellen Vor- und Nachteile und damit ihr entsprechendes Anwendungsgebiet. Da allerdings Festkörper, mit möglichst wenig technischem Aufwand untersuchbar sein sollen, erscheint die UV/VIS Spektroskopie in Reflexionsmessung am geeignetsten. In diesem Wellenlängenbereich sind viele LEDs⁹ günstig und als Massenprodukte verfügbar. Günstige Silizium Photodioden mit guter Empfindlichkeit im relevanten Bereich sind ebenfalls erhältlich. Wird die Reflexion gemessen, fallen viele der genannten Nachteile weg, wodurch sich diese Variante durchaus als geeignet präsentiert. Aufgrund von Oberflächenbeschaffenheit, Farbe und anderen Faktoren variiert eine Reflexionsmessung. Auch die Konzentration der Inhaltsstoffe flüssiger Proben beeinflusst die Reflexion dieser. All dies kann vorteilhaft genutzt werden.

⁹An manchen Stellen Lücken gibt es Lücken (siehe Abschnitt 3.2)

2.4 Datenanalyse

Es wurden in Abschnitt 2.3 bereits die Verwendung von Referenzspektren zur Identifikation von unbekanntem Proben angesprochen. Diese sind in Bibliotheken in digitaler Form gespeichert und können mithilfe verschiedener Suchalgorithmen mit dem Probenspektrum verglichen werden. Im nachfolgenden Abschnitt 2.4.1 werden einige Suchalgorithmen präsentieren und zum Abschluss noch einige, in der Literatur verwendete, statistische Datenanalyseverfahren zur Klassifizierung von Daten vorgestellt.

2.4.1 Spektrale Suchalgorithmen

Es gibt verschiedene Ansätze um die Ähnlichkeit von Spektren zu beurteilen und je nach Einsatzgebiet oder Probe liefert die eine Methode bessere Ergebnisse, als die andere. Der Artikel [LHIH08] untersucht beispielsweise die Performance von sechs verschiedenen Suchalgorithmen in Bezug auf Verunreinigungen von Baumwolle. Je nach Art der Verunreinigung (Stamm, Blatt oder Samenschale) erweist sich hier jeweils ein anderes Verfahren als besser geeignet. Die Algorithmen liefern für jeden Vergleich eine Treffergütezahl (HQI¹⁰), welche als Indikator für die Ähnlichkeit zweier Spektren dient. Dazu wird in der Folge eine Rangliste erstellt, welche die für am ähnlichsten befundenen Spektren in absteigender Reihenfolge sortiert anzeigt. Die HQIs der verschiedenen Algorithmen sind untereinander meist nicht direkt vergleichbar, ihr Rang allerdings schon (vgl. [Bor12]). Nachfolgend werden hier einige wichtige Ähnlichkeitsmaße vorgestellt.

Euklidische Distanz

Hierbei handelt es sich wohl um das bekannteste Abstandsmaß, schließlich ist der euklidische Abstand im zwei- bzw. dreidimensionalen Raum die Entfernung zwischen zwei Punkten (siehe Abbildung 2.5). Mathematisch ist dies aber für mehr als drei Dimensionen formulierbar (siehe Formel 2.5).

$$d_e(x, y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - y_i)^2} \quad , \quad x = (x_1, x_2, \dots, x_n) \quad , \quad y = (y_1, y_2, \dots, y_n) \quad (2.5)$$

Werden die Spektren also vektoriell dargestellt, so lässt sich damit ein Maß für die Ähnlichkeit zweier Spektren angeben. Sind zwei Spektren identisch, so ergibt sich ein Wert von Null. In [LH05] werden neben dem euklidischen Abstand noch der Korrelationskoeffizient und der quadrierte Differenzkorrelationskoeffizient (vgl. [LHIH08]) verwendet, um Spektren zu vergleichen. Es wird darin eine Methode vorgeschlagen, um die Wahrscheinlichkeit eines Treffers mithilfe von Bayes' Theorem zu beurteilen.

Manhattan-Distanz

Die Manhattan-Distanz (Formel 2.6) ist eine Metrik, welche im zwei- bzw. dreidimensionalen Raum als Raster darstellbar ist (siehe Abbildung 2.5).

¹⁰In Englisch: Hit Quality Index

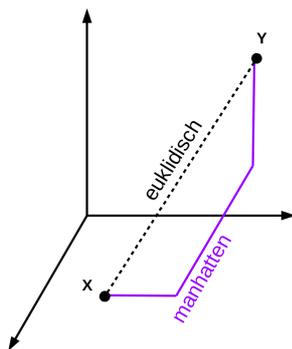


Abb. 2.5: Euklidische vs. Manhattan Distanz im dreidimensionalen Raum

$$d_m(x, y) = \sum_{i=1}^n |x_i - y_i| \quad , \quad x = (x_1, x_2, \dots, x_n) \quad , \quad y = (y_1, y_2, \dots, y_n) \quad (2.6)$$

Sie ist gegenüber der euklidischen Metrik mit deutlich weniger Rechenaufwand verbunden, was aber in dieser Arbeit kein relevantes Kriterium darstellt.

Korrelationskoeffizient

Mithilfe der Produkt-Moment Korrelation¹¹ lässt sich der lineare Zusammenhang zwischen zwei Zufallsvariablen beziffern (siehe Formel 2.7).

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad , \quad \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad , \quad \bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad (2.7)$$

Dabei bedeuten die x_i und y_i Elemente der Vektoren $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ und $y = (y_1, y_2, \dots, y_n)$ ¹². Der Korrelationskoeffizient liegt dabei im Bereich $-1 \leq r \leq 1$, wobei 1 (−1) einer perfekten Korrelation (Antikorrelation) entspricht.

Mit dieser Methode wurde schon zu Beginn der Computerisierung (vgl. [TS75]) im Zusammenhang mit Infrarotspektren gearbeitet und sie wird bis heute in verschiedenen Gebieten der Spektroskopie erfolgreich angewendet (vgl. [LH05], [Bor12], [BC97]). In der Arbeit [VKD03] wird eine Methode entwickelt, um mit Hilfe des Korrelationskoeffizienten ähnliche chemische Zusammensetzungen mit einer Bibliothekssuche zu liefern. Mit geringerer spektraler Auflösung wird eine Ähnlichkeitssuche demzufolge "tolanter".

$$d_p = 1 - r \quad , \quad 0 < d_p < 2 \quad (2.8)$$

Auch mit dem Korrelationskoeffizienten lässt sich eine Distanz angeben (siehe Formel 2.8). Dabei entspricht $d_p = 0$ einer perfekten Übereinstimmung.

¹¹Auch Bravais-Pearson-Korrelation oder nur Pearson-Korrelation genannt

¹²Im Sinne dieser Arbeit sind dies Werte relativer Reflexion (siehe Abschnitt 3.5 und Kapitel 4)

differenzierte euklidische Distanz

Dabei werden immer zwei nebeneinander liegende Messwerte gemeinsam betrachtet, um beispielsweise einen Nulliniendrift auszugleichen. Da das entwickelte Spektroskop maximal 24 Messwerte liefert und die Auflösung relativ breit ist (siehe Abschnitt 3.2), ist eine Nulllinie, wie sie zum Beispiel bei der FTIR-Spektroskopie auftritt, nicht existent und daher zu vernachlässigen. Aus diesem Grund wird diese Variante in dieser Arbeit auch nicht weiter betrachtet.

Es gibt noch eine Reihe weiterer Suchalgorithmen bzw. Methoden zwei Spektren zu vergleichen, allerdings werden diese hier nicht näher betrachtet, da diese meist sehr aufwändig und für Messgeräte mit sehr hoher Auflösung ausgelegt sind. Da der entwickelte Messkopf aber nur eine geringe Anzahl an Messpunkten liefert (siehe Abschnitt 3.2), werden diese hier nicht angeführt. Die Doktorarbeit [Bod07] gibt in Abschnitt 3.1 einen Überblick von einigen klassischen vektoriiellen Ähnlichkeitsmaßen.

2.4.2 Klassifizierungsmethoden

Im Zusammenhang mit Spektroskopie bedeutet die Klassifizierung die Zuordnung von Proben anhand ihrer Spektren in bestimmte Gruppen. Man unterscheidet zwischen unüberwachten und überwachten Verfahren. Dabei dienen Erstere dazu, Daten ohne Informationen über vorhandene Gruppen, zu klassifizieren. Bei den Überwachten wird hingegen mithilfe eines Trainingssets aus Daten bekannter Klassen ein Klassifizierungsmodell erstellt und dieses mittels Testset validiert. Es gibt hier in der Literatur sehr viele Varianten und unterschiedliche Methoden. In dem Artikel [GME⁺15] werden verschiedene Analysemethoden, in Bezug auf Daten aus der Metabolomik mit der Partial Least Squares Diskriminanzanalyse (PLS-DA) verglichen¹³. Diese Arbeit strebt den Vergleich einer Probe zu einem erwarteten Ergebnis bzw. einer bekannten Referenz oder erwarteten Gruppe (siehe Abschnitt 4.3) an. Daher werden hier nur einige der in der Literatur verwendeten überwachten Methoden vorgestellt und unüberwachte nur jene, die meist als Vorstufe zur Datenaufbereitung einer überwachten Methode dienen. Es gibt noch eine Fülle weiterer Klassifizierungsverfahren, wie Support Vector Machines (SVM), Random Forests (RF) uvm., allerdings kann eine detaillierte Analyse an dieser Stelle aufgrund des Umfangs nicht erfolgen. Dies wurde in der Literatur von anderen bereits aufgearbeitet, siehe dazu beispielsweise [GME⁺15], [UCP⁺06], [CFI⁺13]. Theoretische und mathematische Hintergründe zu den statistischen Grundlagen und weiteren Konzepten, in Bezug auf Regression, Klassifizierung und Mustererkennung, sind der Literatur zu entnehmen, beispielsweise in [HTF09], [Kun04] und [CFI⁺13].

Hauptkomponentenanalyse

Dieses multivariate Verfahren der Statistik¹⁴ wurde 1901 zum ersten Mal von Karl Pearson präsentiert [Pea01]. Es handelt sich um ein Verfahren zur Reduktion der Dimension von Daten. P -dimensionale Variablen werden, mit möglichst wenig Verlust an Information, in einen q -dimensionalen ($q < p$) Raum projiziert. Die durch diese Transformation neu entstehenden Achsen zeigen in Richtung der maximalen Varianz der Daten und stehen normal zueinander. Es handelt

¹³Diese Arbeit enthält eine Fülle an Literaturangaben zur weiteren Vertiefung in die Thematik der Klassifizierungsmethoden.

¹⁴Das zugrunde liegende mathematische Verfahren wird als Hauptachsentransformation bezeichnet

sich dabei um ein unüberwachtes Verfahren zur Klassifizierung [CFI⁺13]. Die Hauptkomponenten mit dem größten Einfluss (größter Varianz) lassen sich dann beispielsweise als Streudiagramm darstellen und können bei der Analyse eines Datensatzes verschiedene Gruppen innerhalb der Daten hervorbringen.

Lineare Diskriminanzanalyse

Die 1936 erstmalige von R. A. Fischer beschriebene Methode [FIS36] dient zur Unterscheidung von Gruppen, welche durch verschiedene Merkmale charakterisiert werden. Es handelt sich dabei um eine überwachte Klassifizierungsmethode mit welcher die optimalen Grenzen zwischen den einzelnen Klassen (Gruppen) gefunden werden können. Damit dies zuverlässig funktioniert, muss allerdings die Anzahl der vermessenen Proben größer sein, als dessen aufgezeichnete Merkmale. In Bezug auf Spektroskopie wird also oft eine Variablenreduktion in Form einer Hauptkomponentenanalyse (PCA) vor der Modellbildung durchgeführt [CFI⁺13].

Für die mathematischen und statistischen Hintergründe sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen, als guter Startpunkt dafür kann [HOF14] herangezogen werden.

Partial Least Squares Diskriminanzanalyse (PLS-DA)

Dies ist eine überwachte Methode aus der Chemometrie, welche die Zuordnung verschiedener Proben zu unterschiedlichen Gruppen optimiert. Die Kovarianz zwischen den Daten (unabhängige variable X in Matrixschreibweise) und der Gruppenzugehörigkeit (abhängige Variable Y) wird maximiert, indem ein linearer Unterraum der beschreibenden Variablen gesucht wird. Der Unterraum besitzt dann eine reduzierte Dimensionalität (die PLS Komponenten oder latente Variablen) und erlaubt es Y vorherzusagen [GME⁺15]. Die Methode basiert auf PLS Regression und ist eng verwandt mit PLS-1, welche für jede Gruppenzugehörigkeit ein eigenes Modell erstellt. Im Gegensatz dazu können mit Partial Least Squares Diskriminanzanalyse (PLS-DA, manchmal auch PLS-2 genannt) die Daten simultan ihren Gruppen zugeordnet werden. Es wird dabei die Gruppenzugehörigkeit in Y binär codiert, bei zwei Gruppen in Vektor- und bei mehr als zwei in Matrixschreibweise [GME⁺15, S.15].

Zusammenfassung

PCA muss immer auf einen gesamten Datensatz¹⁵ angewendet werden und auch die Gruppenzugehörigkeit der Proben ist in dieser Arbeit bereits im Voraus bekannt (siehe Abschnitt 4.3). Aus diesen Gründen ist sie als Verfahren zur Klassifizierung ungeeignet und könnte maximal zur Reduktion der Dimension der Spektraldaten dienen. Das entwickelte Messgerät liefert aber bereits vor der Datenanalyse bereits eine sehr geringe Anzahl an spektralen Messpunkten (siehe Abschnitt 3.2), eine Reduktion der Variablen erscheint als nicht sehr sinnvoll. Dasselbe gilt für die Lineare Diskriminanzanalyse (LDA), aufgrund der geringen Anzahl an verfügbaren Proben wäre eine Reduktion der Dimension nötig. Es werden in der Literatur Varianten der LDA gezeigt, welche mit dieser Problematik umgehen können [SWDW11], [CHWE11], allerdings wurden auch diese als zu aufwändig erachtet. Zwischen LDA und PLS-DA besteht eine enge Verbindung, sie sind für 2-Klassen Probleme äquivalent (siehe [CFI⁺13, S.18]).

¹⁵Eine Datenbank von Spektren wird aber im Laufe der Zeit wachsen.

2.4.3 Modellvalidierung

Um die Leistung eines Modells zu schätzen, gibt es unterschiedliche Ansätze. Ein beliebtes Verfahren ist die sogenannte Kreuzvalidierung, welche es in unterschiedlichen Ausprägungen gibt (vgl. dazu [Kun04, S.9ff], [HTF09, S.241ff]):

Resubstitution

Trainings- und Testdaten sind identisch und die geschätzte Fehlerrate ist oft zu optimistisch, also zu niedrig. Die Gefahr der Überanpassung an die Daten ist sehr groß.

Hold-Out Methode

Es erfolgt eine zufällige Aufteilung der Daten in Trainings- und Testset. Meist wird er in der Hälfte geteilt, allerdings sind auch andere Verhältnisse möglich. Mittels Trainingsdaten wird das Modell erstellt und durch die Testdaten validiert. Mit dem Modell werden die Testdaten klassifiziert und dabei entstehen Fehler, da es kein ideales Modell geben kann. Diese werden gezählt und ins Verhältnis zu der Anzahl an Testdaten gesetzt (siehe Formel 2.9), um dessen Qualität zu bewerten. Anschließend können Trainings- und Testdaten vertauscht, der ganze Prozess wiederholt und beide Fehlerraten gemittelt werden. Vorteil dieser Methode ist ihre Einfachheit. Problematisch ist, dass die Ergebnisse, je nach Aufteilung der Daten in Trainings- und Testset, stark variieren können. Dem kann durch eine Datenmischung begegnet werden. Es werden k zufällige Teilungen der Daten durchgeführt um eine größere Anzahl an unterschiedlichen Test- und Trainingssets zu erhalten. Anschließend werden die Fehlerraten gemittelt, um einen Schätzwert für die Fehlerrate zu erhalten.

$$E = \frac{N_{Fehler}}{N_{Test}} \quad (2.9)$$

k-fache Kreuzvalidierung

Dabei werden die Daten mit Gesamtanzahl N zufällig in k annähernd gleich große Teile (N/k) gespalten. Dann dient immer eine Untergruppe als Testset und die anderen $k - 1$ Untergruppen als Trainingsset. Dieser Vorgang wird insgesamt k -mal durchgeführt, sodass jede Untergruppe einmal als Testset fungiert hat. Anschließend wird über alle erhaltenen Fehlerraten gemittelt, um einen Schätzwert für den gemachten Fehler zu erhalten. Wird $k = N$ gewählt, handelt es sich um einen Spezialfall, welcher Leave-One-Out-Kreuzvalidierung (LOO-CV) genannt wird.

Bootstrap Methode

Aus einem Trainingsset der Größe N wird eine gewisse Anzahl (B) Bootstrap-Samples erzeugt. Dies geschieht durch N -faches zufälliges Auswählen und Zurücklegen aus dem Trainingsset. Die Bootstrap-Samples dienen als Trainingsdaten für B Modelle und das originale Trainingsset als Testdaten. Anschließend können die Fehlerraten wieder gemittelt und als Schätzwert für die Qualität dienen. Problematisch sind Überlappungen der Trainings und Testdaten, was grundsätzlich aufgrund der Gefahr von Überanpassung vermieden werden sollte [HTF09, S.250f]

3 Systemdesign

Bei dem entwickelten Verfahren handelt es sich um ein System, welches aus Hardware- und Softwarekomponenten besteht. Diese Einzelkomponenten werden in den folgenden Abschnitten gezeigt. Es handelt sich dabei nur um eine grobe Beschreibung der einzelnen Komponenten, oft nur anhand von vereinfachten Blockschaltbildern. Bei der Schnittstelle (RFCOMM) handelt es sich um eine UART. Diese wird mittels Bluetooth Modul über das Serial Port Profile (SPP) als Funkstrecke implementiert und daher nicht näher betrachtet. Gewisse Details, wie Verstärkerschaltungen für Photodioden, werden genauer diskutiert.

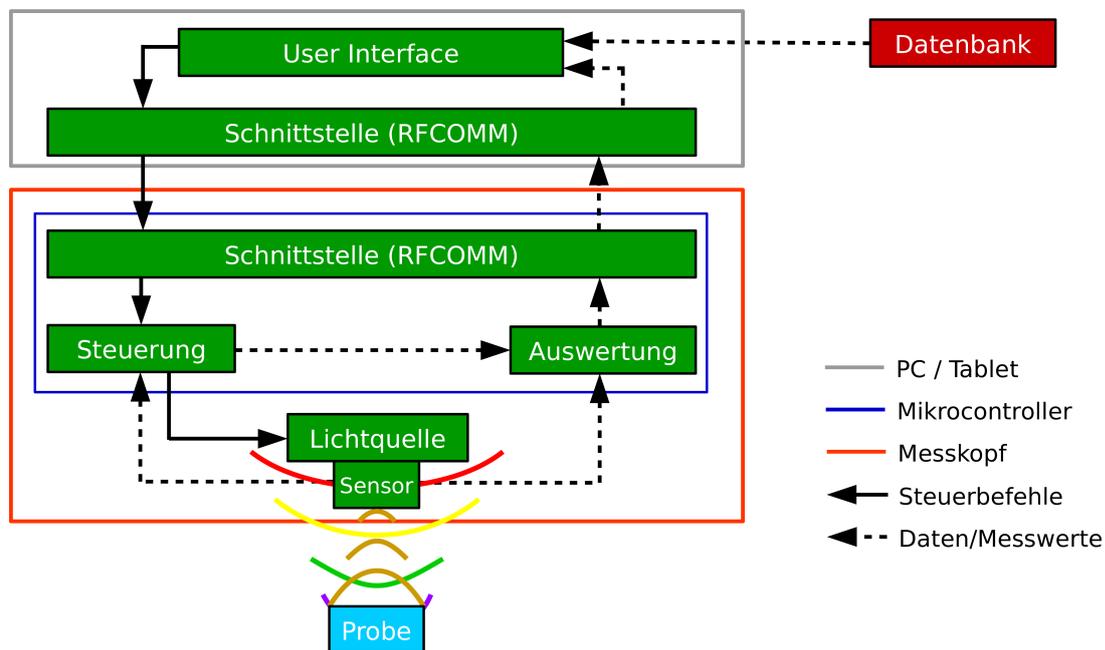


Abb. 3.1: System-Blockschaltbild

In Abbildung 3.1 ist das Gesamtsystem als vereinfachtes Blockschaltbild dargestellt. In den nachfolgenden Abschnitten werden die einzelnen Komponenten beschrieben und bei gewissen Teilen auch deren Implementierung gezeigt.

3.1 Gehäuse und Aufhängung

Das Gehäuse wurde vom Auftraggeber H&P Trading GmbH [10], in Zusammenarbeit mit der Phyma Computermeßtechnik - Spectrometersysteme GmbH, unter der Leitung von Dr. Heinz Größwang entwickelt und zur Verfügung gestellt. Die Aufhängung besteht aus einer Führung, auf welcher die Höhe im Groben voreingestellt werden kann und aus einem Stellrad, welches zur Feinjustierung dient. Beides gemeinsam ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

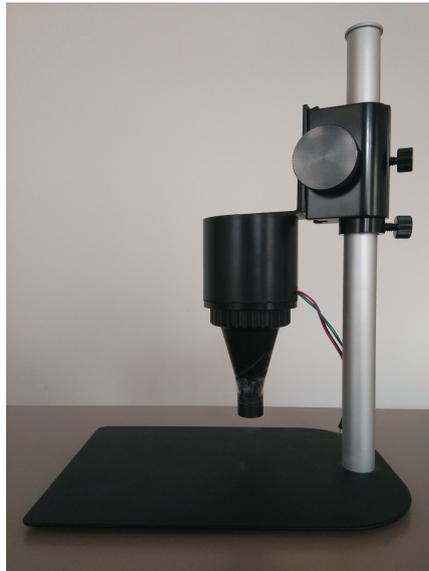


Abb. 3.2: Das Messgerät mit Aufhängung

Mithilfe dieses Aufbaus wurden alle Messungen, welche in Kapitel 4 gezeigt werden, durchgeführt.

3.2 Lichtquelle

In Abschnitt 2.3 wurden verschiedene Spektroskopische Verfahren, beziehungsweise deren Anwendungen, vorgestellt. Außerdem wurden auch die dabei verwendeten Spektralbereiche besprochen und aufgrund dessen wurde der sichtbare Bereich des Lichts für das zu entwickelnde Verfahren ausgewählt. Um bessere Ergebnisse zu erzielen, wurde außerdem entschieden, den verwendeten Spektralbereich soweit als möglich, bis ins UV und Infrarote auszudehnen. Da eine kompakte Bauform des gesamten Messkopfs, keine beweglichen Teile und auch ein geringer Energieverbrauch bei möglichst hoher Lichtleistung gefordert waren, fiel die Entscheidung auf Leuchtdioden (LED). Hier bieten viele unterschiedliche Hersteller eine große Palette an sogenannten High Power (HP) LEDs an, welche auch in unterschiedlichen Wellenlängen verfügbar sind. Es ist also damit möglich, ganz ohne Monochromator (vgl. Abschnitt 2.1.1) einen relativ schmalen Wellenlängenbereich durch eine einzelne LED abzubilden.

Das in Abbildung 3.3 dargestellte Emissionsspektrum einer LED lässt unschwer erkennen, dass es sich dabei um keinen scharf abgegrenzten engen Wellenlängenbereich handelt, wie es beispielsweise durch einen Prismen- oder Gittermonochromator mit Austrittsspalt möglich ist (siehe

Abschnitt 2.1.1). Dennoch erhält man bei Verwendung verschiedener LEDs unterschiedlicher Wellenlängen eine gute Abstufung der einzelnen Spitzenwellenlängen, was für qualitative Aussagen¹ völlig reicht. Eine Verifikation dieser Aussage wird in Kapitel 4 durchgeführt.

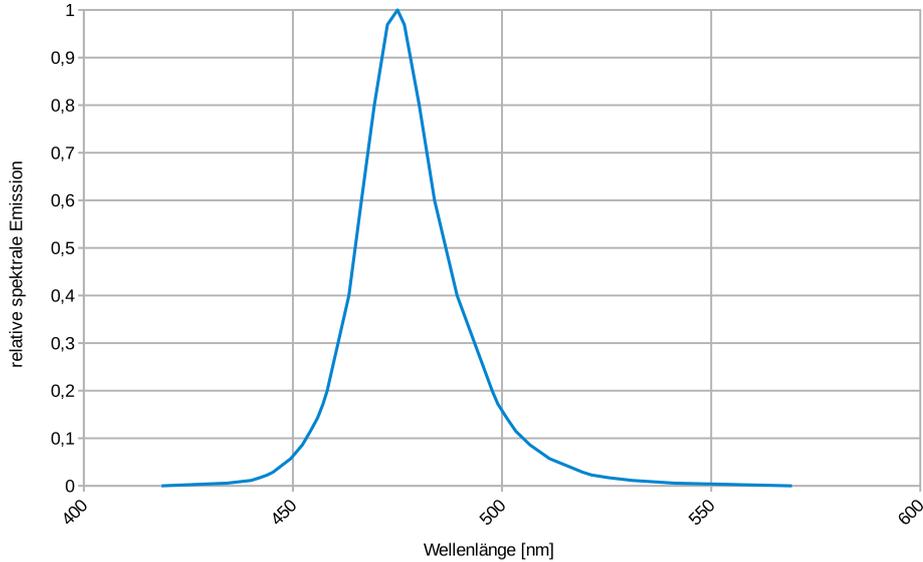


Abb. 3.3: Relative Spektrale Emission einer LED

Die maximale Anzahl von LEDs und deren Wellenlängenabstufung wurde hauptsächlich durch die festgelegte Dimension des Gehäuses und deren Verfügbarkeit bei den verschiedenen Distributoren bestimmt.

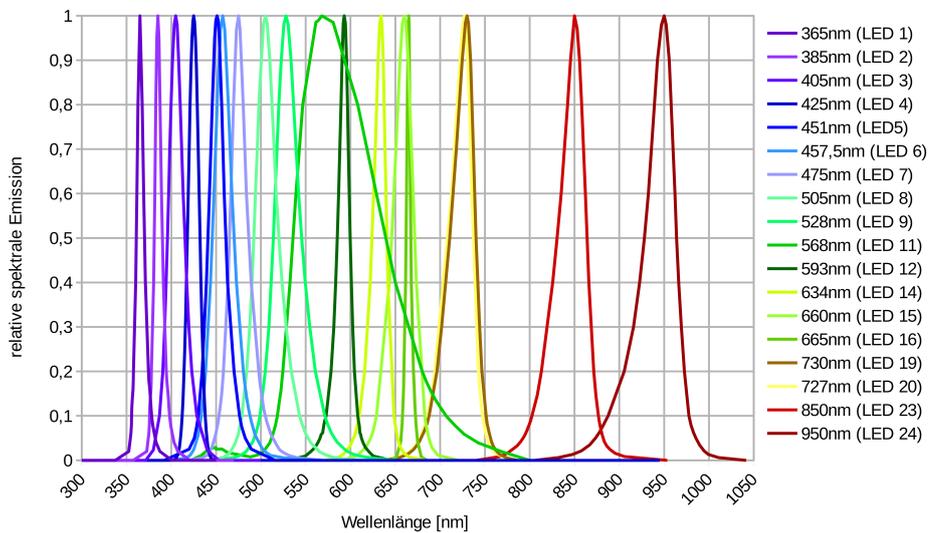


Abb. 3.4: Überlagertes Spektrum aller LEDs der Lichtquelle (vgl. auch Tabelle 3.1)

Da die Hersteller oft nur einen beschränkten Wellenlängenbereich mit unterschiedlich feiner Abstufung dazwischen anbieten, musste der ursprüngliche Wunsch von 32 auf 24 LEDs reduziert

¹enger gefasst: stimmt die Probe mit einer Referenz überein oder nicht

werden und selbst hier bleiben Lücken im abgedeckten Spektrum². Aufgrund dessen wurde der anfangs geforderte Bereich von 365 nm bis 845 nm bis auf 940 nm ausgedehnt, da im Infraroten noch einige LEDs erhältlich sind. Die ideale Abstufung zwischen den LEDs ergibt sich somit als

$$\Delta\lambda = \frac{845 - 365}{24} \text{ nm} = 20 \text{ nm} \quad (3.1)$$

Somit ist die Auflösung mit 20 nm festgelegt, wobei dies streng genommen nicht ganz richtig ist, da es Lücken im Spektrum gibt, welche durch Ausdehnung ins Infrarote kompensiert werden sollen und dadurch aussagekräftige Spektren von Proben zu erhalten. Außerdem liegen manche, aufgrund der Verfügbarkeit bei den verschiedenen Herstellern, enger beieinander als andere. Aufgrund der eben besprochenen Einschränkungen, sieht das Spektrum, welches von der Lichtquelle ausgesendet werden kann, so aus wie jenes in Abbildung 3.4. Die Emissionsmaxima liegen nicht ideal um 20 nm versetzt zueinander. Hier mussten Kompromisse eingegangen werden und die beste Näherung gefunden werden. Manche Emissionsspektren überlappen sich oder liegen nahezu übereinander (siehe Tabelle 3.1).

Tab. 3.1: Spitzenwellenlängen (λ_p) der LEDs, Wellenlänge ($\lambda_{\frac{1}{2}}$) bei halber Intensität und die Abweichungen ($\lambda - \lambda_{\frac{1}{2}}$, $\lambda + \lambda_{\frac{1}{2}}$) von den Spitzenwerten. Bei den Lücken handelt es sich um Platzhalter, welche am PCB vorbereitet sind aber nicht verbaut wurden.

LED	Spitzenwellenlänge (λ_p)	$-\lambda_{\frac{1}{2}}$	$+\lambda_{\frac{1}{2}}$	$\lambda_p - \lambda_{\frac{1}{2}}$	$\lambda_p + \lambda_{\frac{1}{2}}$
LED 1	365	360,955	370,105	4,045	5,105
LED 2	385	380,955	390,105	4,045	5,105
LED 3	405	395,7	415,23	9,3	10,23
LED 4	425	418	432	7	7
LED 5	451	440,885	460,9	10,115	9,9
LED 6	457,5	470,14	445,74	-12,64	-11,76
LED 7	475	464,885	486,54	10,115	11,54
LED 8	505	492,11	520,21	12,89	15,21
LED 9	528	514	545,46	14	17,46
LED 10		nicht implementiert			
LED 11	568	535,775	639,445	32,225	71,445
LED 12	593	585,24	599,68	7,76	6,68
LED 13		nicht implementiert			
LED 14	634	623,42	640,9	10,58	6,9
LED 15	660	645,895	671,645	14,105	11,645
LED 16	665	661,955	667,355	3,045	2,355
LED 17		nicht implementiert			

Fortsetzung auf nächster Seite

²Es in diesen Bereichen (noch) keine LEDs zu kaufen

LED	Spitzenwellenlänge (λ_p)	$-\lambda_{\frac{1}{2}}$	$+\lambda_{\frac{1}{2}}$	$\lambda_p - \lambda_{\frac{1}{2}}$	$\lambda_p + \lambda_{\frac{1}{2}}$
LED 18		nicht implementiert			
LED 19	730	710,66	740,04	19,34	10,04
LED 20	727	708,1	737,23	18,9	10,23
LED 21		nicht implementiert			
LED 22		nicht implementiert			
LED 23	850	830,65	864,02	19,35	14,02
LED 24	950	928,04	963,85	21,96	13,85

Die Lücken im Spektrum existieren aufgrund der Tatsache, dass in diesen Bereichen keine LEDs von den verschiedenen Herstellern verfügbar sind. Die Plätze sind allerdings bereits für eine spätere Bestückung vorbereitet. Dies muss bei einer zukünftigen Überarbeitung berücksichtigt werden (siehe Abschnitt 5.1.1). Bei den dargestellten Maxima handelt es sich außerdem um relative Werte, welche je nach eingestelltem Strom höhere oder niedrigere Absolutwerte bedeuten können. In den Datenblätter der LEDs wird diese Kurve (siehe Abbildung 3.3) bei einem konstanten Flusstrom I_F und außerdem noch die minimale und maximale Strahlungsleistung Φ_e ($[\Phi_e] = \text{W}$) (vgl. Formel 3.2a) oder der minimale und maximale Lichtstrom Φ_v ($[\Phi_v] = \text{lm}$) (vgl. Formel 3.2b), der beim Flusstrom auftritt, angegeben.

$$\Phi_e = \frac{dQ}{dt} \tag{3.2a}$$

$$\Phi_v = K_m \int_0^\infty V(\lambda) \frac{d\Phi_e}{d\lambda} d\lambda \tag{3.2b}$$

Gemeinsam beschreiben der Skalierungsfaktor $K_m = 683 \frac{\text{lm}}{\text{W}}$ (Tagsehen) und die Hellempfindlichkeitskurve $V(\lambda)$, die Empfindlichkeit des menschlichen Auges für die unterschiedlichen Wellenlängen (vgl. Abbildung 3.5). Mithilfe dieser Kurve lassen sich die unterschiedlichen Einheiten von Φ_e und Φ_v ineinander überführen. Anschließend können die Absolutwerte der Strahlungsleistung oder des Lichtstroms bestimmt werden, um damit die unterschiedlichen LEDs miteinander vergleichen zu können.

Da Photodioden keine konstante Empfindlichkeit über den gesamten Wellenlängenbereich besitzen (vgl. Abbildung 3.11), müssen nicht alle LEDs die gleiche Strahlungsleistung abgeben können. Wichtig ist eine hohe Strahlungsleistung im UV- und Infrarot-Bereich und diese kann im blauen, grünen, gelben und roten Bereich durchaus geringer ausfallen, um das gleiche Sensorsignal zu erzeugen (siehe Abschnitt 3.4). Es entstehen dadurch aufgrund, von Streulicht (siehe Abschnitt 2.1.3), individuelle Fehler bei jeder der verwendeten LEDs, da diese alle eine unterschiedliche Wellenlängencharakteristik aufweisen. Durch das Einstellen eines bestimmten Flusstroms kann die abgegebene Strahlungsleistung³ der LED in bekannten Grenzen eingestellt werden.

³anders ausgedrückt: die Helligkeit

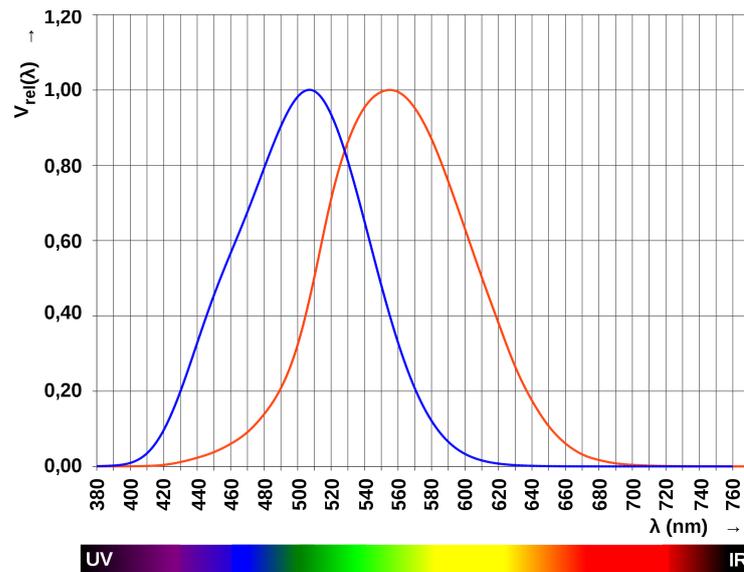


Abb. 3.5: Spektrale Empfindlichkeit des menschlichen Auges bei Tag (rot) und bei Nacht (blau)

Quelle: Von HHahn - Eigenes Werk, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=9099891>

3.3 Konstantstromsenke

Voraussetzung für ein hoch dynamisches System, welches in der Lage ist die Unterschiede der Strahlungsleistung zwischen verschiedenen LED Typen und Schwankungen, bedingt durch Produktionsprozesse, auszugleichen, ist die Möglichkeit den Flussstrom genau einzustellen.

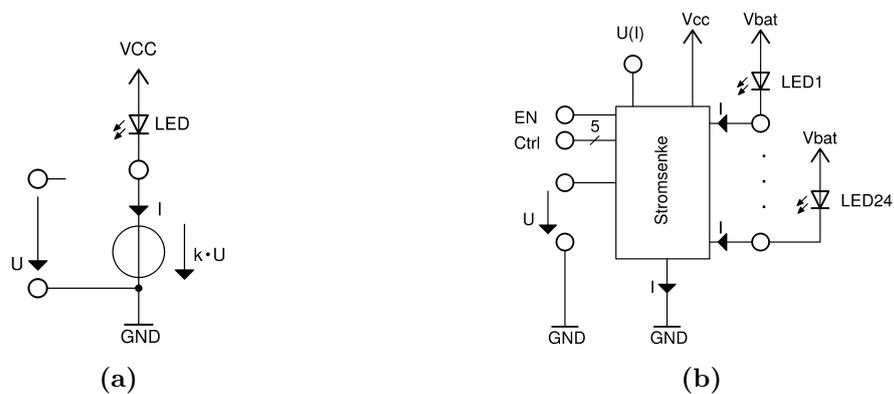


Abb. 3.6: (a) Modell einer idealen spannungsgesteuerten Stromsenke (b) Vereinfachtes Blockschaltbild der Stromsenke

Da für die Steueraufgaben ein Mikrocontroller (siehe Abschnitt 3.5) benötigt wird und dieser bereits einiges an Peripherie, wie zum Beispiel Digital zu Analog Konverter (DAC) zur Verfügung stellen, ist es ein logischer Schluss, damit eine spannungsgesteuerte Stromquelle zu implementieren. Natürlich wäre auch eine stromgesteuerte Stromquelle, beispielsweise in Form einer Stromspiegelschaltung denkbar. Dies führt allerdings wiederum zu einem erhöhten Schaltungsaufwand. Aus diesem Grund wird hier darauf nicht weiter eingegangen und lediglich die spannungsgesteuerte Variante betrachtet. Genauer gesagt handelt es sich dabei nicht um eine Quelle, sondern

eine Stromsenke. In Abbildung 3.6a ist das ideale Modell einer solchen Stromsenke dargestellt. Eingangsseitig wird eine Spannung angelegt, was am Ausgang, unabhängig vom Spannungsabfall⁴ an der LED, zu einem konstanten Flussstrom führt (vgl. Formel 3.3). Der Faktor k bezeichnet dabei eine Konstante, welche die Einheit $S = \frac{1}{\Omega}$ besitzt.

$$I(U) = k \cdot U \quad (3.3)$$

Als Blockschaltbild dargestellt, sieht die implementierte Schaltung aus, wie in Abbildung 3.6b dargestellt. Über die Spannung U wird der Flussstrom eingestellt und der digitale Steuereingang $Ctrl$ bestimmt welche der LEDs aktiviert wird. Aktiviert wird der gesamte Block über die EN Steuerleitung. Der Ausgang $U(I)$ dient zur Ausgabe einer Messspannung welche linear mit dem aktuellen LED Strom I zusammenhängt (siehe Formel 3.6).

DAC Ausgangsspannung

Die Konstantstromsenke benötigt, neben den digitalen Steuersignalen $Ctrl$ und EN eine analoge Spannung, um den LED Flussstrom einzustellen. Der Mikrocontroller ATxmega128A3U [1] ist mit einem 12 bit DAC⁵ als Peripherie ausgerüstet und bietet die Möglichkeit diese Spannung zu generieren. Der Zusammenhang zwischen DAC Wert und der zugehörigen berechneten Spannung ist in Abbildung 3.7 in Prozent dargestellt. Die gemessene Spannung wurde dazu auf die gewählte Referenzspannung bezogen (Formel 3.4a).

$$U_{rel} = \frac{U_{DAC}}{U_{ref}} \cdot 100\% \quad U_{ref} = 2,048 \text{ V} \quad (3.4a)$$

$$U_{DAC} = \frac{U_{ref}}{2^{12}} \cdot DAC_{WERT} \quad 0 \leq DAC_{WERT} \leq 2^{12} - 1 \quad (3.4b)$$

Man erkennt den linearen Zusammenhang über den gesamten Bereich, wobei 0 V nie erreicht werden können. Dies liegt am verwendeten DAC, welcher diese Einschränkung besitzt. Somit können keine Spannungen ausgegeben werden, welche unterhalb von ca. 150 mV liegen. Dies spiegelt sich auch im Datenblatt des Herstellers wieder [1, S.103]. Hier wird eine minimal erreichbare Spannung angegeben welche deutlich über den gemessenen Werten liegt. Dies stellt im vorliegenden Fall nur ein geringes Problem dar, denn es kann eine minimale Spannung von ca. 6,5 mV erzeugt werden. Niedrigere Ausgangswerte werden nicht benötigt, da die LED Ströme relativ hoch sein müssen ($> 20 \text{ mA}$) um gute Helligkeitswerte zu erreichen. In Zukunft sollte aber ein anderer DAC verwendet werden um diese Problematik zu vermeiden (siehe Abschnitt 5.1.2). Die in Abbildung 3.7 dargestellten Werte wurden mit dem Digital Multimeter 34410A der Firma Keysight Technologies⁶ aufgenommen. Es wurde für einen Bereich von 1 V Gleichspannung, mit $10 \text{ M}\Omega$ Eingangswiderstand konfiguriert und eine Integrationszeit von 1 PLC (Power Line Cycle) gewählt. Die genaue Einstellung ist im Anhang in Abbildung A.1 zu finden. Die Messkopf Firmware triggerte alle 50 ms eine neue Messung und erhöhte danach den DAC Wert um eins bis der Maximalwert von 4095 erreicht war.

⁴Natürlich sind diesem System durch die Versorgungsspannung Grenzen gesetzt.

⁵Dies entspricht 4096 DAC Werten bzw. Spannungsstufen.

⁶früher Agilent

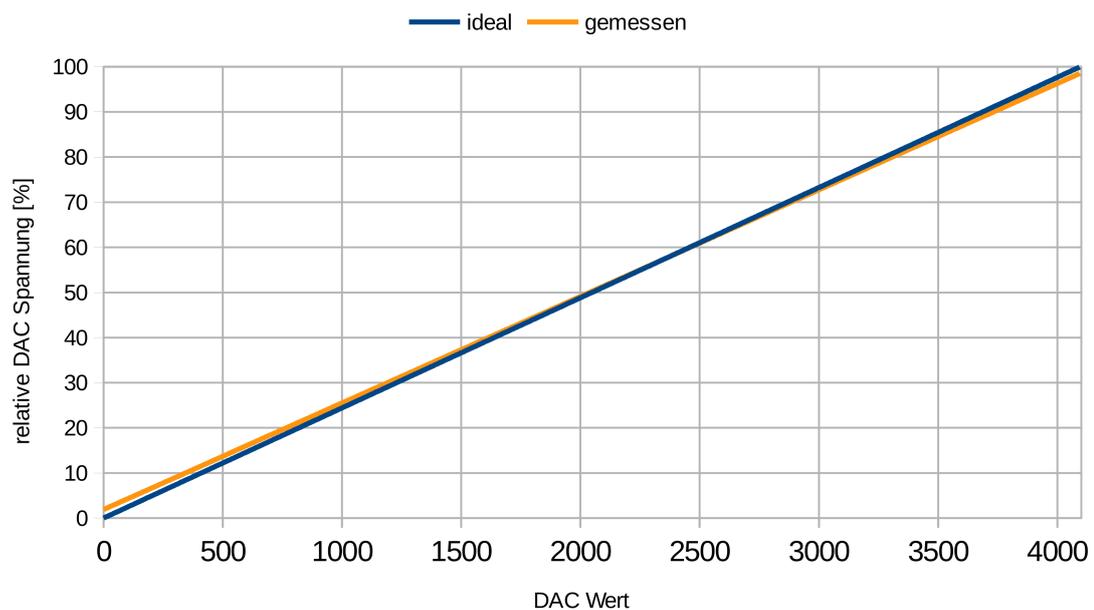


Abb. 3.7: Relativer DAC Ausgangsspannungsbereich

Der maximale Flussstrom, der bei einigen der gewählten LEDs auftreten darf, ist 1 A. Die Konstantstromsenke muss also maximal diesen Wert leisten können. Der Zusammenhang zwischen der DAC Ausgangsspannung und dem eingestellten Flussstrom ist nach dem Einsetzen in Beziehung 3.3 nachfolgend in Formel 3.5 angeführt. Der durch das Schaltungsdesign bestimmte Faktor k ist hier als Zahlenwert eingetragen.

$$I(U) = k \cdot U \quad 0,15 \text{ V} \leq U_{DAC} < 2,048 \text{ V} = U_{ref} \quad k = 0,4968 \frac{1}{\Omega} \quad (3.5)$$

In einer idealen Welt würde das einem maximalen Strom von 1,017 A entsprechen, da aber 100 % (also $U_{ref} = 2,048 \text{ V}$) nach der Kalibrierung nie erreicht werden können, ist dieser Wert entsprechend niedriger. Wie aus Abbildung 3.7 hervorgeht, kann maximal 98,53 % der Referenzspannung U_{ref} erreicht werden, was somit einem maximalen Strom von ca. 1,0021 A entspricht, das Design Ziel ist damit also erreicht. Da die LEDs aus thermischen Gründen und aufgrund der in Abschnitt 3.4 beschriebenen Weißstandardkalibrierung nicht mit ihrem maximalen Strom betrieben werden, wird das System auch nicht an seine oberen Grenzen gebracht.

Ein weiteres Kriterium ist eine möglichst konstante Helligkeit der LEDs bei fixen DAC Werten. Dies ist wichtig, denn wenn der DAC Ausgang zu starken Schwankungen unterworfen ist, führt dies wiederum zu Helligkeitsschwankungen, welche vom Sensor (siehe Abschnitt 3.4) detektiert werden würden. Wenn diese zu hoch werden, kann dies das Messergebnis deutlich verfälschen. In Abbildung 3.8 ist dies für zwei verschiedene konstante DAC Ausgangswerte dargestellt. Wieder wurden die Messungen mit dem Digital Multimeter 34410A aufgenommen. Der Bereich von 1 V Gleichspannung mit $10 \text{ M}\Omega$ Eingangswiderstand wurde beibehalten, aber eine verkürzte Integrationszeit von 0,006 PLC (Power Line Cycle) gewählt und der Sample Count auf 50 eingestellt. Die genaue Einstellung ist im Anhang in Abbildung A.1 zu finden. Die Messkopf Firmware triggerte alle 50 ms eine neue Messung und dies wurde solange wiederholt bis 25000 Messwerte aufgezeichnet waren.

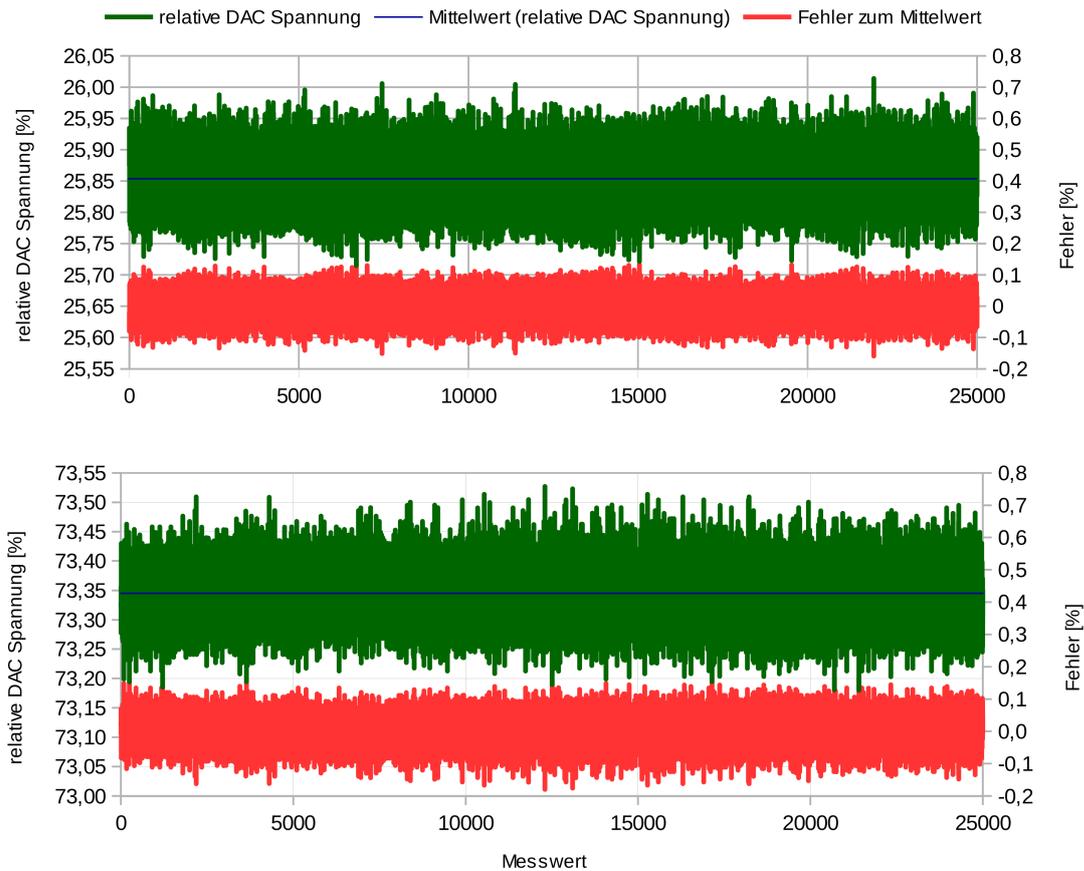


Abb. 3.8: DAC Ausgangsspannung bei konstantem DAC Wert und dessen Abweichung zum Mittelwert. Oben: $DAC_{WERT} = 1000$, Unten: $DAC_{WERT} = 3000$

ADC Eingangsspannung

Um auch Informationen darüber zu erhalten, welcher LED Strom⁷ I_{LED} aktuell eingestellt ist und durch die LED fließt, liefert die Stromsenke diesen Wert in Form einer Spannung. Dieser Zusammenhang ist in Formel 3.6 angegeben.

$$U_{LED}(I_{LED}) = R_{sens} \cdot I_{LED} \quad R_{sens} = 0,33 \Omega \quad (3.6)$$

Der Faktor R_{sens} bezeichnet dabei den Umwandlungsfaktor in Form eines Widerstandswerts. Es handelt sich dabei um einen niederohmigen, rauscharmen Präzisionswiderstand. Mithilfe von Formel 3.6 wurden die gemessenen ADC Eingangsspannungswerte in Stromwerte umgerechnet und in Abbildung 3.9 dargestellt⁸. Die Spannungswerte wurden wieder mit dem Digital Multimeter 34410A aufgenommen. Es wurde für einen Bereich von 1 V Gleichspannung mit 10 M Ω Eingangswiderstand konfiguriert und eine Integrationszeit von 1 PLC (Power Line Cycle) gewählt. Die genaue Einstellung ist im Anhang in Abbildung A.1 zu finden.

⁷In Abbildung 3.6b mit I bezeichnet.

⁸Hier wird nur eine LED stellvertretend für alle gezeigt.

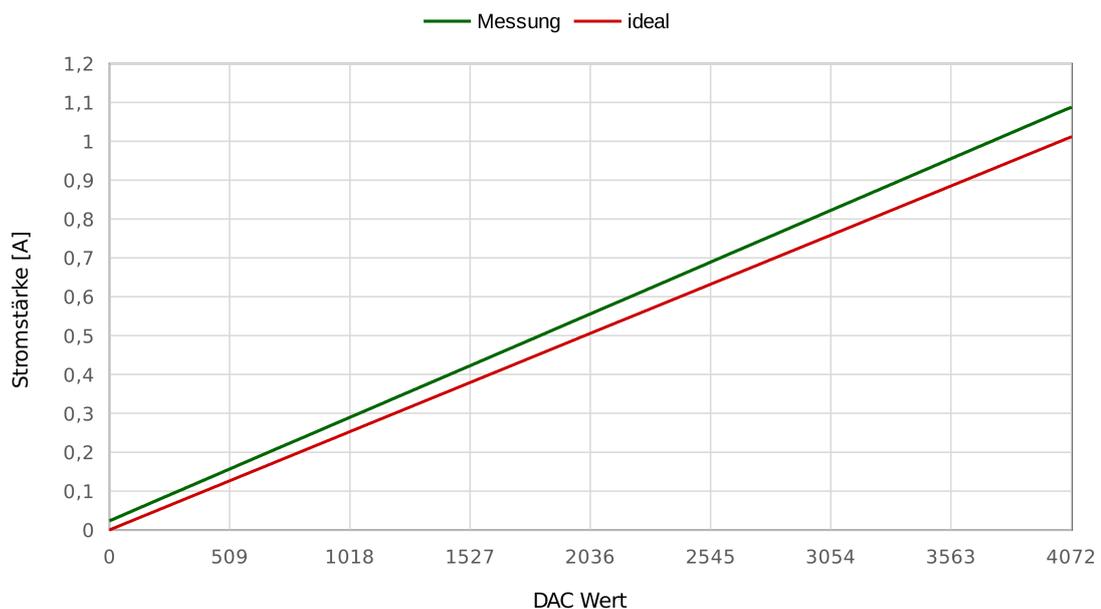


Abb. 3.9: ADC Eingangsspannungsbereich (umgerechnet zu Stromwerten)

Da sich die LEDs bei hohen Strömen zu stark aufheizen würden, wurden die einzelnen Messwerte nach folgendem Schema in immer gleichen Zeitabständen aufgezeichnet. Die LED wurde aktiviert und dann 20 ms gewartet, um sicher zu gehen, dass das System eingeschwungen ist und sich in einem stationären Zustand befindet. Danach wurde der Trigger für das DMM ausgelöst und die LED leuchtete noch weitere 60 ms, während der Messwert aufgezeichnet wird. Im Anschluss daran wurde die LED deaktiviert und 150 ms gewartet bis der DAC Wert um 1 erhöht wurde und der gesamte Vorgang von vorne beginnt.

Vergleicht man die gemessenen Werte mit der idealen Kennlinie (siehe Abbildung 3.9), so erkennt man eine deutliche Verschiebung zwischen den beiden Kurven. Diese entsteht einerseits durch den nicht vermeidbaren Spannungsoffset durch den DAC (vgl. Abbildung 3.7) und andererseits durch Bauteiltoleranzen und diverse Signalaufbereitungsstufen in der Konstantstromsenke.

3.4 Photosensor

Für die Reflexionsmessungen wurde eine Detektorschaltung entwickelt, welche auf Basis einer Silizium (Si) Photodiode arbeitet (im weiteren bezeichnet als Photosensor).

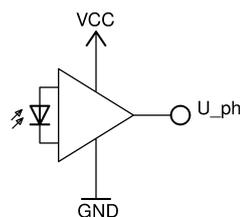


Abb. 3.10: Vereinfachtes Blockschaltbild des Photosensors

Die Photodiode liefert einen von der Lichtintensität abhängigen Strom⁹. Dieser wird durch die implementierte Schaltung im Inneren des Photosensors in eine Spannung gewandelt, verstärkt, gefiltert und am Ausgang U ausgegeben. An dieser Stelle wird die Spannung digitalisiert und kann weiter verarbeitet werden. Der Sensor benötigt, aufgrund des Schaltungsaufbaus, etwa 30 ms um eine stabile Ausgangsspannung bei konstanter Beleuchtung zu liefern. Abbildung 3.10 zeigt ein vereinfachtes Schaltbild des Sensors. Die Spannungswerte wurden vom System selbst, mit den verbauten ADCs aufgenommen. Es handelt sich dabei um einen 16 bit ADC und die entsprechenden Spannungswerte können mit der Formel 3.7 berechnet werden.

$$U = \frac{U_{ref} \cdot ADC_{val}}{2^{16}} \quad U_{ref} = 2,048 \text{ V} \quad (3.7)$$

Da die LEDs bei höheren Strömen eine starke Wärmeentwicklung aufweisen, wurde folgendes Prozedere für die Aufnahme der Kennlinie angewendet: Beginnend beim DAC Wert 0 wird die LED aktiviert, danach 30 ms gewartet, bis sich das System sicher stabilisiert hat und anschließend die Messung mit einem Timer gleichzeitig auf allen dazu nötigen ADC Kanälen getriggert. Danach erfolgt eine Pause von 2 Sekunden zum Abkühlen, in der die LED deaktiviert ist. Anschließend wird der DAC Wert um 3 erhöht und der gesamte Vorgang beginnt erneut. Die Erhöhung um 3 begründet sich darin, dass dadurch der gesamte Messvorgang insgesamt schneller beendet ist. In Abschnitt 3.2 wurde bereits die spektrale Empfindlichkeit des menschlichen Auges (siehe Abbildung 3.5), sowie die von Si-Photodioden (siehe Abbildung 3.11) angesprochen. Diese sind nicht über den gesamten betrachteten Wellenlängenbereich gleich empfindlich.

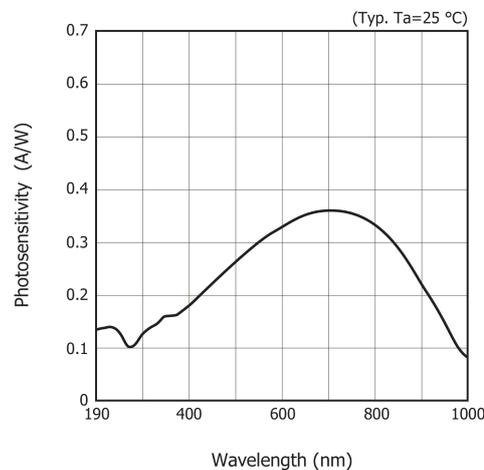


Abb. 3.11: Spektrale Empfindlichkeit der verwendeten Photodiode (S1227-66BQ) vgl. [17, S.2] (mit freundlicher Genehmigung von Hamamatsu Photonics K.K.)

Um dies auszugleichen ist es nötig, die einzelnen LEDs mit unterschiedlicher Helligkeit zu betreiben, der eigentliche Vorgang der Kalibrierung wird in Abschnitt 3.5 beschrieben. Hier werden nun einige Messergebnisse des Photodetektors nach der Kalibrierung gezeigt, um einen Eindruck über die Genauigkeit, Rauschen und Temperaturabhängigkeiten des Messsystems zu geben.

⁹Das Funktionsprinzip von Photodioden wurde bereits in Abschnitt 2.1.2 beschrieben.

Genauigkeit / Wiederholbarkeit

Es ist von immenser Wichtigkeit, dass bei gleicher Probe und unveränderter Position des Messkopfs auf dieser immer (annähernd) dasselbe Ergebnis geliefert wird. Äußere Einflüsse, wie beispielsweise die Netzfrequenz, müssen soweit als möglich eliminiert werden. Um dies sicherzustellen, wird der Messkopf mittels Lithium Polymer (LiPo) Akku versorgt. Zur Verifikation wurden 500 Messungen am selben Punkt, einmal am Weißstandard (siehe dazu Abschnitt 3.5), welcher den Photodetektor an das obere Maximum aussteuert und einmal am Schwarzglas, um die Verhältnisse am untere Ende des Bereichs zu erhalten. Eine Messung besteht dabei aus 50 Abtastungen mit einer Abtastfrequenz von 25 kHz. Abbildung 3.12 deutet darauf hin, dass die Messwerte konstant bleiben und das oben gesagte gut erfüllt ist, allerdings ist dies nur teilweise richtig. Vergrößert man einen Teilausschnitt so erkennt man, dass die Linien nicht vollständig konstant sind. Viele der LEDs weisen, vor allem zu Beginn, eine Temperaturabhängigkeit auf. Dies ist daran zu erkennen, dass sich die Linien erst nach einer gewissen Anzahl von Messwerten auf einen nahezu konstanten Wert einpendeln¹⁰. Manche der LEDs¹¹ weisen einen deutlichen Sägezahn während des gesamten Messvorgangs auf. Dieser korrespondiert direkt mit dem gepulsten An- und Abschalten und resultiert somit in einem periodischen Aufheiz- und Abkühlungsprozess. Dies zeigt sich noch deutlicher bei einer Messung am Weißstandard in Abbildung 3.13 bzw. Abbildung 3.13.

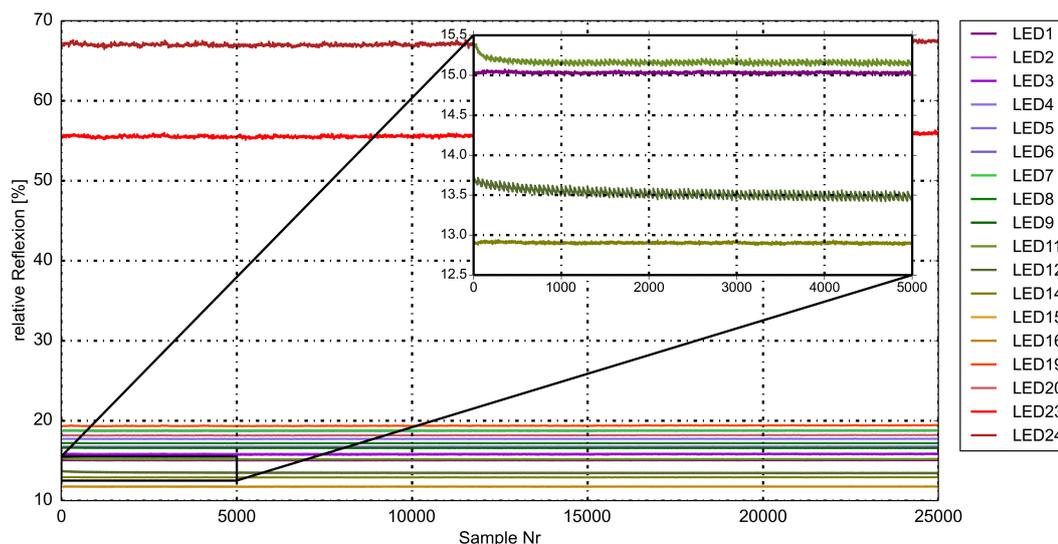


Abb. 3.12: Relative Reflexion auf Schwarzglas

Da sich hier die einzelnen Linien der LEDs überdecken würden, da diese aufgrund der Kalibrierung sehr nahe beieinander liegen (um den Wert 100% verteilt), werden hier nur ausgewählte LEDs dargestellt, welche die bereits angesprochene Thematik weiter unterstreichen. LED 11 zeigt hier sehr deutlich das Sägezahnmuster und das bereits angesprochene Einschwingverhalten. Ein weiterer Punkt zeigt sich hier, wenn man LED 24 betrachtet. Bereits in Abbildung 3.12 ist zu erkennen, dass manche der Kurven verrauschter wirken als andere. Der Grund dafür ist der geringe Flussstrom mancher LEDs (siehe Tabelle 3.2) der dazu führt, dass die Konstantstromsenke (siehe Abschnitt 3.3) an ihre Grenzen gerät und deren interne Strommessung immer ungenauer wird.

¹⁰Die Kurve von LED 12 beispielsweise fällt während des gesamten Messverlaufs immer weiter ab

¹¹Beispielsweise LED 11 und LED 12

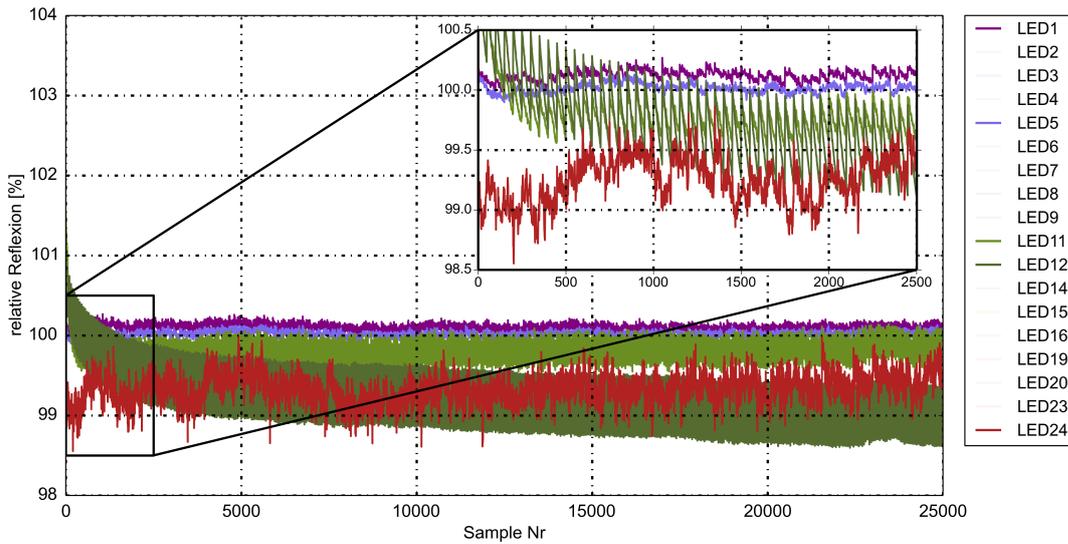


Abb. 3.13: Relative Reflexion am Weißstandard. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur ein Teil der LEDs dargestellt und der Rest ausgeblendet.

Hier musste ein Kompromiss zwischen Wärmeentwicklung, Helligkeit der LEDs und Verstärkung des Photodetektors eingegangen werden. Eine Überarbeitung der PCBs (siehe Abschnitt 5.2) und die Verwendung eines Metallkern PCB könnte hier Besserung bringen. Da diese Änderungen an der Hardware zum Zeitpunkt der Verfassung dieser Arbeit allerdings noch nicht durchgeführt sind, wurde ein anderer Ansatz gewählt, um zu verwertbaren Ergebnissen zu kommen.

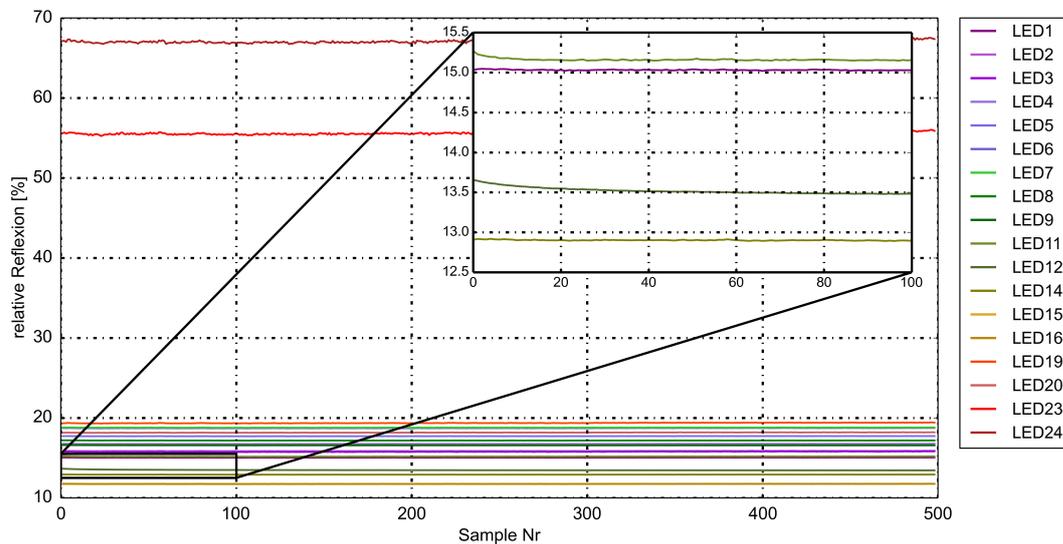


Abb. 3.14: Gemittelte relative Reflexion auf Schwarzglas

Die relative Reflexion ergibt sich nach Formel 3.8 auf Grundlage von 50 direkt aufeinander folgenden arithmetisch gemittelten Messwerten. Dies führt bei den meisten LEDs zu guten Ergebnissen (siehe Abbildung 3.15 und 3.14). Zusätzlich wird bei den Messreihen in Kapitel 4 immer eine

konstante Pause zwischen Messungen eingeführt. Es wurde hier die relative Reflexion als Darstellung gewählt, da im späteren Kapitel 4 alle Ergebnisse in dieser Form präsentiert werden. Es ist immer noch das deutliche Einschwingverhalten mancher LEDs zu erkennen, der Sägezahn verschwindet durch die Mittelung fast vollständig. Wird die bereits angesprochene Pause von 5 s zwischen den einzelnen Messvorgängen eingehalten, verläuft beispielsweise auch die Kurve von LED 12 konstant.

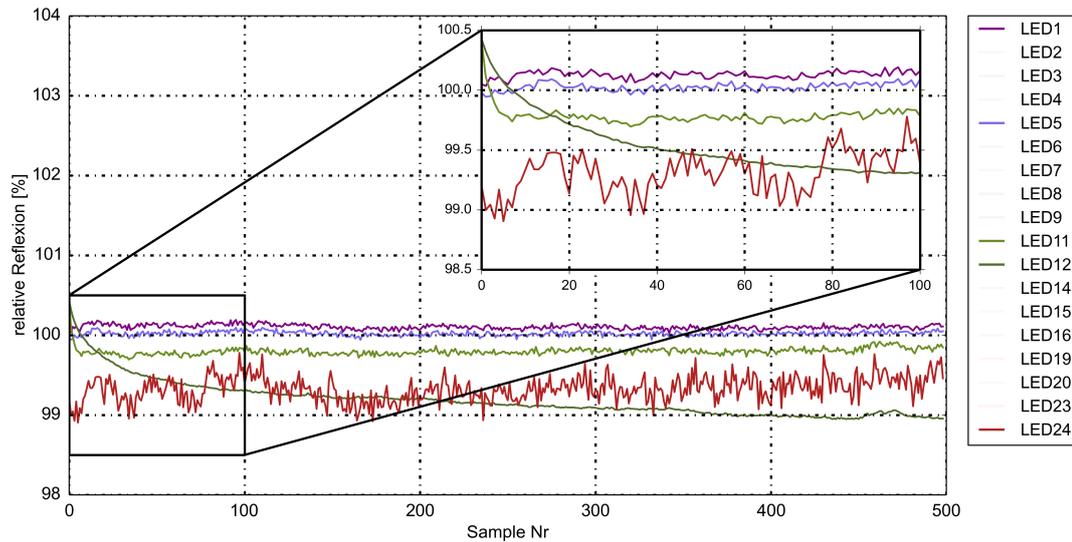


Abb. 3.15: Gemittelte relative Reflexion am Weißstandard. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur ein Teil der LEDs dargestellt und der Rest ausgeblendet.

3.5 Steuerung

Der Messkopf bzw. die Lichtquelle muss auf einen Weißstandard kalibriert werden.

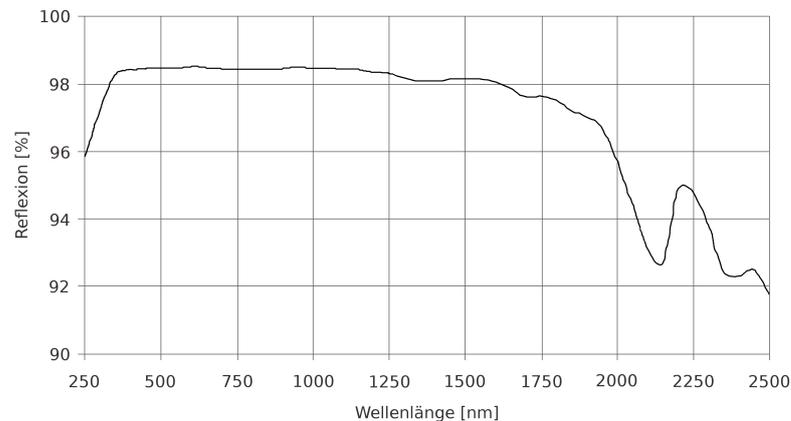


Abb. 3.16: Reflexion des Weißstandard WS-2
vgl. [16, S.2] (bearbeitet mit freundlicher Genehmigung von Avantes Spektroskopie)

Das heißt die Stromstärke der einzelnen LEDs wird entsprechend der Empfindlichkeit der Si-Photodiode (Abbildung 3.11) so geregelt, dass der Photodetektor bei einer Messung des Weißstandards ein Maximum, also 100 % liefert. Als Weißstandard dient WS-2 der Firma Avantes [16], dieser reflektiert im relevanten Wellenlängenbereich diffus in etwa 98 % des darauf auftreffenden Lichts (siehe Abbildung 3.16). In Abbildung 3.17 ist der Steuerblock gemeinsam mit dem Photosensor, der Konstantstromsenke und dem Auswertungsblock dargestellt. Strichliert umrandet sind die einzelnen Komponenten, wie der Mikrocontroller ATxmega128A3U und der Messkopf.

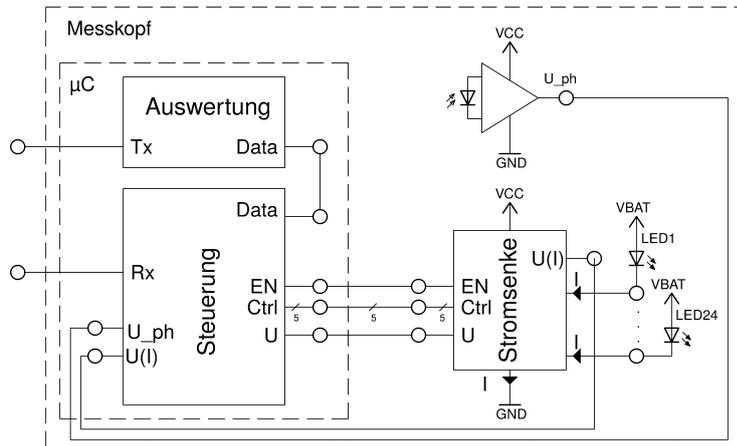


Abb. 3.17: Systemblockschaltbild mit Steuerung und Auswertung

Die Steuerung besteht aus Hardware- (ADC, DAC, UART) und Softwarekomponenten. Bei dem Blockschaltbild handelt es sich um eine abstrahierte Darstellung, wenn also beispielsweise von Datenleitungen gesprochen wird, muss es sich dabei nicht zwingend um eine physische Leitung handeln. Es kann damit auch ein geteilter Speicher gemeint sein. Die Befehle von der Benutzeroberfläche (siehe Abschnitt 3.7) werden über eine serielle Schnittstelle von der Steuerung über die Rx Datenleitung empfangen und interpretiert. Die Lichtquelle muss vor der ersten Messung kalibriert werden¹².

Tab. 3.2: Werte der Kalibrierung der einzelnen LEDs mit den zugehörigen Flussströmen. Nicht verbaute, aber vorbereitete Plätze am Messkopf sind mit nicht implementiert gekennzeichnet.

LED	Kalibrierwert	Strom	LED	Kalibrierwert	Strom	LED	Kalibrierwert	Strom
1	60061	173	9	60055	386	17	nicht implementiert	
2	60028	124	10	nicht implementiert		18	nicht implementiert	
3	60041	41	11	60050	130	19	60016	59
4	60063	159	12	60058	510	20	60012	97
5	60047	140	13	nicht implementiert		21	nicht implementiert	
6	60042	103	14	60045	149	22	nicht implementiert	
7	60016	136	15	60050	116	23	60016	22
8	60012	190	16	60062	145	24	60058	23

Dies ist einerseits die bereits genannte Weißkalibrierung, aber andererseits ist noch zusätzlich eine Offsetkalibrierung nötig. Dazu wird direkt nach der Weißkalibrierung eine Messung bei deaktivier-

¹²Dies sollte in regelmäßigen Zeitabständen wiederholt werden, da LEDs durch Alterungsprozesse mit der Zeit an Intensität verlieren.

ten LEDs durchgeführt, um den Dunkelwert des Photosensors zu ermitteln. Mit den so erhaltenen Werten für jede einzelne LED kann anschließend die relative Reflexion von unterschiedlichen Proben gemessen bzw. berechnet werden (siehe Abschnitt 3.6). Die erhaltenen Daten (Kalibrier- und Messwerte) werden dem Auswertungsblock über die *Data* Leitung zur Verfügung gestellt und die Kalibrierdaten, mitsamt des eingestellten LED Stroms, sind in Tabelle 3.2 angeführt. Die Einträge, an denen nur Null steht, sind jene Bereiche des Spektrums, in denen keine LEDs verfügbar waren und daher nicht verbaut wurden (siehe auch Abschnitt 3.2). Der gewählte Soll Wert wurde mit 60000 festgelegt und wird mit einer einfachen binären Suche im erlaubten Flussstrombereich der betreffenden LED bestimmt. Es wurde hier ein Toleranzbereich eingestellt und man erkennt anhand von Tabelle 3.2 leicht, das es hier relativ große Abweichungen vom Sollwert gibt. Dies liegt an der Verwendung des 12bit DACs welcher zur Einstellung des Stroms bei der Konstantstromsenke dient. Hier wäre eine höhere Auflösung angebracht (siehe Kapitel 5). Der Wert 60000 wurde gewählt, um den Photosensor ADC auf keinen Fall in Sättigung zu betreiben, denn durch die Erwärmung der LEDs bei der Kalibrierung entstehen Fehler. Teilweise ist der danach ausgegebene Wert, wenn die LEDs noch kalt sind, deutlich höher (vgl. Abschnitt 3.4 und Abbildung 3.13). Zur Umrechnung der ADC Werte in Spannungswerte kann Formel 3.7 verwendet werden.

3.6 Auswertung

Der Auswertungsblock kümmert sich um die Berechnung der relativen Reflexion der einzelnen LEDs und um die Formatierung der Daten.

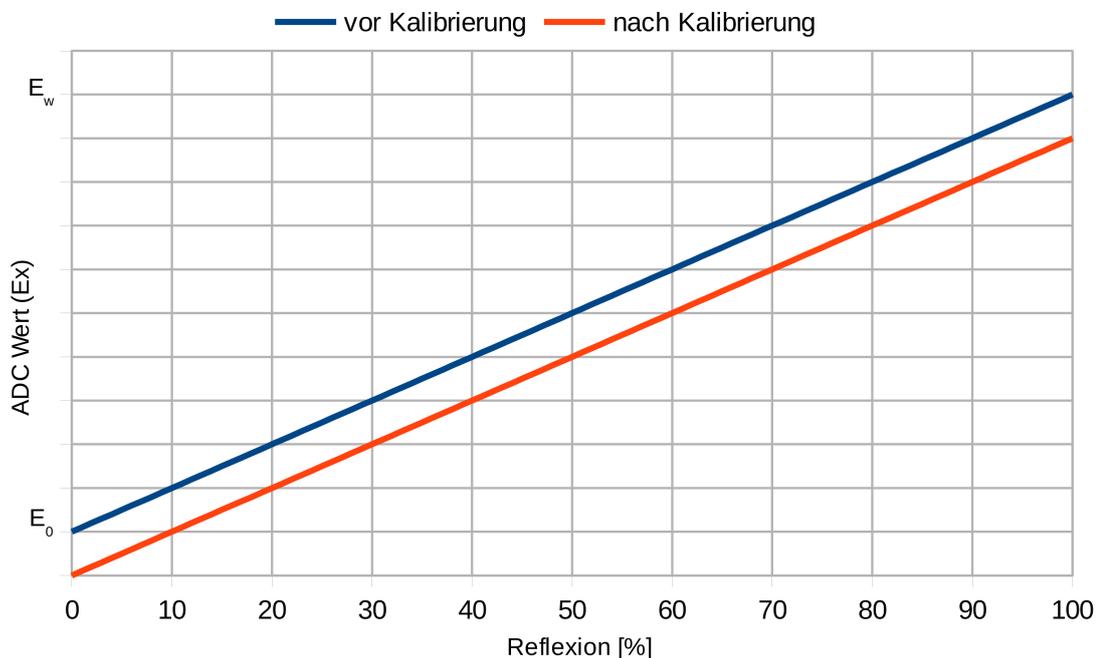


Abb. 3.18: Zusammenhang der Werte bei der Kalibrierung

Diese werden anschließend in einem standardisierten Format über die serielle Schnittstelle, also über die Datenleitung *Tx*, an das Benutzeroberfläche übertragen. Die Reflexion, welche für jede

Wellenlänge (bzw. LED) in Prozent vorliegen soll wird über die Formel 3.8 bestimmt und dieser Zusammenhang ist in Abbildung 3.18 graphisch dargestellt. Der weiter oben bereits angesprochene Offset E_0 entsteht durch die Verstärkerstufen des Photosensors, den Dunkelstrom der Photodiode und den Streulichtanteil. Dieser muss mit Hilfe von Formel 3.8 aus dem Weißwert E_w und dem eigentlichen Messwert E_x heraus gerechnet werden.

$$R_{rel} = \frac{E_x - E_0}{E_w - E_0} \cdot 100 \quad [R_{rel}] = \% \quad (3.8)$$

In der aktuellen Implementierung existiert noch keine automatisierte Erkennung bzw. Bewertung der Ähnlichkeit von zwei aufgezeichneten Profilen, somit obliegt es zur Zeit noch dem Prüfer zu entscheiden, ob ein gemessenes Profil einer Referenz entspricht. Dies soll jedoch in Zukunft im Idealfall durch ein Ampelsystem gelöst und angezeigt werden (siehe dazu Kapitel 5).

3.7 Benutzeroberfläche

Die Benutzeroberfläche dient zur Steuerung vom Messkopf und zeigt die Messwerte in Form eines Balkendiagramms an. Es wurde komplett in Python 2.7 implementiert [15]. Zum Zeichnen der Balkendiagramme wurde Matplotlib [Hun07] verwendet. Als Framework für die Benutzeroberfläche diente Tkinter [19] und zur Kommunikation über die serielle Schnittstelle wurde das Paket pyserial 2.7 [14] verwendet. Weiters finden darin noch die Pakete Numpy [12] und CSV [5] Verwendung.

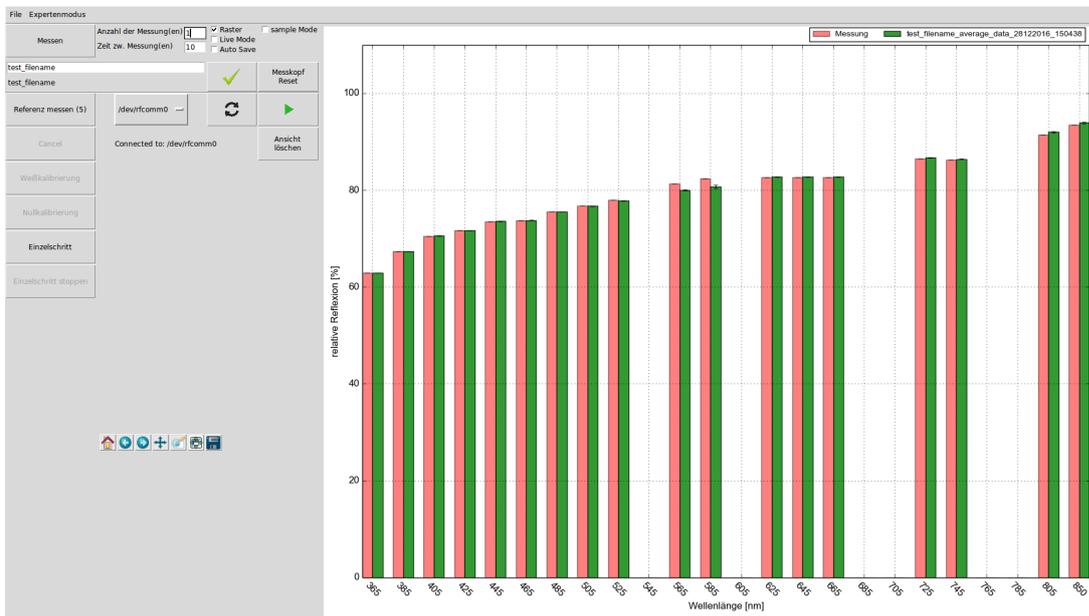


Abb. 3.19: Benutzeroberfläche

Die Funktionen wie Weiß-, Nullkalibrierung und Messen sind jeweils über eigene Buttons auslösbar. Zusätzlich kann die gewünschte Anzahl der Messungen und das Zeitintervall zwischen diesen konfiguriert werden (siehe Abbildung 3.19). Außerdem ist über die Checkbox *sample Mode* ein

Umschalten zwischen der Ausgabe aller ADC Abtastwerte und den gemittelten Werten möglich. Die Checkbox *live Mode* dient zum Umschalten zwischen der Anzeige des aktuellsten Werts oder der Anzeige aller gemittelten Werte, wobei dies nur zum Tragen kommt wenn die Anzahl der Messungen größer als 1 gesetzt ist. Sofern *Auto Save* auf aktiv gesetzt ist, werden nach Beendigung der Messung die Daten mit dem Dateinamen, welcher im Textfeld angegeben und bestätigt wurde, abgespeichert. In Abbildung 3.19 wurden beispielhaft zwei Messung durchgeführt und der Messkopf dabei nicht bewegt. Für die Referenz (grün) wurden 100 Messungen mit einer Pause von 0 s zwischen den einzelnen Messvorgängen durchgeführt. Durch das Aufnehmen von mehreren Messwerten sind bei manchen der grünen Balken Fehlerbalken zu erkennen, welche die Standardabweichung zum Mittelwert aller Messwerte angeben. Die Gründe für diese Abweichungen werden in Abschnitt 3.4 näher erläutert.

4 Entwicklung der Messmethode

Hier werden die aufgezeichneten Daten präsentiert und interpretiert, um daraus eine allgemein gültige Methode zur Messung von Oberflächen abzuleiten. Die einzelnen Abschnitte beschreiben jeweils ein Gebiet, wie zum Beispiel die Unterscheidbarkeit von Farben, aber auch Vergleiche von Medikamentenverpackungen. Auch Tests mit Falschgeld und die Prüfung von allgemeinen Sicherheitsmerkmalen wären denkbar, was aber aus Mangel an Testobjekten, im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war.

Meist werden in der Spektroskopie Absorptionsmessungen durchgeführt, wobei es dabei zwei Arten der Darstellung gibt. Einerseits die Durchlässigkeit bzw. Absorption, welche in Prozent $D_{\%} = 100\% - A_{\%}$ auf der Ordinate aufgetragen wird. Die Wellenlänge auf der Abszisse wird in nm eingezeichnet. Dafür ist ein Vergleichsstrahl nötig, um den 100 % Wert zu erhalten. Zu diesem wird der Messstrahl ins Verhältnis gesetzt. Andererseits gibt es noch die Darstellung, über die Extinktion $E = lg(\frac{I_0}{I})$ (vgl. Abschnitt 2.2.1). Das in dieser Arbeit vorgestellte Verfahren misst keinen der eben genannten Parameter, sondern bestimmt die relative Reflexion. Es wird dabei zuerst eine Kalibrierung auf einen Weißstandard durchgeführt, um anschließend die Probe zu messen (siehe Abschnitt 3.4). Um den in Abschnitt 3.4 festgestellten Schwierigkeiten durch die Erwärmung der Lichtquelle vorzubeugen, werden alle Einzelmessungen in einem Abstand von fünf Sekunden durchgeführt. Außerdem wird versucht, immer denselben Punkt auf den unterschiedlichen Messobjekten zu treffen um Struktur und Oberflächenunterschiede zu minimieren. Dies ist beim Farbfächer relativ leicht zu gewährleisten, indem immer in der Mitte der Probe gemessen wird. Zusätzlich muss die Farbkarte immer gleich ausgerichtet sein. Bei Medikamenten(verpackungen) gestaltet sich dies ungemein schwieriger und kann eigentlich nur innerhalb der selben Medikamentengruppe gut gewährleistet werden.

4.1 Farbunterschiede

Es gibt von den Farbherstellern eigens entwickelte Messgeräte (z.B. [8]), welche eine Farbe messen und dem eigenen Farbsystem zuordnen. Der Farbfächer dient in dieser Arbeit als ein Test, welcher die korrekte Funktion des Messkopfes demonstrieren und verifizieren soll. Eine automatische Zuordnung im Farbsystem ist hier nicht vorgesehen. Dies wäre aber in Zukunft möglich, sofern die einzelnen Farbkarten in die Datenbank aufgenommen und entsprechende Algorithmen implementiert werden. Die einzelnen Farbproben wurden vor der eigentlichen Messung mit einem feuchten Papiertuch gereinigt, um eventuelle Verunreinigungen zu entfernen. Als Testobjekt dient hier ein Farbfächer der Firma Sikkens (Colour Collection 3031). Diese Farben werden zwar

nicht mehr produziert, können allerdings im Internet [18] angesehen werden. Bei der Aufzeichnung der Messreihen war dieser Farbfächer verfügbar (siehe Anhang B). Das Farbsystem basiert auf dem ACC-System (Acoat Color Codification System), welches drei Grundeigenschaften von Farben identifiziert. Dies sind der Farbton, die Sättigung und die Helligkeit. Eine Farbe wird beispielsweise immer nach dem Schema xn.ii.kk benannt. Dabei bezeichnet x einen Teil des in 24 Abschnitte (A bis Z) unterteilten Farbkreis und n weitere 10 feinere Abstufungen (0 bis 9) innerhalb eines Sektors. Weiß, Grau und Schwarztöne (keine Buntheit) werden mit $xn = ON$ bezeichnet. Nahezu weiße, aber trotzdem noch farbige Töne, werden mit einem dem Farbsektor nachfolgenden N bezeichnet. Die Buntheit einer Farbe wird durch ii (0 bis 99) und die Helligkeit durch kk (0 bis 99) bezeichnet. Hier bedeutet 0 (Minimum) und 99 (Maximum). Für eine detaillierte Erklärung und Darstellung des Farbsystems sei hier auf die Webseite des Farbherstellers verwiesen [7].

4.2 Messreihen

Nachfolgend sind in diesem Abschnitt einige ausgewählte Ergebnisse dargestellt, welche die korrekte Funktion des Messkopfs demonstrieren sollen. Zuerst wird hier die Form der Darstellung gezeigt. Anschließend wie sich eine Veränderung der Position der Probe unter dem Messkopf auswirkt. Es werden zuerst neutrale Farben (weiß, grau und schwarz) ohne Buntheit untersucht und zuletzt Rot-, Gelb-, Grün-, und Blautöne.

Art der Darstellung

In Abbildung 4.1 ist das Ergebnis einer Farbkarte (C0.50.30) mit Fehlerbalken dargestellt.

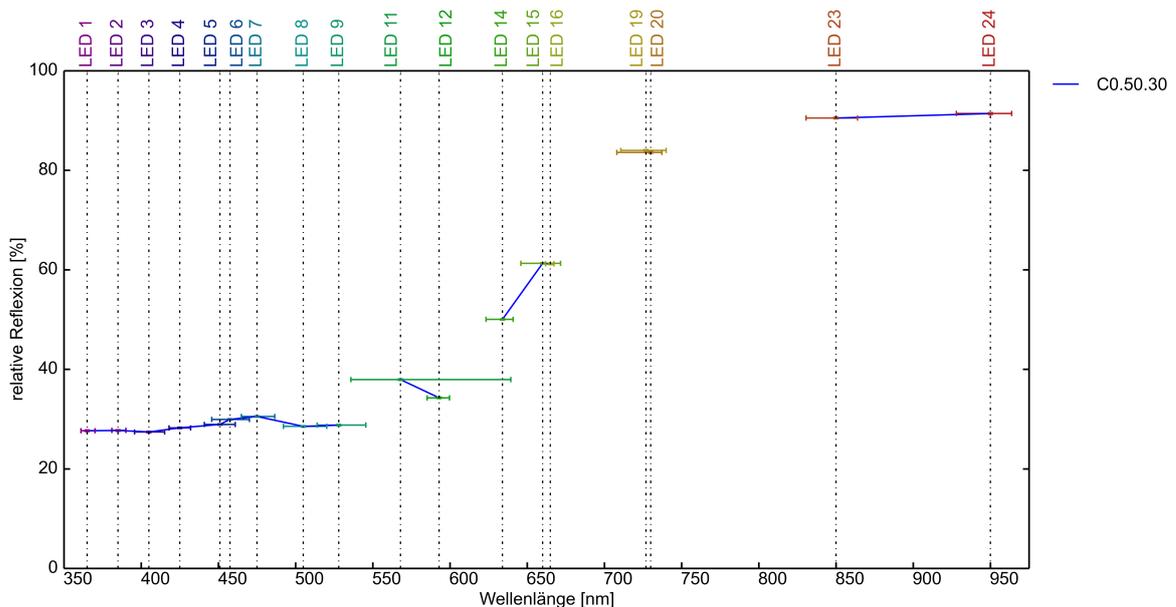


Abb. 4.1: Darstellung eines Rottens (C0.50.30, siehe Abbildung B.1) mit Fehlerbalken in x- und y-Richtung

Hier sieht man gut den Bereich, der durch die einzelnen LEDs abgedeckt wird (siehe auch Abbildung 3.4). Der x-Fehlerbalken gibt jene Wellenlänge an, bei der die Intensität der LED auf die Hälfte abgesunken ist (siehe Tabelle 3.1) und die y-Fehlerbalken die Standardabweichung vom gezeigten Kurvenmittelwert. Diese sind in Abbildung 4.1 aufgrund ihrer geringen Höhe nahezu nicht sichtbar. Der Schnittpunkt der x-Fehlerbalken mit den vertikalen strichlierten Linien entspricht dem eigentlichen Messwert. In Abbildung 4.2 ist eine vergrößerte Darstellung desselben Rottens gezeigt, dort sind auch die x-Fehlerbalken ersichtlich. Bei den Verbindungslinien zwischen den einzelnen Messpunkten handelt es sich um eine einfache lineare Interpolation, um die Visualisierung bzw. die Unterschiede einzelner Proben deutlicher zu machen.

Langzeitmessungen

In Abbildung 4.2 ist die Messung des Rottens C0.50.30 (siehe dazu Abschnitt 4.1) unter verschiedenen Bedingungen dargestellt. Es ist nur der untere Bereich des Spektrums vergrößert dargestellt, um die Verhältnisse deutlicher zu machen. Die grüne Kurve zeigt die Messung mit einer Pause von 5 s zwischen allen weiteren Messungen, wobei die Position des Messkopfes nicht verändert wurde. Die rote Kurve wurde ohne Pausen aufgenommen, die Probe dazwischen ebenfalls nicht unter dem Messkopf verschoben. Bei diesen beiden wurden insgesamt 1000 Messungen durchgeführt und gemittelt. Bei der dritten Kurve (blau) befand sich die Probe ständig in Bewegung. Es wurde keine zeitliche Pause zwischen den Messungen eingehalten. Hierbei wurden nur 100 Messwerte aufgezeichnet und gemittelt, da die Bewegung händisch durchgeführt werden musste.

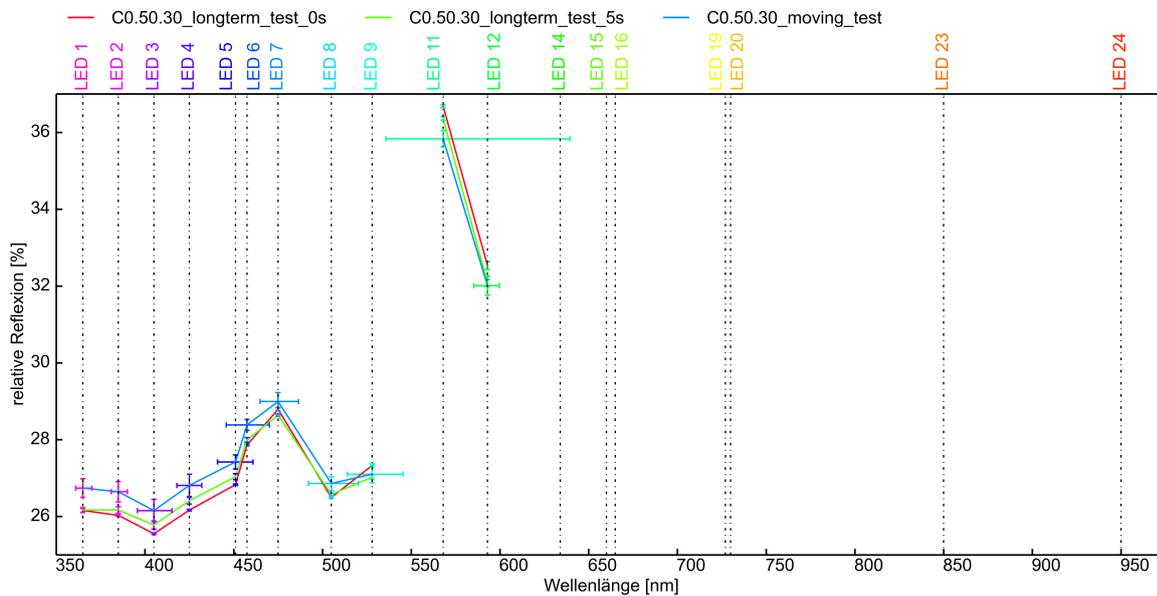


Abb. 4.2: Darstellung des Rottens C0.50.30 (siehe Abbildung B.1) unter verschiedenen Bedingungen, grün: 5 s Abstand, blau: sporadische Bewegung und 0 s Abstand, rot: ständige Bewegung und 0 s Abstand

Die Fehlerbalken bei der bewegten Probe sind deutlich größer als bei nicht bewegten. Durch die Bewegung wird ein größerer Bereich der Farbkarte vermessen, dabei zeigt sich eine relativ inhomogene Oberfläche. Bei den beiden anderen fällt der Fehler deutlich geringer aus, sie sind kaum erkennbar. Das liegt daran, dass hier die Position der Probe nicht geändert wurde. Die

Fehlerbalken bei den Messungen ohne Bewegung und mit Pause, sind teils geringer und teils höher, als bei denen ohne Bewegung und Pause. So ist beispielsweise die Standardabweichung von LED 1 der Messung ohne Pause vier mal so hoch wie jene bei der Messung mit 5 s Pause. Andererseits ist sie bei LED 3 und LED 14 nur etwa drei viertel des Werts im Vergleich zu der Messung mit Pause. Dies liegt an der Erwärmung der LEDs, welche im einen Fall stärker ausfällt als im anderen. Das Aufheizen und anschließende Abkühlen der LED führt zu einem deutlichen Sägezahn im Sensorsignal, was sich dann in den Standardabweichungen der Messwerte niederschlägt (siehe Abschnitt 3.4). Der Unterschied zwischen der bewegten Messung und der unbewegten mit 5 s Pause, beträgt bei LED 1 beispielsweise mehr als das 24 fache. Im Vergleich zu jener mit 0 s Pause immerhin noch über das sechsfache. Analoges wurde auch bei den anderen LEDs beobachtet. Wobei sich im roten Bereich die Standardabweichungen in allen Fällen immer mehr angleichen, die Unterschiede dort also nahezu verschwinden. Der Fehler, der durch die Erwärmung der Lichtquelle entsteht, ist somit im Vergleich zu den Inhomogenitäten der Probe, vernachlässigbar klein. Allerdings ist hier die Farbe unter Betracht ein relativ dunkler Ton, bei hellen Farbtönen ist dieser Beitrag wesentlich höher (siehe Abbildung 3.13 und 3.15). In Bezug auf Positionsänderungen aber immer noch zu vernachlässigen.

Weiß-, Grau- und Schwarztöne

In der nachfolgenden Abbildung 4.3 sind verschiedene Helligkeitsabstufungen von neutralen Farben dargestellt.

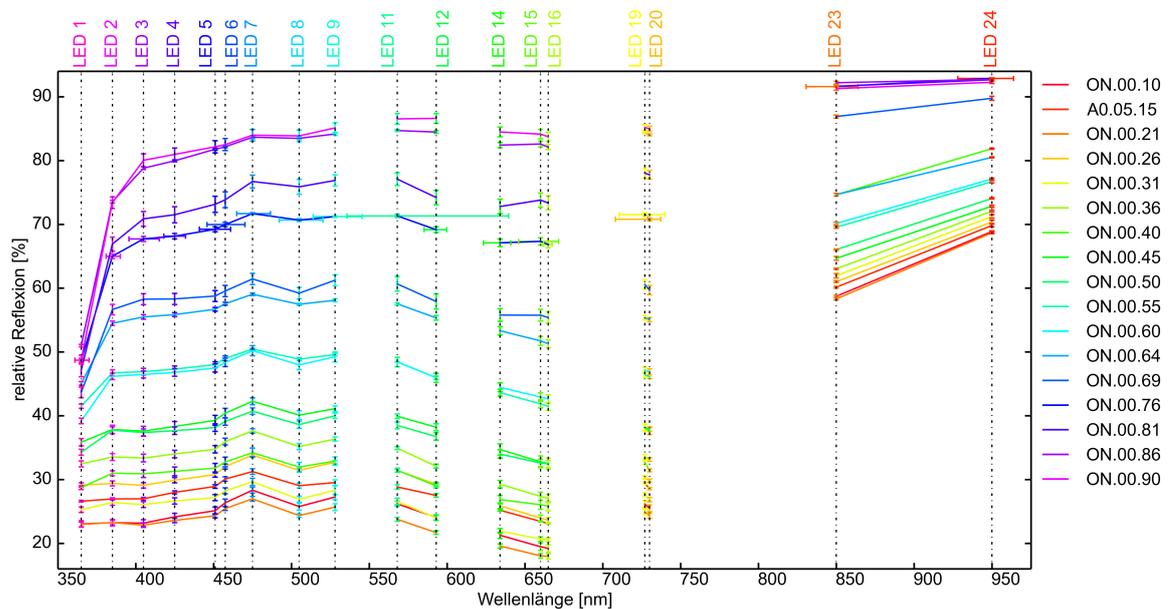


Abb. 4.3: Darstellung verschiedener Grautöne (siehe Abbildung B.2) mit Fehlerbalken

Es sind hier sehr deutlich die Helligkeitsunterschiede an der Höhe der einzelnen Kurven zu erkennen. Diese besitzen allerdings eine gewisse Unsicherheit, was durch die Fehlerbalken dargestellt ist. Sie geben die Standardabweichung vom Mittelwert an. Es wird hier deutlich, dass sich ohne die Mittelung über mehrere Messwerte, bei sehr knapp beieinander liegenden Farben, mit dieser Darstellung keine eindeutige Aussage treffen lässt. Die Kurven liegen teilweise übereinander

oder die Fehlerbalken ragen in den Graphen anderer Farben hinein (siehe dazu beispielsweise Abbildung 4.3: ON.00.45 und ON.00.50). Zusätzlich wurde auch noch eine rote Farbe (A0.05.15), welche für das Auge sehr ähnlich zu ON.00.10 und ON.00.21 ist, mit in das Bild aufgenommen. Diese Farben haben, in ihren Spektren, einen deutlich erkennbaren Abstand zueinander.

Blautöne

In Abbildung 4.4 sind verschiedene Blautöne dargestellt. Es soll gezeigt werden, dass der blaue Farbbereich korrekt abgebildet wird und Farbunterschiede bzw. Buntheitsgrade der Farbkarten eindeutig erkannt werden können.

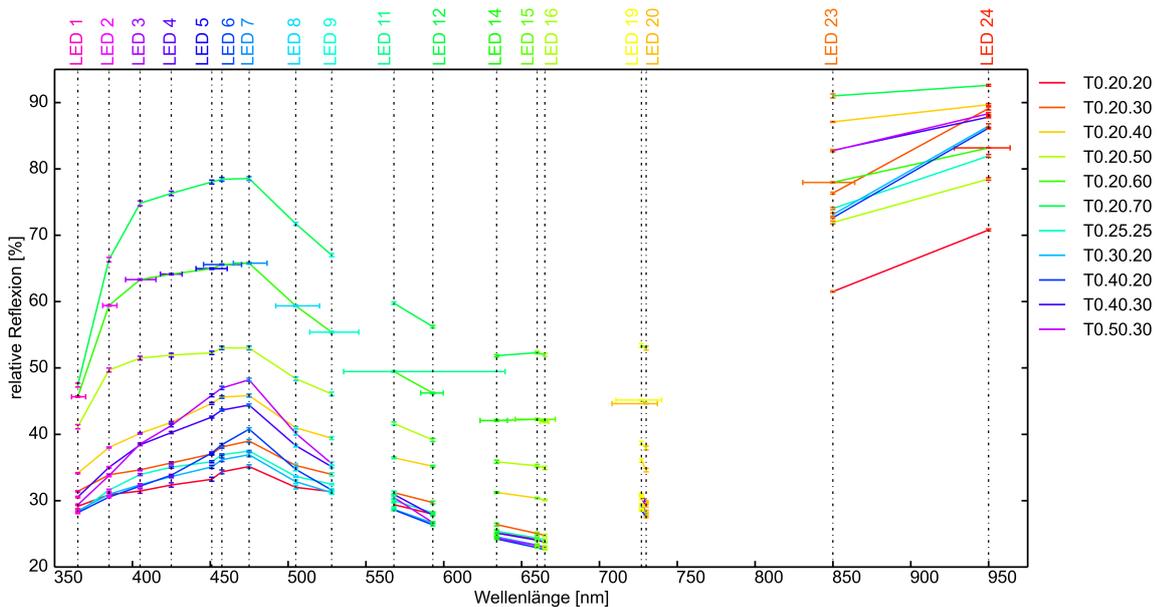


Abb. 4.4: Darstellung verschiedener Blautöne (siehe Abbildung B.3) mit Fehlerbalken

Vergleicht man die Kurven T0.20.20, T0.20.30 und T0.20.40, können hier Helligkeitsabstufungen klar erkannt werden. Die Kurven besitzen einen sehr ähnlichen Verlauf, nur deren Höhe unterscheidet sich merklich. Betrachtet man nun andere Farbabstufungen von einer dieser Helligkeitsklassen (z.B. T0.40.20), so unterscheidet sich der Kurvenverlauf hier im blauen Bereich sehr deutlich von T0.20.20. Farbschattierungen bzw. Sättigungsgrade im Blauen können hier also deutlich unterschieden werden.

Grüntöne

In Abbildung 4.5 sind verschiedene Grüntöne dargestellt. Es soll gezeigt werden, dass dieser Farbbereich korrekt abgebildet wird. Außerdem, Farbunterschiede bzw. Grade der Farbsättigung der Farbkarten, erkannt werden können. Alle Profile unterscheiden sich hier deutlich voneinander. Unabhängig von der Sättigung (vgl. die Kurven G8.10.80, G8.20.80 und G8.30.80), oder deren Helligkeit innerhalb einer Sättigungsklasse (vgl. die Kurven G8.30.80, G8.30.70 und G8.30.60), treten die Unterschiede hier im blauen und grünen Wellenlängenbereich (LED 1 bis LED 12) stark hervor.

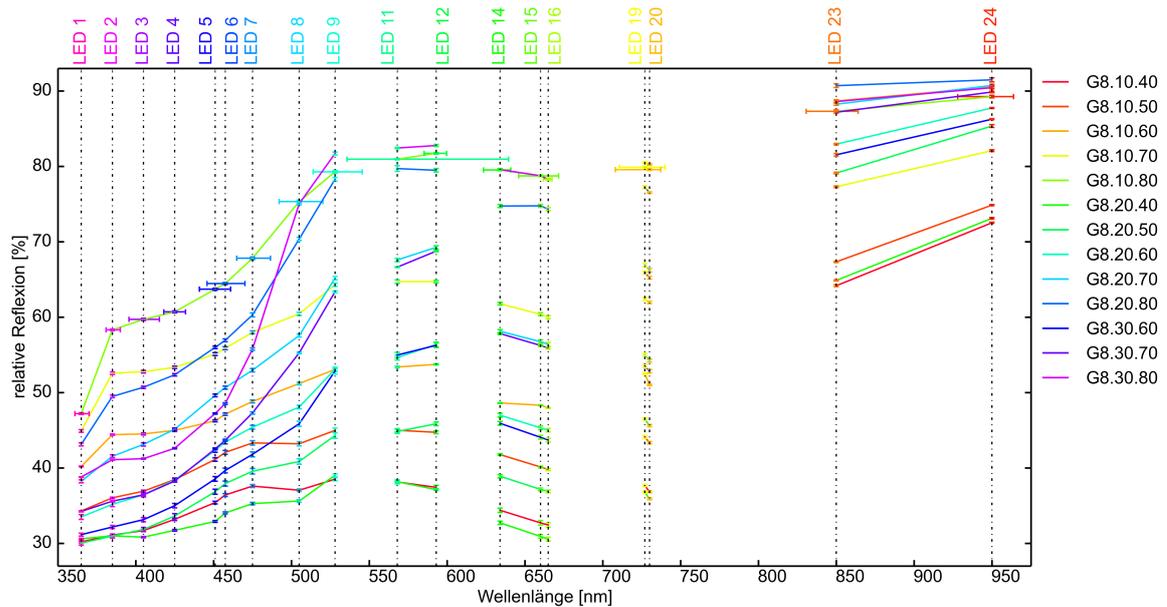


Abb. 4.5: Darstellung verschiedener Grüntöne (siehe Abbildung B.4) mit Fehlerbalken

Variationen der Farbe Grün können also detektiert werden, zumindest im Rahmen der verwendeten Farbkarten und deren Abstufungen.

Gelbtöne

Die Abbildungen 4.6 und 4.7 zeigen die Verhältnisse, im Fall von gelben Farbabstufungen, verschiedenen Sättigungen und Helligkeiten. Es ist in Abbildung 4.6 deutlich der unterschiedliche Verlauf der Profile, aber auch deren Ähnlichkeit zueinander zu erkennen (vgl. F8.40.80, F8.50.80 und F8.60.80). Das Maximum der relativen Reflexion verschiebt sich hier, mit Ausnahme des roten Teils des Spektrums, in Richtung Gelb. Obiges gilt zum größten Teil auch für die in Abbildung 4.7 dargestellten Farbprofile. Allerdings ist hier bei manchen Kurven eine stärkere Überlappung gegeben, was jedoch nicht weiter relevant ist, da die Spektren in ihrer Gesamtheit immer unterschiedlich aussehen.

Rottöne

In Abbildung 4.8 und Abbildung 4.9 sind verschiedene Rottöne dargestellt. Es soll gezeigt werden, dass der rote Farbbereich korrekt abgebildet wird. Außerdem, dass Farbunterschiede bzw. Sättigungen der Farbkarten eindeutig erkannt werden können. Das bei den neutralen Farben über die Helligkeitsunterschiede bereits gesagte, trifft auch hier zu (vgl. dazu beispielsweise die Kurven A0.10.10 und A0.10.20). Auch Abstufungen der Farbsättigung werden durch das Spektrometer gut detektiert. Betrachtet man die Kurven A0.10.20 und A0.20.20 oder auch A0.10.30 und A0.30.30 so besitzen die ersten beiden im blauen Bereich (LED 1) nahezu dasselbe Spektrum. Im roten Bereich (ab LED 14) werden die Unterschiede deutlicher. In Abbildung 4.9 ist zu erkennen, dass Helligkeitsabstufungen deutlich hervor treten (vgl. die Graphen C0.40.20 und C0.40.30). Vergleicht man Abbildung 4.9 mit Abbildung 4.8, so können klar die Unterschiede in

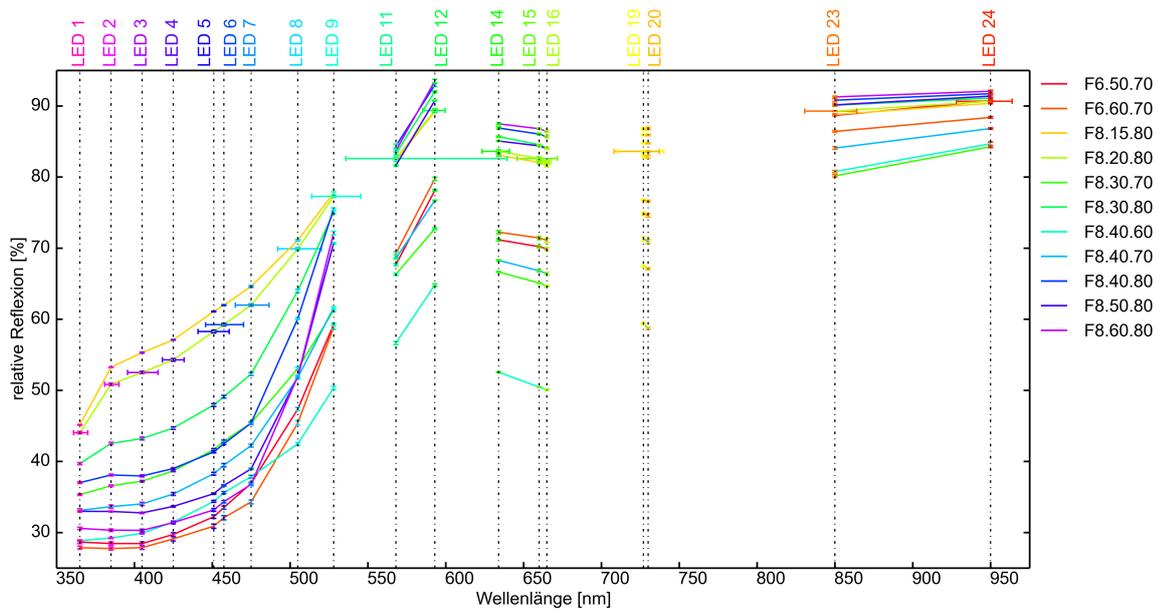


Abb. 4.6: Darstellung verschiedener Gelbtöne (siehe Abbildung B.5) mit Fehlerbalken

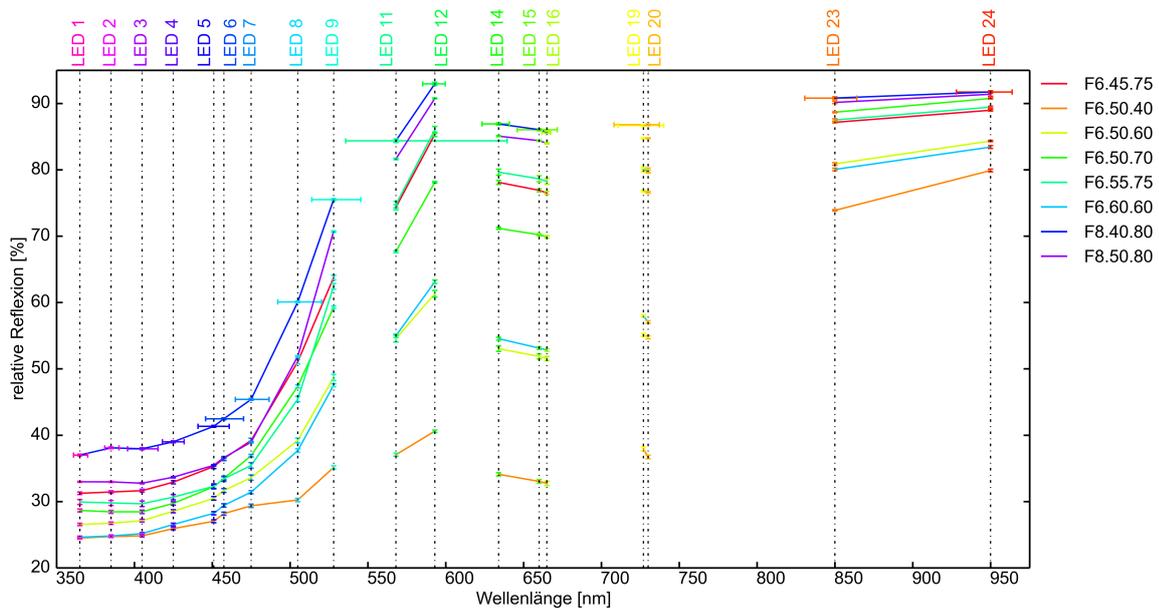


Abb. 4.7: Darstellung weiterer verschiedener Gelbtöne (siehe Abbildung B.5) mit Fehlerbalken

Buntheit bzw. Farbe erkannt werden. Die Graphen C0.40.20 und C0.48.20 bzw. A0.10.10 und A0.10.20 zeigen das beispielsweise sehr deutlich. Für den roten Bereich können somit ebenfalls korrekte Ergebnisse erzielt werden.

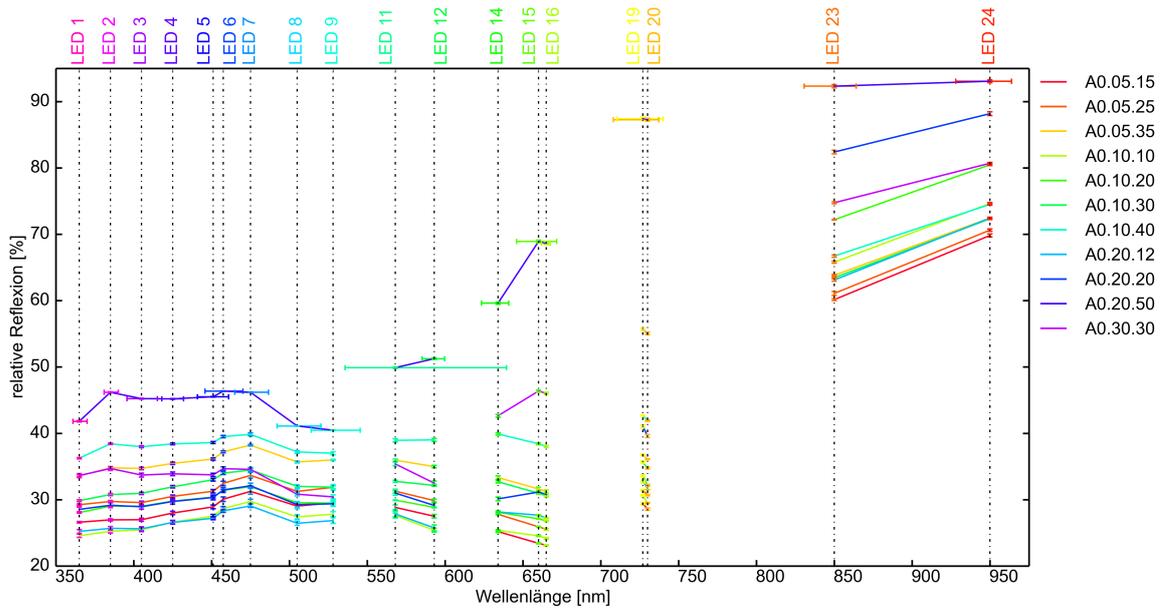


Abb. 4.8: Darstellung verschiedener Rottöne (siehe Abbildung B.1) mit Fehlerbalken

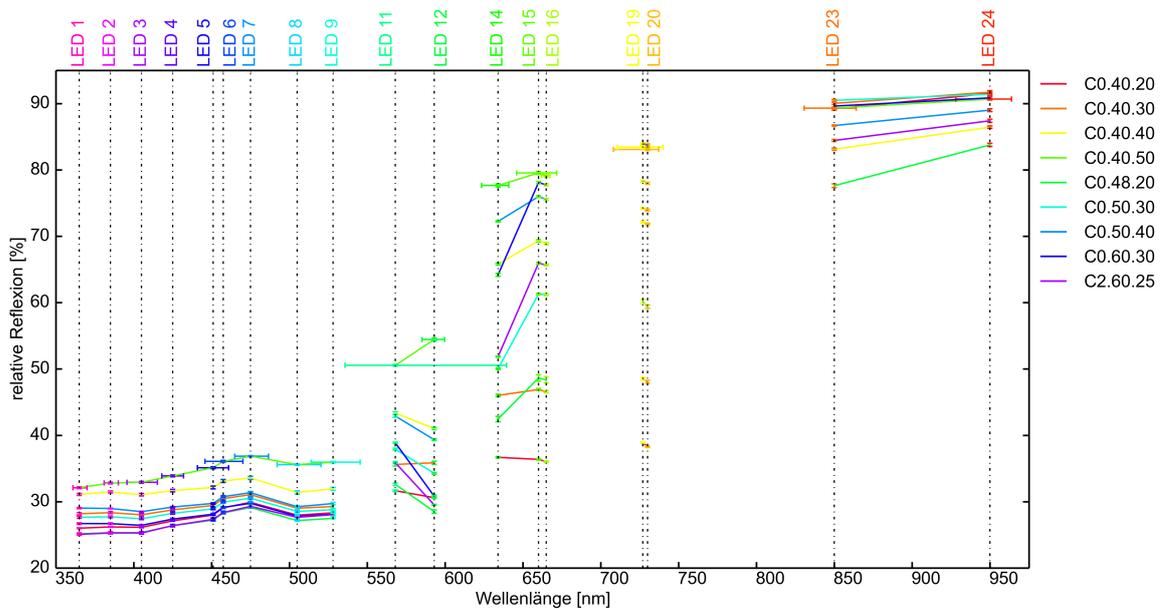


Abb. 4.9: Darstellung weiterer verschiedener Rottöne (siehe Abbildung B.1) mit Fehlerbalken

4.2.1 Fazit

In den vorangehenden Abschnitten wurden einzelne Farben wie blau, grün, gelb, rot und verschiedene Helligkeits- und Sättigungsstufen dieser, aber auch neutrale Farben wie Schwarz- bzw. Graustufen untersucht. Dabei wurde gezeigt, dass das entwickelte Spektrometer solche Unterschiede erfolgreich abbilden und darstellen kann. Vergleicht man die Abbildungen 4.3 bis 4.9, sieht man

deutlich wie sich die Maxima von blau in Richtung rot verschieben (siehe Abbildung 4.10).

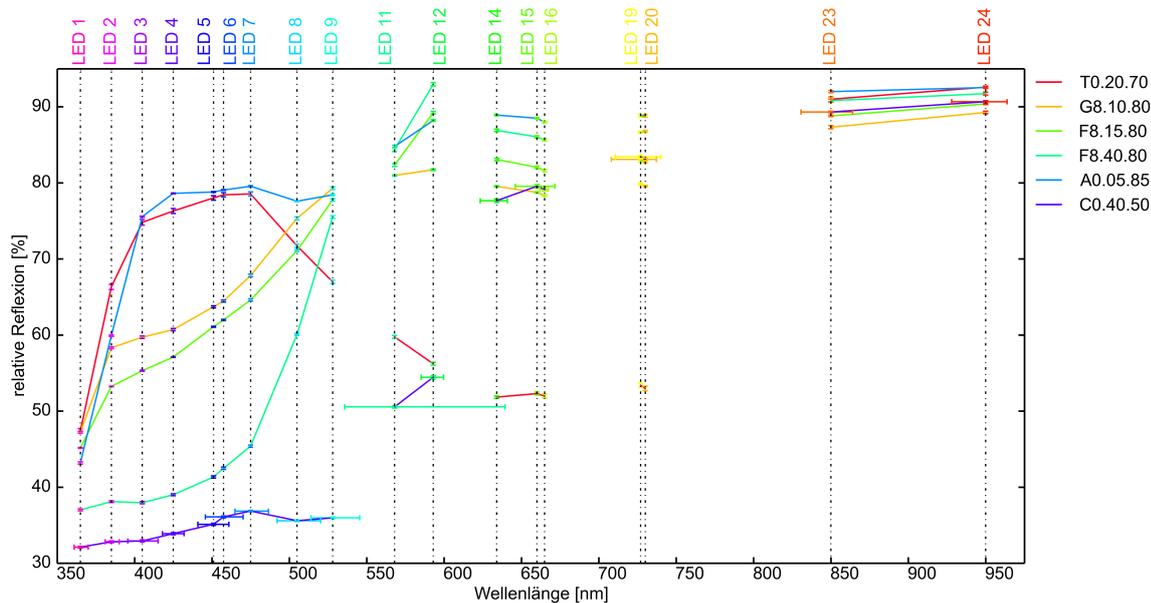


Abb. 4.10: Darstellung einiger Farbkarten in blau, grün, gelb und rot (siehe Abbildung B.3 bis B.1) mit Fehlerbalken

Die blaue Kurve besitzt (T0.20.70) im blauen Bereich (ganz links) ein Maximum, grüne (G8.10.80) im grünen Bereich (Mitte links), gelbe (F8.15.80 und F8.40.80) im gelben (Mitte rechts) und rote (A0.05.85 und C0.40.50) im roten Bereich. Nur die grauen Graphen (siehe Abbildung 4.3), also die neutralen Farben, zeigen kein solches Verhalten. Im nahen Infrarotlicht (ab LED 23) zeigen nahezu alle Farbkarten ein deutliches Maximum.

4.2.2 Analyse

In den vorhergehenden Abschnitten wurden einige Spektren der vermessenen Farbkarten gezeigt. Handelt es sich um unterschiedliche Farben (siehe Abbildungen 4.3 bis 4.10), so sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Es kann durch visuellen Vergleich sofort eine Aussage darüber getroffen werden, ob zwei Spektren dieselbe Probe abbilden oder nicht. Auch spektrale Suchalgorithmen wie die euklidische Distanz oder der Korrelationskoeffizient (siehe Abschnitt 2.4.1) liefern hier (siehe Tabellen 4.1 und 4.2) gute Ergebnisse. Handelt es sich um Farben, welche sehr ähnlich sind, gestaltet sich dies weit schwieriger (siehe Abschnitt 4.3). In Abbildung 4.11 sind einige Spektren blauer und gelber Farbkarten dargestellt. Diese stehen stellvertretend für alle, um das Gesagte anhand eines Beispiels zu verdeutlichen. Für die gezeigten Spektren wurden die zwei zu Beginn dieses Abschnitts bereits erwähnten Ähnlichkeitsmaße, die euklidische Distanz und der Korrelationskoeffizient, bestimmt. In Tabelle 4.1 sind sie in Matrixschreibweise gegenübergestellt. Man erkennt beim Vergleich von Tabelle 4.1 und Abbildung 4.11, dass Intensitätsunterschiede der Spektren, bei nahezu gleichbleibendem Verlauf, nicht abgebildet werden (vgl. S9.35.56 und T0.40.50). Aus diesem Grund wurde auch die euklidische Distanz als Ähnlichkeitsmaß betrachtet und in Tabelle 4.2 für die in Abbildung 4.11 gezeigten Farben ebenfalls in Matrixschreibweise gegenübergestellt.

Tab. 4.1: Korrelationsmatrix

r	T0.40.50	T0.40.40	T4.40.30	T0.20.70	S9.35.56	T0.30.30	F8.20.80	F8.20.75
T0.40.50	1							
T0.40.40	0,9791	1						
T4.40.30	0,9170	0,9778	1					
T0.20.70	0,9745	0,9344	0,8592	1				
S9.35.56	0,9979	0,9712	0,9057	0,9856	1			
T0.30.30	0,8941	0,9659	0,9938	0,8277	0,8787	1		
F8.20.80	-0,1454	0,0126	0,1898	-0,0955	-0,1331	0,2062	1	
F8.20.75	-0,0485	0,1152	0,2930	-0,0123	-0,0396	0,3099	0,9937	1

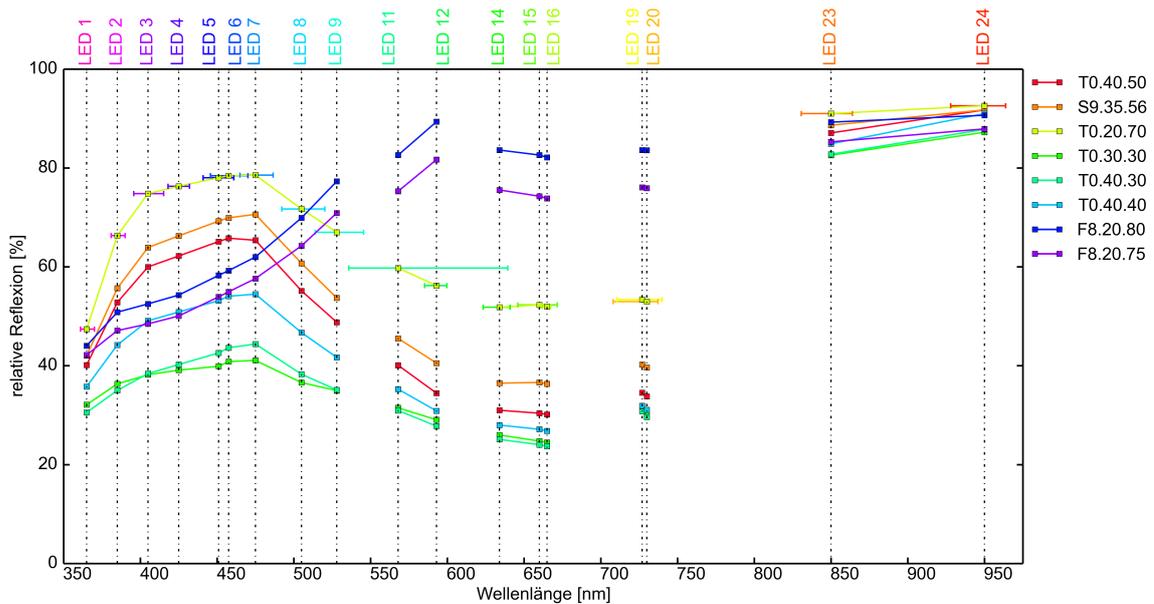


Abb. 4.11: Darstellung blauer (T0.40.50, T0.40.40, T4.40.30, T0.20.70, S9.35.56, T0.30.30, siehe Abbildung B.3) und gelber (F8.20.80, F8.20.75, siehe Abbildung B.5) Farbarten.

Vergleicht man die erste Spalte der beiden Tabellen 4.1 und 4.2 so ist ersichtlich, dass trotz hoher Korrelation ($r \geq 0,95$) die Spektren unterschiedlich sind. Der euklidische Abstand ist hier sehr hoch ($d_e \geq 10$), was große Unterschiede im Spektrum bedeutet. Nur der Fall T0.30.30 zu T4.40.30 erweist sich im gezeigten Beispiel als potenzieller Treffer. Die Korrelation zwischen den beiden Spektren ist sehr hoch und der euklidische Abstand niedrig.

Tab. 4.2: Euklidische Distanzmatrix

d_e	T0.40.50	T0.40.40	T4.40.30	T0.20.70	S9.35.56	T0.30.30	F8.20.80	F8.20.75
T0.40.50	0							
T0.40.40	30,7933	0						
T4.40.30	65,1280	34,7116	0					
T0.20.70	68,9018	95,1086	126,6019	0				
S9.35.56	20,0642	48,4462	82,0220	49,0215	0			
T0.30.30	63,1368	32,6182	9,3000	123,3349	79,5670	0		
F8.20.80	138,5105	149,6589	167,5557	93,2420	123,5465	163,3728	0	
F8.20.75	118,3184	126,7863	143,0649	83,2459	105,2163	138,9466	25,2154	0

4.3 Medikamentenverpackungen

In Abschnitt 4.1 wurde anhand verschiedener Abbildungen gezeigt, dass die Spektren von Farben unterschiedlichster Sättigung und Helligkeit bereits mit freiem Auge gut unterscheidbar sind. Im weiteren werden nun verschiedene leere Medikamentenschachteln vermessen. Es wurde versucht, möglichst viele Verpackungen des gleichen Medikaments zu bekommen. Innerhalb der untersuchten Packungsgruppe waren oft mehrere Packungen (≥ 3) und Chargen (≥ 2) vorhanden. Es soll geprüft werden ob anhand der Verpackungen feststellbar ist, ob diese vom Originalwerk stammen.

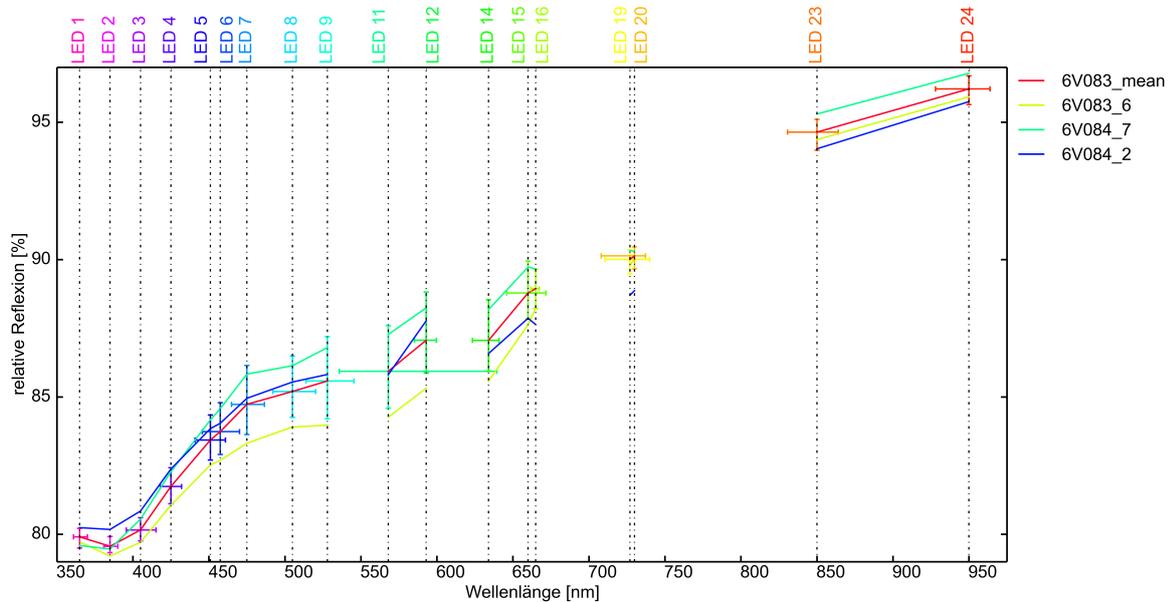


Abb. 4.12: Darstellung der Spektren ausgewählter Verpackungen verschiedener Chargen und Mittelwert einer Charge plus deren Fehlerbalken des Medikaments Novalgin Filmtabletten (500 mg)

Alle Packungen wurden vor den Messungen mit einem feuchten Papiertuch gereinigt. Außerdem wurde innerhalb einer Gruppe darauf geachtet, die Probe an nahezu derselben Stelle und in der gleichen Ausrichtung zu prüfen. Die Findung eines geeigneten Messpunkt auf den Medikamentenschachteln ist schwieriger als bei den Farbkarten, da meist keine Stelle mit gleichmäßig aufgetragener Farbe vorhanden ist. Die einzig homogene Stelle, die bei fast allen Packungen gemeinsam vorhanden ist, ist das Weiß des Kartons bzw. im weiteren Sinn auch die Oberflächenstruktur desselben. An diesen Stellen wurde für jede Medikamentengruppe ein Messpunkt auf deren Verpackung definiert. Pro Schachtel sind 5 Messungen in der Nähe des Messpunkts durchgeführt und gemittelt worden.

In Abbildung 4.12 sind einige ausgewählte Spektren der Verpackungen von Novalgin Filmtabletten (500 mg) dargestellt. Hier waren von Charge 6V083 insgesamt neun und von Charge 6V084 drei Schachteln vorhanden. Gemessen wurde links neben dem Strichcode (siehe Abbildung C.1 im Anhang). Die rote Kurve in Abbildung 4.12 stellt den Mittelwert aller Kartons aus Charge 6V083 dar, die y-Fehlerbalken beschreiben die Standardabweichung. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur zwei Extreme aus Charge 6V083 dargestellt. Zum Vergleich ist ein Spektrum aus Charge (6V084) eingefügt. Was als erstes auffällt, sind die deutlich zu erkennenden, teilweise sehr hohen Fehlerbalken, diese geben die Schwankung innerhalb der Charge an. Es existieren innerhalb einer Charge also sehr deutliche Abweichungen untereinander. Allerdings verlaufen die Spektren trotz allem nahezu parallel zueinander. In Abschnitt 4.2.2 wurde bereits darauf hingewiesen, dass der Korrelationskoeffizient allein als Ähnlichkeitsmaß für eine Identifizierung nicht ausreicht. Deshalb wurde zusätzlich auch noch der euklidische Abstand betrachtet. In Tabelle 4.3 sind diese für alle verfügbaren Schachteln aus der Novalgin Charge 6V083, zu den Mittelwerten der Spektren aller anderen Verpackungen, eingetragen.

Tab. 4.3: Euklidische Distanz aller Novalgin Packungen aus der Charge 6V083 zu den Mittelwerten aller anderen verfügbaren Verpackungen.

	Novalgin								
	6V083 1	6V083 2	6V083 3	6V083 4	6V083 5	6V083 6	6V083 7	6V083 8	6V083 9
Novalgin 6V083	2,8023	1,2147	2,4207	2,7110	1,7693	4,3743	3,4786	2,5689	0,7685
Novalgin 6V084	2,8357	3,4566	3,8809	3,5840	2,4864	5,4471	4,4379	4,8012	2,8509
Zoldem 5K276B	6,9146	6,0559	6,2318	6,1670	4,9482	6,6756	6,3568	5,6229	5,2244
Nerisona 15g_YY00YJL	12,7799	15,5621	17,1956	12,4466	14,5638	19,3025	12,0503	17,2261	14,8810
Nerisona 30g_YY0136K	24,0490	26,6249	28,2366	23,6140	25,5806	30,2615	23,2386	28,1832	25,9422
Travocort 15g_YY01399	12,6695	14,4135	16,0134	12,1300	13,9419	17,8626	11,9756	15,7983	14,0590
Travocort 15g_YY01305	13,6713	15,8797	17,5713	13,2152	15,3099	19,5821	12,8910	17,3926	15,4292
MediBalance 13ZY67B	8,3509	10,0245	10,7118	7,8842	8,5893	12,1848	7,1497	10,6461	8,9601
Lendorm 160124	4,1210	3,7739	4,4105	4,7894	5,1017	6,2775	5,5158	5,2686	4,2219
Lendorm 160125	4,7820	6,6338	7,4096	5,8435	6,5386	9,0972	6,2734	8,2277	6,3615
Lasix 4CR6D	9,8622	9,1293	8,8475	9,5303	9,3870	9,6604	9,1835	8,7829	8,9795
Lasix 6AN1A	5,6239	6,0059	6,3778	5,4515	5,6927	7,8764	5,1654	6,4967	5,4921
Lasix									

Fortsetzung auf nächster Seite

	Novalgin								
	6V083 1	6V083 2	6V083 3	6V083 4	6V083 5	6V083 6	6V083 7	6V083 8	6V083 9
6DL7E KeriumDS	6,7229	6,8507	7,7525	5,9862	7,4644	9,6867	5,2913	7,4333	6,7470
54J400 KeriumDS	6,9987	9,0348	10,1371	6,7734	8,2780	11,9628	6,0336	10,0939	8,3778
54J700 Folsan	4,6669	7,1016	8,6141	4,2650	6,5169	10,7301	3,6197	8,5727	6,4973
11141 Folsan	5,5935	5,9808	7,2135	5,4932	6,3124	8,5218	5,1596	6,4761	6,0186
11434 Folsan	13,0396	10,1655	8,9310	13,1386	12,0062	7,8388	13,4329	8,7385	11,1211
11628 Erycotol	12,9840	10,2787	9,3657	12,9076	12,0149	8,5439	12,9952	8,7655	11,1170
1F638A Dominal Forte	45,3865	44,4254	43,2552	45,6751	44,3762	42,2878	45,6555	43,5329	44,4291
270323 Dominal Forte	20,7663	23,0079	24,3036	20,5320	22,6406	26,3022	19,6633	24,1571	22,5065
0270324 Dominal Forte	17,5719	19,8657	21,2483	17,2458	19,4180	23,2878	16,3599	21,0447	19,3261
0271487 Betaserc	23,4206	25,4526	26,8943	23,0323	25,4574	29,0944	22,2052	26,7012	25,1445
623351 Betaserc	32,7212	31,1742	30,2376	32,7250	31,9864	29,5794	32,4961	30,0686	31,5085
624609 Bepanthen	23,9794	22,7021	21,8303	23,9368	23,2172	21,3944	23,6899	21,7360	22,8592
GP00J1R Bepanthen	27,1928	29,7238	31,3787	26,5695	28,5688	33,2845	25,8564	30,9330	28,8596
GP00E90	23,1581	25,8606	27,5238	22,6632	24,6483	29,3681	21,8732	27,0475	24,9367

Interessant an Tabelle 4.3 sind vor allem die ersten beiden Zeilen. Im gezeigten Fall wäre, für eine automatisierte Erkennung der Zugehörigkeit zu einer Gruppe, eine Schwelle von beispielsweise 3 ein guter Kompromiss. Leider gilt dies ausschließlich für den gezeigten Fall und kann bei Betrachtung eines anderen Medikaments höher oder tiefer liegen. Eine allgemein gültige Schwelle lässt sich nicht festlegen. Somit kann nur eine Rangliste der ähnlichsten Verpackungen angegeben werden (siehe Abschnitt 2.4.1). Aus diesem Grund wurde die Methode der „Korrelation der Korrelationskoeffizientenverteilungen“ im nachfolgenden Abschnitt eingeführt. Der euklidische Abstand kann aber durchaus für eine Vorauswahl aus einer Datenbank dienen und das ähnlichste Vergleichsspektrum liefern. Dies wurde in der vorliegenden Arbeit aber nicht forciert, da immer der Vergleich mit einem erwarteten Spektrum geplant ist.

4.3.1 Korrelation der Korrelationskoeffizientenverteilungen

Wird die Korrelation aller Verpackungen bzw. derer Spektren gebildet, diese anschließend als Häufigkeitsverteilung dargestellt, so ergibt sich in fast allen Fällen ein relativ eindeutiges Bild. Die berechneten Korrelationskoeffizienten werden dazu in Vielfachen von 0,005 gezählt und nach dem Schema $0 \leq r < 0,005$ in Abschnitte der x-Achse einsortiert. Dies wird nachfolgend anhand eines allgemeinen Beispiels näher erläutert. In Tabelle 4.4 sind jene Einträge grün markiert, welche für die Erzeugung der Verteilungsfunktion der Schachteln aus der Gruppe A (Referenzkorrelationskoeffizientenverteilung) relevant sind. Die gelb markierten Werte ergeben die Verteilung der Verpackungen B_1 und C_1 in Bezug auf Gruppe A (siehe auch Abbildung 4.13). Diese dient als Referenz, es soll eine Zugehörigkeit zu ihr ermittelt. Bei der Bildung der Häufigkeitsverteilung werden immer einige Proben zu Testzwecken (siehe Abschnitt 2.4.3) ausgespart.

Tab. 4.4: Beispiel einer Korrelationstabelle, $A_1 - A_5$ entsprechen dabei den Schachteln der Gruppe A, analoges gilt für Gruppe B und C.

	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	B_1	B_2	B_3	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
A_1	1												
A_2	0,984	1											
A_3	0,998	0,991	1										
A_4	0,997	0,989	1	1									
A_5	0,992	0,997	0,997	0,996	1								
B_1	0,995	0,973	0,992	0,992	0,986	1							
B_2	0,992	0,987	0,993	0,992	0,994	0,994	1						
B_3	0,998	0,985	0,998	0,997	0,993	0,998	0,997	1					
C_1	0,947	0,971	0,961	0,961	0,972	0,941	0,958	0,951	1				
C_2	0,948	0,973	0,962	0,962	0,973	0,941	0,958	0,952	1	1			
C_3	0,945	0,969	0,958	0,957	0,971	0,939	0,957	0,948	0,999	0,999	1		
C_4	0,919	0,949	0,933	0,933	0,952	0,917	0,942	0,926	0,993	0,992	0,995	1	
C_5	0,928	0,957	0,942	0,942	0,958	0,924	0,946	0,933	0,996	0,996	0,998	0,999	1

Diese Testsets können dann ebenfalls, so wie B_1 oder C_1 , als Einzelverteilung in Bezug auf die Gruppe A dargestellt werden. Die Korrelationskoeffizienten des Testsets in dem Beispiel sind in Tabelle 4.5 eingetragen. Hier wurde ebenfalls eine Probe gelb markiert, welche auch in Abbildung 4.13 dargestellt ist.

Tab. 4.5: Beispiel einer Korrelationstabelle von Testwerten, $A_1 - A_5$ entsprechen dabei den Schachteln der Gruppe A, welche zur Bildung der Gruppenhäufigkeitsverteilung dienen. $A_6 - A_9$ gehören ebenfalls zur Gruppe A, wurden allerdings bei der Gruppenhäufigkeitsverteilung nicht berücksichtigt und dienen zum Testen.

	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5
A_6	0,989	0,999	0,994	0,991	0,997
A_7	0,992	0,990	0,995	0,994	0,997
A_8	0,974	0,996	0,981	0,978	0,992
A_9	0,980	0,999	0,987	0,985	0,996

Werden die Korrelationskoeffizienten, wie Eingangs in diesem Abschnitt erwähnt, in Vielfachen von 0,005 gezählt und anschließend auf die Gesamtanzahl in der Referenzgruppe¹ normiert erhält man für jede Verpackung eine Häufigkeitsverteilung der Korrelationskoeffizienten. Diese sind in Abbildung 4.13 dargestellt. Es ist hier bereits sehr gut der unterschiedliche Verlauf der Kurven erkennbar. Werden die erhaltenen Verteilungen nun korreliert, lässt sich anhand der so erhaltenen Korrelationskoeffizienten eine Aussage über die Zugehörigkeit einzelner Proben zu Gruppe A treffen. Im Beispiel würde sich für B_1 ein Wert von 0,169, für C_1 ein Wert von $-0,0250$ und für A_6 ein Wert von 0,794 ergeben. Es wird hier deutlich, dass noch eine Grenze des Korrelationskoeffizienten der Korrelationskoeffizientenverteilungen definiert werden muss, um die Gruppenzugehörigkeit festzulegen. Dies wurde anhand der verfügbaren Daten gemacht und diese Grenze mit $r = 0,5$ identifiziert. Hiermit liefert die Methode gute Ergebnisse (siehe Abschnitt 4.3.2).

¹in diesem Beispiel also Gruppe A, was hier 6 entspricht

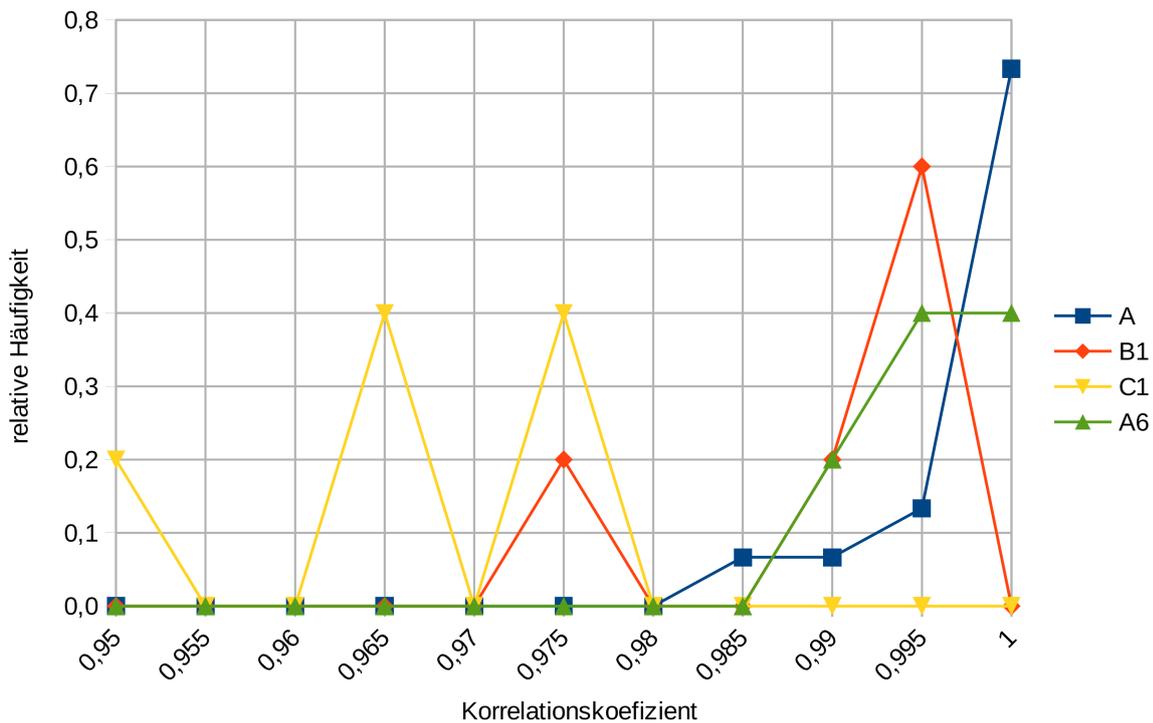


Abb. 4.13: Relative Häufigkeit der Korrelationskoeffizienten in Bezug auf Gruppe A

4.3.2 Anwendung der Methode und Ergebnisse

Im vorherigen Abschnitt wurde die Vorgehensweise zur Klassifizierung von Proben erläutert. Hier werden nun die Ergebnisse der vorgeschlagenen Methode auf die Spektren der vermessenen Medikamentenverpackungen (siehe Tabelle D.1 im Anhang) angewendet. Es wurde bereits in Abschnitt 4.3.1 die Aufteilung in Trainings- und Testset angeschnitten (siehe dazu auch Abschnitt 2.4.3). Dies ist nötig um eine Überanpassung der Referenzkorrelationskoeffizientenverteilung auf die vorhandenen Daten zu vermeiden. Außerdem soll so beurteilt werden können, ob auch Proben, welche zur Gruppe gehören aber nicht bei der Bildung der Verteilung beteiligt waren, korrekt zugeordnet werden können. Da nicht bei allen Gruppen ausreichend Verpackungen verfügbar waren um diese Aufteilung vorzunehmen, wurden drei Medikamentengruppen stellvertretend ausgewählt. Dabei handelt es sich um Novalgin (Charge 6V083), KeriumDS Creme (Charge 54J400) und Dominal Forte (Charge 0270324). Deren Messpunkte sind im Anhang in Abbildung C.1 bis Abbildung C.3 zu finden. Diese enthielten die meisten Verpackungen. Außerdem waren hier auch mindestens zwei unterschiedliche Chargen verfügbar.

Tab. 4.6: Beispiel einer Wahrheitsmatrix und Bezeichnung der darin enthaltenen Einträge

	tatsächlich	A	andere
vorhersage	A	richtig positiv (t_p)	falsch positiv (f_p)
	andere	falsch negativ (f_n)	richtig negativ (t_n)

Die Unterteilung in Trainings- und Testset wurde fünf mal (zufällig, ohne zurücklegen) durchgeführt. Insgesamt also fünf verschiedene Modelle pro Gruppe gebildet. Ein Teil der Schachteln der Gruppe wurde dem Trainings- und der andere Teil dem Testset zugeordnet. Diese Vorgehensweise entspricht der Hold-Out Methode aus Abschnitt 2.4.3. Die Ergebnisse werden anschließend in Form einer Wahrheitsmatrix (siehe Tabelle 4.6) dargestellt. Die Spalten entsprechen dabei der echten und die Reihen der vorhergesagten Gruppenzugehörigkeit. Die Einträge geben die Anzahl der richtig bzw. falsch zugeordneten Proben an. Anschließend lassen sich aus der Wahrheitsmatrix verschiedene Kenngrößen berechnen. Mit diesen Kenngrößen kann die Leistungsfähigkeit des Klassifizierungsverfahrens beurteilt werden.

- Sensitivität bzw. Trefferquote oder Richtig-positiv-Rate
Dieser Wert gibt die Rate der richtigen Treffer an. Also wie viele richtig vorhergesagte Positive in Bezug auf die Gesamtanzahl der wirklich Positiven (siehe Formel 4.1). Anders ausgedrückt gibt dieser Wert die Wahrscheinlichkeit eines positiven Treffers an, wenn die Probe wirklich zur Gruppe gehört.

$$TPR = \frac{t_p}{t_p + f_n} \quad (4.1)$$

- Spezifität bzw. Richtig-negativ-Rate
Dieser Wert gibt die Rate der richtig erkannten Negativen an. Also wie viele, in Bezug auf die Gesamtanzahl der nicht zur Gruppe gehörenden (siehe Formel 4.2), korrekterweise als nicht zugehörig erkannt werden. Anders ausgedrückt gibt dieser Wert die Wahrscheinlichkeit eines negativen Treffers an, wenn die Probe wirklich nicht zur Gruppe gehört.

$$TNR = \frac{t_n}{t_n + f_p} \quad (4.2)$$

- Genauigkeit bzw. positiver Vorhersagewert
Dieser Wert gibt den Anteil der korrekt positiven an. Also wie viele, in Bezug auf die Gesamtanzahl der als positiv erkannten Proben an (siehe Formel 4.3), korrekterweise als zugehörig erkannt werden. Anders ausgedrückt gibt dieser Wert die Wahrscheinlichkeit der Gruppenzugehörigkeit bei einem positiven Treffer an.

$$PPV = \frac{t_p}{t_p + f_p} \quad (4.3)$$

- Treffergenauigkeit
Sie gibt den Anteil der richtig erkannten Proben, in Bezug auf alle Proben im Datensatz an (siehe Formel 4.4). Anders ausgedrückt gibt dieser Wert also den Anteil der Proben an, welche korrekt klassifiziert werden.

$$ACC = \frac{t_p + t_n}{t_p + f_p + t_n + f_n} \quad (4.4)$$

Tab. 4.7: Wahrheitmatrix von Testset 1 - 5 nach der Klassifizierung zur Gruppe Novalgine 6V083

		tatsächlich		6V083		andere		6V083		andere	
		6V083	andere	6V083	andere	6V083	andere	6V083	andere	6V083	andere
vorhersage	Novalgine 6V083	3	1	4	0	3	1	4	0	3	1
	andere	2	127	3	126	2	127	2	127	3	126

Novalgine 6V083

Die Ergebnisse der Klassifizierung in Bezug auf die Gruppe Novalgine 6V083 in Tabelle 4.7 eingetragen. Innerhalb dieser Charge waren insgesamt neun Verpackungen verfügbar. Die Unterteilung in Trainings- und Testset wurde respektive zu fünf und vier durchgeführt. Im Mittel ergeben sich daraus folgende Werte für Sensitivität, Spezifität, Genauigkeit und Treffergenauigkeit:

$$TPR_{6V083} = 0,8500$$

$$PPV_{6V083} = 0,5876$$

$$TNR_{6V083} = 0,9953$$

$$ACC_{6V083} = 0,9774$$

KeriumDS Creme 54J400

Nachfolgend sind die Ergebnisse der Klassifizierung in Bezug auf die Gruppe KeriumDS Creme 54J400 in Tabelle 4.8 eingetragen. Innerhalb dieser Charge waren insgesamt zehn Verpackungen verfügbar. Die Unterteilung in Trainings- und Testset wurde respektive zu 6 und vier durchgeführt.

Tab. 4.8: Wahrheitmatrix von Testset 1 - 5 nach der Klassifizierung zur Gruppe KeriumDS Creme 54J400

		tatsächlich		54J400		andere		54J400		andere	
		54J400	andere	54J400	andere	54J400	andere	54J400	andere	54J400	andere
vorhersage	KeriumDS Creme 54J400	4	0	3	1	3	1	4	0	4	0
	andere	3	125	4	124	4	124	5	123	3	125

Im Mittel ergeben sich daraus folgende Werte für Sensitivität, Spezifität, Genauigkeit und Treffergenauigkeit:

$$TPR_{54J400} = 0,9$$

$$PPV_{54J400} = 0,4889$$

$$TNR_{54J400} = 0,9968$$

$$ACC_{54J400} = 0,9682$$

Dominal Forte 0270324

Nachfolgend sind die Ergebnisse der Klassifizierung in Bezug auf die Gruppe Dominal Forte 0270324 in Tabelle 4.9 eingetragen. Innerhalb dieser Charge waren insgesamt 19 Verpackungen verfügbar. Die Unterteilung in Trainings- und Testset wurde respektive zu neun und zehn durchgeführt.

Tab. 4.9: Wahrheitsmatrix von Testset 1 - 5 nach der Klassifizierung zur Gruppe Dominal Forte 0270324

		tatsächlich		tatsächlich		tatsächlich		tatsächlich		tatsächlich	
		0270324	andere								
vorhersage	Dominal Forte 0270324	10	0	9	1	9	1	9	1	10	0
	andere	2	117	2	117	3	116	3	116	3	116

Im Mittel ergeben sich daraus folgende Werte für Sensitivität, Spezifität, Genauigkeit und Treffergenauigkeit:

$$TPR_{0270324} = 0,9400$$

$$PPV_{0270324} = 0,7841$$

$$TNR_{0270324} = 0,9949$$

$$ACC_{0270324} = 0,9752$$

Analyse der Ergebnisse

In den gezeigten Fällen liefert die vorgestellte Methode gute Werte für Sensitivität, Spezifität und Treffergenauigkeit. Ausschließlich bei der Genauigkeit, in deren Berechnung auch die falsch Positiven eingehen, ergeben sich für die Gruppen Novalgine und KeriumDS nur relativ niedrige Werte (respektive $< 0,6$ und $< 0,5$). Im Gegensatz dazu steht die Gruppe Dominal Forte. Hier werden insgesamt sehr gute Werte erzielt. Selbst für PPV wird hier im Mittel ein Wert $> 0,75$ erreicht. Dies liegt an der deutlich größeren Anzahl an Verpackungen im Trainings- bzw. Testset. Nach einer genaueren Betrachtung der Ergebnisse stellt sich heraus, dass fast alle falsch Positiven zur selben Medikamentengruppe, aber einer anderen Charge gehören. Würde man nun diese Proben ebenfalls als richtig positiv zählen, ergäben sich für PPV weit bessere Werte.

$$PPV_{Novalgine} = 0,7629$$

$$PPV_{KeriumDS} = 0,8635$$

$$PPV_{DominalForte} = 1$$

4.4 Fazit

Der entwickelte Prototyp bzw. auch das Verfahren funktioniert wie gewünscht, es muss stellenweise aber noch optimiert werden (siehe Kapitel 5). Farben lassen sich, zumindest im Rahmen der getätigten Versuche und anhand der aufgenommenen Messreihen, mithilfe des euklidischen

Abstands (siehe Abschnitt 2.4.1) eindeutig unterscheiden (siehe Abschnitt 4.1). Die vermessenen weißen Stellen auf den Medikamentenschachteln hingegen weisen nicht immer so starke Unterschiede auf. Trotzdem konnten in allen drei gezeigten Fällen nahezu alle Packungen ($\geq 99,49\%$), die nicht zur Gruppe gehören (TNR), korrekt identifiziert werden. Abhängig von der Gruppe und dem zugehörigen Modell wurden mindestens 85% (Novalgin) und maximal 94% (Dominal Forte) der echt positiven Verpackungen korrekt erkannt (TPR). Bei einer höheren Anzahl an Proben im Trainings- und Testset werden tendenziell bessere Werte erzielt. Die Treffergenauigkeit ist mit $> 96\%$ in den gezeigten Fällen sehr hoch. Die Ergebnisse deuten sogar darauf hin, dass bei einer höheren Anzahl an Daten bzw. Verpackungen im Trainingsset, diese auch noch steigen kann. Ausschließlich bei der Genauigkeit (PPV) werden keine überragenden Werte erreicht. Wie bereits am Ende von Abschnitt 4.3.2 erwähnt, liegt dies an der Ähnlichkeit der Chargen (innerhalb einer Medikamentengruppe) zueinander. So gibt es im Fall von Novalgin außerhalb der Gruppe, je nach verwendetem Trainingsset, maximal zwei falsch Positive und im Fall von KeriumDS nur eines. Die hohe Anzahl an verfügbaren Verpackungen, im Fall von Dominal Forte, führt dazu, dass es hier keine falsch positiven außerhalb der eigenen Medikamentengruppe gibt.

Diese Ergebnisse sind vielversprechend und deuten darauf hin, dass die vorgeschlagene Methode als Verfahren zur Zuordnung von Medikamentenverpackungen oder allgemeiner Papier- bzw. Kartonoberflächen zuverlässig genutzt werden kann. Einzige Einschränkung ist eine ausreichend hohe Anzahl an Proben für die Bildung des Modells. Eine optimale Anzahl für das Trainingsset und ob die Methode auch für andersartige Oberflächen als die genannten funktioniert, konnte in dieser Arbeit nicht ermittelt werden. Dies muss das Ziel zukünftiger Versuche sein.

5 Ausblick

Das entwickelte Verfahren funktioniert und liefert gute Ergebnisse. Da jedoch die Entwicklung noch am Anfang steht und sich das Spektrometer immer noch in der Entwicklungsphase befindet, besteht bei Hardware- sowie Softwarekomponenten noch Optimierungsbedarf. In den nachfolgenden Abschnitten werden aufgeworfenen Fragen und Probleme nochmals zusammengefasst dargestellt und versucht mögliche Lösungen dafür zu bieten.

5.1 Optimierungen der Hardware

Manche Dinge werden während der Designphase am Papier bzw. dem Computer nicht bedacht oder übersehen. Dies zeigt sich dann, wenn der Prototyp zum ersten mal in Betrieb genommen wird. Manchmal aber auch erst in einer späteren Phase, wenn die Praxistauglichkeit getestet wird. So auch bei dieser Entwicklung, diverse Hardwarekomponenten bzw. deren Problemstellen wurden in der Testphase während den Messungen aufgedeckt.

5.1.1 Lichtquelle

Kritischer Punkt

Viele der verwendeten LEDs weisen einen sehr breiten Lichtkegel auf, was bei manchen der Leuchtmittel einen relativ hohen Strom nötig macht, um bei der Kalibrierung auf den Weißstandard den Photosensor auf sein Ausgabemaximum zu bringen (siehe Abschnitt 3.4 und Abschnitt 3.5). Teilweise ist es deshalb nicht möglich die Temperatur und damit die Leuchtstärke zu 100 % stabil zu halten. Es zeigt sich im Betrieb bei manchen LEDs ein deutliches Abfallen der Lichtintensität (siehe Abschnitt 3.4 und Abbildung 3.13).

Lösung

Auswahl anderer LEDs, welche einen möglichst fokussierten Lichtkegel aufweisen, bzw. Tausch jener Leuchtmittel, die kein sogenanntes Thermalpad in ihrem Zentrum aufweisen (siehe auch Abschnitt 5.2).

Kritischer Punkt

Teilweise liegen die Emissionsspektren der LEDs sehr knapp beieinander (siehe Abbildung 3.4), manche sind sehr breit.

Lösung

Es sollte geprüft werden, ob die problematischen LEDs durch andere ersetzt werden können. Dies muss durch eine erneute Recherche der verfügbaren LEDs bei den verschiedenen Herstellern erfolgen.

5.1.2 Konstantstromsenke

Kritischer Punkt

In Abschnitt 3.3 wurde die Konstantstromquelle¹, welche als Treiber für die LEDs dient, vorgestellt. Dabei wurde zur Einstellung der Stromstärke der im Mikrocontroller bereits fest verbaute 12 bit DAC verwendet. Dadurch entstehen eine Reihe von nicht optimalen Bedingungen für die Treiberschaltung. Einerseits ist es mit diesem DAC unmöglich Spannungen unter 150 mV zu erzeugen (vgl. [1, S.103]), was bei manchen, sehr intensiv leuchtenden, LEDs zu Problemen bei der Einstellung der benötigten (niedrigen) Stromstärke führt. Es könnte zwar auch die Verstärkung des Photosensors angepasst werden, die bei anderen LEDs dadurch erhöhten Ströme resultieren aber wiederum in Temperaturproblemen (siehe Abschnitt 3.4).

Ein weiterer Punkt ist die Auflösung des DACs, manche benötigten Stromstärken können, durch die mit 12 bit relativ gering bemessene Auflösung, nicht exakt eingestellt werden. Die Werte der Kalibrierung auf den Weißstandard können somit nur relativ grob eingestellt werden (siehe Abschnitt 3.5, Tabelle 3.2). Außerdem schwanken diese von einem Kalibriervorgang zum Anderen geringfügig. Dies fällt zu einem großen Teil in der Praxis nicht auf. Werden aber beispielsweise weiße Oberflächen vermessen, dabei geht es dann nur mehr um sehr feine Unterschiede, wird der Messkopf dadurch in diesem Bereich ungenau und auch die Ergebnisse beginnen zu Schwanken. Dies macht einen Vergleich verschiedener Messköpfe untereinander, zumindest bei eng gefassten Toleranzen, schwierig.

Lösung

Alle diese Punkte könnten durch die Verwendung eines sehr genauen, externen 16 bit DACs behoben werden.

5.1.3 Photosensor

Kritischer Punkt

Sofern mit den in Abschnitt 5.2 besprochenen Änderungen die Temperaturentwicklung in den Griff zu bekommen ist, wäre es denkbar die Verstärkung des Sensors zu reduzieren und somit die LED Ströme zu erhöhen um dadurch das SNR (siehe Abschnitt 2.1.3) zu erhöhen.

¹genauer gesagt, eine Konstantstromsenke

Weitere Optimierungen der internen Filter und Verstärkerschaltung könnten den Photosensor beschleunigen um schneller ein Ergebnis zu liefern. Dies verringert die Einschaltzeit der LEDs und wirkt somit der Erwärmung des Gesamtsystems entgegen.

5.2 Leiterplattenänderungen

Kritischer Punkt

Einen Hauptpunkt der Optimierungen stellt das Thermische Management dar. Dies wurde bereits in manchen der vorhergehenden Punkten dieses Kapitels angeschnitten und auch Vorschläge zur Verbesserung gebracht. All diese Lösungsansätze werden das Problem allerdings nie ganz in den Griff bekommen, sondern dieses lediglich minimieren. Um das Aufheizen der LEDs zu verhindern braucht es schlicht einen Kühlkörper, was aber aufgrund der Gehäuseform und der Anforderung auf eine kompakte Bauform nicht wirklich zu realisieren ist.

Lösung

Nichtsdestotrotz gibt es auch hierfür einen möglichen Weg um die erzeugte Wärme abzuleiten und das System temperaturstabil zu halten. Das verwendete Material der Platine ist bei den aktuellen Prototypen FR-4. Dieses ist zwar relativ günstig zu bekommen, aber in Bezug auf die Wärmeleitfähigkeit bei weitem nicht ideal. Eine Metallkern Platine (MCPCB) würde hier weit besser zur Ableitung der Wärme beitragen. Durch die geeignete Platzierung der Bauteile und eine entsprechende Freistellungen des Kupfers auf der Platine könnte zusätzlich noch eine thermische Verbindung zum Aluminiumgehäuse geschaffen werden. Dieses kann dann als Kühlkörper genutzt und die entstehende Wärme an die Umwelt abgegeben werden.

5.3 Optimierungen der Software

Kritischer Punkt

In Kapitel 4 bzw. Abschnitt 4.3 wurden die Ergebnisse der Messungen und Schritte zur Datenaufbereitung vorgestellt. Mithilfe der gezeigten Darstellungsformen und statistischen Verarbeitungsmethoden war es möglich zu bewerten wie gut eine Probe der Referenz entspricht. All diese Verarbeitungsschritte wurden für diese Arbeit von Hand durchgeführt, was jedoch sehr zeitaufwändig war und für einen praxistauglichen Betrieb nicht vertretbar ist.

Lösung

Um das forcierte Ampelsystem des Fälschungsdetektors zu erreichen müssen alle diese Arbeitsschritte und Berechnungen automatisiert und vom Userinterface im Hintergrund durchgeführt werden. Dabei ist ein automatischer Vergleich mit allen verfügbaren Datenbankeinträgen durchaus denkbar. Bei einer großen Datenbank allerdings höchstwahrscheinlich sehr zeitaufwändig bzw. rechenintensiv. Es ist also eine Vorauswahl, des gewünschten Vergleichsobjekts durch den Benutzer, einer automatisierten Suche in der Datenbank vorzuziehen.

A Multimeter Einstellungen

In den nachfolgenden Abschnitten sind diverse Abbildungen zur genauen Konfiguration des Digital Multimeters 34410A der Firma Keysight Technologies aus Kapitel 3 zu finden.

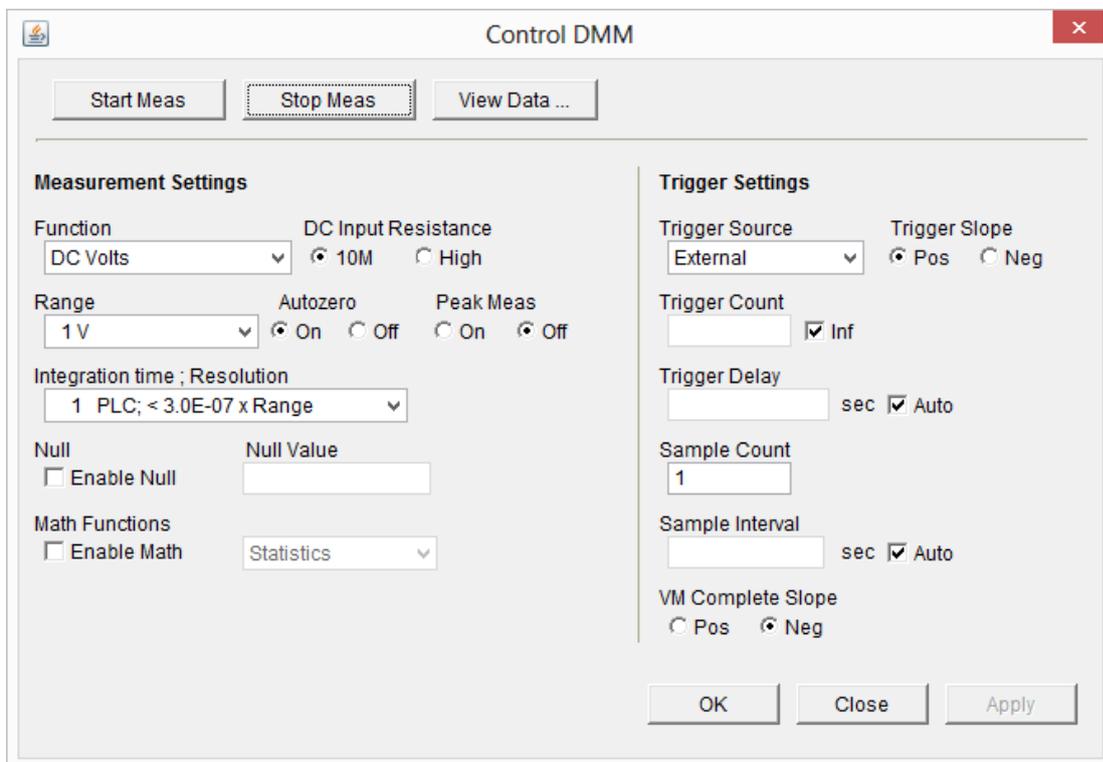


Abb. A.1: DMM 34410A Einstellung für DAC Ausgangsspannungs- und ADC Eingangsspannungsmessungen

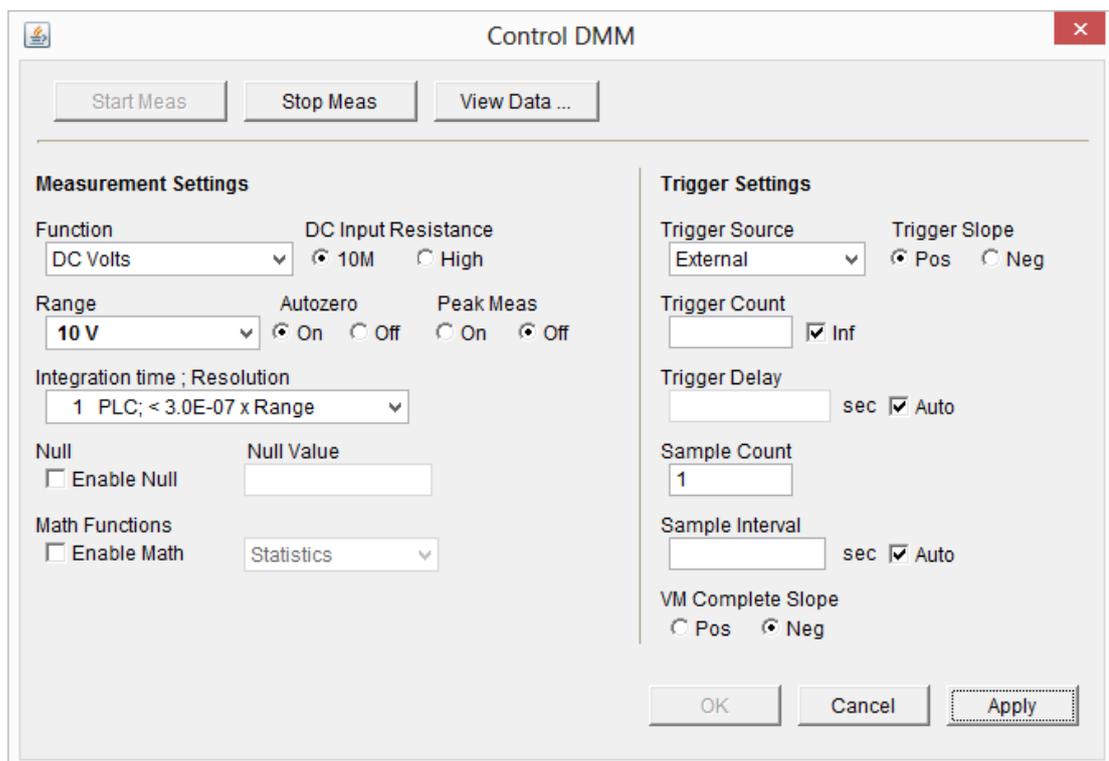


Abb. A.2: DMM 34410A Einstellung für Photosensor Ausgangsspannungsmessungen

B Farbkarten



Abb. B.1: Farbfächer (Sikkens Colour Collection 3031): vermessene rote Farbtöne
Mit freundlicher Genehmigung der Akzo Nobel Coatings GmbH



Abb. B.2: Farbfächer (Sikkens Colour Collection 3031): vermessene neutrale Farben
Mit freundlicher Genehmigung der Akzo Nobel Coatings GmbH



Abb. B.3: Farbfächer (Sikkens Colour Collection 3031): vermessene blaue Farbtöne
Mit freundlicher Genehmigung der Akzo Nobel Coatings GmbH



Abb. B.4: Farbfächer (Sikkens Colour Collection 3031): vermessene grüne Farbtöne
Mit freundlicher Genehmigung der Akzo Nobel Coatings GmbH



Abb. B.5: Farbfächer (Sikkens Colour Collection 3031): vermessene gelbe Farbtöne
Mit freundlicher Genehmigung der Akzo Nobel Coatings GmbH

C Messpunkte

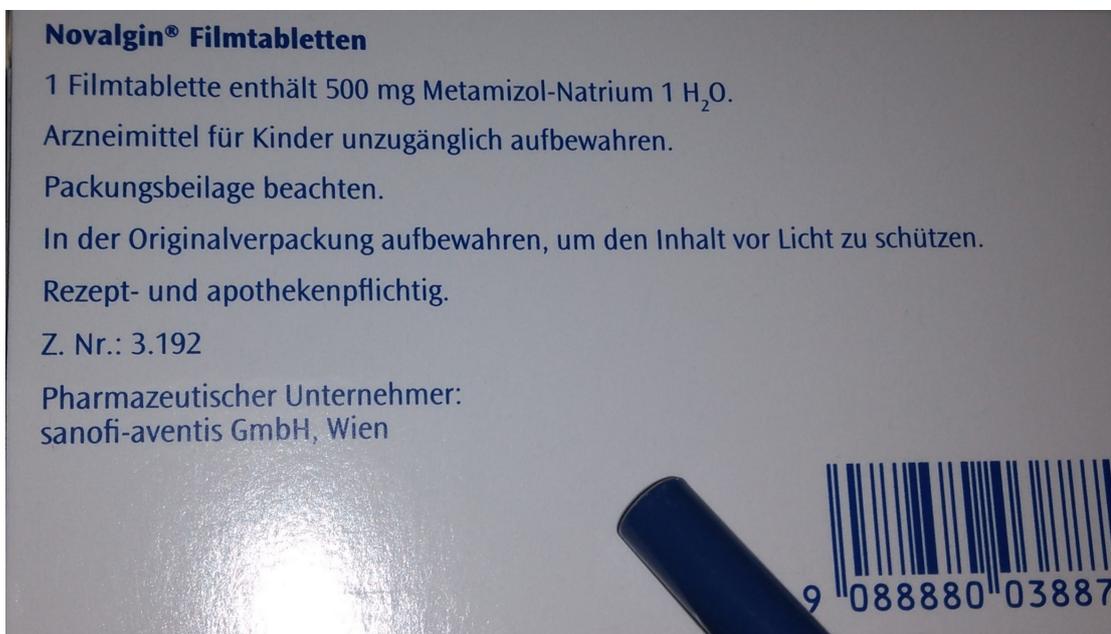


Abb. C.1: Messpunkt auf der Novalgin Packung, markiert durch den grünen Stift



Abb. C.2: Messpunkt auf der KeriumDS Creme Packung, markiert durch den grünen Stift

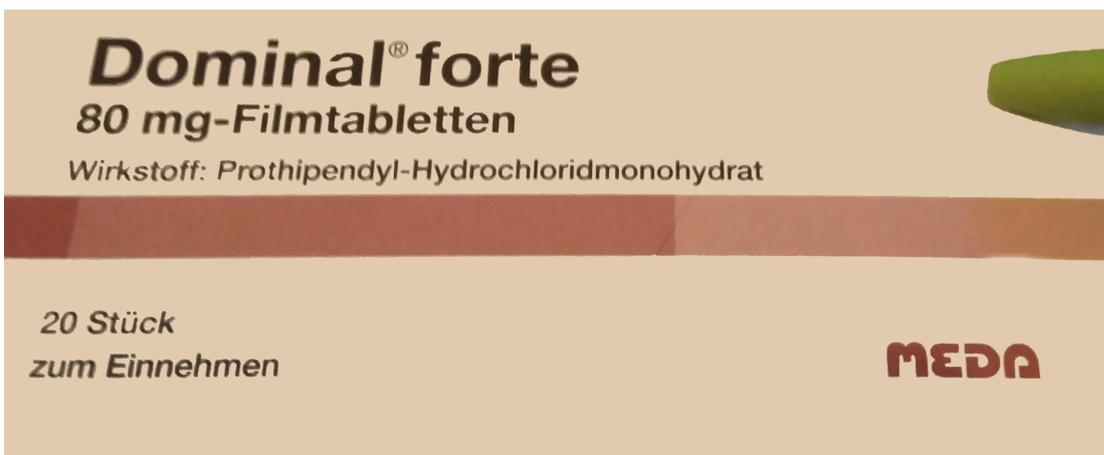


Abb. C.3: Messpunkt auf der Dominal Forte Packung, markiert durch den grünen Stift

D Methode der Korrelation der Korrelationskoeffizientenverteilungen

Tab. D.1: Rohdaten (relative Reflexion) des Messkopfs, wobei immer 5 Messungen gemittelt wurden. Einige LEDs wurden vorbereitet, aber nicht implementiert und somit weggelassen.

Gruppe	Charge	Pkg	LED 1	LED 2	LED 3	LED 4	LED 5	LED 6	LED 7	LED 8	LED 9	LED 11	LED 12	LED 14	LED 15	LED 16	LED 19	LED 20	LED 23	LED 24
Novalgin	6V083	1	80,31	79,80	80,04	81,90	83,83	84,30	85,80	86,13	86,96	87,06	88,25	87,39	88,83	88,77	89,80	90,01	94,18	95,93
		2	80,29	79,76	79,90	81,41	83,09	83,30	84,23	84,83	85,28	85,75	87,18	87,09	88,95	89,24	90,07	90,28	94,40	95,91
		3	79,79	79,49	79,86	81,39	82,86	83,03	83,69	84,34	84,51	85,06	86,49	86,81	88,65	88,84	89,65	89,81	94,17	95,74
		4	80,05	79,77	80,51	82,33	84,10	84,45	85,66	86,01	86,67	86,89	88,06	87,84	89,42	89,37	90,08	90,18	94,71	96,31
		5	79,72	79,56	80,54	82,37	84,07	84,42	85,34	85,86	85,90	85,87	86,93	86,58	88,25	88,47	89,92	90,05	94,62	96,18
		6	79,72	79,21	79,71	81,05	82,52	82,69	83,31	83,90	83,97	84,26	85,31	85,58	87,63	88,22	89,78	90,05	94,37	95,92
		7	79,59	79,46	80,55	82,27	84,16	84,57	85,83	86,14	86,80	87,27	88,24	88,18	89,73	89,66	90,33	90,30	95,30	96,78
		8	79,79	79,34	79,87	81,13	82,75	83,04	83,78	84,34	84,45	85,13	86,18	86,81	88,75	89,10	90,54	90,60	95,02	96,51
		9	79,88	79,68	80,41	81,79	83,48	83,83	84,92	85,21	85,68	86,09	86,92	87,23	88,86	88,78	89,87	89,92	94,96	96,63

Fortsetzung auf nächster Seite

Tab. D.1: Fortsetzung von vorheriger Seite

Gruppe	Charge	Pkg	LED 1	LED 2	LED 3	LED 4	LED 5	LED 6	LED 7	LED 8	LED 9	LED 11	LED 12	LED 14	LED 15	LED 16	LED 19	LED 20	LED 23	LED 24
	6V084	1	78,93	78,83	79,74	81,70	83,62	84,00	85,25	85,70	86,35	86,49	88,35	86,60	87,65	87,43	88,64	88,78	94,05	95,84
		2	80,24	80,17	80,84	82,37	83,84	84,04	84,95	85,54	85,82	85,81	87,77	86,58	87,86	87,63	88,70	88,87	94,03	95,75
		3	79,42	79,21	79,93	81,76	83,49	83,82	85,01	85,47	86,13	86,20	88,15	86,97	88,20	88,04	88,98	89,19	94,10	95,64
Zoldem	5K276B	1	77,59	80,28	82,39	83,19	84,06	84,39	85,14	84,76	85,31	85,56	84,67	86,86	89,06	89,10	91,59	91,82	95,79	97,34
		2	77,79	80,27	82,35	83,35	84,31	84,58	84,94	84,84	85,16	85,73	84,92	87,01	89,20	89,26	91,73	91,92	95,93	97,16
		3	77,57	79,97	81,86	82,94	83,98	84,32	84,72	84,54	84,75	85,06	84,20	86,16	88,35	88,61	91,22	91,50	95,54	96,93
		4	79,11	81,73	83,70	84,56	85,17	85,24	85,34	85,33	85,31	85,32	84,55	86,22	88,28	88,46	91,02	91,37	95,62	96,96
		5	78,27	80,85	82,88	83,96	84,72	84,85	84,93	84,95	84,95	85,07	84,30	86,06	88,31	88,62	91,26	91,57	95,56	96,81
Nerisona	YY00YJL	1	84,62	83,07	83,79	86,01	88,02	88,34	89,51	90,46	91,46	91,35	95,04	91,10	91,11	90,74	90,85	90,91	95,16	96,52
		2	81,51	80,28	81,30	84,05	86,23	86,38	87,50	88,72	89,87	90,21	94,00	90,62	91,03	91,01	91,00	91,05	94,90	96,21
		3	82,14	80,96	82,17	85,09	87,50	88,01	89,80	90,50	92,20	92,22	95,94	91,84	91,81	91,27	90,73	90,73	94,86	96,37
		4	82,16	80,90	81,97	84,45	86,27	86,10	86,71	88,19	88,71	89,24	92,76	90,44	91,30	91,84	92,05	92,06	95,41	96,66
		5	83,84	82,47	83,45	86,23	88,39	88,56	89,46	90,64	91,21	90,85	94,16	91,06	91,22	90,89	91,09	91,24	95,19	96,49
	YY0136K	1	86,54	85,09	86,11	88,66	90,69	90,86	91,39	92,64	93,11	93,41	97,48	93,55	93,62	93,37	92,73	92,77	95,81	96,95
Travocort	YY01399	1	85,00	83,08	83,52	85,31	86,68	86,38	86,67	88,19	88,51	88,93	92,57	89,82	90,54	90,93	92,22	92,53	95,67	96,61
		2	85,99	83,87	83,86	85,35	86,71	86,45	86,82	88,20	88,71	89,16	92,84	90,27	91,06	91,52	92,72	92,97	95,71	96,68
		3	85,20	83,36	83,62	85,36	86,72	86,41	86,63	88,12	88,45	88,96	92,63	90,13	91,05	91,70	92,78	92,93	95,67	96,72
		4	87,27	84,85	84,43	85,54	86,60	86,27	86,41	87,87	88,18	88,91	92,70	90,69	91,96	92,79	93,74	93,98	96,05	96,83
	YY01305	1	85,19	83,08	83,11	84,95	86,80	86,91	87,79	89,02	89,78	90,41	94,02	91,26	91,73	91,93	92,71	92,90	95,78	96,68
MediBalance	13ZY67B	1	73,36	76,21	79,74	83,03	85,40	85,71	86,40	87,24	87,57	87,96	89,01	88,19	89,27	88,81	89,61	89,62	95,04	96,61
ACE		2	73,85	76,32	79,51	82,62	85,07	85,50	86,37	87,19	87,69	87,96	89,08	88,29	89,42	89,04	90,05	90,08	95,35	96,91
		3	74,78	77,22	80,41	83,36	85,52	85,85	86,50	87,26	87,47	87,62	88,71	88,25	89,40	88,82	89,78	89,68	95,39	96,98

Fortsetzung auf nächster Seite

Tab. D.1: Fortsetzung von vorheriger Seite

Gruppe	Charge	Pkg	LED 1	LED 2	LED 3	LED 4	LED 5	LED 6	LED 7	LED 8	LED 9	LED 11	LED 12	LED 14	LED 15	LED 16	LED 19	LED 20	LED 23	LED 24
		4	76,51	78,33	80,90	83,30	85,48	85,85	86,60	87,30	87,68	88,08	89,31	89,09	90,40	89,96	90,54	90,43	95,70	97,19
		5	69,70	73,66	78,05	81,46	84,05	84,48	85,52	86,41	86,90	87,23	88,25	87,92	89,18	88,78	90,14	90,11	95,70	97,24
		6	73,47	75,68	78,70	81,89	84,61	85,31	86,90	87,29	88,53	89,03	89,67	88,48	89,11	88,30	89,20	89,15	94,79	96,53
		7	71,60	75,54	80,13	83,82	86,25	86,46	87,15	88,13	88,49	88,79	89,73	89,37	90,32	89,52	90,22	90,09	95,81	97,28
		8	75,29	77,74	81,02	83,95	86,18	86,49	87,18	87,90	88,15	88,13	88,82	88,28	89,35	88,91	90,02	90,00	95,42	96,99
		9	71,82	75,11	79,12	82,43	85,03	85,56	86,43	87,21	87,62	88,41	89,34	89,28	90,19	89,32	90,04	89,82	95,44	97,00
		10	72,48	75,89	80,08	83,51	86,01	86,34	87,19	88,08	88,42	88,39	89,02	88,91	90,14	89,52	90,38	90,28	95,68	97,21
		11	75,10	77,64	80,83	83,60	85,74	86,06	86,64	87,31	87,46	87,99	88,61	88,50	89,68	89,09	90,12	90,01	95,60	97,06
		12	72,84	76,00	79,83	83,12	85,37	85,67	86,57	87,20	87,80	88,39	88,94	88,92	90,01	89,33	90,11	90,04	95,56	97,09
		13	73,77	76,72	80,24	83,39	85,77	86,12	86,63	87,43	87,45	87,75	88,34	88,21	89,32	88,81	89,80	89,76	95,27	96,87
		14	75,01	77,79	81,14	83,95	85,93	86,06	86,40	87,21	87,23	87,92	88,63	88,91	89,95	89,21	90,17	90,02	95,59	97,12
		15	74,54	77,39	80,80	83,58	85,81	86,10	86,80	87,62	87,89	88,32	88,83	88,97	90,17	89,63	90,48	90,40	95,82	97,26
		16	75,30	77,61	80,62	83,43	85,75	86,08	86,77	87,55	87,78	88,21	88,58	88,63	89,92	89,49	90,48	90,45	95,69	97,13
		17	75,05	77,62	80,92	83,63	85,72	85,92	86,35	87,14	87,26	87,92	88,47	88,90	90,03	89,43	90,16	89,99	95,56	97,10
		18	71,50	75,39	79,81	83,31	85,76	86,07	86,94	87,72	88,10	88,34	88,63	88,75	89,94	89,38	90,50	90,44	95,75	97,17
		19	76,12	78,14	80,96	83,46	85,66	86,01	86,73	87,40	87,64	87,98	88,30	88,68	89,89	89,31	90,13	90,03	95,58	97,12
Lendorm	160124	1	79,62	78,08	77,87	79,55	81,37	81,98	83,43	84,13	85,95	87,97	89,89	90,39	90,64	89,71	88,44	88,10	92,70	94,75
		2	81,07	79,47	79,04	80,36	82,06	82,61	83,99	84,82	86,23	87,03	88,10	87,47	87,61	87,20	88,76	88,99	93,93	95,59
		3	81,56	80,15	79,92	81,19	82,73	83,01	83,88	84,88	86,10	87,31	88,71	88,29	88,39	87,70	88,62	88,66	93,94	95,59
		4	81,06	79,78	79,89	81,16	82,68	83,00	84,04	84,99	86,35	87,57	88,80	88,67	88,89	88,12	88,92	88,87	94,22	95,86
		5	83,70	81,96	81,32	82,28	83,59	83,83	84,41	85,57	86,03	86,41	87,42	86,96	87,52	87,57	89,60	90,00	94,53	95,93
		6	80,86	79,50	79,39	80,60	82,19	82,54	83,49	84,48	85,74	87,10	88,37	88,31	88,59	88,16	88,40	88,38	93,55	95,32

Fortsetzung auf nächster Seite

Methode der Korrelation der Korrelationskoeffizientenverteilungen

Tab. D.1: Fortsetzung von vorheriger Seite

Gruppe	Charge	Pkg	LED 1	LED 2	LED 3	LED 4	LED 5	LED 6	LED 7	LED 8	LED 9	LED 11	LED 12	LED 14	LED 15	LED 16	LED 19	LED 20	LED 23	LED 24
	160125	1	80,69	79,29	79,40	81,24	83,23	83,90	85,63	86,31	88,12	88,81	90,23	88,82	88,53	87,62	88,62	88,66	93,84	95,55
		2	80,14	78,71	78,72	80,43	82,47	83,19	85,01	85,56	87,53	88,40	89,70	87,91	87,45	86,63	87,41	87,44	93,08	95,19
Lasix	4CR6D	1	73,04	74,03	78,04	81,74	83,18	82,96	82,97	84,45	85,08	86,52	88,03	88,81	89,52	89,21	89,56	89,56	95,22	96,83
		2	74,03	74,97	78,63	82,14	83,44	83,22	83,12	84,59	85,11	86,31	87,76	88,67	89,64	89,52	90,00	90,04	95,06	96,67
	6AN1A	1	75,37	75,08	77,65	81,48	83,54	83,85	84,69	85,77	86,50	87,20	88,42	88,26	88,89	88,65	89,36	89,52	94,56	96,20
		2	78,00	77,61	79,84	82,82	84,29	84,18	84,28	85,54	85,99	86,95	88,44	88,66	89,26	88,94	89,75	89,80	95,20	96,87
	6DL7E	1	79,62	79,04	80,87	83,14	84,50	84,30	84,26	85,66	86,06	87,34	88,89	89,33	90,24	90,17	91,02	91,02	95,50	96,98
		2	75,14	74,81	77,35	80,73	82,80	83,22	84,06	85,02	86,14	88,05	89,93	90,92	91,95	91,69	91,10	90,76	94,97	96,46
KeriumDS Creme	54J400	1	76,87	76,44	78,94	82,28	84,62	84,76	85,82	87,12	87,67	87,68	89,60	88,24	88,59	88,57	89,75	89,88	94,63	96,28
		2	78,31	77,79	80,27	83,57	85,87	86,00	87,16	88,32	88,98	89,04	90,92	89,45	89,64	89,48	90,30	90,32	94,97	96,63
		3	76,76	76,43	79,16	82,94	85,59	85,93	87,46	88,51	89,47	89,36	91,07	89,27	89,32	89,06	89,94	90,04	94,90	96,59
		4	77,02	76,76	79,47	83,02	85,43	85,68	87,02	88,17	89,04	89,24	91,22	89,96	90,06	89,75	90,46	90,52	95,02	96,55
		5	77,17	76,71	79,18	82,62	85,10	85,38	86,74	87,89	88,74	88,77	90,60	89,45	89,77	89,61	90,46	90,67	94,92	96,46
		6	77,76	77,38	79,74	83,08	85,33	85,38	86,54	87,84	88,36	88,16	89,93	88,93	89,39	89,35	90,36	90,61	95,04	96,54
		7	77,04	76,19	78,27	81,49	84,06	84,45	85,95	86,95	88,16	88,91	90,84	90,04	90,66	90,70	90,72	90,68	94,87	96,41
		8	74,19	74,14	77,18	81,13	83,66	83,82	85,04	86,56	87,40	88,25	90,24	89,44	90,07	90,07	90,21	90,22	94,81	96,43
		9	76,64	75,84	78,09	81,35	83,91	84,25	85,52	86,67	87,66	88,98	90,97	90,79	91,75	92,13	92,11	92,04	95,17	96,60
		10	75,14	74,81	77,59	81,26	83,84	84,18	85,65	86,84	88,04	88,74	90,43	89,29	89,54	89,40	90,28	90,43	94,72	96,34
	54J700	1	80,81	79,30	80,18	82,78	84,99	85,22	86,45	87,25	88,13	88,65	89,75	89,24	89,66	89,50	90,22	90,29	94,36	95,97
		2	76,80	76,13	78,18	81,65	84,00	84,14	85,39	86,59	87,51	88,27	89,57	89,27	89,74	89,60	90,34	90,51	94,52	96,08
		3	80,89	79,24	80,16	82,89	85,19	85,43	86,70	87,45	88,40	89,27	90,58	90,30	90,93	91,12	91,50	91,56	94,77	96,19
		4	80,32	78,93	80,25	83,10	85,29	85,44	86,59	87,50	88,25	88,80	89,98	89,42	89,94	89,98	90,61	90,65	94,77	96,21

Fortsetzung auf nächster Seite

Methode der Korrelation der Korrelationskoeffizientenverteilungen

Tab. D.1: Fortsetzung von vorheriger Seite

Gruppe	Charge	Pkg	LED 1	LED 2	LED 3	LED 4	LED 5	LED 6	LED 7	LED 8	LED 9	LED 11	LED 12	LED 14	LED 15	LED 16	LED 19	LED 20	LED 23	LED 24
		5	79,29	78,06	79,43	82,37	84,66	84,90	86,14	87,03	87,92	88,58	89,69	89,23	89,86	89,91	90,61	90,73	94,63	96,16
		6	80,01	78,33	79,39	82,23	84,65	84,92	86,06	87,01	87,83	88,92	90,18	89,73	90,31	90,33	90,75	90,72	94,84	96,36
		7	80,03	78,54	79,66	82,40	84,76	85,03	86,28	87,06	88,06	89,07	90,22	89,73	90,15	90,01	90,64	90,70	94,75	96,17
		8	80,12	78,63	79,81	82,44	84,58	84,73	85,83	86,72	87,55	88,45	89,67	89,51	90,23	90,20	90,64	90,65	94,71	96,23
		9	80,37	78,84	80,01	82,74	84,94	85,21	86,43	87,25	88,05	88,58	89,70	89,26	89,78	89,85	90,81	90,96	94,87	96,43
		10	80,34	79,13	80,37	82,85	84,84	84,86	85,74	86,76	87,33	88,04	89,23	89,14	89,81	89,73	90,46	90,48	94,76	96,30
		11	76,93	76,44	78,76	82,26	84,57	84,70	85,95	87,14	88,20	89,28	90,68	90,49	90,82	90,50	90,82	90,89	94,96	96,41
Folsan	11141	1	78,78	77,78	78,62	80,98	83,03	83,67	85,00	85,84	87,23	87,87	88,46	87,98	88,93	89,44	92,62	93,14	95,02	96,38
	11434	1	76,44	75,06	75,90	77,75	79,19	79,39	79,96	80,93	81,83	83,19	84,60	86,70	88,76	89,71	90,66	90,67	94,23	95,76
		2	77,97	76,86	77,83	79,47	80,58	80,66	81,47	82,32	83,27	84,00	85,07	86,36	87,71	87,78	89,70	90,17	94,85	96,35
	11628	1	76,61	75,49	76,63	78,61	80,04	80,28	81,15	82,24	83,14	84,05	85,21	87,20	89,09	89,77	91,09	91,61	95,50	96,72
		2	76,36	75,21	76,60	78,84	80,29	80,40	81,02	82,11	82,87	83,73	84,73	86,67	88,61	89,26	91,50	92,04	95,56	96,77
Erycotol	1F638A	1	53,38	57,52	69,77	77,13	79,55	79,95	80,69	81,33	82,14	82,15	82,06	81,85	81,99	81,87	83,10	83,06	91,77	94,21
		2	48,05	54,41	68,95	76,82	79,31	79,63	80,14	81,02	81,52	81,43	81,37	81,63	82,02	82,08	83,36	83,31	92,15	94,37
		3	51,12	55,60	68,55	76,00	78,29	78,59	78,92	79,77	80,18	80,26	80,20	80,48	80,77	80,75	82,31	82,28	91,83	94,28
		4	51,64	56,22	68,84	76,20	78,64	79,03	79,57	80,33	80,85	80,77	80,69	80,95	81,23	81,36	83,00	82,87	91,99	94,49
Dominal	0270323	1	72,22	72,70	76,93	82,12	85,10	86,19	89,19	89,33	92,49	95,52	97,58	95,45	94,78	93,35	92,32	92,03	95,93	97,41
Forte		2	75,97	74,98	77,34	81,59	84,76	86,32	90,24	89,81	93,76	96,29	97,66	94,43	93,57	92,31	91,57	91,25	95,23	96,54
	0270324	1	77,39	76,24	78,21	82,13	84,81	85,66	87,98	88,41	90,78	93,27	95,14	94,13	94,34	93,64	93,02	92,82	95,50	96,76
		2	75,60	74,95	77,61	81,84	84,56	85,44	87,93	88,34	91,01	94,23	96,49	95,53	95,27	94,01	92,60	92,22	95,82	97,01
		3	77,61	76,52	78,98	82,99	85,87	87,01	89,77	89,88	92,65	95,14	96,93	95,49	95,38	94,40	93,32	92,92	96,29	97,38
		4	76,08	75,88	79,30	83,77	86,54	87,51	90,05	90,24	92,99	95,63	97,41	95,76	95,29	93,89	92,81	92,50	96,29	97,52

Fortsetzung auf nächster Seite

Methode der Korrelation der Korrelationskoeffizientenverteilungen

Tab. D.1: Fortsetzung von vorheriger Seite

Gruppe	Charge	Pkg	LED 1	LED 2	LED 3	LED 4	LED 5	LED 6	LED 7	LED 8	LED 9	LED 11	LED 12	LED 14	LED 15	LED 16	LED 19	LED 20	LED 23	LED 24
		5	76,15	75,02	77,18	81,20	84,24	85,58	88,90	88,71	92,01	94,83	96,48	94,76	94,50	93,54	92,91	92,50	95,72	96,85
		6	77,58	76,94	79,78	83,97	86,73	87,76	90,36	90,63	93,13	95,06	96,47	94,76	94,59	93,72	93,12	92,89	96,26	97,32
		7	75,11	74,72	77,77	82,25	85,33	86,67	90,05	89,89	93,40	96,37	97,94	95,91	95,18	93,72	92,30	91,88	95,80	97,16
		8	74,67	73,98	76,46	80,83	83,68	84,73	87,28	87,60	90,08	91,80	93,67	91,50	91,38	90,64	90,59	90,51	94,41	95,85
		9	71,92	71,70	74,86	79,47	82,56	83,96	87,74	87,29	91,41	94,08	95,70	93,13	92,24	90,73	89,97	89,65	94,25	95,86
		10	72,78	72,75	76,12	80,98	84,08	85,29	88,04	88,31	90,88	92,70	94,24	92,77	92,85	92,14	92,42	92,20	95,61	96,84
		11	77,20	76,29	78,61	82,06	84,07	84,41	85,56	86,52	87,85	90,17	92,23	92,56	93,57	93,55	93,86	93,74	96,21	97,12
		12	77,64	76,98	79,67	83,67	86,21	86,95	88,58	89,38	90,83	92,49	94,04	93,08	93,39	92,94	93,00	92,81	96,08	97,23
		13	74,84	74,95	78,66	83,67	86,95	88,31	91,15	91,46	93,76	95,13	96,34	94,05	93,57	92,44	92,30	92,13	96,15	97,31
		14	76,52	75,96	78,78	83,17	86,20	87,52	90,67	90,69	93,56	95,59	96,79	94,45	93,94	92,87	92,53	92,35	95,98	97,08
		15	74,52	74,28	77,46	82,31	85,63	87,11	90,67	90,51	93,78	95,70	96,74	93,86	92,99	91,61	91,26	91,08	95,41	96,74
		16	76,07	75,61	78,51	82,66	85,32	86,31	88,94	89,27	91,50	92,86	94,18	93,06	92,89	92,00	92,16	92,17	95,63	96,78
		17	76,31	76,01	79,19	83,96	87,12	88,39	91,15	91,50	93,85	95,02	95,93	93,47	92,93	91,90	91,81	91,75	95,72	96,93
		18	73,07	73,44	77,42	82,66	85,97	87,43	90,88	90,75	93,92	95,69	96,27	93,68	93,07	91,80	91,74	91,54	95,77	97,06
		19	76,53	75,79	78,22	82,52	85,65	87,06	90,25	90,16	93,18	95,06	95,95	93,77	93,34	92,23	91,82	91,54	95,53	96,97
	0271487	1	76,36	75,64	77,66	81,34	84,17	85,55	89,41	88,95	93,48	98,94	102,44	99,83	98,66	96,75	93,30	92,62	94,90	96,13
		2	77,34	76,89	79,27	82,78	85,46	86,56	89,27	89,54	92,22	94,70	96,92	95,20	95,07	94,27	93,35	93,00	95,85	97,05
Betaserc	623351	1	60,66	64,48	71,22	75,36	77,54	77,72	78,38	80,51	81,50	83,32	84,27	86,47	88,06	88,28	89,78	89,99	95,39	96,89
		2	58,32	63,00	70,03	74,58	76,97	77,16	77,95	80,14	81,22	83,53	84,84	87,50	89,02	89,18	89,99	89,87	95,07	96,56
	624609	1	60,67	63,50	71,82	77,22	79,42	79,73	80,83	82,20	83,50	84,96	86,06	87,68	88,66	88,13	89,23	89,31	94,68	96,53
		2	61,61	65,35	73,65	78,87	80,66	80,45	80,71	82,53	83,35	84,88	86,02	87,97	89,48	89,65	89,95	89,73	94,92	96,53
		3	67,60	70,11	75,42	78,78	80,16	80,08	80,44	81,91	82,60	84,02	84,88	86,31	87,52	87,61	89,30	89,50	95,27	96,67

Fortsetzung auf nächster Seite

Methode der Korrelation der Korrelationskoeffizientenverteilungen

Tab. D.1: Fortsetzung von vorheriger Seite

Gruppe	Charge	Pkg	LED 1	LED 2	LED 3	LED 4	LED 5	LED 6	LED 7	LED 8	LED 9	LED 11	LED 12	LED 14	LED 15	LED 16	LED 19	LED 20	LED 23	LED 24
		4	66,71	69,16	75,37	79,17	80,51	80,35	80,51	81,98	82,69	84,43	85,43	87,48	88,68	88,38	89,08	89,07	94,95	96,60
Bepanthen	GP00J1R	1	81,93	81,88	84,34	88,78	91,78	92,11	93,98	94,50	94,95	94,98	94,31	94,00	94,95	94,31	95,22	95,33	98,74	99,61
		2	82,08	81,77	83,85	87,79	91,29	92,43	95,70	95,68	96,86	96,00	95,10	94,64	95,61	95,11	96,21	96,40	99,32	99,97
		3	82,15	81,79	83,57	87,17	89,92	90,39	92,60	92,86	94,27	95,24	95,04	94,60	95,42	95,08	96,13	96,31	98,72	99,42
		4	82,97	83,20	85,89	89,88	92,39	92,50	93,52	94,31	94,31	94,40	93,95	94,28	95,11	94,35	95,26	95,27	98,82	99,62
		5	82,56	82,17	83,88	87,27	90,45	91,55	94,67	94,45	95,97	95,70	94,84	94,33	95,10	94,68	96,21	96,37	99,44	100,04
		6	82,83	83,03	85,58	89,30	91,85	92,07	93,42	94,14	94,54	95,37	94,95	95,40	96,11	94,89	95,52	95,44	99,29	100,07
		7	83,00	82,72	84,75	88,52	91,18	91,71	94,30	94,35	95,98	96,08	95,43	95,62	96,34	95,31	95,94	96,08	99,09	99,83
		8	82,09	81,74	83,59	87,62	91,29	92,19	94,52	95,16	95,77	95,85	95,18	95,43	96,31	95,56	96,46	96,64	99,20	99,84
		9	82,13	81,84	83,73	87,03	89,75	90,15	91,95	92,59	93,32	93,97	93,32	93,77	95,05	94,78	95,81	95,91	99,02	99,75
		10	82,44	82,42	84,87	88,87	91,64	92,12	94,13	94,38	95,72	96,70	95,93	95,67	96,39	95,53	95,81	95,67	99,06	99,85
	GP00E90	1	80,28	79,88	81,26	84,95	88,20	89,02	92,52	92,23	94,15	95,03	93,57	93,26	94,14	93,33	94,40	94,65	98,00	99,11
		2	80,45	79,85	81,08	84,34	87,54	88,69	92,58	91,94	94,56	95,03	93,39	92,49	93,21	92,69	94,76	95,12	98,51	99,34
		3	79,88	79,91	82,22	86,54	90,40	91,95	96,51	95,72	98,11	96,77	95,01	94,75	95,21	94,07	95,40	95,60	99,12	99,83
		4	80,26	80,48	82,68	86,41	89,27	89,95	92,93	92,84	94,58	94,71	93,54	93,76	94,21	93,07	94,56	94,69	98,71	99,56
		5	77,07	77,82	80,65	85,41	89,41	90,20	92,83	93,26	94,52	94,67	92,90	92,27	92,94	92,18	94,39	94,48	98,72	99,64
		6	82,66	81,96	82,98	85,94	89,45	90,97	95,16	94,45	96,83	96,26	94,09	93,36	94,33	94,17	96,76	97,16	99,60	100,10
		7	81,97	81,30	82,45	85,34	88,45	89,67	93,64	92,84	95,37	95,40	93,72	93,26	94,01	93,66	95,73	96,02	99,44	100,01
		8	80,32	80,68	83,38	87,54	90,54	91,04	93,25	93,52	94,61	95,99	93,96	92,51	92,75	91,99	94,02	94,00	98,59	99,58

Wissenschaftliche Literatur

- [Aga79] AGARWAL, B.K.: *X-Ray Spectroscopy - An Introduction*. 15. Springer, 1979
- [BAEF10] BUNACIU, Andrei A. ; ABOUL-ENEIN, Hassan Y. ; FLESCHEIN, Serban: Application of Fourier Transform Infrared Spectrophotometry in Pharmaceutical Drugs Analysis. In: *Applied Spectroscopy Reviews* 45 (2010), Nr. 3, S. 206 – 219
- [BC97] BAUMANN, K. ; CLERC, J.T.: Computer-assisted IR spectra prediction - linked similarity searches for structures and spectra. In: *Analytica Chimica Acta* 348 (1997), Nr. 1, S. 327–343
- [BER64] BREENE, Robert G. ; EDLÉN, Bengt ; ROSEN, Boris: *Handbuch der Physik - Spektroskopie I*. Bd. 27. Springer, 1964
- [BJH⁺13] BATE, R. ; JENSEN, P. ; HESS, K. ; MOONEY, L. ; MILLIGAN, J.: Substandard and falsified anti-tuberculosis drugs: a preliminary field analysis. In: *The International Journal of Tuberculosis and Lung Disease* 17 (2013), März, Nr. 3, S. 308 – 311
- [Bod07] BODIS, Lorant: *Quantification of spectral similarity towards automatic spectra verification*, ETH Zürich, Diss., 2007
- [Bor12] BORUTA, Michael: FT-IR Search Algorithm – Assessing the Quality of a Match. In: *Spectroscopy - Special Issues* 27 (2012), Nr. 8
- [Cam10] CAMINERO, J. A.: Multidrug-resistant tuberculosis: epidemiology, risk factors and case finding. In: *The International Journal of Tuberculosis and Lung Disease* 14 (2010), April, Nr. 4, S. 382 – 390
- [CFI⁺13] Kap. 1 In: CRAIG, Ana P. ; FRANCA, Adriana S. ; IRUDAYARAJ, Joseph ; PPGCA ; DEMEC ; DE MINAS GERAIS, Universidade F. ; HORIZONTE, Belo ; MG ; BRAZIL [u. a.]: *Pattern Recognition Applied to Spectroscopy: Conventional Methods and Future Directions*. Nova Science Publishers, Incorporated, 2013
- [CHWE11] CLEMMENSEN, Line ; HASTIE, Trevor ; WITTEN, Daniela ; ERSBØLL, Bjarne: Sparse Discriminant Analysis. In: *Technometrics* 53 (2011), Nr. 4, S. 406–413
- [FIS36] FISHER, R. A.: The use of multiple measurements in taxonomic problems. In: *Annals of human genetics* 7 (1936), Nr. 2, S. 179–188
- [FSA⁺01] F., Laserson K. ; S., Kenyon A. ; A., Kenyon T. ; T., Layloff ; J., Binkin N.: Substandard tuberculosis drugs on the global market and their simple detection. In: *The International Journal of Tuberculosis and Lung Disease* 5 (2001), Mai, Nr. 5, S. 448 – 454
- [GB83] GÜNZLER, Helmut ; BÖCK, Harald: *IR-Spektroskopie - Eine Einführung*. 2. Wiley-VCH, 1983
- [GB04] GOVAERT, Filip ; BERNARD, Magali: Discriminating red spray paints by optical microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray fluorescence. In: *Fo-*

- rensic Science International* 140 (2004), Nr. 1, S. 61 – 70
- [GFP⁺57] GORDY, Walter ; FINKELNBURG, Wolfgang ; PETERS, Theo ; FICK, Eugen ; JOOS, Georg ; VAN DEN BOSCH, J. C. ; MATHIEU, Jean P.: *Handbuch der Physik - Spektroskopie II*. Bd. 28. Springer, 1957
- [GME⁺15] GROMSKI, Piotr S. ; MUHAMADALI, Howbeer ; ELLIS, David I. ; XU, Yun ; CORREA, Elon ; TURNER, Michael L. ; GOODACRE, Royston: A tutorial review: Metabolo-mics and partial least squares-discriminant analysis - a marriage of convenience or a shotgun wedding. In: *Analytica Chimica Acta* 879 (2015), S. 10–23
- [Hei92] HEINZ-HELMUT PERKAMPUS, Professor em. Dr.: *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*. 1. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992
- [HOF14] HOFFMANN, Irene: *Linear Discriminant Analysis for High Dimensional Data*, Technische Universität Wien, Diplomarbeit, 2014
- [HTF09] HASTIE, Trevor ; TIBSHIRANI, Robert ; FRIEDMAN, Jerome: *The Elements of Statistical Learning: Data Mining, Inference, and Prediction*. 2. Springer, 2009
- [Hun07] HUNTER, J. D.: Matplotlib: A 2D graphics environment. In: *Computing In Science & Engineering* 9 (2007), Nr. 3, S. 90–95
- [HYXY08] HUANG, Haibo ; YU, Haiyan ; XU, Huirong ; YING, Yibin: Near infrared spectroscopy for on/in-line monitoring of quality in foods and beverages: A review. In: *Journal of Food Engineering* 87 (2008), Nr. 3, S. 303–313
- [Kun04] KUNCHEVA, Ludmila I.: *Combining Pattern Classifiers: Methods and Algorithms*. Wiley, 2004
- [Lei06] LEISI, Hans J.: *Quantenphysik: Eine Einführung anhand elementarer Experimente*. 2. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006
- [LH05] LI, Jianfeng ; HIBBERT, D. B.: Comparison of Spectra Using a Bayesian Approach. An Argument Using Oil Spills as an Example. In: *Analytical Chemistry* 77 (2005), Nr. 2, S. 639–644
- [LHIH08] LOUDERMILK, J. B. ; HIMMELSBACH, DAVID S. ; II, FRANKLIN E. B. ; HASETH, JAMES A. D.: Novel Search Algorithms for a Mid-Infrared Spectral Library of Cotton Contaminants. In: *Applied Spectroscopy* 62 (2008), Nr. 6, S. 661–670
- [Mei35] MEISSNER, Karl W.: *Spektroskopie*. Walter de Gruyter & Co., 1935
- [Pea01] PEARSON, Karl: On lines and planes of closest fit to systems of points in space. In: *Philosophical Magazine* 2 (1901), Nr. 11, S. 559–572
- [PRB⁺95] PRANGE, Andreas ; REDS, Ulrich ; BÖDDEKER, Helga ; FISCHER, Rainer ; ADOLF, Franz-Peter: Microanalysis in Forensic Science: Characterization of Single Textile Fibers by Total Reflection X-Ray Fluorescence. In: *Analytical Sciences* 11 (1995), Nr. 3, S. 483 – 487
- [Rei12] REIDER, Georg A.: *Photonik - Eine Einführung in die Grundlagen*. 3. Springer, 2012
- [Sch00] SCHMIDT, Werner: *Optische Spektroskopie - Eine Einführung*. 2. Wiley-VCH, 2000
- [STB97] SHAKOOR, O. ; TAYLOR, R. B. ; BEHRENS, R. H.: Assessment of the incidence of substandard drugs in developing countries. In: *Tropical Medicine & International Health* 2 (1997), September, Nr. 9, S. 839 – 845
- [SWDW11] SHAO, Jun ; WANG, Yazhen ; DENG, Xinwei ; WANG, Sijian: Sparse linear discriminant analysis by thresholding for high dimensional data. In: *Annals of Statistics* 39 (2011), Nr. 2, S. 1241–1265
- [TS75] TANABE, Kazutoshi ; SAËKI, Shinnosuke: Computer retrieval of infrared spectra by a correlation coefficient method. In: *Analytical Chemistry* 47 (1975), Nr. 1, S. 118–122

- [UCP⁺06] URBANO, Manuel ; DE CASTRO, María D. Luque ; PÉREZ, Pedro M. ; GARCÍA-OLMO, Juan ; GÓMEZ-NIETO, Miguel A.: Ultraviolet-visible spectroscopy and pattern recognition methods for differentiation and classification of wines. In: *Food Chemistry* 97 (2006), Nr. 1, S. 166–175
- [VKD03] VARMUZA, K. ; KARLOVITS, M. ; DEMUTH, W.: Spectral similarity versus structural similarity: infrared spectroscopy. In: *Analytica Chimica Acta* 490 (2003), Nr. 1-2, S. 313–324

Internet Referenzen

- [1] 8/16-bit atmel xmega a3u microcontroller datasheet. http://www.atmel.com/Images/Atmel-8386-8-and-16-bit-AVR-Microcontroller-ATxmega64A3U-128A3U-192A3U-256A3U_datasheet.pdf, Abgerufen am 7. Oktober 2016.
- [2] Acousto optic tunable filter (aotf). https://www.univie.ac.at/mikroskopie/3_fluoreszenz/fluoreszenz_mikroskop/2g_aotf.htm, Abgerufen am 26. Juli 2016.
- [3] Acousto optic tunable filter (aotf). <https://gouchandhousego.com/product-categories/tunable-filters-aotf/>, Abgerufen am 26. Juli 2016.
- [4] Ao tunable filters & fiber pigtailed aotf. <http://www.aoptoelectronic.com/4.aspx?sr=4>, Abgerufen am 26. Juli 2016.
- [5] Csv module for python. <http://www.object-craft.com.au/projects/csv/>, Abgerufen am 13. Dezember 2016.
- [6] Deuteriumlampen. <http://www.analytics-shop.com/de/chromatographie/lampen/deuteriumlampen.html>, Abgerufen am 13. September 2016.
- [7] Farbforschung. <http://www.sikkens.at/farben/farbforschung>, Abgerufen am 28. Dezember 2016.
- [8] Farbtools. <http://www.sikkens.at/farben/farb-tools>, Abgerufen am 28. Dezember 2016.
- [9] Fringoe: A spectrometer-on-the-go. https://fringoe.files.wordpress.com/2015/05/whitepaperfringoe_v2.pdf, Abgerufen am 14. Mai 2017.
- [10] H&p trading gmbh. <http://www.hp-trading.com/index.php?lang=de>, Abgerufen am 12. Februar 2016.
- [11] Malaria: Im kampf gegen eine weltweite katastrophe. <http://www.who.int/medicines/regulation/ssffc/definitions/en/>, Abgerufen am 22. Juli 2016.
- [12] Numpy. <http://www.numpy.org/>, Abgerufen am 13. Dezember 2016.
- [13] Produktpiraterie - wirtschaftliche auswirkungen. <https://www.bmf.gv.at/zoll/produktpiraterie/wirtschaftliche-auswirkungen.html>, Abgerufen am 17. August 2016.
- [14] pyserial homepage. <https://github.com/pyserial/pyserial>, Abgerufen am 10. November 2016.
- [15] Python homepage. <https://www.python.org/>, Abgerufen am 10. November 2016.
- [16] Reference tiles. https://www.avantes.com/products/accessories/item/download/359_9b1c09c28d74faf5dbcf4f0c8d0cc818, Abgerufen am 24. Juni 2017.
- [17] Si photodiodes, s1227 serie. https://www.hamamatsu.com/resources/pdf/ssd/s1227_series_kspd1036e.pdf, Abgerufen am 10. November 2016.
- [18] sikkenssamples. <http://www.sikkenssamples.com/samples>, Abgerufen am 28. Dezember

- 2016.
- [19] tkinter — python interface to tcl/tk. <https://docs.python.org/3/library/tkinter.html>, Abgerufen am 13. Dezember 2016.
- [20] Malaria: Im kampf gegen eine weltweite katastrophe, April 2012. <https://www.rotekreuz.at/news/datum/2012/04/24/malaria-im-kampf-gegen-eine-weltweite-katastrophe/>, Abgerufen am 20. Juli 2016.
- [21] D. Bagozzin. World health organization steps up action against substandard and counterfeit medicines, November 2003. <http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2003/pr85/en/>, Abgerufen am 20. Juli 2016.
- [22] A. Baumel. Malaria. https://www.aerzte-ohne-grenzen.at/diseases/malaria?gclid=CjwKEAjwn7e8BRCUqZiP_vnrtBkSJAC_lp4H8OnkW6lIbuNaMp5Fw_10sCq005KgGj10ZXskEmB0FB0CBJzw_wcB, Abgerufen am 19. Juli 2016.
- [23] Bundeskriminalamt. “Operation Vigorali“: Europaweiter Handel mit gefälschten Arzneimitteln aufgeklärt, 1. September 2014. http://www.bmi.gv.at/cms/BK/presse/files/OPVigorali_010914.pdf, Abgerufen am 7. November 2015.
- [24] derStandard.at. Gefälschte Arzneimittel: Mehr Krebsmedikamente betroffen, 5. Juni 2014. <http://derstandard.at/2000001812575/GefaelschteArzneimittel-Weitere-Krebsmedikamente-betroffen>, Abgerufen am 7. November 2015.
- [25] D. Freude. Spektroskopie, Einführung, Juni 2006. <http://home.uni-leipzig.de/energy/pdf/freusd1.pdf>, Abgerufen am 19. November 2015.
- [26] L. Martin. Außergewöhnlich heftiger malaria-ausbruch: 40.000 kranke versorgt. <https://www.aerzte-ohne-grenzen.at/article/aussergewoehnlich-heftiger-malaria-ausbruch-40000-kranke-versorgt>, Abgerufen am 19. Juli 2016.
- [27] A. Medizinmarktaufsicht. Gemeinsam gegen gegen Arzneimittelfälschungen, April 2010. http://www.basg.gv.at/fileadmin/_migrated/content_uploads/Arzneimittelfaelschungen.pdf, Abgerufen am 7. November 2015.
- [28] W. H. Organization. Growing threat from counterfeit medicines. *Bulletin of the World Health Organization*, 88(4):247 – 248, April 2010. <http://www.who.int/bulletin/volumes/88/4/10-020410/en/>, Abgerufen am 22. Juli 2016.