REPORT DOCUMENTATION PAGE

Form Approved OMB No. 0704-0188

Public reporting burden for this collection of information is estimated to average 1 hour per response, including the time for reviewing instructions, searching existing data sources, gathering and maintaining the data needed, and completing and reviewing the collection of information. Send comments regarding this burden estimate or any other aspect of this collection of information, including suggestions for reducing this burden to Washington Headquarters Services, Directorate for Information Operations and Reports, 1215 Jefferson Davis Highway, Suite 1204, Arlington, VA 22202-4302, and to the Office of Management and Budget, Paperwork Reduction Project (0704-0188), Washington, DC 20503.

1. AGENCY USE ONLY (Leave blank)	2. REPORT DATE	3. REPORT TYPE AND DATES COVERED
	13 Jun 2016	Dissertation

4. TITLE AND SUBTITLE

Konzeption, Entwicklung und Evaluierung eines Messsystem.s zur sortenreinen Klassifikation von fluoreszenzcodierten Kunststoffen im. ·Rahm.en des Kunststoff-Recyclings

(Conception, development and evaluation of a measuring system for the classification of fluorescence-coded plastics within the framework of plastic recycling)

5. FUNDING NUMBERS

6. AUTHOR(S)

Siegfried Brunner

7. PERFORMING ORGANIZATION NAME(S) AND ADDRESS(ES)

UNIBW

8. PERFORMING ORGANIZATION REPORT NUMBER

9. SPONSORING/MONITORING AGENCY NAME(S) AND ADDRESS(ES

Universität für der Bundeswehr München
Werner-Heisenberg-Weg 39
D-85577 Neubiberg Germany

10. SPONSORING/MONITORING AGENCY REPORT NUMBER

11. SUPPLEMENTARY NOTES

Text in German.

12a. DISTRIBUTION/AVAILABILITY STATEMENT

Public release. Copyrighted. (1 and 20)

12b. DISTRIBUTION CODE

ABSTRACT (Maximum 200 words)

Plastic has become one of the most versatile and widespread materials in the world. Its extensive demand however has a significant ecological and environmental impact because the production of plastic goods is based on fossil resources (crude oil) respectively a high consumption of energy and therefore goes along with significant C02 emissions. The ever rising demand of polymers in combination with their high durability following rather short life phases enforces the flow of plastic waste to our landfills. Given these facts, plastic recycling has become indispensable in different point of views. In order to produce economically attractive products based on recycled plastics, mono-fractional compositions of waste polymers are required. However, existing measurement technologies such as near infrared spectroscopy used in sorting facilities show limitations with regard to the separation of complex mixtures of plastic flakes, especially when dark and black plastics are part of them.

An innovative approach to overcome these obstacles and provide high sorting purities is to label different types of plastics with unique combinations of fluorescence markers (also known as tracers) which can be considered as optical fingerprints. They are incorporated into the virgin plastic resins at ppm (parts per million) levels during the production process and do neither affect the visual appearance nor the structural and mechanical integrity of the materials. The aim is to access the practical use of this concept in industrial processes. For that reason, an industrial applicable spectroscopic measurement system has been designed and implemented that identifies polymer flakes (with a size of few millimeters) transported on a conveyor belt in real time based on the emitted fluorescence of incorporated organic markers. Additionally, to the implementation of the opto-electrical measurement system, a multi-threading software application has been developed and realized which controls the hardware and collects the measuring data and finally classifies the data.

Hyperspectral and morphological information has been analyzed by using different digital signal and image processing methods as well as classifiers that have been investigated. In order to maximize the classification performance, several combinations of feature extraction methods and classification estimators - known to be successfully applied in other applications - were evaluated by using a 10-fold cross-validation procedure which was applied to a statistically significant number of plastic flakes and their fluorescence emission spectra respectively. A common source which affects the classification performance is the natural autofluorescence which is emitted by almost every polymer type and shows emission spectra which overlap with the marker emissions. In order to solve this problem, a novel linear unmixing procedure has been developed which uses a polynomial regression model to reduce the negative impact of the autofluorescence spectra. Multiple simulations were carried out in order to find the optimal parameter set for this novel unmixing procedure with regard to practically relevant signal-to-noise-ratios and intensity ratios of marker fluorescence and autofluorescence.

The classification performance was experimentally quantified under practically relevant conditions using 15 different types of plastics labeled by unique combinations of markers as well as a class with unlabeled flakes that were supplied to the measurement system in a singulated fashion on a conveyor belt. From approximately 160,000 investigated flakes (16 classes, each of them including 10,000 flakes) it was found that the implemented extraction methods and classification estimators satisfy the industrial demands of a real time processing system by showing a very high true positive rate (TPR) and positive predictive value (PPV) at the same time. Because of the high computational load required to carry out the 10-fold cross-validation, the number of per-class flakes were limited to 10,000. In order to access the classification results based on a single quality measure, the so called Fi -score has been calculated which represents the harmonic mean of TPR and PPV.

Aside from a single classification estimator (spectral information divergence) the developed prototype measurement system in combination with the investigated methods achieved Fi-scores higher than 97 % with regard to practically relevant system parameter and especially the signal-to-noise-ratio. The maximal Fi-score reached by the system is 99.87 % and results from using the maximum likelihood classifier in combination with the novel linear unmixing procedure which uses a polynomial regression model to reduce the influences of the autofluorescence. A perfect classification with TPR = PPV = 100 % resulting in a F1-score of 100 %.could not be achieved because of spatial inhomogeneity and variations of the marker concentrations during the incorporation production as well as a non-ideal match between the reference marker spectra (required for the linear unrnixing procedure) and the measured emission spectra from the sample flakes.

14. SUBJECT TERMS

UNIBW, German, measuring system, fluorescence-coded plastics, plastic recycling

15. NUMBER OF PAGES

16. PRICE CODE

17. SECURITY CLASSIFICATION OF REPORT	18. SECURITY CLASSIFICATION OF THIS PAGE	19. SECURITY CLASSIFICATION OF ABSTRACT	20. LIMITATION OF ABSTRACT
UNCLASSIFIED	UNCLASSIFIED	UNCLASSIFIED	UL

der Bundeswehr

Universität München

Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik

Konzeption, Entwicklung und Evaluierung eines Messsystems zur sortenreinen Klassifikation von fluoreszenzcodierten Kunststoffen im Rahmen des Kunststoff-Recyclings

eingereicht von:

Siegfried Brunner

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik der Universität der Bundeswehr München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

(Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation.

Promotionsausschuss:

Vorsitzender	Univ.-Prof. Dr.-Ing. Walter Hansch
1. Berichterstatter:	Univ.-Prof. Dr. techn. Christian Kargel
2. Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. Jörg Böttcher

Die Dissertation wurde am 13.06.2016 bei der Universität der Bundeswehr München eingereicht und durch die Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik am 18.08.2016 angenommen. Die mündliche Prüfung fand am 20.09.2016 statt.

Erklärung zur Verfassung der Arbeit

Siegfried Brunner
Laurinweg 2, 85521 Ottobrunn

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst habe, dass ich die verwendeten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben habe und dass ich die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken oder dem Internet im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, auf jeden Fall unter Angabe der Quelle als Entlehnung kenntlich gemacht habe.

20.01.2017 Neubiberg

(Ort, Datum)

(Unterschrift Verfasser)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich ganz besonders Herrn Univ.-Prof. Dr. techn. Christian Kargel danken, der mir ermöglichte, diese Arbeit am Lehrstuhl für Sensorik und Mess-Systeme (EIT8.2) anfertigen zu dürfen, für seine stetige Unterstützung und Motivation, die ausgezeichnete Betreuung und die vielen wertvollen Anregungen zum Gelingen dieser Arbeit. Ebenso möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Jörg Böttcher für die Übernahme der Zweitbetreuung dieser Arbeit und darüber hinausgehend für die tolle Unterstützung und Zusammenarbeit in den vergangenen beiden Jahren bedanken. Ein weiteres Danke gilt allen Mitarbeitern des Lehrstuhls EIT8.2 für die gute Zusammenarbeit, für die kontinuierliche Unterstützung und die schöne Zeit im beruflichen Alltag. In diesem Zusammenhang möchte ich mich besonders bei Herrn Lang bedanken für die Hilfe beim mechanischen Zusammenbau des Prototypen, die zahlreichen wertvollen Vorschläge bei dessen Realisierung und die Anfertigung der mechanischen Komponenten. Weiters danke ich Herrn Ketzer und seinen Azubis für die Unterstützung bei elektrotechnischen Aufgabenstellungen und last but not least Frau Heggenberger für die Übernahme und Hilfe bei vielen administrativen Aufgaben. Ebenso möchte ich mich bei Herrn Fomin bedanken für seine Unterstützung, die tolle Zusammenarbeit und die vielen wertvollen Gespräche und Anregungen.

Ein riesengroßer Dank gebührt meiner Mutter und meiner ganzen Familie, die mich über all die Jahre hinweg immer unterstützt haben, mich motiviert haben, wann immer nötig, aufmunternde Worte gespendet und an mich geglaubt haben. Ohne ihr Verständnis und Unterstützung hätte ich diese Arbeit nicht fertigstellen können.

Kurzfassung

Das Recycling von Kunststoffen stellt sowohl aus ökologischer als auch ökonomischer Sicht eine Notwendigkeit dar, um natürliche Ressourcen (Rohöl), sowie Energie und CO_2-Emissionen einzusparen und das globale Abfallaufkommen nachhaltig senken zu können. Damit Kunststoff-Recycling wirtschaftlich erfolgreich sein kann, muss eine sortenreine Trennung der verschiedenen Kunststofftypen („Sortierung") gewährleistet werden, welche für die Produktion hochqualitativer und letztendlich vermarktbarer Produkte aus recycelten Kunststoffen erforderlich ist.

Ein interessanter Lösungsansatz, der die erheblichen Limitierungen bestehender Sortiersysteme hinsichtlich der Trennung komplexer Kunststoffmixturen in Form von typischem Kunststoffmahlgut („Flakes") und insbesondere dunkler bzw. schwarzer Kunststoffe beseitigt, besteht in der Verwendung von Fluoreszenzleuchtstoffen („Markern"). Diese werden in die Kunststoffe während des Herstellungsprozesses in Einbringungskonzentrationen im parts-per-million (ppm)- Bereich eingearbeitet und können anhand der spektralen Ausprägung ihrer Fluoreszenzemissionen, die optischen Fingerabdrücken gleichen, eindeutig unterschieden werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die praktische Umsetzung dieses Konzepts mit Hinblick auf ein spektroskopisches, industriell einsetzbares Messsystem zur gleichzeitigen Identifikation bzw. Klassifikation von Flakes unterschiedlicher Kunststoffe untersucht, welche mit organischen Fluoreszenzleuchtstoffen anhand eines binären Codierschemas eindeutig markiert wurden. Dazu wurde zunächst ein geeignetes opto-elektrisches Messsystem sowie die notwendige Steuerungssoftware konzipiert, entwickelt und implementiert.

Zur Auswertung der mithilfe dieses Messsystems erfassten hyperspektralen und morphologischen Daten wurden verschiedene digitale Signal- und Bildverarbeitungsmethoden entwickelt und Klassifikatoren untersucht. Zur Maximierung der in der Praxis erreichbaren Klassifikationsgüte wurden verschiedene Kombinationen von erfahrungsgemäß aussichtsreichen Merkmalsextraktionsverfahren und Klassifikatoren mittels einer 10-fachen Kreuzvalidierung anhand einer statistisch signifikanten Anzahl von Kunststoff-Flakes bzw. den von diesen messtechnisch erfassen Fluoreszenzemissionsspektren miteinander verglichen. Zur Reduktion des stark negativen Einflusses der von Kunststoffen üblicherweise emittierten Eigenfluoreszenz (Autofluoreszenz) wurde ein neuartiges lineares Entmischungsverfahren mit polynomialer Regression entwickelt, optimiert und eingesetzt. Die notwendige Parameteroptimierung für den Einsatz dieses Verfahrens wurde dabei simulationstechnisch für praxisrelevante Signal-zu-Rausch-Verhältnisse und Intensitätsverhältnisse von Markerfluoreszenz und Autofluoreszenz durchgeführt. Für die Evaluierung der Klassifikationsgüte unter praxisrelevanten Bedingungen wurden dem

Messsystem Flakes von 15 verschieden fluoreszenzmarkierten Kunststofftypen sowie unmarkierte Flakes (Klasse 16) in Bahnen vereinzelt auf einem Förderband zugeführt, wobei 4 verschiedene Fluoreszenz-Marker für die Codierung verwendet wurden. Die Untersuchungsergebnisse von insgesamt 160,000 (16 Klassen zu jeweils 10,000) ausgewerteten Flakes zeigen, dass die Leistungsfähigkeit der verschiedenen Merkmalsextraktionsverfahren und Klassifikatoren unter den vorliegenden Rahmenbedingungen den industriellen Ansprüchen einer Echtzeitverarbeitung mit hoher Sensitivität (engl. true positive rate, TPR) und hohem positiven Vorhersagewert (engl. positive predictive value, PPV), als Maß für die Wahrscheinlichkeit einer tatsächlich richtigen Klassenzuordnung genügen. Zum direkten Vergleich der umfangreichen Klassifikationsergebnisse anhand eines einzigen Klassifikationsgütemaßes wurde zudem der sogenannte F_1-Score berechnet, der dem harmonischen Mittel von TPR und PPV entspricht.

Mit Ausnahme eines Klassifikationsverfahrens (spektrale Informationsdivergenz) wurden mit dem entwickelten Prototyp und den untersuchten Verfahren F_1-Scores größer 97 % für praxisgerechte Systemparameter, insbesondere das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR), erzielt. Der mit dem Prototyp erreichbare Maximalwert des F_1-Scores beträgt 99,87 % und resultiert aus der Anwendung der Kombination aus Maximum-Likelihood-Klassifikator und dem entwickelten spektralen Entmischungsverfahren mit polynomialer Regression zur Unterdrückung des Einflusses der Autofluoreszenz. Die perfekte Klassifikation mit gleichzeitig TPR = PPV = 100 %, (d.h. F_1 = 100 %) konnte nicht erreicht werden aufgrund von herstellungsbedingten räumlichen Konzentrationsschwankungen der eingebrachten Marker sowie der nicht vollkommenen Übereinstimmung der für die lineare Entmischung erforderlichen Marker-Referenzspektren mit den messtechnisch erfassten Emissionsspektren der Kunststoff-Flakes aus den 15 Klassen.

Abstract

Plastic has become one of the most versatile and widespread materials in the world. Its extensive demand however has a significant ecological and environmental impact because the production of plastic goods is based on fossil resources (crude oil) respectively a high consumption of energy and therefore goes along with significant CO_2 emissions. The ever rising demand of polymers in combination with their high durability following rather short life phases enforces the flow of plastic waste to our landfills. Given these facts, plastic recycling has become indispensable in different point of views. In order to produce economically attractive products based on recycled plastics, mono-fractional compositions of waste polymers are required. However, existing measurement technologies such as near infrared spectroscopy used in sorting facilities show limitations with regard to the separation of complex mixtures of plastic flakes, especially when dark and black plastics are part of them.

An innovative approach to overcome these obstacles and provide high sorting purities is to label different types of plastics with unique combinations of fluorescence markers (also known as tracers) which can be considered as optical fingerprints. They are incorporated into the virgin plastic resins at ppm (parts per million) levels during the production process and do neither affect the visual appearance nor the structural and mechanical integrity of the materials. The aim is to access the practical use of this concept in industrial processes. For that reason, an industrial applicable spectroscopic measurement system has been designed and implemented that identifies polymer flakes (with a size of few millimeters) transported on a conveyor belt in real time based on the emitted fluorescence of incorporated organic markers. Additionally, to the implementation of the opto-electrical measurement system, a multi-threading software application has been developed and realized which controls the hardware and collects the measuring data and finally classifies the data.

Hyperspectral and morphological information has been analyzed by using different digital signal and image processing methods as well as classifiers that have been investigated. In order to maximize the classification performance, several combinations of feature extraction methods and classification estimators - known to be successfully applied in other applications - were evaluated by using a 10-fold cross-validation procedure which was applied to a statistically significant number of plastic flakes and their fluorescence emission spectra respectively. A common source which affects the classification performance is the natural autofluorescence which is emitted by almost every polymer type and shows emission spectra which overlap with the marker emissions. In order to solve this problem, a novel linear unmixing procedure has been developed which uses a

polynomial regression model to reduce the negative impact of the autofluorescence spectra. Multiple simulations were carried out in order to find the optimal parameter set for this novel unmixing procedure with regard to practically relevant signal-to-noise-ratios and intensity ratios of marker fluorescence and autofluorescence.

The classification performance was experimentally quantified under practically relevant conditions using 15 different types of plastics labeled by unique combinations of markers as well as a class with unlabeled flakes that were supplied to the measurement system in a singulated fashion on a conveyor belt. From approximately 160,000 investigated flakes (16 classes, each of them including 10,000 flakes) it was found that the implemented extraction methods and classification estimators satisfy the industrial demands of a real time processing system by showing a very high true positive rate (TPR) and positive predictive value (PPV) at the same time. Because of the high computational load required to carry out the 10-fold cross-validation, the number of per-class flakes were limited to 10,000. In order to access the classification results based on a single quality measure, the so called F_1-score has been calculated which represents the harmonic mean of TPR and PPV.

Aside from a single classification estimator (spectral information divergence) the developed prototype measurement system in combination with the investigated methods achieved F_1-scores higher than 97 % with regard to practically relevant system parameter and especially the signal-to-noise-ratio. The maximal F_1-score reached by the system is 99.87 % and results from using the maximum likelihood classifier in combination with the novel linear unmixing procedure which uses a polynomial regression model to reduce the influences of the autofluorescence. A perfect classification with TPR = PPV = 100 % resulting in a F_1-score of 100 % could not be achieved because of spatial inhomogeneity and variations of the marker concentrations during the incorporation production as well as a non-ideal match between the reference marker spectra (required for the linear unmixing procedure) and the measured emission spectra from the sample flakes.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis xiii

Tabellenverzeichnis xvii

Symbolverzeichnis xix

Indexverzeichnis xxvii

Abkürzungsverzeichnis xxxi

1 Motivation und Stand der Technik 1

1.1 Motivation und Ausgangssituation 1
1.2 Stand der Technik bei der Kunststoffsortierung 3
1.2.1 Manuelle Sortierung 3
1.2.2 Physikalisch-Chemische Sortierung 5
1.2.3 Sortierung basierend auf der Verwendung optischer/spektroskopischer Sensoren 9
1.2.4 Marker-basierte Sortierung 14
1.3 Konzept des Kunststoff-Recyclings basierend auf der Verwendung von Fluoreszenzmarkern 20
1.4 Problemstellung 22
1.5 Aufgabenstellung 23
1.6 Aufbau und Gliederung der Arbeit 26

2 Grundlagen der Fluoreszenzspektroskopie und der bildgebenden Spektroskopie 27

2.1 Fluoreszenz 27
2.1.1 Jablonski Diagramm 28
2.1.2 Absolute Quantenausbeute 30
2.1.3 Emissions- und Anregungsspektren 31
2.1.4 Fluoreszenzstrahlungsintensität 32
2.2 Messverfahren in der Fluoreszenzspektroskopie 35
2.2.1 Steady-State Spektroskopie 35
2.2.2 Zeitaufgelöste (Life Time) Spektroskopie 35
2.3 Bildgebende Spektroskopie 37
2.3.1 Terminologien 37

2.3.2 Aufnahmemethoden 38
2.3.3 Modell für spektrale Push-broom Bildaufnahmesysteme 41
2.3.4 Räumliche Systemantwort 43
2.3.5 Spektrale Systemantwort 49
2.3.6 Digitalisierung der kombinierten räumlichen und spektralen Systemantwort 51
2.3.7 Definition der Auflösung 53
2.3.8 Systemrauschen 56

3 Messtechnische Aufbauten zur Fluoreszenzmessung **63**
3.1 Labor-Versuchsstation 63
3.1.1 Spektrales Bildaufnahmesystem 66
3.1.2 Zeilenkamera 68
3.1.3 Beleuchtungsquellen 69
3.1.4 Positioniersysteme 69
3.1.5 Radiometer 70
3.2 Kalibrierung der Spektralkamera 72
3.2.1 Rauschen 72
3.2.2 Spektrale Kalibrierung 74
3.2.3 Radiometrische Kalibrierung 78
3.2.4 Messung der räumlichen Auflösung 81
3.2.5 Erfassung von Bad Pixel des Bildsensors einer Kamera 89
3.3 Entwickelte Software zur Erfassung von Spektraldaten 89
3.4 Experimenteller Aufbau für die Messung von Fluoreszenzemissionsspektren 91
3.5 Referenzmessungen von Fluoreszenzemissions- und Anregungsspektren 96

4 Definition des Messproblems **99**
4.1 Spektrale Charakteristika der verwendeten Fluoreszenzleuchtstoffe 99
4.2 Bestimmung der optimalen Anregungswellenlänge 101
4.3 Auswahl optischer Filter 108
4.4 Kritische Faktoren in Zusammenhang mit der Fluoreszenzcodierung von Kunststoffen 110
4.4.1 Fluoreszenzintensität und Konzentration 110
4.4.2 Räumliche Homogenität der Fluoreszenzleuchtstoffe im Kunststoff 116
4.4.3 Veränderung der Fluoreszenz durch die Eigenfarbe der Kunststoffe 118
4.4.4 Autofluoreszenz (AF) von Kunststoffen 122
4.4.5 Sättigung der Fluoreszenz 125
4.5 Anforderung an die Fluoreszenzleuchtstoffe zur Kunststoffsortierung . . . 131
4.6 Fluoreszenzcodierung 132
4.7 Definition der Kunststoff-Leuchtstoff-Kombinationen 133

5 Entwicklung des Systemkonzepts **137**
5.1 Anforderungen an das Messsystem . . . 137
5.2 Systemüberblick . . . 139
5.3 Bestimmung der notwendigen Sortiergeschwindigkeit . . . 140
5.4 Erfassung der funktionellen Information . . . 143
5.4.1 Dimensionierung . . . 145
5.4.2 Hardwareauswahl . . . 147
5.4.3 Beleuchtungseinheit zur Anregung der Fluoreszenzemission . . . 151
5.4.4 Zusammenbau des Spektral-Datenaufnahmesystems . . . 153
5.4.5 Bestimmung optischer Parameter des Spektral-Datenaufnahmesystems . . . 155
5.5 Erfassung der morphologischen Information . . . 160
5.5.1 Konzept . . . 160
5.5.2 Dimensionierung . . . 163
5.5.3 Auswahl geeigneter Komponenten . . . 164

6 Signalverarbeitung und Klassifikation **167**
6.1 Multiklassen-Klassifikation . . . 167
6.1.1 Klassifikationsproblem . . . 167
6.1.2 Merkmale (Features) . . . 169
6.1.3 Klassifikatoren . . . 176
6.2 Erweitertes Mischmodell zur Reduzierung des Einflusses von Autofluoreszenz . . . 182
6.2.1 Mathematische Beschreibung . . . 182
6.2.2 Gütekriterium zur Bewertung der Abundanzschätzung . . . 184
6.2.3 Einflussfaktoren auf die Güte der linearen Entmischung . . . 184
6.2.4 Simulationssetup zur Bewertung der Abundanzschätzung . . . 185
6.2.5 Verbesserung der Abundanzschätzung durch Anwendung des Entmischungsverfahrens mit polynomialer Regression . . . 186
6.2.6 Güte der Abundanzschätzung in Abhängigkeit von Rauschen und Autofluoreszenz . . . 189
6.2.7 Auswahl der Polynomordnung für das erweiterte Entmischungsverfahren . . . 195
6.3 Bewertung der Leistungsfähigkeit von Klassifikatoren . . . 197
6.3.1 Konfusionsmatrix für J Klassen . . . 197
6.3.2 Statistische Gütemaße . . . 199
6.3.3 Kreuzvalidierung . . . 202

7 Realisierung des Messsystems (Prototyp) **205**
7.1 Integration des Messsystems in eine Messzelle . . . 205
7.2 Aufbau des Prototyps . . . 205
7.3 Steuerung und Synchronisation . . . 206
7.4 Systemkalibrierung . . . 207
7.5 Softwarekonzept der für das Messsystem implementierten Applikationssoftware . . . 211

7.5.1 Aufgaben . . . 211
7.5.2 Prozessmodule . . . 212
7.5.3 Programmarchitektur . . . 214
7.5.4 Graphische Benutzeroberfläche (GUI) . . . 216
7.5.5 Implementierung der Klassifikation in der Applikationssoftware . 216
7.5.6 Implementierung der morphologischen Parameterbestimmung in der Applikationssoftware . . . 225

8 Systemevaluierung **231**
8.1 Messtechnische Experimente . . . 231
8.1.1 Ablauf der Datenaufnahme . . . 232
8.1.2 Erfassung von Messdaten . . . 233
8.1.3 Vergleich der Referenzspektren . . . 233
8.1.4 Untersuchung der Klassentrennbarkeit . . . 234
8.2 Evaluierung der Klassifikationsgüte . . . 238
8.2.1 Übersicht verwendeter Klassifikatoren . . . 240
8.2.2 Bestimmung des notwendigen Stichprobenumfangs für die Evaluierung der Klassifikationsgüte . . . 240
8.2.3 Evaluierung von Messkampagne 1 . . . 242
8.2.4 Evaluierung von Messkampagne 2 . . . 253
8.3 Schätzung des erreichbaren Massendurchsatzes . . . 261
8.4 Limitierende Faktoren bezogen auf die industrielle Anwendbarkeit des Systemkonzepts . . . 262

9 Zusammenfassung **267**

Literatur **275**

Abbildungsverzeichnis

1.1 Produktionsmengen und Abfallaufkommen von Kunststoffen 4
1.2 Anteile der Verwendung von Kunststoff aufgeteilt nach Einsatzgebieten in Deutschland 4
1.3 SPI Resin Identification Coding System 5
1.4 Schematische Darstellung einer Kunststoffsortieranlage mit optischem Messsystem zur Identifikation von Kunststoffen 10
1.5 Powersort200© System 15
1.6 Messsystem zur Erfassung der Markeremission von Fluoreszenzmarkern in Kunststoffbehältern 19
1.7 Recyclingkreislauf von Kunststoffen, die mit Fluoreszenzfarbstoffen markiert wurden 22

2.1 Jablonski Diagramm 30
2.2 Anregungs- und Emissionsspektrum eines Fluorophores 32
2.3 Schematische Darstellung wellenlängenabhängiger Strahlungsabsorption in einem Medium mit Fluoreszenzmolekülen 33
2.4 Schematische Darstellung eines Spektrofluorometers 36
2.5 Aufnahme eines spektralen Datenwürfels 37
2.6 Erfassung des spektralen Datenwürfels am Beispiel eines Push-broom Systems 39
2.7 Typische Methoden für die spektrale Bildaufnahme 42
2.8 Komponenten eines spektralen Bildaufnahmesystems mit push-broom respektive zeilenweiser Abtastung 43
2.9 Beugungsbedingte Punktverwaschungsfunktion 46
2.10 Darstellung der Verwaschungsfunktion, die aus der Bewegung des Objekts während der Belichtungszeit entsteht 48
2.11 Vollständige PSF eines idealen Push-broom Systems 50
2.12 Bewertung des optischen Auflösungsvermögens nach verschiedenen Kriterien 55
2.13 Rauschmodell eines linearen Bildsensores 58
2.14 SNR in dB in Abhängigkeit der Belichtungszeit 60

3.1 Labor-Versuchsstation 64
3.2 Schema des verwendeten spektralen Messsystems 65
3.3 Arbeitsprinzip der eingesetzten Hyperspektralkamera 67
3.4 Darstellung des verwendeten Radiometers und des zugehörigen Messkopfs 72

3.5 Kalibrierprozess der eingesetzten Spektralkamera 72
3.6 Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Durchführung von Kalibriermessungen 74
3.7 Normalisierte Standardabweichung der Pixelwerte entlang einer Objektlinie als Funktion der Anzahl an Mittelungen 75
3.8 Spektrale Kalibrierung 77
3.9 Bestimmung der spektralen Systemantwort 78
3.10 Relative radiometrische Kalibrierung der eingesetzten Spektralkamera 82
3.11 Schematischer Messaufbau und Messvorgang zur Bestimmung der PSF der in der Versuchsstation eingesetzten Spektralkamera 85
3.12 Punktlichtquelle zur Messung der PSF 85
3.13 Räumliche Auflösung der Spektralkamera - across-track 87
3.14 Räumliche Auflösung der Spektralkamera - along-track 88
3.15 User Interface des spektralen Datenerfassungssoftware 91
3.16 Fluoreszenz Filteranordnungen 94
3.17 Schematische Darstellung der verwendeten Filteranordnung zur Messung der Fluoreszenz von Kunststoffproben 95
3.18 Ausgewählte Filteranordnung zur Messung der Fluoreszenz von in Kunststoffproben eingebrachten Leuchtstoffen 95
3.19 Fluoreszenzspektrometer 97
3.20 Schema des verwendeten Spektrofluorometer QM40 98

4.1 Anregungs- und Emissionsspektren aller zur Verfügung gestellten Leuchtstoffe 102
4.2 Vergleich der Emissionsspektren von M2 und M5 103
4.3 Übersicht der Emissionsspektren der untersuchten Leuchtstoffe 104
4.4 Bestimmung der optimalen Anregungswellenlänge für alle 4 verwendeten Leuchtstoffe M1 bis M4 109
4.5 Transmissionskurven verschiedener optischer Filter 111
4.6 Fluoreszenzemissionsspektren von Leuchtstoffen in Kunststoff 114
4.7 Histogramme der mittleren Fluoreszenzemissionsintensitäten in Kunststoff-Flakes 115
4.8 Emissionsspektren der Marker M2 und M3 bei unterschiedlichen Konzentrationen in Polycarbonat 116
4.9 Räumlicher Verlauf der Fluoreszenzintensität innerhalb eines markierten Kunststoff-Flakes 118
4.10 Räumliche Homogenität der Fluoreszenz 119
4.11 Vergleich der Fluoreszenzemission von M2 in Delrin Natur und Delrin Schwarz 122
4.12 Abhängigkeit der Fluoreszenz von der Eigenfarbe des Kunststoffs 123
4.13 Schematisches Modell der Interaktion der Fluorophore mit einem Kunststoff 123
4.14 Abhängigkeit der Fluoreszenz von der Eigenfarbe des Kunststoffs 124
4.15 Autofluoreszenz in verwendeten Kunststoffen 126
4.16 Emission/Excitation (EE)-Matrizen von ausgewählten Kunststoffen 127

4.17 Überprüfung der Sättigung von Fluoreszenzleuchtstoffen 129
4.18 Veränderung der Emissionsspektren in Abhängigkeit der Konzentration und Bestrahlungsstärke 130
4.19 Prinzip der Identifizierung von Kunststoffen mit Fluoreszenzleuchtstoffen . . 133

5.1 Konzept für die Integration des Messsystems in eine Mikro-Kunststoffsortieranlage für Flakes 141
5.2 Bilder repräsentativer Kunststoff-Flakes 142
5.3 Abmessung der Kunststoff-Flakes 142
5.4 Darstellung der Anzahl an Kunststoff-Flakes in Abhängigkeit des Gewichts 143
5.5 Vergleich der Fluoreszenzemissionsspektren aufgenommen mit unterschiedlichen Punktspektrometer 144
5.6 Vereinfachte Darstellung des Erfassungsbereichs des bildgebenden Spektrographen 147
5.7 Abbildung der Anregungslichtquelle ohne und mit optischen Anregungsfilter 154
5.8 Transmissionskurven der im spektralen Datenaufnahmesystem eingesetzten optischen Filter 154
5.9 Schema des Spektral-Datenaufnahmesystems 156
5.10 Zusammenbau des Spektral-Datenaufnahmesystems 156
5.11 Räumliche Auflösung des Spektral-Datenaufnahmesystems - across-track . . 158
5.12 Räumliche Auflösung des Spektral-Datenaufnahmesystems - along-track . . . 159
5.13 Spektrale Kalibrierung 160
5.14 Bestimmung der spektralen Systemantwort 161
5.15 Relative radiometrische Kalibrierung des im Prototyp eingebauten Spektral-Datenaufnahmesystems 162
5.16 Schema und Realisierung einer koaxialen Linienbeleuchtung 163

6.1 Schema einer überwachten Klassifikation 169
6.2 Schematische Abbildung verschiedener Mischmodelle 173
6.3 Bandbreite von Autofluoreszenzemissionsspektren 186
6.4 Autofluoreszenz- und Leuchtstoffemissionsspektren 187
6.5 Simulierte und rekonstruierte Leuchtstoffspektren für Codewort „0001“ . . . 190
6.6 Simulierte und rekonstruierte Leuchtstoffspektren für Codewort „0011“ . . . 191
6.7 Simulierte und rekonstruierte Leuchtstoffspektren für Code Wort „0111“ . . . 192
6.8 Simulierte und rekonstruierte Leuchtstoffspektren für Codewort „1111“ . . . 193
6.9 RMSE der Leuchtstoffabundanzen als Resultat der linearen Entmischung . . . 196
6.10 $RMSE_\alpha$ als Funktion von SNR für verschiedene Polynomordnungen zur Unterdrückung der Autofluoreszenz 198
6.11 Konfusionsmatrix für die Klassifikation von J Klassen 199

7.1 Messzelle 206
7.2 Abbildung des Prototyps 208
7.3 Bild der Steuereinheit 208

7.4 Räumliches Intensitätsprofil des Spektral-Datenaufnahmesystems 209
7.5 Räumliche Kalibrierung beider Datenaufnahmesysteme des Prototyps 210
7.6 Blockdiagramm der entwickelten LabVIEW© Steuerungsapplikation 212
7.7 Datenfluss-Schema des Softwarekonzepts sowie der implementierten Prozessmodule 215
7.8 Graphische Benutzeroberfläche (GUI)der Steuerapplikation 217
7.9 Flussdiagramm der Flake-Klassifikation 218
7.10 Horizontale und vertikale Schnittebenen durch einen hyperspektralen Datenwürfel 220
7.11 Histogramm der maximalen spektralen Intensitäten der Förderbandemissionen 220
7.12 Erstellung einer Maske zur Selektion von zu klassifizierenden Spektren 222
7.13 Selektierung von zu klassifizierenden Flake-Spektren 222
7.14 Histogramm der Euklidischen Distanzen zwischen Referenzabundanzvektoren und Abundanzvektoren von zu klassifizierenden Spektren 223
7.15 Algorithmus zur Bestimmung der Flake-Morphologie 226
7.16 Helligkeitsausgleich der mit der Zeilenkamera erfassten Bilddaten 227
7.17 Histogramme einzelner Farbkanäle des von der Zeilenkamera erfassten Förderbands 228
7.18 Morphologische Bildverarbeitung 230

8.1 Typische Kunststoff-Flakes der Klassen 1 bis 15 232
8.2 Emissionsspektren aller Klassen 235
8.3 Streudiagramme der Leuchtstoffabundanzen der linearen Entmischung mit und ohne Unterdrückung der Autofluoreszenz 237
8.4 Streudiagramme der aus jeweils den ersten drei Principle Components bestehenden Mustervektoren 239

Tabellenverzeichnis

1.1 Physikalisch-chemische Sortierverfahren 6
1.2 Übersicht von Markierungskonzepten für die Sortierung von Kunststoffen . . 16

3.1 Technische Daten der verwendeten Spektralkamera in der Laborversuchsstation 66
3.2 Technische Daten der verwendeten Zeilenkamera 68
3.3 Technische Parameter der eingesetzten Beleuchtungsquellen 70
3.4 Technische Parameter der eingesetzten Positioniersysteme laut Herstellerangaben 71
3.5 Technische Parameter des eingesetzten Radiometers laut Herstellerangaben . 71
3.6 Zuordnung der Referenzwellenlängen λ_{ref} bekannter Spektrallinien 76
3.7 Parameter des Messaufbaus zur Messung der PSF 84
3.8 Technische Daten des eingesetzen Spektrofluorometers 97

4.1 Systemeinstellungen des Spektrofluorometers zur Erfassung von Fluoreszenzspektren 101
4.2 Relevante emissionsbezogene Parameter der untersuchten Leuchtstoffe 103
4.3 Relevante anregungsbezogene Parameter der untersuchten Leuchtstoffe . . . 104
4.4 Parameter der eingesetzten optischen Filter 110
4.5 Fluoreszenzemissionsintensität verschiedener Leuchtstoffe in Delrin Natur und Delrin Schwarz 113
4.6 Intensitätsschwankungen mehrerer Leuchtstoffe, die gemeinsam in einem Kunststoff eingebracht wurden 115
4.7 Reabsorption der von den Leuchtstoffen M1 bis M4 ausgesandten Fluoreszenzemission 117
4.8 Räumliche Abweichungen der Fluoreszenzintensität in Kunststoffscheiben . . 120
4.9 Sättigung der Fluoreszenz in Kunststoffen 130
4.10 Festlegung der 15 Kunststoff-Leuchtstoff-Kombinationen 136

5.1 Statistik der Kunststoff-Flake Abmessungen 143
5.2 Parameterübersicht des spektralen Messsystems 148
5.3 Marktrecherche bildgebender Spektrographen 150
5.4 Marktrecherche verschiedener verfügbarer Kamerasysteme 151
5.5 Parameter Übersicht des Morphologie-Datenaufnahmesystems 166

6.1 Übersicht an Gütemaßen für Multiclass-Klassifikatoren 203

8.1 Übersicht der eingesetzten Kombinationen von Klassifikatoren und Merkmalsextraktionsverfahren 241
8.2 Übersicht der morphologischen Auswertung von Kunststoff-Flakes in Messkampagne 1 244
8.3 Messkampagne 1: Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR) in den gemessenen Fluoreszenzemissionsspektren 246
8.4 Messkampagne 1: Quantifizierung der Zuordnungsrate 248
8.5 Messkampagne 1: Evaluierungsergebnisse für verschiedene Kombinationen von Merkmalsextraktionsverfahren und Klassifikatoren 250
8.6 Messkampagne 1: Konfusionsmatrix der Kombination MAH_LUM_AFC . . 251
8.7 Messkampagne 1: Konfusionsmatrix der Kombination DSAM_AFC 253
8.8 Messkampagne 1: Evaluierungsergebnisse für verschiedene Kombinationen von Merkmalsextraktionsverfahren und Klassifikatoren unter Vernachlässigung von Klasse 1 254
8.9 Messkampagne 1: Konfusionsmatrix der Kombination EC_SPECT_AFC . . . 255
8.10 Messkampagne 1: Konfusionsmatrix der Kombination MAH_LUM_AFC . . 256
8.11 Messkampagne 2: Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR) der gemessenen Fluoreszenzemissionsspektren 258
8.12 Messkampagne 2: Quantifizierung der Zuordnungsrate 259
8.13 Messkampagne 2: Evaluierungsergebnisse für verschiedene Kombinationen von Merkmalsextraktionsverfahren und Klassifikatoren unter Vernachlässigung von Klasse 1 260
8.14 Messkampagne 2: Konfusionsmatrix der Kombination MAH_LUM_AFC . . . 262
8.15 Messkampagne 2: Konfusionsmatrix der Kombination MAH_LUM 263
8.16 Massendurchsatz 264

Symbole und Formelzeichen

A	Fläche eines Pixels 32, 33, 52, 58–60
$\mathcal{A}$	Absorbanz eines Materials für Licht mit der Wellenlänge λ 34
α	Anteil eines einzelnen Leuchtstoffs an der Gesamtemission 114, 115, 121, 172, 173, 179, 183, 184, 188, 234, 237
α'	relativer Absorptionskoeffizient 106, 108, 110
$\bar{\alpha}$	mittlere Leuchtstoffabundanz 114, 115
α	Überschreitungswahrscheinlichkeit 241
$\vec{\alpha}$	Abundanzvektor des linearen Mischmodells 172, 174, 179–181, 183, 184
$\hat{\vec{a}}$	Schätzung des wahren Leuchtstoff-Abundanzvektors 174, 184
AF	Autofluoreszenzspektrum 183
AT	automatisch bestimmte Segmentierungsschwelle 219–222, 227
ACC	mittlere Genauigkeit 203
B	Bildzeichenmenge 132
$\mathcal{B}$	Konstante zur Gewichtung von PPV gegenüber TPR im F-Score 203
b	Anzahl der Bits, die der Quantisierung zur Verfügung stehen 59
b_{Scan}	Grad der räumlichen Verwaschung (engl. Blur) 47
β	optische Vergrößerung 38, 39, 44, 48–50, 86, 145, 146, 155, 157, 164, 166
C	Polynomkoeffizient des Regressionsmodells für die spektrale Kalibrierung 75, 76
$\mathbf{C}$	Farbbild 225, 228, 229
C	Klasse 167, 177–182, 197, 199–203, 223, 224, 250, 254, 260, 272
c	Farbwert 225, 227

c	Lichtgeschwindigkeit ($2.99792458 \cdot 10^8$m/s) 27, 28, 32, 52, 58
$\vec{c}$	Farbpixel 225, 227
$\mathcal{D}$	relative Entropie 181
δ	Delta Dirac Impuls 43, 49, 54, 55, 157
Δ	Differenz bzw. Abweichung 128
Δd	räumliche Auflösung 146, 148, 155, 164, 166, 243
$\Delta d_{Rayleigh}$	Mindestabstand zweier Punktquellen nach dem Rayleigh Kriterium 54
$\Delta d_{Sparrow}$	Mindestabstand zweier Punktquellen nach dem Sparrow Kriterium 54
Δd_{Total}	Mindestabstand zweier Punktquellen nach dem Kriterium der totalen Auflösung 54, 87, 88, 157–159
Δx	räumliches Abtastintervall in x-Richtung der Objektebene 38, 39, 47, 51, 52, 145, 148
$\Delta x'$	räumliches Abtastintervall in x'-Richtung der Bildebene 38, 39, 47, 50
Δy	räumliches Abtastintervall in y-Richtung der Objektebene 38, 39, 47, 48, 50–52, 66, 67, 145–148
$\Delta y'$	räumliches Abtastintervall in y'-Richtung der Bildebene 38, 39, 47, 48, 50, 56, 68
$\Delta\lambda$	Breite eines spektralen Kanals 38, 51, 52, 68
$\Delta\phi$	Winkelabstand zwischen zwei Punktquellen 54
$\Delta\theta$	Winkelradius des Airy Scheibchens 54
DSAM	Demixed Spectral Angle Mapper 178, 179
E	Bestrahlungsstärke, Strahlungsstromdichte 43, 44, 49, 51–53, 58, 60, 70, 79, 126–129
E_g	Bandlücke 59
E_γ	Energie eines Photons respektive Lichtquants 27, 28, 32, 33
$\mathcal{E}$	Beispielmenge 202
ε	Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge λ 33, 34, 105
ε	Rekonstruktionsfehler 174, 184
$\hat{\varepsilon}$	Maximalwert der Extinktion 34, 35, 105
ED	Euklidische Distanz 177, 178, 180, 181, 223, 224
ESF	Kantensprungfunktion 83
F	F-Score 203, 240

F_1	F-Score mit Gleichgewichtung von PPV und TPR vi, viii, 199, 201, 202, 240, 249–254, 257–261, 272
F	Fourier-Transformierte eines Bildes 81
f	Frequenz 143, 146, 148, 164
f	Merkmal (engl. Feature) 170
f	Objektfunktion 42, 81
$\vec{f}$	Merkmalsvektor 170, 179, 180, 224
$\bar{\vec{f}}$	mittlerer Merkmals-/Mustervektor 180
FN	false negative 200, 201, 203
FP	false positive 200, 201, 203
FNR	Falsch-Negativ Rate 203
g	Ausgabebild 42–44, 51, 52, 81, 219, 221
$\mathcal{G}$	Zuordnungsrate der Positionsinformationen beider Datenaufnahmesysteme 247, 248, 257, 259
H	Bestrahlung 36
H	komplexe Übertragungsfunktion 81
h	allgemeine Systemantwort 42–44, 81, 83
h	Plancksches Wirkungsquantum ($6.626070040 \cdot 10^{-34}\mathrm{J} \cdot \mathrm{s}$) 27, 32, 52, 58
I	Strahlungsintensität 32–36, 54, 105–109, 112, 113, 116, 117, 120, 121, 127–130, 219, 221, 222
I_{d0}	Dunkelstrom gemessen bei 300 K in $\mathrm{nA/cm}^2$ 59
$\hat{I}$	maximale spektrale Strahlungsintensität 185
$\bar{I}$	mittlere Strahlungsintensität 113, 120
$\mathcal{I}$	elektrischer Strom 58–60, 126, 129, 246, 258
$\mathcal{I}$	Informationsgehalt 181
J	Anzahl der Klassen xv, 177, 180, 181, 197, 199–203
J_1	Bessel Funktion (der ersten Art) nullter Ordnung 45, 46
K	Anzahl der spektralen Kanäle 167, 172, 177, 178, 180, 181, 183, 185
$\boldsymbol{\mathcal{K}}$	Konfusionsmatrix 197, 200, 201
$\mathcal{K}$	Systemvariable des spektralen Datenaufnahmesystems 51–53, 78–80

k	diskreter spektraler Kanal 49, 51, 79, 177, 178, 181, 185, 209
k	Geschwindigkeitszeitkonstante 31, 125
k_B	Boltzmann-Konstante($1.38.10^{-23}$J/K) 59
κ	Element der Konfusionsmatrix 197, 200, 201
$\mathbf{\Sigma}$	Kovarianz 180, 181
L	Länge des zu erfassenden Objektfelds 66–68
L	Strahldichte 38, 42, 43, 49, 70
l	Schichtdicke des durchgestrahlten Körpers 33–35, 105
λ	Wellenlänge, spektrale Dimension xvii, 27, 28, 31–35, 37, 38, 42–46, 49, 51, 52, 55, 66, 68, 74–77, 86–88, 101, 103–110, 117, 121, 148, 155, 157–160, 166, 172, 183, 209, 219–221, 233, 234
LSF	Liniensprungfunktion 83
M	Anzahl der Pixel in y-Richtung 52
M	Leuchtstoff/Marker Spektrum 172, 183
$\mathbf{M}$	Matrix mit Endmember Signaturen des linearen Mischmodells 172, 174, 183, 184, 188
$\mathcal{M}$	Anzahl der Merkmale 170, 177, 181
m	diskrete Pixelposition in x-Richtung 51–53, 79, 80
m	Element der spektralen Markersignatur 172, 183
m	Masse in Gram 99, 100
μ	Anzahl der Photonen 32, 33, 52, 53, 58–60, 79
μ_P	mittlere Anzahl der am Bildsensor ankommenden Photonen 58, 60
μ_E	mittlere Anzahl der im Bildsensor freigegebenen Ladungsträger 58, 60
MD	Massendurchsatz an Kunststoff-Flakes 143, 148, 166
MAP	Maximum a-posteriori Klassifikator 180
MHD	Mahalanobis-Distanz Klassifikator 181
MCR	mittlere Fehlklassifikationsrate 203
MTF	Modulationsübertragungsfunktion 81, 83
N	Anzahl der Pixel in x-Richtung 52
N	Anzahl 146
N_{well}	Maximale Anzahl an Ladungsträger, die in einem Pixel gespeichert werden können 59
η	Konstante, die gleichbleibende Parameter der Fluoreszenzabsorption zusammenfasst 105

n	Stichprobenumfang 240
n	diskrete Pixelposition in y-Richtung 51–53, 79
ν	Schwingungszustand 29, 30
ν	Frequenz eines Photons 27, 28
NL	Nicht-Linearität 127, 128, 130
Ω	Öffnungswinkel der Optik 147, 149
OD	optische Dichte 110
P	Signalleistung respektive spektrale Leistung 185
P	Anzahl verfügbarer Leuchtstoffe 121, 172–174, 179, 183, 184
$\mathbf{P}$	Pseudoinverse 174, 184
Θ	Anteilswert einer Binomialverteilung 240, 241
ϕ	Quantenausbeute eines Fluorophors 30, 31, 35, 105, 108, 110, 121
p	Wahrscheinlichkeit 179–181
$\vec{p}$	Wahrscheinlichkeitsvektor 181
PPV	positiver Vorhersagewert 197, 199, 201–203, 224, 240, 241, 249–256, 259, 260, 262, 263, 272
PSF	Punktverwaschungsfunktion (engl. Point Spread Function) 44–51, 56, 83, 84, 86–88, 146, 158, 159
Q	Polynomordnung 183, 184
Q	Zeichenalphabet der Quelle 132
q	Wahrscheinlichkeit 181
$\vec{q}$	Wahrscheinlichkeitsvektor berechnet aus dem Referenzspektrum einer Klasse 181
QE	Quanteneffizienz 34, 35, 51, 52, 58, 60
R	Reflexion 108, 110, 121
r	Radius des ersten Nulldurchganges des Airy Scheibchens 46, 54
r'	normalisierter Radius des Airy Scheibchens 45
$\bar{r}$	Element des Referenzspektrum 177, 178, 181
$\vec{\bar{r}}$	gemitteltes Referenzspektrum (Vektornotation) 177, 178, 181, 182
$\bar{\rho}$	Anteil eines einzelnen Leuchtstoffs im Referenzspektrum einer Klasse 179
$\vec{\rho}$	Abundanzvektor, extrahiert aus einem Trainingsspektrum mit bekannter Klassenzuordnung 178–180

$\vec{\bar{\rho}}$	mittlerer Referenzabundanzvektor einer Klasse 179–181
RMSE	Root Mean Square Error xv, 184, 188–196, 198
S	elektronischer Singulett Zustand; S_0...Grundzustand; S_1... erster angeregter elektronischer Zustand; S_2... zweiter angeregter elektronischer Zustand. 28–30
$\vec{s}$	Spektrum (Vektornotation) 167, 172, 174, 177–184, 223
σ	Standardabweichung der Anzahl der auf den Bildsensor auftreffenden Photonen 58–60
σ_E	Standardabweichung der Anzahl der im Bildsensor freigegebenen Ladungsträger 58
σ_P	Standardabweichung des Photonenrauschens 58
s	Spektrum oder Element eines spektralen Pixelvektors 31, 34, 35, 75, 76, 103–108, 121, 167, 172, 177, 178, 181, 183, 185
σ_R	Ausleserauschen 59, 60
σ_q	Quantisierungsrauschen 59
SD	Empirische Standardabweichung 112–115, 120, 224, 228
$\overline{\text{SD}}$	Empirische Standardabweichung der mittleren Fluoreszenzintensitäten 113
SAF	Intensitätsverhältnis von Fluoreszenzemission zu Autofluoreszenz 185–188, 190–196, 198, 233, 234, 236, 251
SCA	Spectral Correlation Angle 177, 178
SCC	Spectral Cross Correlation 178
SID	spektrale Informationsdivergenz 181, 182
SNR	Signal-zu-Rausch Verhältnis des Bildaufnahmesystems 60, 185, 190–193, 196, 198, 245, 246, 256–258
$\overline{\text{SNR}}$	mittleres Signal-zu-Rausch Verhältnis eines Bildaufnahmesystems 245, 246, 256, 258
SPR	spektrale Systemantwort 49, 51, 56, 78, 161
τ	Transmission 49, 51, 108, 110
t	Zeit 32, 33, 35, 36
T	Temperatur in Kelvin 59
T_A	Aufnahmezeit von bildgebenden Systemen 56
T_1	1. angeregter Triplett Zustand im Schwingungsgrundzustand 30

$\mathcal{T}$	Schwelle 224
T	Zeitperiode 47, 48, 50, 52, 53, 58–60, 79, 144
τ	Zeitkonstante für den Abfall der Fluoreszenzintensität 35–37, 125
$\hat{\Theta}$	Stichprobenanteilswert 240, 241
TN	true negative 200, 201, 203
TP	true positive 200, 201, 203
TNR	true negative rate bzw. Spezifität 201
TPR	true positive rate bzw. Sensitivität 197, 199, 201–203, 224, 240, 241, 249–256, 259, 260, 262, 263, 272
u	Raumfrequenz 81
v	Geschwindigkeit 146, 148, 166
v	Raumfrequenz 81
v_{scan}	Abtast- respektive Scangeschwindigkeit 47, 48, 56
W	Breite des zu erfassenden Objektfelds 39, 66–68, 145, 147
Wn	Breite eines Vereinzelungskanals 147
W'	Breite des Bildes 39, 145
w	Breite des Detektorelements 38, 50, 52
$\vec{w}$	Vektor, welcher das Systemrauschen repräsentiert 172–174, 183
ω	Konzentration der Fluoreszenzmoleküle in einem Medium 33–35, 99, 100, 105, 113, 115
x	Räumliche Koordinate in Objektebene 37, 38, 42–49, 51, 52, 66, 81, 83, 84, 86, 219, 221, 222, 225, 227
x'	Räumliche Koordinate in Bildebene 44, 66
y	Räumliche Koordinate in Objektebene 37, 38, 42–49, 51, 52, 68, 81, 83, 84, 219, 221, 222, 225, 227
y'	Räumliche Koordinate in Bildebene 44
$\mathcal{Z}$	Anzahl der Trainingsdaten pro Klasse 177–180
Z	Anzahl der Signalzustände 132, 133
z	Fraktil der Standardnormalverteilung 240, 241

Indizes

a	Absorption 30, 31, 33–35, 103–109, 121, 125
α	Abundanz xv, 184, 188–196, 198
abs	absolute Angabe 120
AC	across-track Richtung 45, 148, 155, 166, 244, 264
AF	Größe bezieht sich auf Autofluoreszenz 121, 183–185
AL	along-track Richtung 45, 146, 148, 164, 166, 243, 244, 264
AP	Ebene, in welcher sich der Eingangsschlitz des Spektrographen befindet 43, 45, 46, 49, 51–55, 79
B	Bildebene (engl. image plane) 43, 44, 51–53, 79
B	Farbe Blau 225, 227
bin	Kennzeichnung eines binären Bildes 221, 222
c	Spaltenindex der Konfusionsmatrix 197, 200, 201
$calc$	berechnete Größe 184
$Chan$	Parameter bezogen auf Vereinzelungsbahnen 146
D	Dichroitischer Spiegel 108, 110
$Dark$	Größe, erfasst ohne die Präsenz von Licht 53, 58–60, 79
$drop$	Abfall einer Größe 35, 36, 125
e	Emission 30–36, 101, 103, 105–108, 110, 112, 113, 116, 117, 120, 121, 125, 127–130, 219, 221, 222

el	elektrische Komponente 45, 52, 53, 58–60, 79
ex	Angeregter Zustand 125
env	Einhüllende einer Kurve oder eines Spektrums 107, 109
exp	Belichtung 47, 48, 50, 52, 53, 79, 144
F	Parameter bezogen auf Förderband 146–148, 157, 164, 166
Flakes	Parameter bezogen auf Kunststoff-Partikel 146
FWHM	Full width at half maximum 68
G	Farbe Grün 225, 227
g	Kennzeichnung der Grenzwellenlänge 110
H	obere Schwelle 227
Haupt	globales Maximum im Spektrum 116, 117, 128, 130
i	Index einer beliebigen Größe 201, 202, 223, 224, 227
ina	Größe bezieht sich auf Messungen innerhalb eines Flakes 113
inr	Größe bezieht sich auf Messungen über mehrere Flakes hinweg 112, 113
j	aktuelle Klasse 167, 177–182, 197, 199–203, 223, 224, 250, 252, 254, 260, 272
j^*	zugeordnete Klasse 177, 180
k	spektraler Kanal mit der Breite $\Delta\lambda$ 38, 43, 44, 49, 51–53, 75–77, 79, 80, 185
L	untere Schwelle 227
LS	Methode der kleinsten Fehlerquadrate 174
10	dekadische Angabe 34
M	Leuchtstoff 100, 183, 184, 234, 237
$\mathcal{M}$	Makro-Mittelung 202, 203, 249–263
m	gemessene Größe 106, 108, 112, 121
μ	Mikro-Mittelung 203
max	maximaler Wert einer Größe 51, 105–108, 128, 143, 146–148, 166, 219, 221, 222

min	minimaler Wert einer Größe 51, 105, 107–109, 143, 146–148, 157, 164, 166
mot	Bewegungskomponente 44, 45, 47, 48
Morph	morphologische Information 164
Mx	Index eines Leuchtstoffs [1 4] 105–108, 110, 113–115, 121, 172, 173, 179, 183, 184
Neben	lokales Maximum im Spektrum, benachbart zum globalen Maximum 116, 117, 128, 130, 245, 246, 256–258
neg	negativ 128
net	resultierende PSF 44, 45, 48, 49, 51
nr	nicht-radiativer Prozess 31, 125
oc	optische Komponente 44–47, 49, 50, 56
opt	optimaler Parameter 107, 109
P	Photon 52, 58
pos	positiv 128
q	Quantisierung 59
q	Polynomordnung 183, 184
R	Farbe Rot 225, 227
R	Read 59, 60
r	Zeilenindex der Konfusionsmatrix 197, 200, 201
ref	Kennzeichnung einer Referenzgröße xvii, 76, 77, 106, 160, 184, 224
rel	relative oder normierte Angabe 34, 35, 80, 103–108, 113–115, 120, 121
Rauschen	Rauschen 185
SC	Größe bezogen auf einen spektralen Kanal mit der Breite $\Delta\lambda$ 43, 44, 51
SP	Größe bezogen auf einen Spektrographen 51
sys	Größe bezogen auf ein System 51–53, 59, 78–80
scan	räumliche Abtastung 47, 49, 50
Signal	Emission eines Leuchtstoffs oder einer Leuchtstoffkombination 185

Spect	Parameter bezogen auf die Spektralkamera 146, 148
Substrat	Substrat bzw. Kunststoff 99, 100
SEN	Detektorkomponente 45, 47, 49–52
0	Wert der Größe zum Zeitpunkt t=0 51, 52, 59
t	Transmission 33, 34
x	Anregung 31, 33–35, 103–110, 126–129, 246, 258
z	Index einer beliebigen Größe 177–180
zen	Zentrum 103–109, 245, 246, 256, 258

Abkürzungsverzeichnis

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisat 12, 18
AF	Autofluoreszenz 100, 122
AOTF	acousto optical tunable filter 40
ASA	Acrylnitril-Styrol-Acrylester 136, 137
ASCII	American Standard Code for Information Interchange 70
BTCCD	back-thinned CCD 144
CB	Carbon Black - Industrieruß 11–14, 16–18
CCD	charge coupled devices 40, 56, 65
CMOS	complementary metal-oxide-semiconductor 40, 56, 144
DN	digital number 42
DSNU	Dunkelsignalungleichförmigkeit (engl. fixed pattern noise) 57
ED	Euklidische Distanz 176, 177
ENVI	Environment for Visualizing Images - Datenformat 213
EOL	end-of-life 3, 18, 21
FET	Feldeffekttransistoren 59
FIFO	first in - first out Speicherverfahren 212, 214
FOV	field of view 40, 207, 246, 258
FWHM	full width at half maximum 46, 51, 56, 68
GIFOV	ground-projected instantaneous field of view 52
GPIB	general purpose interface bus 65
GUI	graphical user interface 89–91, 211
HDPE	High Density Polyethylen 5, 7, 18

LCTF	liquid crystal tunable filter 40
LDPE	Low Density Polyethylen 5, 7
LIBS	Laser-induzierte Breakdown Spektroskopie 13, 14
LIFS	Laser-induzierte Fluoreszenz Spektroskopie 13, 14
LTI	linear and time invariant 42
MIR	mittleres Infrarot 9, 13
MTF	Modulationstransferfunktion 81
NIR	nahes Infrarot 9, 12, 17
NIST	National Institute of Standards and Technology 71, 79
NRT	National Recovery Technologies Inc. 7
OTF	optische Transferfunktion 81
PA	Polyamid 136
PBT	Polybutylenterephthalat 136, 137
PCA	Hauptkomponentenanalyse (engl. principle component analysis) 238
PE	Polyethylen 7, 8, 18
PET	Polyethylenterephthalat 5, 7, 8, 11, 14, 18
PGP	prism-grating-prism 40, 66, 67
PLA	Polylactide 11
PMT	Photomultiplier 18, 31, 36, 96, 97
POM	Polyoxymethylen 136, 137, 231
PP	Polypropylen 5–8, 12, 14, 18
ppm	parts per million 2, 99
PPV	positive predictive value 5
PRNU	Hellsignalungleichförmigkeit (engl. photo response non uniformity) 57, 225
PS	Polystyrol 5, 12, 14
PTFE	Polytetrafluorethylen 9
PVC	Polyvinylchlorid 5, 7, 8, 18
RIC	resin identification code 3, 5
RMSE	root mean square error 76
SNR	Signal-zu-Rausch Verhältnis 21, 57, 59, 188–195, 221, 251
SPI	Society of the Plastics Industry 3

T_iO_2	Titanoxid 18
TCSPC	time-correlated single photon counting 36
TGF	Time Gated Fluoreszenz 24
UV	Ultraviolett 12, 17, 18, 54
VIS	sichtbarer Bereich 9, 12
VNIR	sichtbarer Bereich bis nahes Infrarot 9
WRAP	Waste & Resources Action Program 5, 9

KAPITEL 1

Motivation und Stand der Technik

1.1 Motivation und Ausgangssituation

Kunststoffe gehören zu den weltweit am häufigsten eingesetzten Materialien und sind aus vielen Produkten des täglichen Bedarfs nicht mehr weg zu denken. Aufgrund ihrer vielseitigen Verwendungsmöglichkeiten werden sie in zahlreichen Gebieten wie beispielsweise Verpackung, Bau- und Konstruktion, Fahrzeugbau, Elektronik oder Medizin eingesetzt, um nur einige wenige davon zu nennen (siehe Abbildung 1.2). Während der Kunststoffbedarf in Europa zwischen 2002 und 2014 bei ca. 60 Mio. Tonnen stagniert, stieg der globale Kunststoffbedarf auf über 300 Mio. Tonnen deutlich an ([Pla13]). Die extensive Anwendung von Polymeren in Kombination mit deren langwierigem Zersetzungsprozess nach einer im Verhältnis dazu kurzen Produktlebensphase zieht drastische Auswirkungen in sowohl ökologischer als auch ökonomischer Hinsicht nach sich. Die Produktion von Kunststoffen erfordert signifikante Mengen an Rohöl und bedarf zudem einen hohen Energieaufwand, der wiederum mit einem verstärkten CO_2 Ausstoß verbunden ist. Zudem landen ein erheblicher Anteil (Quelle: [Pla13] - siehe Abbildung 1.1b) der produzierten Kunststoffe nach ihrer Lebenszeit nach wie vor auf Müllhalden und belasten das Ökosystem nachhaltig. Kunststoff-Recycling stellt daher sowohl aus ökologischer als auch wirtschaftlicher und politischer Sicht eine absolute Notwendigkeit dar, um natürliche Ressourcen einzusparen und den Fluss von Kunststoff-Abfällen auf Müllhalden, in die Weltmeere und in letzter Konsequenz auch in Form von Mikro-Polymer-Fragmenten in unsere Nahrungskette zu verhindern. Das Einsparungspotential ist dabei signifikant - durch das Recycling von nur einer Tonne Kunststoff können bis zu 2604 l an Rohöl eingespart, der Energiebedarf gegenüber der Produktion neuer Kunststoffe um bis zu 90 % reduziert und ca. 22 m^3 an Abfall eingespart werden [BIR14]. In Europa werden nur ca. 62 % (15,6 Mio. Tonnen) an Kunststoffen wiederverwertet (Stand - 2012 [Pla13]) während 9,6 Mio. Tonnen auf Müllhalden endgelagert werden (siehe Abbildung 1.1b). Der Großteil an Kunststoffabfall wird dabei nach wie vor in Form von Verpackungen oder von der Bauindustrie verursacht, wobei in den letzten Jahren auch die Automobilindustrie und der Elektronik-Sektor verstärkt zur Produktion von Kunststoff-Abfällen beigetragen haben (siehe Abbildung 1.2). Vor allem das zunehmende Streben nach Leichtbau im

Automotive Bereich führt zu einem Anstieg der Kunststoffteile in Fahrzeugen. Speziell im Automotive Bereich sind jedoch die Recyclingquoten mit ca. 10 % ([Pla08]) verhältnismäßig gering, was u.a. auch durch die starke Verwendung schwarzer und dunkler Kunststoffe, die schwer zu sortieren sind, zu begründen ist. Um der Problematik mit Kunststoffteilen von End-Of-Life Fahrzeugen entgegen zu wirken, wurden vom Europäischen Parlament zwei Direktiven (2000/53/EC und 2002/96/EC) verabschiedet, welche die Hersteller dazu zwingen, mindestens 85 % der Kunststoffabfälle von Fahrzeugen und zumindest 80 % der von Elektronischen Geräten am Ende ihrer Lebenszeit verursachten Kunststoffabfälle wiederaufzubereiten.

Damit ein ökonomischer Mehrwert in Form recycelter Kunststoffe generiert werden kann, müssen diese über eine entsprechend hohe Güte und Qualität verfügen. Damit dies gewährleistet werden kann, müssen die den recycelten Kunststoffen zugrundeliegenden sortierten Kunststoffabfälle über eine entsprechend hohe Reinheit (>99 %) verfügen. Unreinheiten in Form von anderen Kunststofftypen können zu strukturellen Schwächen im recycelten Kunststoff führen, die eine Verwendung dieser in qualitativ hochwertigen bzw. mechanisch beanspruchten Komponenten verhindert. In der Praxis ist es jedoch schwierig, der Forderung nach Sortenreinheit zu genügen, da Kunststoffabfälle aus einer vielfältigen Mixtur unterschiedlichster Kunststofftypen bestehen, die sich zusätzlich auch durch die Verwendung verschiedener Farbpigmente Additive (beispielsweise UV- oder Flammschutz, Glasfaserverstärkung, etc.) unterscheiden können. Trotz technologischer Fortschritte im Bereich der berührungslosen Identifikation von Materialien stellt die Sortierung von Kunststoffen nach wie vor eine technologische Herausforderung dar. Speziell die Sortierung von schwarzen Kunststoffen, wie sie im Automotive Bereich oder in der Unterhaltungselektronik zum Einsatz kommen, können von state-of-the-art Messgeräten nur unbefriedigend unterschieden werden. MIR- oder Laser-Spektroskopie Systeme, die im nachfolgenden Abschnitt kurz erläutert werden, befinden sich noch immer in der Entwicklungsphase und erfordern zudem kostenintensive Hardware.

Ein zukunftsweisender Lösungsansatz, um die Sortierung von Kunststoffen zu verbessern, besteht in der Verwendung von fluoreszierenden Leuchtstoffen, welche während der Produktion in geringen Mengen im Bereich weniger parts per million (ppm) in die Kunststoffe eingebracht werden und ein eindeutiges Merkmal darstellen, ähnlich einem typischen Sicherheitsmerkmal in aktuellen Geldscheinen, welches messtechnisch erfassbar ist. Die praktische Umsetzung dieses Konzepts scheiterte in der Vergangenheit an verschiedenen technischen Hürden sowie den physikalischen Limitierungen des Fluoreszenz-Phänomens, die sich auf die Emission von Fluoreszenzspektren auswirken können und somit für die Markierung von Kunststoffen mit Hilfe von Fluorophoren relevant sind. Viele dieser extrinsischen und intrinsischen Einflüsse bezogen auf Kunststoffe manifestieren sich entweder in einer partiellen oder vollständigen Auslöschung der Fluoreszenz oder verändern die spektrale Form der Fluoreszenzemission, wodurch eine korrekte Identifikation nicht mehr möglich ist. Aus diesem Grund werden Sortierkonzepte basierend auf der Verwendung von Fluoreszenzleuchtstoffen bislang nur im Laborstatus und zur Sortierung von Makro-Objekten eingesetzt.

In dieser Arbeit wird die Machbarkeit eines industriell einsetzbaren spektroskopischen Messsystems zur Identifikation und Mikro-Sortierung von zermahlenen Kunststoff-

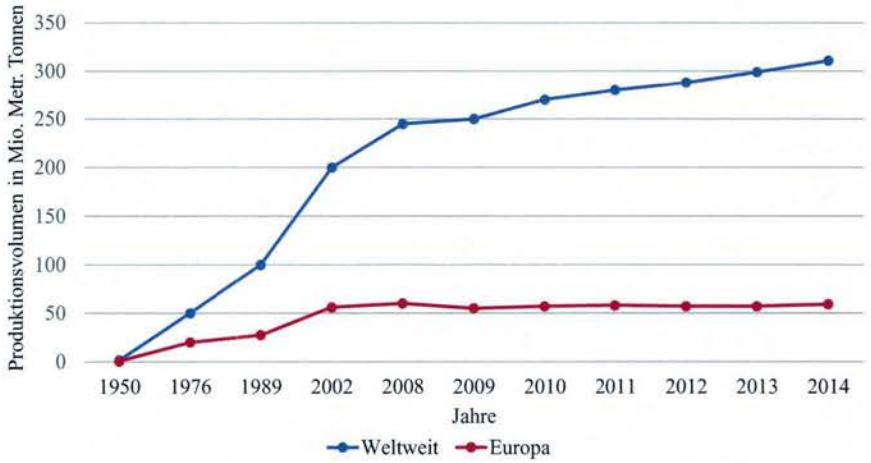
Partikeln („Flakes") anhand von in die Kunststoffe eingebrachten Fluoreszenzleuchtstoffen untersucht. Hierfür wird ein Systemkonzept vorgestellt, mit dem sowohl morphologische Information (Größe, Position und Durchmesser) als auch funktionelle Information in Form der emittierten Fluoreszenzspektren von einzelnen auf einem Förderband transportierten Flakes erfasst und verarbeitet werden können. Die Einbringungskonzentrationen der in dieser Arbeit verwendeten Leuchtstoffe sind dabei so gering, dass die visuellen und strukturellen Eigenschaften der Kunststoffe nicht beeinflusst werden. Trotz der damit verbundenen äußerst geringen Fluoreszenzintensitäten ist das Messsystem in der Lage, emittierte Emissionsspektren mit einem ausreichend hohen Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erfassen, sodass die für das Kunststoff-Recycling erforderliche hohe Klassifikationsgüte gewährleistet werden kann (siehe Kapitel 8). Besonders hervorzuheben ist, dass erstmals auch die grundsätzlich sehr schwierige Klassifikation von schwarzen Kunststoffen zuverlässig gelingt, wie die Ergebnisse in Kapitel 8 zeigen. Dies ist nicht zuletzt deshalb besonders wichtig, da vermehrt schwarze und dunkle Kunststoffe verwendet werden (beispielsweise in der Automobilindustrie oder im Bereich der Unterhaltungsindustrie).

1.2 Stand der Technik bei der Kunststoffsortierung

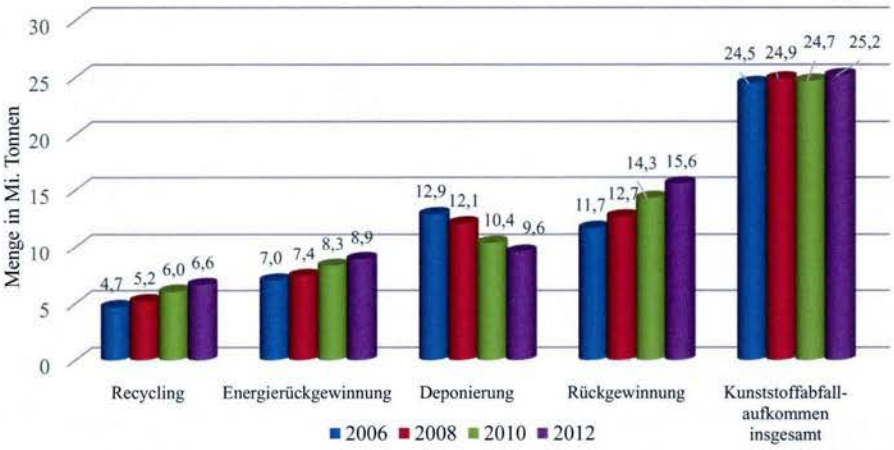
Der ökonomische und ökologische Erfolg von recycelten end-of-life (EOL) Kunststoffmaterialien wird maßgeblich durch die Fähigkeit bestimmt, verschiedene Typen von Kunststoffen zuverlässig, schnell, sortenrein und in einer finanziell tragbaren Art und Weise gleichzeitig sortieren zu können, so dass der Wert des Recyclats den wirtschaftlichen Aufwand rechtfertigt [Nia13]. Anwender, die recycelte Polymere kaufen, erwarten von diesen Charakteristiken und eine Güte, die mit neuen Polymeren vergleichbar ist [Bru00]. Sortenreine Kunststoffe besitzen wegen der nicht vorhandenen Kontaminationen den höchsten Marktwert, weshalb eine möglichst sortenreine Sortierung wirtschaftlich besonders attraktiv ist. Heute eingesetzte Verfahren der Sortierung werden nachfolgend kurz zusammengefasst.

1.2.1 Manuelle Sortierung

Kunststoffe werden heute nach wie vor per Hand sortiert [Nia13], was einerseits zwar wenig kostenintensive Technologien erfordert, jedoch andererseits sehr langsam, arbeitsintensiv und wenig effektiv ist. Die geringe Effektivität ergibt sich zum Teil aus dem Umstand, dass die bei der Sortierung der Kunststoffe eingesetzten Arbeitskräfte einer hohen Fluktuation unterliegen, was in mangelhaft ausgebildeten bzw. ungenügend trainierten Arbeitskräften resultiert [Bru00]. Die visuelle Ähnlichkeit vieler unterschiedlicher Kunststoffe erschwert deren Unterscheidung zusätzlich. Außerdem können nur größere Kunststoffobjekte wie beispielsweise Flaschen oder Boxen sortiert und kein komplexes Mahlgut an unterschiedlichen Polymeren getrennt werden.Zur Erleichterung der manuellen Sortierung für Wiederverwerter wird der von der Society of the Plastics Industry (SPI) erstmals im Jahr 1988 veröffentlichte resin identification code (RIC) eingesetzt. Der RIC setzt sich 1.) aus einem Dreieck mit Pfeilen, das den Verwertungskreislauf abbilden soll, 2.) einer dem Material zugeordneten Nummer, sowie 3.) einer Abkürzung für die Werkstoffgruppe zusammen (siehe Abbildung 1.3). Die Mehrheit an Kunststoff-Verpackungen



(a) Weltweite und europäische Produktionsmenge von Kunststoff in den Jahren von 1950 bis 2014 (in Millionen Tonnen); Datenquelle: [Pla14b]



(b) Kunststoffabfallaufkommen und recycelte Menge an Kunststoff in Europa in den Jahren 2006 bis 2012 (in Millionen Tonnen); Datenquelle: [Pla]

Abbildung (1.1): Produktionsmengen (a) und Abfallaufkommen (b) von Kunststoffen;

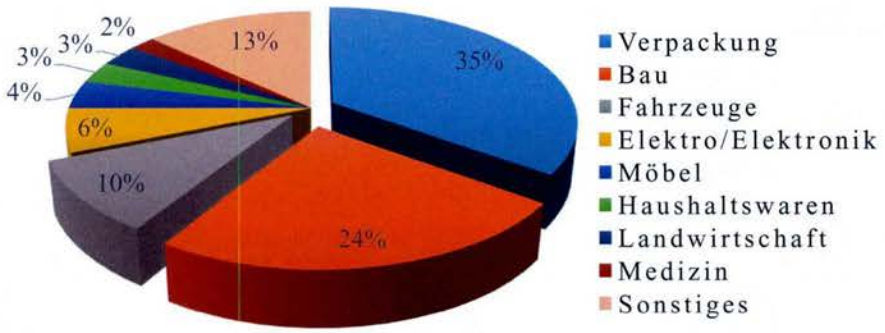


Abbildung (1.2): Anteile der Verwendung von Kunststoff aufgeteilt nach Einsatzgebieten in Deutschland im Jahr 2014; Datenquelle: [Pla14a]

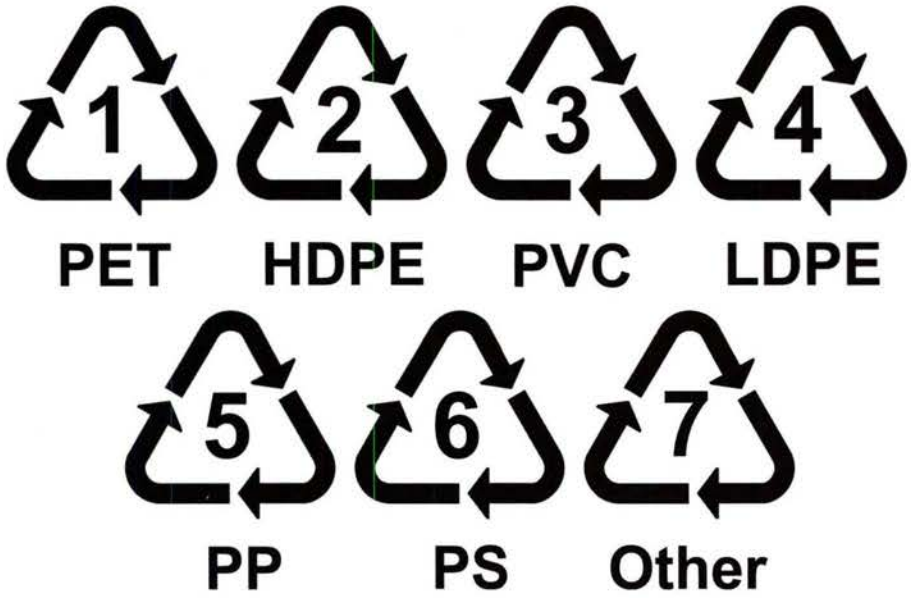


Abbildung (1.3): Zur visuellen Kennzeichnung von Kunststoffen wird der Resin Identification Code verwendet. Nähere Erläuterungen sind im Text zu finden.

wird aus einer der folgenden sechs Kunststoffklassen erzeugt: Polyethylenterephthalat (PET), High Density Polyethylen (HDPE), Polyvinylchlorid (PVC), Low Density Polyethylen (LDPE), Polypropylen (PP) und Polystyrol (PS). Diesen Kunststoffklassen ordnet der RIC jeweils die Ziffern 1 bis 6 zu, allen weiteren Kunststofftypen wird der Code 7 zugewiesen.

Trotz der Verwendung des RIC können nur relativ geringe Kunststoffmengen manuell sortiert werden. Entsprechend dem Waste & Resources Action Program (WRAP) Report [Fos08] sowie [Pas00] und [N13] kann eine Arbeitskraft zwischen $5.0 \cdot 10^1$ kg und $1.00 \cdot 10^2$ kg an Kunststoffbehältern oder vergleichbaren Objekten pro Stunde sortieren, wobei laut [Pas00] eine Reinheit von ca. 95% erzielt werden kann. Die Reinheit, welche im Rahmen der Klassifikation durch den positive predictive value (PPV) repräsentiert wird, ist definiert als das Verhältnis der als *richtig* positiv erkannten Objekte zu allen als positiv klassifizierten Objekten.

1.2.2 Physikalisch-Chemische Sortierung

Zur Steigerung der Zuverlässigkeit, Effektivität und Geschwindigkeit des Recyclings von Kunststoffen setzt die Industrie heutzutage zunehmend automatisierte Sortiersysteme ein. Die zu sortierenden Kunststoffe können dabei sowohl in Form von größeren Objekten wie Behälter oder Boxen vorliegen, wobei man in diesem Zusammenhang von Makro-Sortierung spricht, als auch in Form von geschreddertem Mahlgut mit Abmessungen von wenigen Millimetern, was als Mikro-Sortierung bezeichnet wird [Bru00]. Zur Unterscheidung verschiedener Polymer-Typen nutzen automatisierte Klassifikations- und Sortiersysteme entweder die intrinsischen, physikalischen, chemischen oder optischen Eigenschaften der Kunststoffe oder fügen dem Kunststoff während markerbasierte Sortierung). Tabelle 1.1 zeigt eine Übersicht der heute gängigsten physikalischen/chemischen/optischen

Tabelle (1.1): Übersicht physikalisch/chemischer sowie optischer Sortiermethoden

Identifikations-technologie	Makro-/Mikro-Sortierung	Hauptsächliche Anwendung	Nachteile	Entwicklungs-stand
Röntgen-Fluoreszenz [Pas00]	✓/○	Identifizierung von PVC	Neben PVC/PET können keine anderen Kunststoffe identifiziert werden	Industrieller Einsatz
Densimetrisch [Nia13]	○/✓	Trennung von leichteren Polyolefinen (HDPE) von schwereren Nicht-Olefinen	Keine Sortierung komplexer Kunststoffmischungen; Dichten müssen sich signifikant voneinander unterscheiden	Industrieller Einsatz
Magnetische Dichte (Magnetic Densisty) [Hu11]	○/✓	Schnelle Trennung von wenig komplexen Kunststoffmischungen	Dichten der zu sortierenden müssen sich signifikant voneinander	Industrieller Einsatz
Triboelektrisch [Nia13]	○/✓	Kostengünstige Sortierung	Keine Trennung komplexerer Mischungen verschiedener Kunststofftypen; Kunststoff Flakes müssen sauber und trocken sein	Industrieller Einsatz
Optisch [All01]	✓/✓	Sortierung basierend auf der Farbe des Kunststoffs	Polymertyp wird nicht erkannt	Industrieller Einsatz
NIR-Spektroskopie [Pas00]	✓/✓	Schnelle Identifikation von Flaschen	Nicht geeignet für schwarze oder feuchte Kunststoffe	Industrieller Einsatz
MIR-Spektroskopie [BPS15]	✓/○	Sortierung von schwarzen Kunststoffen möglich	Limitierte Messrate und optische Auflösung; Kostenintensive Hardware	Pilotprojekt
Atom-Emissions-spektroskopie [Kri99]	○/✓	Hohe Messrate; Identifikation von schwarzen Kunststoffen	Probleme bei der Klassifikation von PP und Thermoplastischer Stärke	Industrieller Einsatz

Sortier- bzw. Identifikations-Technologien einschließlich den bevorzugten Anwendungsgebieten, etwaigen Einschränkungen und dem aktuellen Entwicklungsstand. Nachfolgend werden die verschiedenen Technologien näher beschrieben

Röntgenfluoreszenzspektroskopie

Die Röntgenfluoreszenzspektroskopie ist eine Methode um die Präsenz und Menge eines bestimmten Elements in dem zu untersuchenden Medium zu bestimmen [Rii00]. Die meisten Röntgenfluoreszenzspektrometer eignen sich zur Quantifizierung bzw. zur Bestimmung der Menge von chemischen Elementen, die schwerer sind als Natrium. Sie ermöglicht damit die Analyse der elementaren Zusammensetzung des zu sortierenden

Mahlguts. Aufgrund dieser Fähigkeit eignet sich die Röntgenfluoreszenzspektroskopie besonders gut zur Identifikation von PVC und zu dessen in der Praxis oftmals erforderlichen Unterscheidung von PET. Sie wird daher u.a. verstärkt beim Recycling von Verpackungsmaterial, im speziellen Trinkflaschen, die entweder aus PVC oder PET hergestellt werden, eingesetzt. Zur Analyse der Röntgen-Fluoreszenz muss das zu untersuchende Material zunächst mit niederenergetischer Röntgenstrahlung angeregt werden, die noch ausreichend stark ist um Elektronen der K- und L- Schalen in den Atomen des Materials freizusetzen. Die dadurch entstandenen freien Stellen werden unter Emission einer für das jeweilige chemische Element charakteristischen sekundären Röntgenstrahlung durch Elektronen aus höheren Schalen aufgefüllt. Die Präsenz eines bestimmten Elements führt daher zu spezifischen Energiespitzen im Röntgen-Fluoreszenzspektrum und ermöglicht somit dessen Identifikation. Im Falle von PVC führt die Anregung von Chlor-Atomen zur Emission einer charakteristischen Strahlung, die eine eindeutige Identifikation ermöglicht. Die ersten industriellen Anlagen zur Sortierung von PVC aus gemischten Polymeren wurden bereits in den 80er Jahren von der Firma National Recovery Technologies Inc. (NRT) entwickelt [Rii00]. Die Sortieranlage NRT VinylCycle beispielsweise ermöglicht laut Hersteller die Sortierung von bis zu 3 Tonnen an PVC Behältern pro Stunde mit einer Korrektklassifikationsrate[1] von 99%.
Schwierigkeiten ergeben sich jedoch bei der Sortierung von Materialien basierend auf chemischen Elementen mit einer vergleichsweise niedrigen Ordnungszahl. Da die meisten eingesetzten Kunststoffe wie beispielsweise Polyethylen (PE), PP oder PET nur Elemente mit geringer Ordnungszahl (H, C und O) enthalten, können diese mittels Röntgenfluoreszenzspektroskopie nicht voneinander unterschieden werden. Die vergleichsweise hohe Systemkomplexität und Anlagenkosten sowie potentielle Gesundheitsrisiken und Sicherheits-Auflagen, die mit dem Einsatz der Röntgenstrahlung verbunden sind, erweisen sich für die Praxis als nachteilig.

Densimetrische Kunststoffsortierung

Densimetrische Sortiersysteme ermöglichen die Trennung von Kunststoffen in einem fluiden Medium, die sich in ihrer Dichte deutlich (>0,12 g/cm^3, [Mar14]) unterscheiden. Sie werden zur Mikrosortierung eingesetzt, wobei zwischen zwei Ausführungsformen unterschieden werden kann: sogenannte Sink-Flotation-Systeme und Froth-Flotation Systeme. Sink-Flotation-Systeme sind vergleichsweise einfach aufgebaut, wobei das zu recycelnde Gut in einen Tank mit einem flüssigen Medium wie beispielsweise Wasser gefüllt wird. Die Dichte des Mediums muss jeweils zwischen den Dichten der zu trennenden Polymer Typen liegen, so dass eine Sorte im Tank absinkt während die andere Fraktion an der Oberfläche schwimmt. Diese Methode eignet sich gut, um leichtere Polyolefine (HDPE,LDPE,PP) von schwereren Nicht-Olefinen (PET,PVC, PE]) zu trennen [Bru00].
Neben Sink-Flotation Systemen werden zur Mikrosortierung von Polymeren auch die in der Erzaufbereitung oder zur Abtrennung von Farbpigmenten beim Papierrecycling häufig zu findenden Froth-Flotation Systeme eingesetzt. Die Grundidee besteht darin, Partikel mit unterschiedlicher Oberflächenbenetzbarkeit voneinander zu trennen. Das zu sortierende Feststoffgemisch wird in ein sogenanntes Flotationsbad, eine wässrige Dispersion,

[1] Anteil korrekt klassifizierter Objekte - siehe [Kro16]

geleitet, die von Gasblasen durchströmt wird. Das Flotationsbad enthält dabei spezielle Tenside, die die Oberflächenbenetzbarkeit des zu trennenden Polymers herabsetzen und dessen Oberfläche damit hydrophob machen, so dass die das Flotationsbad durchströmenden Gasblasen daran haften können. Diese verleihen den zu abzutrennenden Partikeln Auftrieb, so dass diese im Flotationsbad nach oben steigen und in der Schaumschicht an der Oberfläche, die durch entsprechende Schäumungsmittel erzeugt wurde, haften bleiben. Die sich in der Schaumschicht befindlichen Partikel können zusammen mit dieser abgeschöpft werden. Dieses Verfahren kann unter anderem zur Trennung von PET und PVC Polymeren verwendet werden wobei von [Mar00] durchgeführte Experimente im Labormaßstab eine Reinheit des PVCs von 99,3 % erreichten. Ein von [Car10] im industriellen Maßstab durchgeführter Test zur Trennung von PET und PVC zeigt als Resultat eine Reinheit der getrennten PET- und Polymerfraktion von 97,2 %.
Da sich bei der densimetrischen Sortierung die zu trennenden Polymere signifikant in ihrer Dichte bzw. Oberflächenbeschaffenheit (hydrophil/hydrophob) unterscheiden müssen, eignet sich diese Methode nicht zur Sortierung von Kunststoffen, die sich beispielsweise nur in Ihrer Farbe unterscheiden.

Densimetrische Kunststoffsortierung in Ferrofluiden

Diese Methode nutzt zur Sortierung von Polymeren ebenso wie Froth-Flotation und Sink-Flotation Systeme die unterschiedlichen Dichten verschiedener Kunststofftypen aus. Als Medium zur Separierung wird dabei eine Flüssigkeit eingesetzt, die magnetisierbare Eisenoxid-Partikel mit einem Durchmesser von 10 nm bis 20 nm enthält [Hu11]. Die zu sortierenden Kunststoffe werden zur Mikrosortierung in diese Flüssigkeit gegeben und durchströmen zusammen mit dieser einen Kanal, entlang dessen Grundfläche sich ein Permanentmagnet befindet [Luc14]. Da die Feldstärke des Magneten mit zunehmenden Abstand von den Polen abnimmt und damit die Anziehung der Eisenoxid-Partikel nachlässt, entsteht vom Magneten ausgehend ein Dichtegradient in der magnetisierbaren Flüssigkeit, wobei deren Dichte mit zunehmenden Abstand vom Magneten geringer wird. Es bilden sich horizontale Schichten unterschiedlicher Dichte in der magnetisierbaren Flüssigkeit aus, womit in einem Prozessschritt mehrere Kunststofftypen unterschiedlicher Dichte sortiert werden können. Die wesentlichen Vorteile dieser Methode liegen im hohen Durchsatz, in den geringen Betriebskosten sowie in der Möglichkeit, Kunststoffteilchen zu sortieren, die sich in ihrer Größe stark voneinander unterscheiden [Hu11] . Entsprechend [Bak09] liegen die Kosten für die notwendige Ausrüstung bei ca. 1 Million € um einen Durchsatz von 5 Tonnen/Stunde zu erreichen. Die variablen Kosten, die für die Erneuerung bzw. aufgrund des Verlusts der magnetisierbaren Flüssigkeit anfallen, liegen bei ca. 10 €/Tonne. Bei Tests zur Trennung von PP und PE im Labormaßstab [Bak09] wurden für PP nach zwei Durchläufen eine Reinheit von 98,1 % und eine True Postive Rate (Definition siehe Tabelle 6.1 in Abschnitt 6.3.2) von 72,4 % erreicht.

Triboelektrische Sortierung von Kunststoffen

Triboelektrische Sortiersysteme können zur Mikrosortierung von Kunststoffen eingesetzt werden, die durch Kontakt bzw. Reibung aneinander positiv oder negativ geladene Ladungsträger an der Oberfläche binden können [Til09]. Triboelektrische Ladungsträger

entstehen, wenn Materialien mit unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften aneinander reiben. Diese statische Aufladung ist besonders stark ausgeprägt bei Kunststoffteilchen mit geringer Leitfähigkeit und kann dazu verwendet werden, die aufgeladenen Partikel in einem elektrostatischen Feld voneinander zu trennen. Die Aufladung der Kunststoffteilchen kann beispielsweise durch deren Transport in einem mit Polytetrafluorethylen (PTFE) beschichteten und rotierenden Zylinder erfolgen. Durch Reibung der Kunststoffteilchen an benachbarten Kunststoffteilchen sowie an der Oberfläche des rotierenden Zylinders werden diese je nach Kunststofftyp positiv oder negativ aufgeladen. Die so aufgeladenen Kunststoffteilchen durchqueren im freien Fall einen Trennraum, der durch ein Elektrodenpaar begrenzt ist, an dessen Elektroden eine Gleichspannung angelegt wird. Das dadurch entstehende elektrostatisches Feld führt zu einer Trennung der Kunststoffteile, wobei jeweils drei Fraktionen entstehen: zwei pure Fraktionen und eine Mischfraktion mit Kunststoffteilchen, die an keiner der beiden Elektroden haften [Til09]. Der wesentliche Vorteil dieser Methode liegt in den geringen Kosten für die notwendige Ausrüstung. Von der Firma HAMOS GmbH wurde ein kommerzielles System entwickelt, das je nach Kunststofftyp nach Herstellerangaben zwischen 200 kg und 750 kg pro Stunde sortieren kann [Nia13]. Die Qualität der Trennung verschiedener Polymere hängt dabei jedoch sehr stark von den Oberflächeneigenschaften der zu sortierenden Kunststoffteilchen (Kunststoff-Flakes) ab. So können beispielsweise nur trockene und saubere Partikel voneinander getrennt werden. Entsprechend einem vom WRAP [Fos08] durchgeführten Test ist die Korrektklassifikationsrate (siehe Definition der mittleren Genauigkeit in Tabelle 6.1) der Triboelektrischen Sortierung im Hinblick auf industrielle Erfordernisse nicht ausreichend gut und nur für eine grobe Trennung von PVC und PET geeignet.

1.2.3 Sortierung basierend auf der Verwendung optischer/spektroskopischer Sensoren

Optische bzw. spektroskopische Systeme werden in der Regel zur berührungslosen und zerstörungsfreien Identifikation und Sortierung von Objekten (sowohl Makro- als auch Mikro-Objekte) eingesetzt [Nia13]. Im Wesentlichen unterscheidet man dabei zwischen monochromen Bildaufnahmesystemen, multispektralen Farbmesssystemen und hyperspektralen Spektroskopie-Messsystemen, die Reflexions- oder Transmissionsspektren in verschiedenen Wellenlängenbereichen des elektromagnetischen Spektrums (sichtbarer Bereich (VIS), sichtbarer Bereich bis nahes Infrarot (VNIR), nahes Infrarot (NIR), mittleres Infrarot (MIR)) akquirieren. Da im Rahmen dieser Arbeit auch optische Messtechnik zur Identifikation von Kunststoffteilchen zum Einsatz kommt, soll anhand von Abbildung 1.4 die Integration eines solchen Systems in ein Sortiersystem, wie man es häufig in der Industrie findet, erläutert werden. Das Mischgut wird dabei einer Vereinzelung zugeführt, die Objekte entlang von Bahnen auf einem Förderband anordnet. Die vereinzelten Flakes werden durch das Sichtfeld eines optischen Messsystems durchgeführt, das je nach Typ des optischen Aufnahmesystems Bild- oder Spektraldaten erfasst. Diese werden einem Auswertealgorithmus zugeführt, der die Kunststoffteilchen klassifiziert und anhand der Ergebnisse eine Matrix von Luftdüsen angesteuert. Durch gezielte Initiierung von Luftströmen könnten die Kunststoffteilchen entsprechend dem Klassifikationsergebnis in zwei oder mehrere Fraktionen getrennt werden. Für die zu Grunde liegende optische

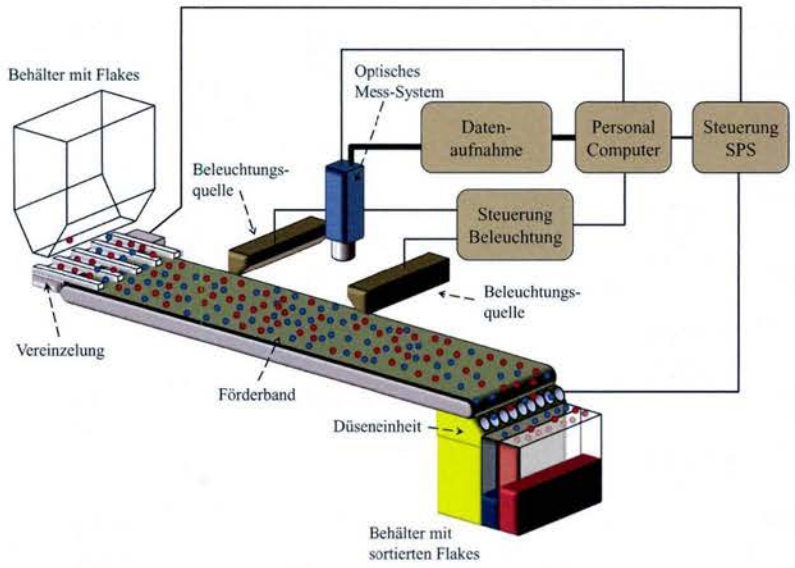


Abbildung (1.4): Schematische Darstellung einer Kunststoffsortieranlage mit optischem Messsystem zur Identifikation von Kunststoffen

Sensorik gilt generell, so wie bei allen Sensor-gestützten Sortierverfahren, die Forderung der Echtzeitfähigen an Datenaufnahme und -verarbeitung.

Sortierung nach Farben

Farbmesssysteme, die meist auf Zeilenkameras oder Punktsensoren basieren, werden beispielsweise dazu verwendet, um Kunststoffe in Gruppen gleicher Farbe zu sortieren bzw. um Verunreinigungen bestimmter Farbe oder transparente Objekte auszusortieren [All01]. Industrielle Sortiersysteme erreichen dabei bei der Farbsortierung von Kunststoff Flakes mit Mindestabmessungen von 2,5 mm Größe einen Durchsatz von 6.5 Tonnen/Stunde [NRT15]. An dieser Stelle soll hervorgehoben werden, dass Kunststoffteilchen unterschiedlichen Typs nur dann getrennt werden können, wenn sich diese in ihrer Farbe unterscheiden.

VNIR- und NIR-Spektroskopie

Bildgebende Spektroskopiesysteme haben in den letzten Jahren aufgrund des technologischen Fortschritts und infolge sinkender Systemkosten zunehmend an Bedeutung in verschiedensten industriellen Bereichen gewonnen. Ursprünglich für Fernerkundungs-Applikationen (z.B. militärische Überwachung und Target-Identifikation, Umweltüberwachung, Mineralogie, etc.) entwickelt und eingesetzt, finden sie in zahlreichen Bereichen wie beispielsweise der Medizin, der Lebensmittelindustrie, Pharmazie und Agrarwirtschaft ihre Anwendung. Im Gegensatz zu klassischen Farbsensoren oder Farbkameras ermöglichen Spektroskopie-Messsysteme im Wellenlängenbereich VNIR (400 nm bis 1000 nm) und speziell NIR (1000 nm bis 2500 nm) unter anderem Einblicke in die chemische Zusammensetzung verschiedenster Materialien [Tat05]. So kann beispielsweise mit VNIR-Messsystemen entsprechend [Gos09] die Oberflächenqualität und -beschaffenheit

von Polymer-Folien zerstörungsfrei überprüft werden, die sich aus einer Mischung mehrerer Kunststofftypen zusammensetzen und z.B. zur Erzeugung von Plastiktüten verwendet werden.
In den vergangenen Jahren haben sich bevorzugt NIR Spektroskopiesysteme zur automatisierten Identifikation und Sortierung verschiedenster Materialien im Kontext von Festkörper-Recyclingapplikationen etabliert [Ser11]. So wurden u.a. erfolgreiche Studien zur Klassifikation zellulosebasierter Materialien [Tat05], synthetischer Polymere [Lei03], Polyolefine [Ser11],[Hu13] und zur Trennung von PET und Polylactide (PLA) Polymeren [Ulr13] durchgeführt. Die zu klassifizierenden Objekte werden dabei ausreichend intensiver NIR-Strahlung, die z.B. mit Halogenlampen erzeugt wird, ausgesetzt. Die von den zu trennenden Kunststoffen reflektierten Spektren werden in der Regel mit Spektralkameras erfasst und weisen eindeutige Charakteristika auf, die Rückschlüsse auf die chemisch-physikalischen Eigenschaften verschiedener Objekte erlauben. Die so akquirierten Spektren werden im Rahmen der Klassifikation mit Referenzspektren bekannter Materialien verglichen.
Der wesentliche Vorteil von NIR-basierten Systemen liegt in deren hohen Aufnahme- und Verarbeitungsgeschwindigkeit, die einen hohen Durchsatz in der Mikrosortierung von Kunststoffteilchen ermöglicht. Durch die Aufnahme mehrerer Spektren pro Objekt kann die Zuverlässigkeit der Klassifikation gesteigert werden [Nia13]. Aufgrund dieser Vorteile setzen dutzende Hersteller von kommerziellen Sortieranlagen NIR-basierte Sensorsysteme ein. Beispielsweise ermöglicht Titech's PolySort® System laut [Nat09], PLA Flaschen aus einem PET Abfallstrom mit einer Korrektklassifikationsrate von 97,5% auszusortieren, wobei in Abhängigkeit der Förderbandbreite ein maximaler Durchsatz von 5 Tonnen pro Stunde erreicht wird. Ein vergleichbares System zur Sortierung von Kunststoff Flakes vom Hersteller Steinert GmbH, das UniSort® Sortiersystem erreicht eine Reinheit (entspricht dem Positive Predictive Value - Definition siehe Tabelle 6.1 in Abschnitt 6.3.2) von ca. 90% bei einem Durchsatz von maximal 2 Tonne pro Stunde [STE15]. NIR-Sortiersysteme werden nicht nur zur Trennung von bestimmten Kunststofftypen, sondern auch zur Detektion und Charakterisierung von Verunreinigungen in sekundären Abfallströmen, die beispielsweise von dichtebasierten Sortiersystemen erzeugt werden [Ser10], eingesetzt.
Ein Schlüsselnachteil im Hinblick auf die Sortierung von Kunststoffen ergibt sich aus der Präsenz verschiedenster Farbpigmente, Zusätze und Füllstoffen, die während der Produktion in die Kunststoffe eingebracht werden. Dies resultiert in einer Vielzahl verschiedener NIR-Spektren für einen bestimmten Kunststofftyp, welche alle als Referenz bekannt sein müssen. Außerdem können NIR Systeme nicht zur Trennung feuchter oder schwarzer Kunststoffe herangezogen werden, da zur Färbung dieser in der Regel sogenanntes "Carbon Black - Industrieruß (CB)" verwendet wird [Dvo11], das die auf die Kunststoffe auftreffende NIR-Strahlung fast vollständig absorbiert. Dies führt zu äußerst geringen Intensitäten im Reflexionsspektrum, welche eine Extraktion aussagekräftiger Merkmale und damit eine zuverlässige Klassifikation verhindern. Um diese Problematik mit schwarzen Kunststoffen zu umgehen, könnten laut [Dvo11] CB-Farbpigmente durch spezielle Farbstoffe ersetzt werden, die Licht im sichtbaren Bereich fast vollständig absorbieren, aber im NIR ausreichend stark reflektieren. Bestehende Sortiersysteme könnten an diese neuen Farbstoffe angepasst werden. Der Nachteil solcher Farbstoffe liegt jedoch

in der im Vergleich zu CB geringeren Deckkraft, was mitunter höhere Konzentrationen erfordert, sowie in etwas höheren Materialkosten (laut [Dvo11] liegen die Mehrkosten pro Tonne Kunststoff bei ca. 100 € bis 200 €).

Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie ermöglicht ebenso wie die NIR-Spektroskopie die Identifikation von Kunststoffen anhand deren molekulare Zusammensetzung [Tsu09]. Die zu untersuchende Probe wird dabei mit monochromatischem Licht bestrahlt, das beim Auftreffen auf die Moleküle gestreut wird. Das resultierende Spektrum enthält neben den intensiven Spektrallinien auf Anregungswellenlänge (Rayleigh-Streuung) noch zusätzliche Spektrallinien, die durch unelastische Stöße zwischen Photonen und Molekülen entstehen können. Letztere werden durch den sogenannten Raman-Effekt beschrieben, wobei die durch den unelastischen Stoß zwischen Photon und Molekül aufgenommene oder abgegebene Energie genau der Differenz zwischen zwei Schwingungszuständen entspricht. Durch den Aufprall des Photons auf das Molekül wird dieses auf ein mit dem Photon gemeinsames virtuelles Schwingungsniveau angehoben. Befand sich das Molekül zuvor in einem Schwingungsgrundzustand und kehrt das Molekül als Folge des Stoßprozesses vom virtuellen Schwingungsniveau auf einen angeregten Schwingungszustand (Absorption von Energie des Photons) unter Abgabe eines Photons geringer Energie (verglichen mit dem anregenden Photon) zurück, so spricht man von der sog. Stokes-Raman-Streuung. Das gestreute Photon ist gegenüber der Erregungsstrahlung rot verschoben. Befand sich das Molekül vor dem Stoßvorgang bereits auf einem angeregten Schwingungszustand (bei Raumtemperatur selten), so kehrt das Molekül vom virtuellen Schwingungszustand in den Grundschwingungszustand zurück, wobei als Folge des Streuprozesses Energie aus dem Molekül auf das Photon übertragen wird, so dass dieses gegenüber der eingehenden Strahlung über eine höhere Energie und damit geringere Wellenlänge verfügt. Man spricht in diesem Zusammenhang von der Anti-Stoke-Ramanstreuung, wobei das gestreute Photon gegenüber dem Anregungslicht als blau verschoben erscheint. Je nach Wellenlänge des Anregungslichts kann die für ein bestimmtes Material charakteristische Raman-Streuung im VIS, NIR oder nahem Ultraviolett (UV) präsent sein [Mer11].
Der wesentliche Vorteil dieser Methode gegenüber NIR-Spektroskopie liegt in der geringeren Anfälligkeit gegenüber H_2O und CO_2 in der umgebenden Luft oder an der Oberfläche des Kunststoffs, sowie in den ausgeprägten schmalen Raman Banden im Spektrum, welche aus Sicht der Klassifizierung charakteristische Merkmale darstellen. Prototypen werden sowohl in [Som01] als auch [Tsu09] beschrieben. Eine von [Kaw14] implementierte Prototypanlage, bestehend aus 50 Raman Spektrometer inklusive Beleuchtungsquellen (diodengepumpte Laser mit 785 nm), ist in der Lage, bei einer Messzeit von 3 ms bis zu 600 kg an Kunststoffteilchen pro Stunde der Typen PP, PS und Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisat (ABS), voneinander zu trennen, und erreicht dabei eine Reinheit von 98%.
Neben diesen Vorzügen besitzt diese Methode auch signifikante Einschränkungen, speziell im Vergleich zu NIR-basierten Systemen. Die Intensität der Raman-Streuung ist nur sehr schwach ausgeprägt [Kaw14], wodurch entsprechend leistungsstarke und kostenintensive Laser-Lichtquellen erforderlich sind, deren Lebensdauer gegenüber z.B. LED-

Lichtquellen stark eingeschränkt ist. Auch die in Kunststoffen in der Regel präsente Autofluoreszenz, die sich den Raman Banden im Spektrum überlagert, beeinflussen mitunter die erzielbare Reinheit der recycelten Kunststoffe. Entsprechend [Mer11] können bei industrietauglichen Messzeiten auch keine schwarzen Kunststoffe klassifiziert werden.

MIR-Spektroskopie

Ein Verfahren, das prinzipiell auch Potential für die Sortierung von schwarzen Kunststoffen zeigt, ist die MIR-Spektroskopie. Der wesentliche Vorteil im Vergleich zu NIR-Spektrokopie besteht darin, das die Absorption der eingehenden Strahlung durch CB im MIR Bereich im Vergleich zum sichtbaren oder NIR Wellenlängenbereich weniger stark ausgeprägt ist [Mur01]. Diesem Vorteil stehen jedoch auch einige nicht zu vernachlässigende Nachteile hinsichtlich der verwendbaren Ausrüstung gegenüber: Mögliche Limitierungen ergeben sich durch eine im Vergleich zu kommerziell verfügbaren Systemen längere Messzeit, ein bedingt durch lokale Schmelzvorgänge im Kunststoff infolge der intensiven MIR-Bestrahlung resultierendes schlechteres Signal-zu-Rausch Verhältnis der Sensorsignale, eine geringere räumliche Auflösung, sowie in der Empfindlichkeit gegenüber der Oberflächenbeschaffenheit des zu sortierenden Guts [Dvo11]. Außerdem muss der Arbeitsabstand zwischen Sensorik und Sortiergut gering sein. Trotz dieser Nachteile wurde erst kürzlich von der Steinert GmbH in Kooperation mit EVK DI Kerschhaggl Gmbh [BPS15] ein Prototyp vorgestellt, der eine MIR-Spektralkamera verwendet, um schwarze Kunststoffe identifizieren und sortieren zu können. Mit einem in MIR-Bereich zwischen 3000 nm und 5000 nm sensitiven Sensor soll das System laut Hersteller in der Lage sein, bis zu 3 Tonnen pro Stunde an Kunststoffteilchen sortieren zu können. Angaben zur erreichbaren Reinheit der sortierten Kunststoffe konnten auf der Projekthomepage nicht gefunden werden (Stand: 13.08.2015).

Laser-Spektroskopie

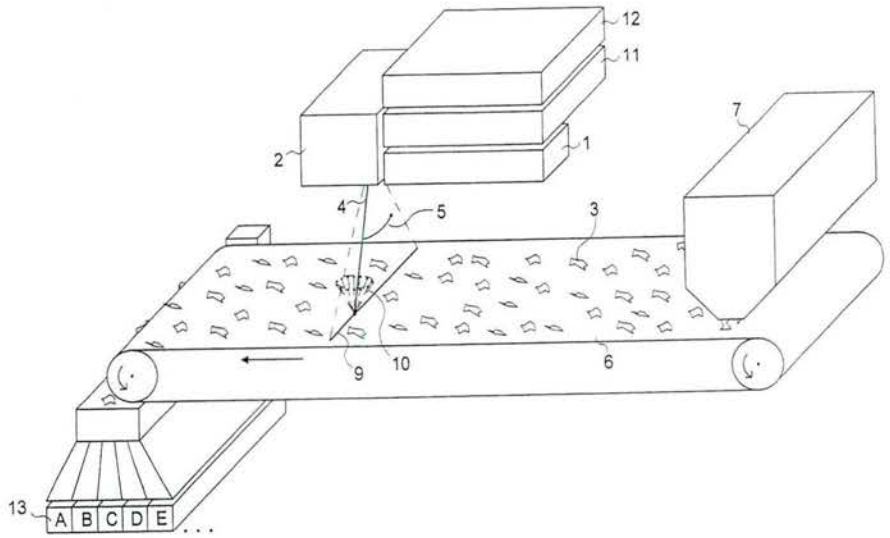
Die Laser-Spektroskopie fasst Verfahren zusammen, mit denen unter Verwendung eines Lasers atomare- und molekulare Zusammensetzungen von Substanzen untersucht werden können. Die von Atomen und Molekülen emittierten Spektren sind dabei charakteristisch für das jeweilige Element und ermöglichen dessen Identifikation. Für die Klassifizierung von Kunststoffen sind prinzipiell die folgenden Verfahren geeignet: Laser-induzierte Breakdown Spektroskopie (LIBS) und Laser-induzierte Fluoreszenz Spektroskopie (LIFS) sowie Raman-Spektroskopie (siehe Abschnitt 1.2.3) [Bar06].
LIBS ist eine Form der Atom-Emissionsspektroskopie, wobei mittels einem im Nanosekunden Bereich gepulsten, hochenergetischen und fokussierten Laserstrahls eine geringe Menge an Material (wenige pg) von der Oberfläche der Probe verdampft wird. Es bildet sich dadurch unter hoher lokaler Erwärmung ($> 1.0000 \cdot 10^4$ K) ein Plasma aus, welches sich aus ionisierten Atomen und Ionen zusammensetzt. Einige 100 ns nach dem Ende des Laserpulses kühlt das Plasma ab, wodurch die angeregten Atome, Ionen und Moleküle unter Emission eines charakteristischen Linienspektrums rekombinieren. Das bei der Rückbildung des Plasmas emittierte Licht kann mittels eines hochauflösenden Spektrometers erfasst werden und lässt Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung des Kunststoffs zu. Obwohl dieses Verfahren die Möglichkeit bietet, Kunststoffe in weniger

als 1 µs zu identifizieren, erfordert dessen konkrete Umsetzung noch entsprechende Forschung und Sensorik. [Dvo11].
Ebenso wie LIBS liefert LIFS Informationen über die chemische Zusammensetzung von Substanzen und eignet sich daher zum Nachweis diverser Atome und Moleküle. Die zu untersuchende Substanz wird dabei mit einem Laser bestrahlt, dessen Wellenlänge auf den Absorptionsbereich der in der Substanz enthaltenen Moleküle abgestimmt ist. Ein Teil dieser sich im Grundzustand befindlichen Moleküle absorbiert das Laserlicht und wird zum Übergang in einen höheren Energiezustand angeregt. Bei der Rückkehr vom angeregten Zustand in den Grundzustand emittiert ein Teil dieser Moleküle Licht, das als Fluoreszenz bezeichnet wird. Basierend auf dieser Methode hat die Unisensor GmbH ein kommerziell verfügbares System (Powersort 200®) entwickelt, das laut Hersteller geschredderte Kunststoffteilchen mit einem Durchsatz von 2 TonnenproStunde trennen kann. Da sich dieses Systemkonzept von klassischen Sortiersystemen basierend auf NIR-Spektroskopie doch erheblich unterscheidet und durchaus als Konkurrenz zu dem in dieser Arbeit entwickelten Messsystem betrachtet werden kann, soll das Konzept mit Abbildung 1.5a näher veranschaulicht werden. Die zu sortierenden Kunststoffteilchen werden vom System (siehe Abbildung 1.5b) zeilenweise mit einem Laserstrahl abgetastet, so dass durch Streuung, Fluoreszenz, Laser-Raman Streuung, Reflexion und anderen optischen Reemissionseffekten Sekundärlicht emittiert wird [Kri99], welches vom System aufgrund spezieller patentierter Vorkehrungen mit einer Messrate von 1 Million Spektren/Sekunde erfasst wird. Durch Analyse dieser Spektren erzielt das System bei der Sortierung der Kunststoffteilchen eine Reinheit von 99,7% [Dvo11]. Während bei einem von [Dvo11] durchgeführten Test schwarze Flakes vom Typ PET und PS mit einer hohen Korrektklassifikationsrate identifiziert wurden, konnten PP und stärkebasierte Kunststoffe nicht korrekt klassifiziert werden. Eine Durchsicht der zugehörigen Patentschriften, aus denen auch Abbildung 1.5b entnommen wurde, lässt vermuten, dass die Systemkosten aufgrund der verhältnismäßig hohen Komplexität im Vergleich zu NIR-basierten Systemen deutlich höher sind.

1.2.4 Marker-basierte Sortierung

Nicht alle Kunststoffsorten können mit den zuvor beschriebenen Verfahren sortiert werden. Speziell mit CB dunkel gefärbte Kunststoffe stellen optische Sortierverfahren vor große Schwierigkeiten, da die intrinsischen Eigenschaften der Kunststoffe durch die zusätzlichen Farbpigmente maskiert und daher sensorisch nur sehr schwierig erfasst werden können. Eine vielversprechende Möglichkeit, dieses Problem zu lösen, besteht in der Ergänzung der optischen Charakteristika von Kunststoffen durch zusätzliche Merkmale. Diese neuen Merkmale werden mit Hilfe von sogenannten Tracern bzw. Markern realisiert, die während der Produktion in die Kunststoffe gemischt werden und diese anhand eindeutiger optischer respektive spektroskopischer Signaturen (vergleichbar mit einem Fingerabdruck) identifizierbar machen. Markertechnologien können u.a. auch zur Bestätigung der Echtheit verschiedener Objekte wie Banknoten, Ausweisen und verstärkt auch von industriellen und elektronischen Bauteilen eingesetzt werden. Forschungsgruppen haben sich in den vergangenen drei Jahrzehnten mit der Entwicklung von markerbasierten Sortiersystemen beschäftigt. Tabelle 1.2 zeigt einen Überblick an möglichen Markie-

(a) Frontalansicht mit Flake-Silo, Vibrationsförderer, Fallschächten und Sortiereinheiten; Quelle: [Kri09]



(b) Funktionsschema: (1)...Laser, (2)...Optisches System, (3)...Granulatmaterial, (4)...Laserstrahl, (5)...Winkelbereich, (6)...Förderband, (7)...Silo mit Fördergut, (9)...punktweise Beleuchtung durch gepulsten Laser, (10)...von Flakes emittiertes Sekundärlicht, (11)...Spektrometer, (12)... Elektronik mit Auswerteeinheit, (13)...Behälter mit getrennten Kunststoffteilchen; Quelle: [Kri99]

Abbildung (1.5): Powersort200© System für die Erkennung und Trennung von Kunststoffteilchen basierend auf Hochgeschwindigkeits-Laser-Spektroskopie

Tabelle (1.2): Übersicht von Markierungskonzepten für die Sortierung von Kunststoffen; Quelle: [Mar14], übersetzt und ergänzt durch den Autor

Verfahren	Referenz	Markertyp	Anregung/ Emission	Anregungs-quelle	Kunststoff-typ	Entwick-lungsstand
Fluoreszenz-lebensdauer	[Lut92]	Fluoreszenz-lebensdauer: 10^{-2}s bis 10^{-9}s	UV / 450 nm bis 640 nm	Gepulste Xe-non Lampe	Farbloses LDPE	Labor
Fluoreszenz-intensität	[Com93]	Seltene Er-den; Kon-zentration: 0,001 ppm bis 1 ppm	670 nm / 700...900 nm	Diode	Transparen-te Polymere	Labor
Fluoreszenz-intensität	[Sim98; Ahm04]	Phosphor Techno-logy Ltd, Konzen-tration: 0,5 ppm bis 20 ppm	UV / VIS	Xenon Lam-pe	Transparen-te Verpa-ckungen	Pilot; Rein-heit: 95 %
Fluoreszenz-intensität	[Mar12]	Seltene Er-den gedopt mit Metal-loxid	UV / VIS	Xenon Lam-pe	ABS & PP gefärbt mit CB	Labor
Magnetismus	[Man05]	Ferroma-gnetische Partikel%	Elektroma-gnetisch oder Magne-tisch	Permanent-oder Elektro-magnet	Dunkle Polyolefine und Styrene	Industriell
Röntgen-fluoreszenz-intensität	[Bez10; Bez11]	Seltene Er-den Oxide, 0,1%	Röntgen-Anregung: 5-10 keV; Emission: 20-50 keV	Röntgen-Generator	Dunkle Polymere	Pilot

rungskonzepten sowie deren mögliche Anwendung bei verschiedenen Kunststoffen. Wie aus Tabelle 1.2 erkennbar, unterscheidet man im Wesentlichen zwischen optischer, magnetischer und röntgenbasierter Markierung, wobei im industriellen Maßstab optische Marker bevorzugt werden. Im nachfolgendem Abschnitt sollen die relevantesten Studien kurz erläutert werden.

Optische Marker

Die ersten Konzepte zur Verwendung optischer Marker bei der Identifizierung von Kunststoffen wurden mit Beginn der 1990er Jahre entwickelt. Der Vorgang der Markierung wird auch als Labeling bezeichnet. Optische Marker werden meist mit Hilfe von Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzleuchtstoffen realisiert, die durch Licht in einem bestimmten Wellenlängenbereich angeregt werden und Licht in einem höheren oder niedrigeren Wellenlängenbereich emittieren. In diesem Zusammenhang spricht man auch von Down- oder

Upconversion.

1992 patentierte die Bayer AG erstmals ein Verfahren zur Identifikation von Polymeren durch Addition kleiner Mengen an Fluoreszenzleuchtstoffen zu Polymeren während deren Produktion [Lut92; Mei97]. Dabei wurden Leuchtstoffe eingesetzt, die im UV-Bereich anregbar sind und im sichtbaren Bereich Licht emittieren. Entsprechend [Mei97] können als Leuchtstoffe fluoreszierende Verbindungen aus der Gruppe der Cumarine, Benzofurane, Perylene, Benzantrone, Anthrapyrimidine oder Anthrapyridone eingesetzt werden. Insbesondere werden in [Mei97] die beiden seltenen Erden Europium (Eu) und Terbium (Tb) empfohlen, da diese sich eindeutig in deren Zentralwellenlänge voneinander unterscheiden und diese im Vergleich zu organischen Farbstoffen photostabiler sind.
Ebenso wie Bayer schlug auch [Com93] im Jahr 1993 vor, seltene Erden zur Markierung und Identifikation von Polymeren anzuwenden. Im Detail wurden Marker mit einer Konzentration zwischen 0.001 ppm und 1 ppm angewandt, die Strahlung im NIR sowohl absorbieren als auch emittieren wobei deren Emissionsbereich zwischen 700 nm und 900 nm liegt. Zur Anregung wurde eine Laserdiode eingesetzt. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, dass Emissionen im VNIR-Bereich schwierig zu messen sind, wenn das zu identifizierende Polymer mit CB gefärbt ist.

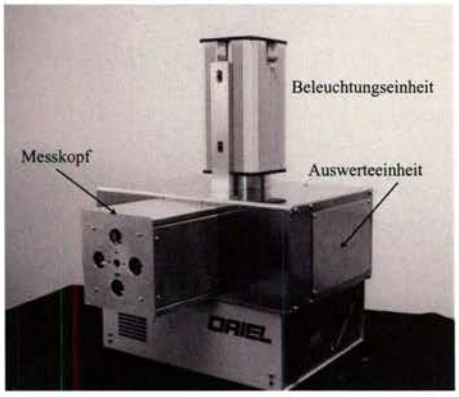
1993 patentierte Bayer basierend auf [Lut92] ein verbessertes Verfahren zur Kennzeichnung von Kunststoffen [Bec93; Lut96] wobei 4 Fluoreszenzleuchtstoffe eingesetzt wurden, die sich entweder in deren Emissionswellenlängen oder in den Zeitkonstanten der emittierten Fluoreszenzstrahlung (Emissionslebensdauer) unterscheiden. Damit wurde erstmals ein Verfahren vorgestellt, das nicht nur die Intensität in einem bestimmten Wellenlängenbereich, sondern auch die Lebensdauer der Fluoreszenzemissionen zur Identifikation der Kunststoffe nutzt. Unter Verwendung des binären Codierungsschemas können beispielsweise mit jeweils zwei sich in der Emissionswellenlänge unterscheidenden Leuchtstoffen, die sich auch in ihrer Lebensdauer voneinander unterscheiden, 2^4 -1=15 unterschiedliche Kunststoffe markiert und identifiziert werden. Entsprechend [Mar12] wird dieses System gegenwärtig im Biochemiesektor eingesetzt, wobei der Experimental-Prototyp über eine gepulste Anregungslichtquelle sowie über eine Kamera mit programmierbarer Verzögerung zwischen optischen Anregungsimpuls und Start der Belichtung des Kamerasensors verfügt. In Hinblick auf die Anwendung dieses Konzepts in industriellen Sortieranlagen gibt es jedoch kritische Faktoren zu beachten. Werden Seltene Erden eingesetzt, so haben diese zwar aus messtechnischer Sicht Vorteile aufgrund ihrer verhältnismäßig langen Fluoreszenzemissionslebensdauer, benötigen jedoch aufgrund ihrer in der Regel schmalbandigen Absorptionsspektren im Vergleich zu beispielsweise organischen Leuchtstoffen höhere Konzentrationen. Zudem kann eine Wechselwirkung zwischen mehreren Leuchtstoffen innerhalb eines Kunststoffs nicht ausgeschlossen werden, was die resultierenden Emissionslebenszeitkonstanten der einzelnen Leuchtstoffe verändern kann. Außerdem gilt dabei zu beachten, dass sich aufgrund der im Zeitbereich stattfindenden spektralen Überlagerung der einzelnen Leuchtstoff-bezogenen Emissionslebensdauer-Zeitkonstanten diese einzeln speziell bei einer Vielzahl an eingebrachten Leuchtstoffen mit einer nicht zu vernachlässigenden Messunsicherheit geschätzt werden können.

Neben den Studien von Bayer und BP (British Petrol) hat eine weitere Forschungsgruppe [Sim98; Ahm04] die Verwendung von organischen und anorganischen Markern

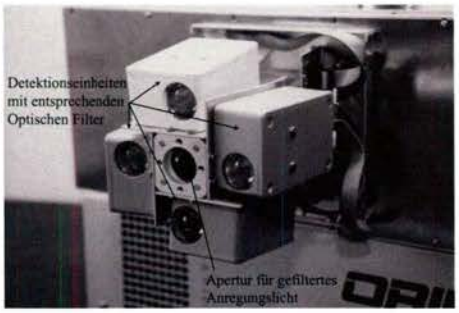
zur Identifikation und Sortierung von Kunststoffbehältern in der Verpackungsindustrie erforscht. Im Zuge dessen wurde ein entsprechendes Messsystem als Prototyp in einer Makrosortieranlage umgesetzt. Das entwickelte Messsystem (Abb.1.6a) besteht aus vier wellenlängenselektiven optischen Messeinheiten, die radial um die optische Achse des Anregungslichtstrahls positioniert wurden. Jede Messeinheit (Abb.1.6b) dient zur Erfassung der Präsenz eines Markers und beinhaltet deshalb einen auf den zu detektierenden Marker abgestimmten optischen Bandpassfilter, eine Fokussierungslinse sowie einen Photomultiplier (PMT) mit nachgeschalteter Auswerteelektronik [Ahm00]. Als Beleuchtungseinheit dient eine vertikal befestigte Xenon-Lampe (Abb. 1.6c) mit 50 W. Das Anregungslicht wird mit einer Linse kollimiert und mit Hilfe von konzentrisch angeordneten dichroitischen Spiegeln gefiltert, so dass eine Überlappung mit dem Fluoreszenzlicht vermieden wird. Aufgrund des gewählten Filteransatzes dürfen sich die Emissionsspektren einzelner Leuchtstoffe nicht überlappen. Für die Evaluierung dieses Systems wurden transparente Plastikflaschen aus verschiedenen Kunststofftypen (PVC, PET, PE, PP und HDPE) sowie Multilayer-Milchkartons mit Fluoreszenzmarker-Kombinationen markiert. Die Marker wurden dabei entsprechen einem binären Codierungsschema mit Konzentrationen zwischen 0,5 ppm und 20 ppm in die nativen Kunststoffe eingebracht [Ahm04]. Entsprechend [Ahm04] konnten die Kunststoff- und Multilayer-Kartonbehälter mit einer Reinheit von 95% sortiert werden, wobei als limitierende Faktoren für die Verarbeitungsgeschwindigkeit die Vereinzelungs- und Sortiereinheit angeführt wurden. Der entwickelte Prototyp ist auf Makro-Sortierung limitiert und kann auch keine schwarzen Kunststoffbehälter sortieren. Neben diesen Einschränkungen lässt sich dieses System nicht einfach für die Verwendung von mehr als 4 Marker erweitern. Sollen Leuchtstoffe mit Emissionsbanden in anderen Wellenlängenbereichen im VIS-Spektrum eingesetzt werden, so müssen unter Umständen andere optische Filter eingesetzt werden. Außerdem erscheint der gewählte Ansatz, der die Marker-Präsenz anhand simpler Schwellwertbildung hinsichtlich der maximalen Emissionsintensitäten ermittelt(Peakdetektor), nur bedingt geeignet für die Verwendung einer größeren Anzahl von Markern, die gegenseitig oder mit der intrinsischen Fluoreszenz der Kunststoffe spektral überlappen [Bru15].

Im Jahr 2007 beschäftigte sich eine französische Forschungsgruppe mit der Verwendung von UV-anregbaren Fluoreszenzmarkern zur Identifikation von EOL-Kunststoffen [Mar12] aus dem Automotive- und Elektronik-Sektor. Im Fokus dieser Studie lagen folgende Schwerpunkte: Auswahl geeigneter Marker; Erforschung der Einflüsse von Fluoreszenzpigmenten auf die mechanischen Eigenschaften der Kunststoffe, Reduktion der Fluoreszenzintensität durch Alterung oder durch zusätzliche Farbpigmente wie beispielsweise CB oder Titanoxid (T_iO_2). Entsprechend [Mar12] können die ausgewählten Marker in mit CB schwarz gefärbten Kunststoffen bei einer minimalen Konzentration zwischen 25 ppm und 100 ppm noch detektiert werden. Einer der Marker konnte jedoch aufgrund von Quenching (siehe Kapitel 2.1) in weiß gefärbten ABS nicht detektiert werden. Darüber hinausgehend wurde festgestellt, dass die Marker die mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen (ABS und PP) bis zu einer Konzentration von 250 ppm nicht beeinflussen.

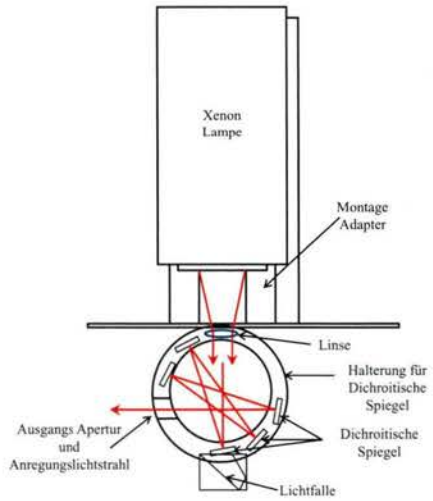
Messungen der Fluoreszenzspektren wurden mit Hilfe eines experimentellen Laboraufbaus, bestehend aus einer Xenon-Lampe mit optischem Filter, Monochromator und



(a) Messsystem bestehend aus Anregungsquelle, Detektionseinheit und Auswerteeinheit



(b) 4 optische Messeinheiten konzentrisch angeordnet um die optische Achse des Anregungslichtstrahls



(c) Anregungseinheit, bestehend aus Xenon Lampe, Kollimationsoptik sowie dichroitischen Spiegeln

Abbildung (1.6): Messsystem zur Erfassung der Emission von Fluoreszenzmarkern, die in Kunststoffbehälter während der Produktion eingebracht wurden. Quelle: [Ahm00], modifiziert durch den Autor

CCD-Kamera, durchgeführt. Ein solcher Aufbau ist jedoch für die Echtzeit-Sortierung von Kunststoffen in einer industriellen Anlage nicht geeignet, da der Monochromator das von den Farbstoffen emittierte Fluoreszenzlicht durch Rotation eines Beugungsgitters mechanisch spektral abtastet, was in Abhängigkeit der gewählten spektralen Auflösung und Emissionsintensität mehrere Sekunden oder sogar Minuten in Anspruch nehmen kann.

Röntgen-Marker

Als Alternative zu UV, VIS oder NIR Fluoreszenz-Markern wurde von [Bez11] die Verwendung von Röntgenfluoreszenz-Markern in Kombination mit Röntgenfluoreszenzspektroskopie zur Identifikation von Kunststoffen erforscht. Die Marker werden dabei mit Hilfe eines Röntgengenerators zur Emission von Röntgenfluoreszenz angeregt, welche mit Hilfe eines energiedispersiven Spektrometers (EDXRF) aufgenommen und anschließend zur Klassifikation der Kunststoffe ausgewertet werden kann. Die Röntgen Strahlen dringen dabei ca. 1 mm [Bez11] in den Kunststoff ein und ermöglichen so eine volumenbezogene, zerstörungsfreie Identifikation unabhängig von den Oberflächeneigenschaften und insbesondere von schwarzen Pigmenten im Kunststoff. Die Marker müssen einzigartig

sein, über eine hohe Röntgenfluoreszenz-Effizienz verfügen, sollen über eine Fluoreszenzemission im Energiebereich von 10 keV bis 60 keV verfügen, dürfen nicht toxisch oder radioaktiv sein und müssen in ausreichenden Mengen zur Verfügung gestellt werden können. Diese Anforderungen werden insbesondere von Seltenen Erden wie beispielsweise Yttrium, Lanthadnium, Cerium oder Europium erfüllt [Bez11]
Limitierungen, die einen industriellen Einsatz deutlich erschweren, liegen in den erforderlichen hohen Konzentrationen der Marker im Bereich von 100 ppm bis 1000 ppm (schwarze Kunststoffe[Mar14]) sowie in den verhältnismäßig langen Messzeiten, wobei beide Faktoren im Wesentlichen durch die Absorption der Röntgenfluoreszenz durch Moleküle in der die Kunststoffe umgebenden Luft bedingt ist [Mar14].

Magnetische-Marker

Während bei optischen Markern und Röntgenmarkern die Identifikation der Kunststoffe durch Auswertung der spektralen Fluoreszenzsignaturen der eingebrachten Marker erfolgt, wird bei diesem Verfahren die Magnetisierbarkeit von Kunststoffen durch eingebrachte magnetisierbare Partikel verändert, so dass verschiedene Kunststofftypen unterschieden werden können. Bei dem von [Man05] patentierten Verfahren werden paramagnetische Partikel mit einer Konzentration zwischen 0.05% und 5% eingebracht, so dass die Magnetisierbarkeit der Kunststoffe erhöht wird, ohne deren mechanische oder optische Eigenschaften zu verändern. Zu den bevorzugten Markermaterialien zählen Ferrometalle, Ferrosilizium und Magnetite. Der wesentliche Vorteil der magnetischen Marker besteht darin, dass sie eine Trennung der Kunststoffe unabhängig von deren Oberflächeneigenschaften und Farbe zulassen. Mit dem in [Man05] beschriebenen Verfahren können jedoch nur zwei verschieden Polymere voneinander getrennt werden. Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Markierungskonzepten können keine Mixturen bestehend aus mehr als 2 verschiedenen Kunststofftypen getrennt und somit auch kein Codierungsschema angewandt werden.

1.3 Konzept des Kunststoff-Recyclings basierend auf der Verwendung von Fluoreszenzmarkern

Betrachtet man die diversen Limitierungen der kommerziell oder im Labormaßstab heute verfügbaren Kunststoff-Sortieranlagen, so wird ersichtlich, dass beispielsweise densimetrische oder triboelektrische Verfahren stark in der Anzahl der gleichzeitig trennbaren Kunststoffe limitiert sind. Spektroskopische Systeme, die nur die intrinsischen Eigenschaften von Kunststoffen analysieren, können diese Limitierung grundsätzlich zwar aufheben, sind jedoch nicht in der Lage, dunkle und schwarze Kunststoffe mit ausreichender Zuverlässigkeit zu identifizieren. Das PowerSort 200© System ist zwar in der Lage, schwarze Kunststoffe zu identifizieren, wobei dies nicht jeden Kunststofftyp einschließt. Da die Eigenschaften von schwarzen Kunststoffen offensichtlich für die Erfassung in kommerziell verfügbare Sortiersysteme nicht ausreichend stark ausgeprägt sind bzw. verdeckt werden, erscheint es sinnvoll, den Kunststoffen zusätzliche Merkmale mit einer hinreichend starken Ausprägung hinzuzufügen, so dass diese zuverlässig erfassbar sind.

Vergleicht man verschiedene markerbasierte Sortierkonzepte, so zeigen Fluoreszenzmarker speziell in Hinblick auf die erforderlichen Einbringungskonzentrationen ein hohes Potential für die zuverlässige und wirtschaftlich attraktive Sortierung auch von schwarzen Kunststoffen. Da ca. 40% aller in Elektronik-Komponenten ([Mar12]) und der Großteil der in der Automobilindustrie eingesetzten Kunststoffe schwarz sind, ist deren Sortierbarkeit entscheidend für die erfolgreiche Umsetzung der bereits festgelegten Recyclingziele in Europa und der Welt [Pla13]. Die Implementierung eines markerbasierten Sortierkonzepts erfordert neben der technischen Umsetzbarkeit auch die entsprechende Unterstützung durch Produzenten und Verwerter von Kunststoffen, was durch politische und gesetzgeberische Rahmenbedingungen realisiert werden kann.

Abbildung 1.7 zeigt, wie ein auf Fluoreszenzmarkern basierendes Sortierkonzept in den Recyclingkreislauf von Kunststoffen integriert werden kann. Für die Umsetzung dieses Konzepts muss zunächst eine kleine Menge an Fluorophoren mit entsprechenden optischen Eigenschaften in den nativen Kunststoff miteingebracht werden. Diese Einbringung der Marker gegebenenfalls zusammen mit weiteren Additiven (beispielsweise UV Absorber, Glasfaser, Flammschutzmittel etc.) erfolgt im Rahmen der während des Produktionsprozesses stattfindenden Compoundierungsphase. Die Markerkonzentration muss dabei aus zwei primären Gründen so niedrig wie möglich gehalten werden: (a) In Hinblick auf die wirtschaftliche Attraktivität müssen die Zusatzkosten durch den Einsatz der Marker im Vergleich mit der Herstellung neuer Kunststoffe so gering wie möglich sein; (b) Die Fluorophore dürfen den zu markierenden Kunststoff weder in dessen mechanischen und strukturellen Eigenschaften, noch in dessen Aussehen verändern. Das Limit für die Einbringungskonzentration wird grundsätzlich durch die Fähigkeit des Messsystems bestimmt, die von den Fluorophoren emittierten und sensorisch erfassten Spektren mit einem so hohen Signal-zu-Rausch Verhältnis (SNR) messen zu können, dass eine zuverlässige Klassifikation der markierten Kunststoffe gewährleistet werden kann. Im Idealfall wird eine Korrektklassifikationsrate respektive True Positive Rate von 100% erreicht. Die SNR wird dabei vor allem durch die Empfindlichkeit und die zur Verfügung stehende Messzeit, die Intensität des Anregungslichts und die Quanteneffizienz und Konzentration der eingesetzten Marker bestimmt. Im Fall von schwarzen Kunststoffen sind generell höhere Konzentrationen erforderlich.

Entscheidend ist weiter, dass während der Verwendungsphase (Produktlebenszeit) der Kunststoffe müssen die eingesetzten Fluorophore Umwelt bedingten Einflüssen standhalten (z.B. Kunststoffteile in Kraftfahrzeugen). Die Fluoreszenzintensität der Marker darf also nicht oder nur unwesentlich bis zum Ende der Produktlebenszeit absinken.

Für das Recycling werden die EOL-Kunststoffprodukte gesammelt, zerlegt und in weiterer Folge zerkleinert woraus das sogenannte Mahlgut resultiert. Dabei muss die Polymer-Fraktion zuerst von anderen Werkstoffen wie beispielsweise Metallen befreit werden, was beispielsweise durch ein densimetrisches Sortierverfahren bewerkstelligt werden kann. Im Anschluss werden die bereinigten und auf einem Förderband transportieren Kunststoffteilchen von einem optischen Messsystem erfasst, das die Polymere anhand der von den Kunststoffen emittierten Fluoreszenzspektren identifizieren kann. Die Klassifikationsergebnisse werden danach an eine Sortiereinheit weitergeleitet, welche die identifizierten Kunststoffe sortenrein voneinander trennt und damit sogenannte

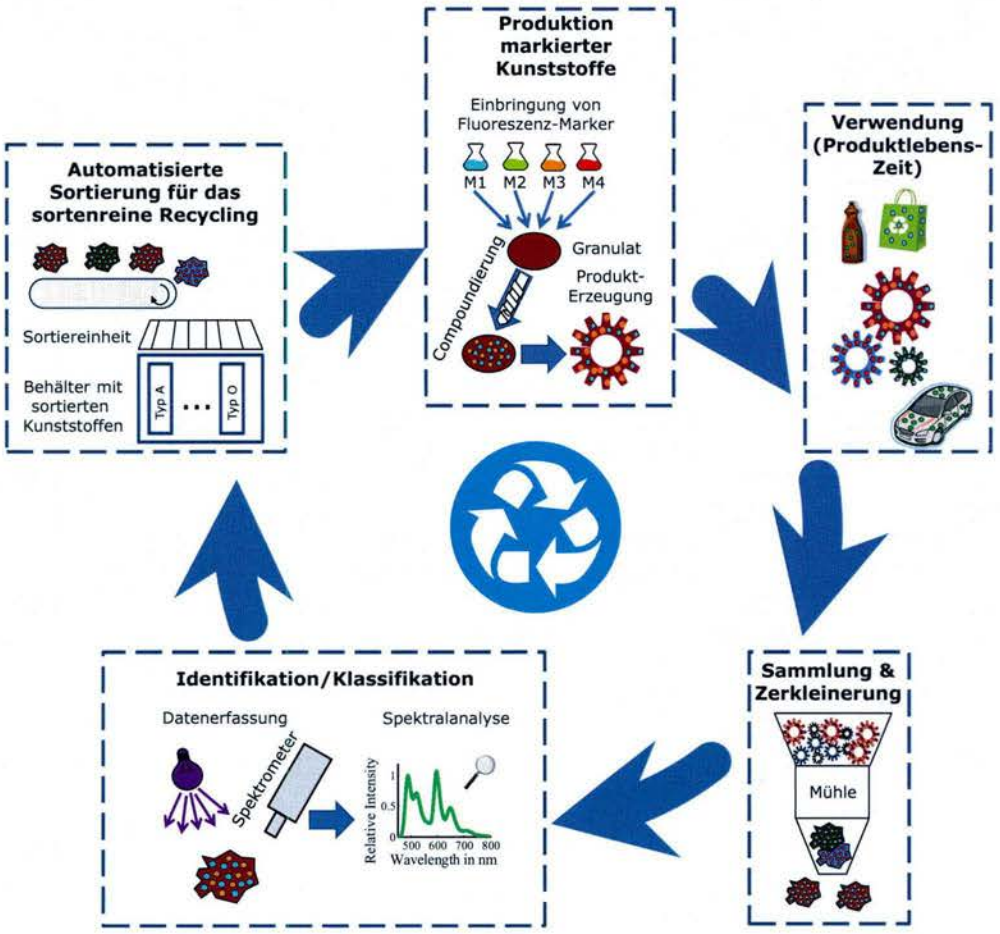


Abbildung (1.7): Recyclingkreislauf von Kunststoffen, die anhand der Emission von eingebrachten Fluoreszenzmarkern identifiziert werden können. Die wesentlichen Phasen in diesem Kreislauf sind: Produktion, Verwendung, Sammlung & Zerkleinerung, Identifikation/Klassifikation und Sortierung.

Sekundärkunststoff-Fraktionen erzeugt, die zur Produktion von neuen Kunststoffprodukten eingesetzt werden können. Bevor diese Sekundärkunststoffe eingesetzt werden können, muss überprüft werden, ob die Fluoreszenzintensität der ursprünglich eingebrachten Marker noch ausreichend groß ist. Ansonsten ist eine neuerliche Einbringung der Marker bzw. eine "Auffrischung" dieser erforderlich.

1.4 Problemstellung

Das Konzept der Fluoreszenzmarkierung von Kunststoffen zum Zwecke deren Identifikation wurde, wie bereits berichtet, von verschiedenen Forschungsgruppen ([Lut92; Lut96; Bec93; Han94; Ahm00; Mar12]) näher untersucht. Die Identifikation von Leuchtstoffen beruht dabei auf deren unterschiedlichen spektralen Emissionssignaturen und/oder deren verschiedenen Emissionslebensdauer-Zeitkonstanten. Während in den Untersuchungen von [Lut92; Lut96; Bec93; Han94; Mar12] die Anwendbarkeit verschiedener Leuchtstoffe sowie prinzipieller Messkonzepte ohne konkretem Hinweis auf deren industrielle Umsetzung im Vordergrund stand, stellte einzig [Ahm00] den Prototyp eines Messsys-

tems vor, dass nach dem Prinzip eines simplen Schwellendetektors die Präsenz eines Leuchtstoffs anhand des emittierten Fluoreszenzspektrums detektiert. Das von [Ahm00] vorgestellte Messsystem ist jedoch auf Makrosortierung sowie auf die Anzahl von 4 Leuchtstoffen/Markern limitiert. In den veröffentlichten Forschungsdokumentationen und Patenten von ([Lut92; Lut96; Bec93; Han94; Ahm00; Mar12]) werden die grundsätzlichen Limitierungen in der Anwendbarkeit des Konzepts der Fluoreszenzmarkierung von Kunststoffen zwar erwähnt und anhand von Beispielen dokumentiert, die Auswirkungen dieser auf den konkreten industriellen Einsatz werden hingegen nur unzureichend quantifiziert. Speziell die Eigenfluoreszenz von Kunststoffen ist dabei von entscheidender Bedeutung, da sich diese spektral mit der Emission von Leuchtstoffen überlagert. In ([Bec93; Han94]) werden zur Lösung dieses Problems zeitaufgelöste Messverfahren vorgeschlagen, wobei deren Nachteil vor allem in der im Vergleich zu Steady-State Verfahren (siehe [Lak06]) deutlich geringeren Emissionsintensität liegt. Dieser Umstand kommt insbesondere bei schwarzen und dunklen Kunststoffen zum Tragen, deren Unterscheidung eines der Hauptziele von markerbasierten Verfahren ist. Es stellt sich somit die Frage, ob markierte Kunststoffe nicht nur unter idealen Laborbedingungen (unbegrenzte Messzeit, nicht gefärbte Kunststoffe, statische Messobjekte mit definierten geometrischen Strukturen und Abmessungen) messtechnisch erfasst und klassifiziert werden können, sondern ob das Konzept der Markierung von Kunststoffen mit Fluoreszenzmarkern auch im industriellen Bereich und unter Berücksichtigung des Aspekts der Wirtschaftlichkeit umsetzbar ist.

1.5 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit soll das Konzept der Identifikation von Kunststoffen anhand von zum Zeitpunkt der Erzeugung eingebrachter Leuchtstoffe/Marker im industriellen Kontext des Kunststoff-Recyclings erforscht werden. Zu diesem Zweck soll ein Messsystem entwickelt und in Form eines Prototyps umgesetzt werden, das sowohl helle als auch dunkle/schwarze Kunststoffteilchen mit Abmessungen von wenigen Millimetern in Echtzeit anhand der emittierten Fluoreszenzsignaturen in einer industriellen Mikrosortieranlage eindeutig mit einer möglichst hohen (im Idealfall bei 100 % liegenden) Korrektklassifikationsrate und Reinheit klassifizieren kann. Das zu entwickelnde Messsystem soll dabei 15 verschiedene Kunststoffe anhand der Emission von eingebrachten Leuchtstoffen messtechnisch erfassen und zuverlässig klassifizieren, wobei ein Massendurchsatz von zumindest 10 kg Flakes/h zu erreichen ist. Zur Markierung von Kunststoffen werden Kombinationen von organischen Leuchtstoffen mit Fluoreszenzemissionen im sichtbaren Wellenlängenbereich (400 nm bis 800 nm) eingesetzt. Diese werden entsprechend einem binären Codierschema kombiniert in die Kunststoffe während der Produktion eingebracht.

Organische Leuchtstoffe besitzen gegenüber anorganischen Leuchtstoffen den Vorteil einer verhältnismäßig hohen und spektral breitbandigen Absorption und ermöglichen damit höhere Fluoreszenzintensitäten bei gleicher Anregungsintensität und damit verbunden die wirtschaftlich günstigere Applikation geringere Konzentrationen an Leuchtstoffen. Zudem birgt deren Anwendung keinerlei Gesundheitsrisiken für den Anwender.

Der Einsatz von organischen Leuchtstoffen für die Markierung von Kunststoffen ist aus messtechnischer Sicht jedoch nicht ohne weitere Untersuchungen möglich und birgt einige Herausforderungen in sich. Einerseits verfügen organische Leuchtstoffe nicht nur über eine spektral breitbandige Absorption, sondern emittieren auch breitbandig. Werden die Leuchtstoffe wie hier erforderlich in Kombination eingesetzt, so überlappen sich deren emittiere Fluoreszenzspektren spektral. Dies führt zu einer erheblichen Erschwerung in deren Klassifikation und verhindert den Einsatz simpler schwellenbasierter Klassifikationsverfahren zur Identifikation von Leuchtstoffen basierend auf der Präsenz oder Absenz bestimmter spektraler Bänder. Andererseits emittieren die eingesetzten organische Leuchtstoffe Fluoreszenz im selben spektralen Band wie die Kunststoffe selbst, wobei die kunststoffeigene Fluoreszenz aufgrund diverser Additive im jeweiligen Kunststoff mehr oder weniger stark ausgeprägt und nicht vorhersagbar ist. Da sich sowohl die von den Leuchtstoffen emittierte Fluoreszenz als auch die kunststoffeigene Fluoreszenz weder in Bezug auf den Wellenlängenbereich noch in der Zeitkonstante der Verweildauer der lumineszierenden Moleküle im angeregten Zustand voneinander signifikant unterscheiden, lässt sich letztere auch nicht durch messtechnische Maßnahmen wie beispielsweise Time Gated Fluoreszenz (TGF) [Lei12; Fom15] unter Berücksichtigung moderater Systemkosten wirkungsvoll unterdrücken.

Neben der Autofluoreszenz führt auch die Interaktion der Leuchtstoffe mit den Kunststoffen und den darin enthaltenen Additiven und Farbpigmenten zu einer Veränderung der spektralen Form der von den Kunststoffen emittierten Fluoreszenzspektren. Dieser Aspekt ist besonders relevant für die Zuordnung von Leuchtstoff Kombinationen zu bestimmten Kunststoffen. Damit eine zuverlässige Identifikation der von den Kunststoffen emittierten Fluoreszenzspektren gewährleisten werden kann, müssen sämtliche zuvor angeführten Faktoren, welche die spektrale Form der Leuchtstoffemissionsspektren beeinflussen, spektroskopisch untersucht und nach Möglichkeit quantifiziert werden. Die in diesem Kontext durchzuführenden Untersuchungen behandeln dabei u.a. Praxis relevante Fragestellungen hinsichtlich der Auswahl von geeigneten organischen Markern im Sinne einer zuverlässigen Klassifikation, der Bestimmung erforderlicher Leuchtstoffkonzentrationen in Abhängigkeit der Eigenschaften (z.B. wellenlängenabhängiges Reflexionsverhalten) der zu identifizierenden Kunststoffe, sowie die Auswahl einer geeigneten Anregungslichtquelle. Zudem werden die Einflüsse verschiedener Praxis relevanter Unzulänglichkeiten, wie beispielsweise Signalrauschen oder räumliche Inhomogenität der eingebrachten Marker, auf die Erfassung von Fluoreszenzemissionsspektren erforscht und quantifiziert.

Basierend auf den spektroskopischen Untersuchungsergebnissen der einzusetzenden organischen Leuchtstoffe in Kombination mit verschiedenen Kunststofftypen wird in dieser Arbeit ein Systemkonzept für ein industriell einsetzbares, spektroskopisches Messsystem vorgestellt, mit dem sowohl morphologische Information (Position und Abmessung) als auch funktionelle Information (Emissionsspektren) von einzelnen auf einem Förderband transportierten Flakes erfasst werden können. Zur Klassifikation der mit Hilfe des Messsystems von den einzelnen Flakes erfassten Fluoreszenzspektren müssen aus diesen charakteristische Merkmale extrahiert werden, welche die verschiedenen Klassen möglichst eindeutig charakterisieren. Zur Reduktion des stark negativen Einflusses

der von Kunststoffen emittierten Autofluoreszenz auf die Merkmalsextraktion und den daraus resultierenden Schwierigkeiten bei der Klassifikation verschiedener Kunststoffe wird in dieser Arbeit ein neuartiges lineares Entmischungsverfahren mit polynomialer Regression vorgestellt. Durch Anwendung einer polynomialen Regression kann, wie die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen, die Autofluoreszenz zwar nicht vollständig unterdrückt, jedoch deutlich reduziert werden. Damit können die Abweichungen der mit dem linearen Entmischungsverfahren geschätzten sogenannten Abundanzen (Anteil eines individuellen Leuchtstoffspektrums am vom Kunststoff emittierten bzw. gemessenen bzw. emittierten Gesamtspektrum) von den tatsächlichen Abundanzen gemäß der für den Kunststoff vorliegenden Codierung bei Präsenz von Autofluoreszenz deutlich reduziert werden.

Die mit Hilfe der linearen Entmischung geschätzten Abundanzen können gleichzeitig als Merkmale im Rahmen der Klassifikation der Flakes verwendet werden. Die Leistungsfähigkeit des erweiterten Entmischungsverfahren bezogen auf die Abundanzschätzung wird im Wesentlichen durch die Wahl der Polynomordnung bestimmt. Die Fragestellung nach der geeigneten Polynomordnung in Abhängigkeit praxisrelevanter Einflussfaktoren wie Sensorrauschen (SNR) und des Verhältnisses der maximalen spektralen Intensitäten (abhängig von der Einbringungskonzentration) von Leuchtstoff-Fluoreszenz und Autofluoreszenz soll durch entsprechende statistische Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeitet beantwortet werden.

Damit eine möglichst hohe Klassifikationsgüte bei industrieller Anwendung erreicht werden kann, sollen in dieser Arbeit verschiedene Kombinationen von erfahrungsgemäß aussichtsreichen Merkmalsextraktionsmethoden und Klassifikatoren bzw. Ähnlichkeitsmaßen anhand einer statistisch aussagekräftigen großen Anzahl an Flakes pro Code bzw. Klasse mit Hilfe eines Kreuzvalidierungsverfahrens evaluiert werden. Zur Merkmalsextraktion werden dabei neben der linearen Entmischung mit und ohne polynomialer Regression (Abundanzfaktoren) auch die Hauptkomponentenanalyse (PCA) zu Vergleichszwecken eingesetzt. Als Klassifikatoren kommen sowohl einfache und numerisch effiziente Verfahren wie z.B. die Euklidische Distanz oder Minimum-Distanz Klassifikatoren, als auch rechenaufwendigere Verfahren wie Maximum-Likelihood oder korrelationsbasierte Verfahren zum Einsatz. Zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit verschiedener Kombinationen an Merkmalsextraktionsverfahren und Klassifikatoren werden diese einerseits auf Spektren angewandt, die mit für den einzelnen Code/Kunststoff vorteilhaften Aufnahmeparametern und andererseits für im Mittel über alle Leuchtstoff-Kunststoff-Kombinationen vorteilhaften (letzteres ist im Praxisbetrieb relevant) Parametern von Flakes der 15 zu unterscheidenden Kunststoff-Leuchtstoff Kombinationen mit dem Messsystem-Prototyp erfasst wurden. Anhand der Ergebnisse dieser Untersuchung kann eine konkrete Aussage über die Güte und Robustheit verschiedener Kombinationen an Merkmalsextraktionsverfahren und Klassifikatoren sowie über den erreichbaren Durchsatz an klassifizierten Kunststoffteilchen getroffen werden.

1.6 Aufbau und Gliederung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit ist in 9 Kapitel gegliedert. Nachdem das erste Kapitel den Stand der Technik von Kunststoff-Sortiersystemen erläutert und die Problemstellungen dieser Arbeit vorgestellt hat, beschäftigt sich Kapitel 2 mit den Grundlagen der Fluoreszenzspektroskopie und stellt dabei verschieden Messverfahren und Messgeräte zur Erfassung von Fluoreszenzemissionen vor.
Kapitel 3 beschreibt die für die messtechnische Untersuchung der Kunststoffproben und Fluoreszenzleuchtstoffe aufgebaute Laborversuchsstation und geht dabei auf die Bestimmung der relevanten optischen Parameter der verwendeten Spektralkamera, wie z.B. räumliche und spektrale Auflösung im Detail ein.
In Kapitel 4 werden kritischen Faktoren im Zusammenhang mit der Messung von Fluoreszenzemissionen und der Interaktion von Leuchtstoffen und Kunststoffen erläutert, die Fluoreszenzspektren aller vorliegenden Marker messtechnisch erfasst und für die weiteren Untersuchungen verwendeten Kunststoff-Leuchtstoff Kombinationen vorgestellt.
Kapitel 5 spezifiziert die Anforderungen an das zu entwerfende Messsystem, beleuchtet verschiedene Lösungsansätze und stellt die final entworfenen Systemkonzepte zur Erfassung der funktionalen und morphologischen Informationen der zu sortierenden Kunststoff Flakes vor. Im Rahmen dieses Kapitels wird u.a. auch auf die Dimensionierung der optischen Messsysteme näher eingegangen.
Kapitel 6 beschäftigt sich mit der Klassifikation von Fluoreszenzspektren. Dabei wird auch ein spektrales Entmischungsverfahren vorgestellt, das neben den spektralen Signaturen der Leuchtstoffe die Autofluoreszenz der Polymere berücksichtigt. Zudem werden für die Bestimmung der Leistungsfähigkeit der eingesetzten Algorithmen relevanten statistischen Gütemaße vorgestellt.
In Kapitel 7 wird die Integration des Prototyps in eine Sortieranlage sowie die entwickelte Applikationssoftware des optischen Messsystems vorgestellt, die alle Steuerungs- und Synchronisationsaufgaben der Datenerfassungssysteme übernimmt und die Kunststoffe anhand der Fluoreszenzemission der eingebrachten Leuchtstoffe in Echtzeit klassifiziert.
In Kapitel 8 werden Ergebnisse präsentiert, die bei der Klassifizierung von 15 verschiedenen Kunststoff-Leuchtstoff-Kombinationen im Rahmen zweier Messkampagnen erzielt wurden. Kapitel 9 fasst die Ergebnisse und gewonnenen Erkenntnisse dieser Arbeit zusammen.

KAPITEL 2

Grundlagen der Fluoreszenzspektroskopie und der bildgebenden Spektroskopie

Die Entwicklung und der Aufbau eines optischen Messsystems, welches in Echtzeit die Emission von Fluorophoren erfassen können soll, erfordert Grundlagen aus den beiden Themenkomplexen der Fluoreszenz-Spektroskopie und bildgebenden Spektroskopie. Da es sich bei beiden Fachbereichen um weitläufige Fachgebiete handelt, deren umfassende Erläuterung den Umfang dieser Arbeit übersteigen würden, soll im Rahmen dieser Arbeit nur auf jene für die Systementwicklung relevanten Zusammenhänge und Eigenschaften eingegangen werden.

2.1 Fluoreszenz

Fluoreszenz beschreibt die spontane Emission von Licht eines durch elektromagnetische Strahlung angeregten Systems während des Übergangs in den Elektronengrundzustand niedriger Energie. Fluoreszierende Moleküle werden als Fluorophore bezeichnet und der Gruppe der Luminophore zugeordnet, zu der auch phosphoreszierende Stoffe zu zählen sind. Tritt nun Licht einer bestimmten Wellenlänge auf diese Art von Molekülen, so werden Photonen absorbiert, wodurch die Elektronen des Moleküls auf ein höheres Energieniveau bzw. Orbital angehoben werden, was als Anregung des Moleküls bezeichnet wird. Nach sehr kurzer Lebensdauer (nur wenige ns) fallen die Elektronen wieder auf ihr energetisches Grundniveau zurück, wobei nicht die gesamte freiwerdende Energie in Form von Licht sondern auch als Wärme oder durch Übertragung von kinetischer Energie an benachbarte Moleküle abgegeben wird. Da nur ein Teil der freiwerdenden Energie in Licht umgesetzt wird, verfügt dieses Licht im Vergleich zum anregenden Licht über geringere Energie und damit entsprechend der Planck-Einstein Relation über eine größere Wellenlänge [Hes05]:

$$E_\gamma = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}. \tag{2.1}$$

Ein Photon der Energie E_γ besitzt die Frequenz ν, die dem Quotienten aus Lichtgeschwindigkeit c und Wellenlänge des Photons λ entspricht. E_γ definiert dabei die Bandlückenenergie zwischen dem niedrigsten Schwingungsniveau des Moleküls im ersten angeregten elektronischen Zustand und dem energetischen Grundzustand.

Das Phänomen der Fluoreszenz findet in verschiedensten Gebieten seine Anwendung. Fluoreszenz-Spektroskopie zählt zu den Standardwerkzeugen in der Medizin und Bioanalytik und wird beispielsweise dazu eingesetzt, um feinste Strukturen und biochemische Abläufe in Zellen mit hohem Kontrast abzubilden, Biomoleküle mit intrinsischer Fluoreszenz (z.B. Proteine, Aminosäuren oder Hormone [Ric03]) zu analysieren, Antikörper in der Immunologie zu markieren und lokalisieren oder auch zur DNA-Sequenzierung, um nur einige wenige Anwendungsmöglichkeiten in der Medizin zu nennen. Industriell wird Fluoreszenz beispielsweise eingesetzt, um Stoffe optisch aufzuhellen, als Tageslichtleuchtfarbe in Textmarkern oder Signalfarben, verstärkt in LEDs, um deren kurzwelliges monochromatisches Licht in polychromatisches und nahezu weißes Licht umzuwandeln sowie heute auch in Photovoltaikmodulen, um deren Wirkungsgrad zu erhöhen. Da jedes Fluorophor über ein charakteristisches Spektrum verfügt, welches nur durch entsprechende Anregung emittiert wird, können Fluorophore auch als Sicherheitsmerkmale verwendet werden, um z.B. Geldscheine oder industrielle Produkte (beispielsweise Motorenöle) damit zu markieren, die in weiterer Folge auf ihre Echtheit überprüft werden können. Auch die in der vorliegenden Arbeit angestrebte Applikation zur Identifikation und Sortierung von Kunststoffen nutzt die charakteristischen Eigenschaften der Fluorophore als Identifikationsmerkmale.

2.1.1 Jablonski Diagramm

Zum besseren Veranschaulichen der Zusammenhänge zwischen den Absorptions- und Emissionsvorgängen in photolumineszierenden Systemen wurde vom Physiker Alexander Jablonski das nach ihm benannte Jablonski Diagramm [Jab33] entwickelt, welches die möglichen Energiezustände (Energieniveaus) lumineszierender Moleküle sowie die Übergänge zwischen diesen Zuständen darstellt. Abbildung 2.1 zeigt ein typisches Energieschema für ein lumineszierendes Molekül. Der elektronische Grundzustand ist in der Regel ein Singulett[1] [Bre13a], weshalb dieser auch als S_0 bezeichnet wird. Entsprechend Abbildung 2.1 wird die Energie eines Moleküls im Grundzustand durch die unterste horizontalen Linie repräsentiert, welche durch eine höhere Linienstärke hervorgehoben wird. Die Energieniveaus der Schwingungsgrundzustände der ersten beiden elektronisch angeregten Singulett-Zustände werden mit S_1 und S_2 bezeichnet und ebenso durch horizontale Linien höherer Linienstärke dargestellt. S_1 definiert den ersten elektronischen Triplett-Zustand[2], dessen Schwingungsgrundzustand wiederum hervorgehoben wird. Die mit den einzelnen Elektronenzuständen assoziierten Schwingungsniveaus werden

[1] Der Singulett Zustand ist ein molekularer Elektronenzustand mit stets einer geraden Anzahl an Elektronen, welche antiparallele Elektronenspins im Grundzustand besitzen und deshalb in einem Magnetfeld kein magnetisches Moment hervorrufen. [Bre13a]

[2] Wird ein Elektron eines Elektronenpaars in einem Molekül durch Anregung auf ein höheres Energieniveau angeboten und sind die Spins dieser beiden Elektronen gleichsinning ausgerichtet, so spricht man vom sog. Triplett Zustand. Ein Singulett/Triplett Übergang (oder vice versa) erfordert immer eine Änderung des Elektronenzustands und ist daher weniger wahrscheinlich als ein Singulett/Singulett Übergang.[Bre13a]

durch dünne horizontale Linien symbolisiert. Die nach oben gerichteten Pfeile repräsentieren Absorptionsvorgänge, während die nach unten gerichteten Pfeile die Energieabgabe durch photophysikalische Prozesse (Fluoreszenz, Phosphoreszenz) symbolisieren, die mit Strahlungsemission verbunden sind. Gewellte Pfeile repräsentieren strahlungslose Prozesse.

Befinden sich die Moleküle in einer Lösung mit Raumtemperatur, so verharren diese in der Regel im Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustandes S_0 . Durch die Absorption von Photonen bestimmter Energie respektive Wellenlänge werden die Moleküle innerhalb sehr kurzer Zeit (10^{-14} s bis10^{-15} s [Bre13a]) in einen angeregten elektronischen Zustand (S_1 ...S_n mit $n \geq 1$) angehoben. Pro angeregten Elektronenzustand existieren eine Vielzahl an möglichen Schwingungszuständen, auf die ein Molekül durch Absorption eines Photons bestimmter Wellenlänge angehoben werden kann, wobei jeder Übergang mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit eintritt. Moleküle sind somit innerhalb eines definierten spektralen Bandes mit verschiedenen Wellenlängen anregbar, wobei man in diesem Zusammenhang vom sog. Anregungsspektrum spricht. Die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs und damit verbunden die Stärke der Photonen-Absorption bei einer bestimmten Wellenlänge ist entsprechend dem Franck-Condon Prinzip [Ber05] umso größer, je besser die Wellenfunktionen der jeweiligen Schwingungszustände des angeregten elektronischen Zustandes (S_n mit $n \geq 1$) mit jener des Schwingungsgrundzustandes des elektronischen Grundzustandes S_0 übereinstimmen bzw. überlappen. Das Anregungsspektrum spiegelt somit näherungsweise die Struktur der Schwingungszustände der angeregten elektronischen Zustände (S_n mit $n \geq 1$) wider [Atk13].

Im angeregten elektronischen Zustand gelangt das Molekül zumeist über eine Kombination verschiedener Prozesse in den Grundzustand zurück. Angeregte Moleküle, die sich in einem höheren Schwingungszustand (ν >0) befinden, bauen ihre überschüssige Schwingungsenergie in der Regel durch Zusammenstöße mit anderen Molekülen in Form von Wärme ab und kehren quasi sofort (10^{-12} s) nach der Anregung in den Schwingungsgrundzustand $\nu = 0$ innerhalb ihres angeregten elektronischen Niveaus zurück. Ferner kehren Moleküle in höheren elektronischen Zuständen (S_n mit $n > 1$) sehr häufig durch den Prozess der internen Konversion, der ohne Strahlungsaussendung vonstattengeht, in einen niedriger angeregten elektronischen Zustand (z.B. $S_2 \rightarrow S_1$) derselben Spinmultiplizität (z.B. Singulett → Singulett) zurück. Von dort aus kehren die Moleküle wiederum durch Schwingungsrelaxation in den Schwingungsgrundzustand $\nu = 0$ zurück. Über eine Kombination von internen Umwandlungen und Schwingungsrelaxationen kehren Moleküle im Regelfall von einem höher angeregten Energiezustand in den niedrigsten angeregten Zustand zurück. Kehren nun Moleküle unter Abgabe von Strahlungsemission bzw. Photonen vom Grundschwingungszustand des ersten angeregten elektronischen Zustandes S_1 in einen der Schwingungszustände des elektronischen Grundzustandes zurück, so spricht man von Fluoreszenz. Bezogen auf ein bestimmtes Fluorophor existieren somit verschiedene Übergänge zwischen dem Grundschwingungszustand von S_1 zu jenen Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustandes S_0, die mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit auftreten. Dabei sind entsprechend dem Franck-Condon Prinzip jene Übergänge mit der höchsten Wahrscheinlichkeit behaftet, deren zugehörige Wellenfunktionen am besten überlappen. Da verschiedene mit Strahlungsemission begleitete

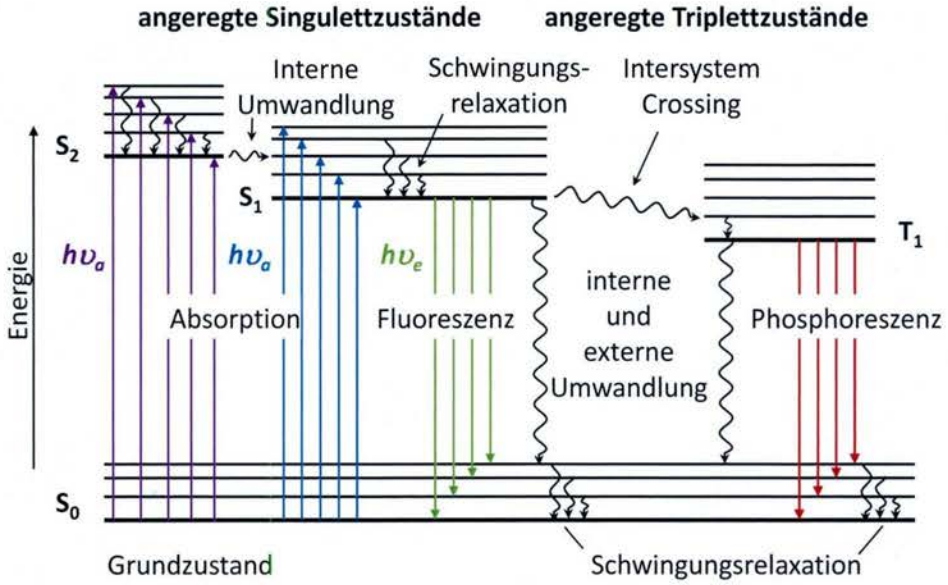


Abbildung (2.1): Darstellung des partiellen Energieniveau-Schemas eines fluoreszierenden oder phosphoreszierenden Luminophors in Form des sog. Jablonski Diagramms; ν_a...Schwingungsfrequenz des absorbierten Photons; ν_e...Schwingungsfrequenz des als Fluoreszenz emittierten Photons; Quelle: in Anlehnung an [Bre13a]

Übergänge nicht nur mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit auftreten, sondern die durch Strahlungsemission frei werdende Energie verschiedener Übergänge auch leicht differiert, erstreckt sich die Fluoreszenzemission über ein für das jeweilige Fluorophor charakteristisches Spektralband. In diesem Zusammenhang spricht man vom sog. Fluoreszenzemissionsspektrum, welches in erster Näherung die Schwingungsstruktur des elektronischen Grundzustandes S_0 beschreibt [Atk13].

Der Vollständigkeit halber soll hier auch erwähnt werden, dass ein Molekül in Folge von Interkombinationsvorgängen durch einen quantenmechanisch verbotenen Spinaustausch auch ohne Abgabe von Strahlung in einen angeregten Triplett Zustand (z.B. T_1) überführt werden kann, was in der Literatur auch als Intersystem Crossing bezeichnet wird. Nach dem sofortigen Übergang in das Grundschwingungsniveau (durch Schwingungsrelaxation) von T_1 kehrt das Molekül wieder in den elektronischen Grundzustand zurück. Wird diese Rückkehr durch Strahlungsemission begleitet, so spricht man von der sog. Phosphoreszenz. Da es sich dabei wiederum um einen verbotenen Spin-Umkehrprozess handelt, ist die Strahlungsemission mit einer geringen Wahrscheinlichkeit behaftet und nimmt verglichen mit der Fluoreszenzlebensdauer (Definition siehe Gleichung 2.14) mehr Zeit in Anspruch.

2.1.2 Absolute Quantenausbeute

Die absolute Quantenausbeute bzw. Quanteneffizienz ϕ (engl. quantum yield) ist definiert als das Verhältnis der Anzahl an emittierten Fluoreszenzphotonen zu der Anzahl an zuvor absorbierten Photonen. Somit beschreibt die Quanteneffizienz die Wahrscheinlichkeit,

dass die in Form von eingehenden Photonen absorbierte Anregungsenergie zur Emission von Fluoreszenz-Photonen führt, und nicht durch strahlungslose Prozesse abgebaut wird [Hip08]. Entsprechend [Bre13a] kann die Quanteneffizienz definiert werden durch:

$$\phi = \frac{\text{Zahl der emittierten Photonen}}{\text{Zahl der absorbierten Photonen}} = \frac{k_e}{k_e + k_{nr}} \leq 1, \tag{2.2}$$

wobei die Geschwindigkeitskonstanten k_e die Anzahl der emittierten Photonen pro Zeiteinheit und k_{nr}jene Anzahl der Photonen pro Zeiteinheit beschreibt, die mit nicht radiativen Prozessen assoziiert sind. Obwohl im Regelfall ein Teil der zugeführten Energie fast immer in Form von Wärme abgebaut wird, besitzen einige kommerziell verfügbare Leuchtstoffe (z.B. Fluorescein), die mit niedrigen Konzentrationen in Lösungsmittel eingebracht werden, eine Quanteneffizienz von nahezu 100%.

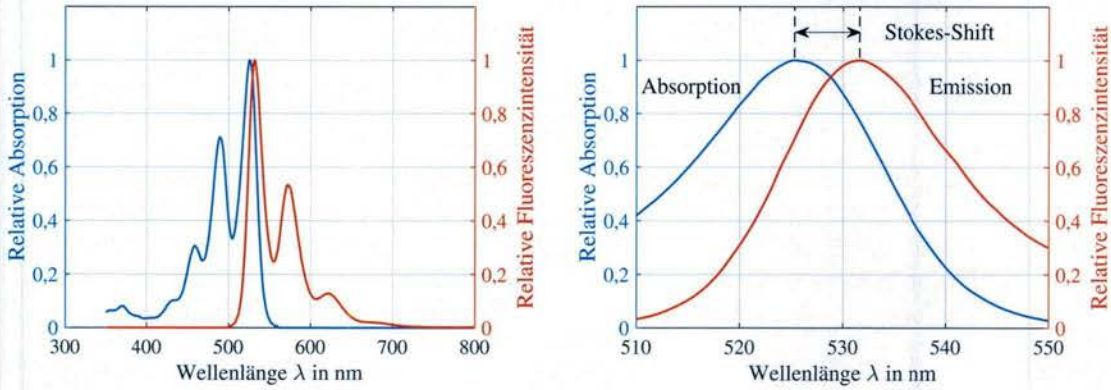
2.1.3 Emissions- und Anregungsspektren

Zur den wichtigsten Charakteristika von Fluorophoren gehören deren Anregungs- und Emissionsspektren, die im Rahmen der Fluoreszenzspektroskopie erfasst werden.

Anregungsspektrum Das Anregungsspektrum $s_a(\lambda_x)$ eines Fluorophors ist ein Maß für die Emissionsintensität als Funktion der Wellenlänge des Anregungslichts λ_x. In seiner Form entspricht es qualitativ dem Absorptionsspektrum, wobei dies nur in Näherung für Ein-Fluorophorsysteme gilt, deren Absorptionswerte kleiner 0,05 sind [Bis16]. Anhand des Anregungsspektrums kann eine Aussage darüber getroffen werden, wie viel Fluoreszenzintensität im Sinne der Anzahl an Photonen pro Zeiteinheit durch Anregungslicht einer bestimmen Wellenlänge λ_x erzeugt werden kann. Es repräsentiert daher die Fluoreszenzquanteneffizienz ϕ als Funktion der Anregungswellenlänge. Zur Messung des Anregungsspektrums wird die Fluoreszenzemission bei einer konstanten Wellenlänge erfasst, während die Anregungswellenlänge variiert wird (siehe auch Abbildung 2.4). Da die Anregungslichtquelle in ihrer Strahlungsleistung einer gewissen Schwankung unterliegt und die spektrale Empfindlichkeit des Anregungsmonochromators in Spektrofluorometern nicht über den gesamten Wellenlängenbereich konstant ist, muss das Anregungsspektrum korrigiert werden. Zu diesem Zweck wird in den Strahlengang des Anregungslichts im Spektrofluorometer eine kalibrierte Referenz-Photodiode mit bekannter Empfindlichkeit eingesetzt.

Emissionsspektrum Das Emissionsspektrum $s_e(\lambda_e)$ beschreibt den Verlauf der Fluoreszenzemissionsintensität als Funktion der Wellenlänge λ_e des emittierten Lichts. Zur Messung wird im Anregungsmonochromator des Spektrofluorometers eine bestimmte Wellenlänge[3] eingestellt und die Wellenlänge des Emissions-Mono-chromators variiert. Da weder der Spektralsensor (häufig ein PMT oder Photodiode) noch der Emissions-Monochromator über den gesamten Messbereich über eine

[3] Üblicherweise wird die mit dem höchsten Neben-Peak assoziierte Wellenlänge im Anregungsspektrum ausgewählt.



(a) Anregungs- und Emissionsspektren **(b)** Stokes-Shift

Abbildung (2.2): Exemplarische Darstellung von (a) Anregungs- und Emissionsspektren sowie (b) der für jedes Fluorophore charakteristischen Stokes-Verschiebung (Stokes-Shift) für einen organischen Leuchtstoff.

konstante spektrale Empfindlichkeit verfügen, ist wiederum eine Korrektur des gemessenen Emissionsspektrums erforderlich. Zu diesem Zweck wird die bei der Systemkalibrierung mit Hilfe einer rückführbaren Lichtquelle sowie einer bekannten Probe erstellte Kalibrierkurve mit den wellenlängenabhängigen Korrekturkoeffizienten verwendet.

Aus Abbildung 2.2 wird ersichtlich, dass das Emissionsspektrum einer Spiegelung des Anregungsspektrums ähnelt. Der Grund dafür liegt darin, dass die Schwingungsstrukturen im elektronischen Grundzustand und in den angeregten Zuständen und damit die Energiedifferenzen zwischen den einzelnen Schwingungsniveaus sehr ähnlich sind. Die Verschiebung des Emissionsspektrums zu größeren Wellenlängen wird als Stokes-Shift bezeichnet und dadurch verursacht, dass nicht die gesamte zugeführte Energie in Strahlungsenergie umgesetzt wird sondern auch durch nicht-radiative Prozesse wie beispielsweise die mit Wärmeabgabe verbundene Schwingungsrelaxation abgebaut wird. Der Stokes-Shift gehört neben den Anregungs- und Emissionsspektren zu den typischen Charakteristika von Fluorophoren, wobei aus messtechnischer Sicht die notwendige Trennung von Anregungs- und Emissionslicht zumeist ein signifikanter Stokes-Shift wünschenswert ist.

2.1.4 Fluoreszenzstrahlungsintensität

Die von Fluorophoren emittierte Strahlungsintensität I_e ist ein wichtiger Parameter wenn es darum geht, Fluoreszenzemissionsspektren messtechnisch mit einem bestimmten SNR erfassen zu können, und beeinflusst damit auch die Auswahl von Systemkomponenten wie beispielsweise Anregungsquelle oder Sensor. In der Literatur ist der Begriff der Fluoreszenzintensität nicht eindeutig definiert. Entsprechend [Bis16] kann die Strahlungsintensität I_e ($[I_e] = \mathrm{Wm^{-2}}$) definiert werden als:

$$I(\lambda) = \frac{E_\gamma \cdot \mu}{t \cdot A} = \frac{\mu}{t \cdot A} \cdot \frac{h \cdot c}{\lambda}, \tag{2.3}$$

wobei E_γ die Energie eines emittierten Photons, μ die Anzahl der Photonen, t die Zeit und A die emittierende Fläche beschreiben. Die Strahlungsintensität ist somit proportional der Photonenzahl pro Fläche und Zeiteinheit. Wird im Verlauf dieser Arbeit von der spektralen Intensität in Zusammenhang mit der Messung von Fluoreszenzspektren gesprochen, so ist damit die Anzahl an Photonen gemeint, die von den Fluorophoren mit einer bestimmten Wellenlänge emittiert werden. Die Anzahl der Photonen ist proportional der Anzahl an Photoelektronen, die im Photosensor beim Auftreffen der Photonen frei werden. Häufig wird im Rahmen dieser Arbeit auch der Begriff der maximalen spektralen Fluoreszenzintensität verwendet, womit die maximale Anzahl an Photonen, die vom Fluorophore bei einer bestimmten Wellenlänge emittiert wird. Letztere stellt eine wesentliche Charakteristik für Fluorophoren dar.

Zwei entscheidende Parameter, welche die Strahlungsintensität des Fluoreszenzlichts maßgeblich bestimmen, sind die Absorptionsfähigkeit des Fluorophor-Moleküls und dessen Quanteneffizienz. Zur Erklärung des Zusammenhangs zwischen der Strahlungsintensität von Anregungs- und Emissionslicht (gekennzeichnet jeweils mit den Indizes x und e) sowie Absorption (gekennzeichnet mit Index a) und Quanteneffizienz eines Fluorophor-Moleküls soll davon ausgegangen werden, dass sich lichtabsorbierende Fluoreszenzmoleküle mit einer bestimmten Konzentration ω in einer Lösung befinden (siehe Abbildung 2.3).

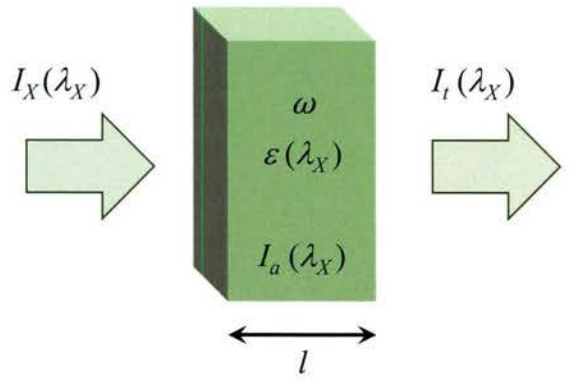


Abbildung (2.3): Schematische Darstellung wellenlängenabhängiger Strahlungsabsorption in einem Medium mit Fluoreszenzmolekülen

Die transmittierte Strahlungsintensität I_t (gekennzeichnet durch Index t; $[I_t] = \mathrm{W}$) bei einer bestimmten Wellenlänge kann mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes beschrieben werden:

$$I_t(\lambda_x) = I_x(\lambda_x) \cdot e^{-\varepsilon(\lambda_x)\cdot\omega\cdot l}, \tag{2.4}$$

wobei I_x die Strahlungsintensität des einfallenden Lichts am Eingang des Mediums, l die Schichtdicke (optische Pfadlänge) des vom Licht durchquerten Mediums und ε der Extinktionskoeffizienten des Fluorophors jeweils bei der Wellenlänge λ_x des Anregungslichts sind. Die innerhalb des Mediums entlang des optischen Pfades l absorbierte Strahlung kann berechnet werden durch Bildung der Differenz aus eingehender und transmittierter Strahlung:

$$\begin{aligned} I_a(\lambda_x) &= I_x(\lambda_x) - I_t(\lambda_x) \\ &= I_x(\lambda_x) \cdot (1 - e^{-\varepsilon(\lambda_x)\cdot\omega\cdot l}) \\ &= I_x(\lambda_x) \cdot (1 - 10^{-\varepsilon_{10}(\lambda_x)\cdot\omega\cdot l})' \\ &= I_x(\lambda_x) \cdot (1 - 10^{\mathcal{A}}) \end{aligned} \tag{2.5}$$

wobei $\mathcal{A} = -\varepsilon_{10}(\lambda_x) \cdot \omega \cdot l$ die dekadische Absorbanz bezeichnet und ε_{10} den dekadischen Extinktionskoeffizienten. Für eine optisch dünne Lösung respektive kleine Konzentrationen ($\mathcal{A} < 0{,}05$ [Bis16]) existiert jedoch entsprechend [Bis16] näherungsweise ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen der Fluoreszenzintensität und der Absorbanz. Diese lineare Näherung lässt sich durch Entwicklung von Gl. 2.5 in eine Taylor-Reihe an der Stelle $\mathcal{A}_0 = 0$ und Abbruch nach dem Linearglied berechnet, so dass näherungsweise gilt:

$$I_a(\lambda_x) \approx I_x(\lambda_x) \cdot \varepsilon(\lambda_x) \cdot \omega \cdot l \tag{2.6}$$

Der dekadische Extinktionskoeffizient beschreibt die Absorptionseigenschaften von Fluorophoren, wobei gilt:

$$10^{-\varepsilon_{10}(\lambda_x)\cdot\omega\cdot l} = 10^{-\hat{\varepsilon}\cdot s_{a,rel}(\lambda_x)\cdot\omega\cdot l}. \tag{2.7}$$

$\hat{\varepsilon}$ definiert den Maximalwert der dekadischen Extinktion in dem für die Absorption durch das jeweilige Fluorophore charakteristischen Wellenlängenbereich. $s_{a,rel} = \frac{s_a}{\hat{s}_a}$ repräsentiert das normalisierte Anregungsspektrum des Fluorophors. Aus der Umformung von Gl. 2.7 kann der dekadische Extinktionskoeffizient wie folgt abgeleitet werden [And12]:

$$\varepsilon = \ln(10) \cdot \hat{\varepsilon} \cdot s_{a,rel}(\lambda_x) = 2{,}303 \cdot \hat{\varepsilon} \cdot s_{a,rel}(\lambda_x). \tag{2.8}$$

Durch Einsetzen von Gl. 2.8 in Gl. 2.6 kann jene durch die Fluorophore absorbierte Lichtstrahlung in einem Medium der Dicke l und dem maximalen Extinktionskoeffizienten $\hat{\varepsilon}$ definiert werden durch [And12]:

$$I_a(\lambda_x) \approx 2{,}303 \cdot I_x(\lambda_x) \cdot \hat{\varepsilon} \cdot s_{a,rel}(\lambda_x) \cdot \omega \cdot l \tag{2.9}$$

Üblicherweise trägt nur ein bestimmter Anteil an absorbierten Photonen zur Emission von Fluoreszenz bei, welcher durch die spektrale Quantenausbeute $QE(\lambda_e)$ beschrieben wird. Die resultierende Fluoreszenzintensität entspricht somit nur einem Anteil der eingehenden bzw. anregenden Strahlungsintensität [Sch02]:

$$\begin{aligned} I_{e,0}(\lambda_x, \lambda_e) &= I_a(\lambda_x) \cdot QE(\lambda_e) \\ &\approx 2{,}303 \cdot I_x(\lambda_x) \cdot QE(\lambda_e) \cdot \hat{\varepsilon} \cdot s_{a,rel}(\lambda_x) \cdot \omega \cdot l \cdot \end{aligned} \tag{2.10}$$

Die spektrale Quantenausbeute $QE\ (\lambda_e)$ berücksichtigt den Umstand, dass die Wahrscheinlichkeit, dass durch ein Fluorophore-Molekül nach Anregung ein Photon emittiert wird, im allgemeinen eine Funktion der Emissionswellenlänge ist[4]. Der Zusammenhang

[4]Die Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Wellenlänge des anregenden Photons ist in der Praxis zumeist nicht signifikant und wird deshalb hier vernachlässigt.

zwischen der absoluten Quantenausbeute ϕ in Gl. 2.2 und der spektralen Quantenausbeute $QE\ (\lambda_e)$ ist gegeben über die relative spektrale Emission $s_{e,rel}(\lambda_e)$:

$$QE(\lambda_e) = \phi \cdot s_{e,rel}(\lambda_e), \text{mit} \tag{2.11}$$

$$s_{e,rel}(\lambda_e) = \frac{s_e(\lambda_e)}{\int_0^\infty s_e(\lambda_e) d\lambda_e}. \tag{2.12}$$

Setzt man Gl. 2.11 in Gl. 2.10 ein, so entspricht die emittierte Fluoreszenzintensität $I_{e,0}$, welche unmittelbar auf die Aktivierung des Anregungslichts folgt:

$$I_{e,0}(\lambda_x, \lambda_e) \approx 2,303 \cdot \hat{\varepsilon} \cdot I_x(\lambda_x) \cdot s_{a,rel}(\lambda_x) \cdot \omega \cdot \phi \cdot s_{e,rel}(\lambda_e) \cdot l. \tag{2.13}$$

2.2 Messverfahren in der Fluoreszenzspektroskopie

Ein wichtiger Aspekt, wenn es um den Nachweis von Fluoreszenzmolekülen in einem Medium geht, ist die Wahl des Messverfahrens, welches auf die Eigenschaften des Fluorophors abgestimmt sein muss. Nach [Lak06] kann man Fluoreszenzspektroskopie-Messungen im Wesentlichen in zwei Kategorien einteilen: Stationäre (Steady-State) - und zeitaufgelöste Fluoreszenz-Spektroskopie. Beide Methoden sollen in diesem Abschnitt kurz erläutert werden.

2.2.1 Steady-State Spektroskopie

Der Steady-State Ansatz entspricht dem Standardmessverfahren im Rahmen der Fluoreszenzspektroskopie. Fluorophore werden dabei Zeit-kontinuierlich mit Licht einer bestimmten Wellenlänge angeregt, um quasi zeitlich parallel dazu die von den Fluoreszenzmolekülen ausgehende Emission zu erfassen bzw. akkumulieren. Da es sich bei der Fluoreszenz, wie bereits in Abschnitt 2.1.1 dargelegt, um ein sehr kurzes Ereignis im Nanosekundenbereich handelt, wird ein stabiler Zustand in der Emission von Photonen praktisch sofort nach der Anregung erreicht. Die Systemkomplexität ist, wie am Beispiel eines Steady-State Spektrofluorometers in Abbildung 2.4 gezeigt, eher moderat in Hinblick auf Zeitabläufe und Synchronisation. Da mit dem Steady-State Ansatz jedoch häufig geringe Konzentrationen an Fluorophoren gemessen werden sollen, sind empfindliche und gekühlte Photosensoren zumeist Pflicht.

2.2.2 Zeitaufgelöste (Life Time) Spektroskopie

Zeitaufgelöste Messungen werden eingesetzt, um den Abfall der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der Zeit zu untersuchen. Sie ermöglichen einen detaillierten Einblick in die Molekülstruktur der Fluorophore und deren Flexibilität [Lak06]. Die Intensität $I_e(t)$ der von Fluoreszenzmolekülen emittierten Strahlung zum Zeitpunkt (t) ist definiert durch:

$$I_e(t) = I_{e,0} \cdot e^{-t/\tau_{drop}}, \tag{2.14}$$

wobei τ die Zeitkonstante für den Abfall der Fluoreszenzintensität repräsentiert. Der Zusammenhang zwischen der Abfallzeitkonstante von Fluorophoren und deren erfasster

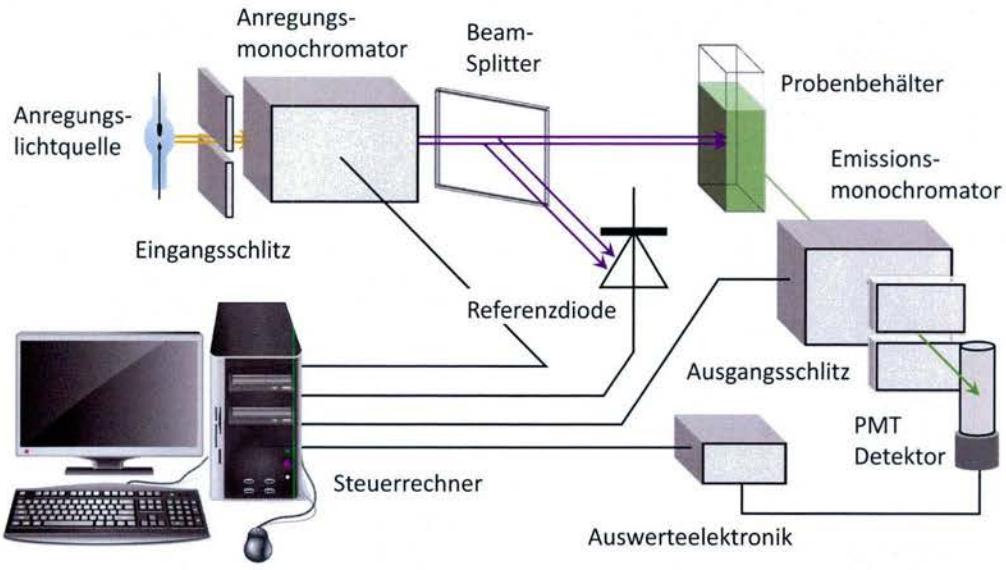


Abbildung (2.4): Schematische Darstellung eines Spektrofluorometers bestehend aus einer breitbandigen Xenon Anregungslichtquelle, Anregungs- und Emissionsmonochromatoren zur Wellenlängenselektion, einem Photosensor (oftmals ein PMT-Detektor).Beide Monochromatoren ermöglichen eine quasi kontinuierliche Auswahl der Wellenlänge, welche aus dem jeweils eingehenden Licht isoliert werden soll, wobei die spektrale Bandbreite durch die jeweiligen Eingangs- und Ausgangsschlitze der beiden Monochromatoren begrenzt wird.

Strahlungsenergie H_e pro Fläche im stationären Zustand ($[H_e] = \mathrm{Wsm^{-2}}$) ist entsprechend [Lak06] gegeben durch:

$$H_e = \int_0^\infty I_{e,0} \cdot e^{-t/\tau_{drop}}\, dt = I_{e,0} \cdot \tau_{drop}. \tag{2.15}$$

Die erfasste Bestrahlung H_e im stationären Zustand ist somit proportional der Abfallszeitkonstante der Fluorophore.

Im Gegensatz zur Steady-State Spektroskopie wird hier eine gepulste Lichtquelle (beispielsweise eine gepulste Xenon-Lampe, Hochgeschwindigkeits-Laser Dioden oder auch ns LEDs) eingesetzt, um die Fluorophore anzuregen. Der Anregungslichtimpuls muss dabei deutlich kürzer sein als die Abfallszeitkonstante der Fluorophore. Ein häufig verwendetes Verfahren zur Lebensdauerbestimmung ist das sogenannte time-correlated single photon counting (TCSPC), bei dem die Moleküle periodisch mit kurzen Lichtimpulsen im Picosekundenbereich angeregt werden. Der Start der Zeitmessung erfolgt durch den Anregungslichtimpuls, der in seiner Intensität soweit herabgesetzt wurde, dass einzelne emittierte Photonen nachgewiesen werden können. Ein am Detektor ankommendes Photon stoppt die Zeitmessung. Die Messung wird vielfach wiederholt und die -bezogen auf den Anregungsimpuls - zeitlich korrelierten Photonenereignisse werden entsprechend der Zeitdifferenz zwischen Anregungsimpuls und Ankunft der Fluoreszenz-Photonen am Detektor in ein TCSPC-Histogramm eingeordnet. Mit Hilfe einer exponentiellen Regression kann im Anschluss die Zeitkonstante für den Abfall der Fluoreszenzintensität aus diesem Histogramm bestimmt werden. Das Verfahren lässt bereits, ohne weitere Details zu nennen, erahnen, dass die Anforderungen an die zeitliche Synchronisation und

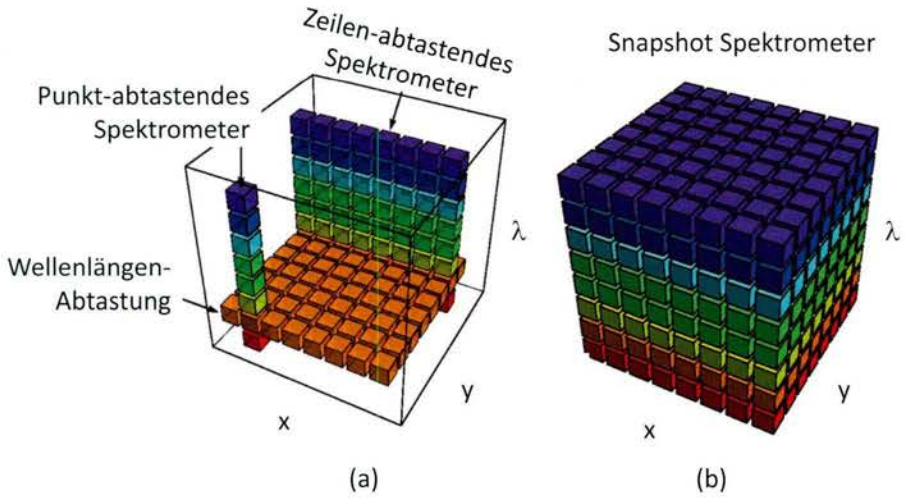


Abbildung (2.5): Elemente eines spektralen Datenwürfels, die während eines einzelnen Messzyklus von Spektroskop Bildsensoren aufgenommen werden, mit Hilfe abtastender (a) und sog. Snapshot Systeme (b). Quelle: [Hag13], modifiziert durch den Autor.

Zeitmessung im Bereich von Picosekunden sehr hoch ist, so dass diese Art von Messsystem im Regelfall auch sehr kostenintensiv ist. Der Umstand, dass die Erfassung der Zeitkonstante τ wie oben beschrieben eine große Anzahl an Messzyklen erfordert und damit je nach Anforderung an das SNR und zeitliche Auflösung mehrere Sekunden bis Minuten dauern kann, schließt Anwendungen mit dem Erfordernis der schnellen Ermittlung der Zeitkonstante aus.

2.3 Bildgebende Spektroskopie

Die Aufgabe von spektroskopischen Bildsensoren besteht darin, die von Objekten reflektierte oder beispielsweise von Leuchtstoffen emittierte Strahlung (x,y,λ) in einem räumlich und spektral begrenzten Bereich zu erfassen und in entsprechende elektrische Signale umzuwandeln. Während multispektrale Bildsensoren wie beispielsweise Farbkameras pro Bildpunkt (Pixel) nur wenige spektrale Kanäle zur Verfügung stellen, liefern hyperspektrale Bildsensoren bis zu mehrere 100 oder 1000 Spektralbänder und somit quasi ein kontinuierliches Spektrum pro Bildelement. Die aufgenommenen spektralen Bilddaten enthalten neben den zwei räumlichen Dimensionen (x,y) zusätzlich die spektrale Dimension (λ), weshalb auch von „spektralen Datenwürfeln"(engl. hyperspectral data cube) gesprochen wird (siehe Abbildung 2.5).

2.3.1 Terminologien

Bevor mit der weiteren Beschreibung verschiedener Aufnahmemethoden fortgefahren wird, sollen die im Zusammenhang mit bildgebender Spektroskopie relevanten Terminologien kurz erörtert werden, welche in der vorliegenden Arbeit verwendet werden.

Der Term „Spektrale Bildaufnahme" bezieht sich auf jede messtechnische Erfassung der von der Objektebene ausgehenden spektralen Strahldichte-Verteilung $L\,(x,y,\lambda)$ wobei die spektrale Dimension mehr als drei Elemente enthalten muss. Mit dem Begriff „Pixel" werden sowohl die einzelnen diskreten Elemente des 2D Bildsensors als auch die einzelnen räumlichen Positionen im spektralen Datenwürfel assoziiert. Die Seitenlänge eines quadratischen Pixels wird dabei mit w definiert. Einzelne spektrale Elemente des Datenwürfels werden als „spektrale Kanäle" (eng. spectral channels) bezeichnet. Der Begriff „spektrales Band" wird in diesem Zusammenhang für breitere spektrale Regionen wie beispielsweise den sichtbaren Bereich reserviert. Eine einzelne horizontale Ebene im spektralen Datenwürfel (siehe Abbildung 2.5), welche die Objektszene für eine bestimmte Wellenlänge abbildet, wird als spektrales Kanalbild definiert.

Ein einzelnes Element des Datenwürfels in Abbildung 2.5 repräsentiert eine mittlere Strahldichte-Verteilung entlang der beiden räumlichen Dimensionen sowie entlang der spektralen Dimension. Geht man von einem kontinuierlichen 3D Parameterraum (x,y,λ) aus, so stellt ein Voxel nichts anders dar als die Integration über ein relativ kleines Volumenelement dieses kontinuierlichen Parameterraums. Es erfolgt sozusagen eine Abtastung dieses 3D Parameterraums, wobei je nach Aufnahmemethode entweder räumliches oder spektrales Abtasten erforderlich ist. Der räumlich erfasste Bereich eines Voxels sowie einer vollständigen Bildsensorzeile wird am Beispiel eines zeilenweise abtastenden Push-broom-Systems in Abbildung 2.6 skizziert. $\Delta y'$ bezeichnen dabei das räumliche Abtastintervall entlang der Bewegungsrichtung (along track) in Bildebene B1 (siehe Abbildung 2.6), welches durch die Höhe des Eingangsschlitzes, der als Apertur fungiert, definiert ist. $\Delta x'$ entspricht dem räumlichen Abtastintervall in Bildebene 2 (siehe Abbildung 2.6) senkrecht zur Bewegungsrichtung (across-track). Δx und Δy entsprechend den mit $\Delta x'$ und $\Delta y'$ assoziierten räumlichen Abtastintervallen in der Objektebene. $\Delta\lambda$ repräsentiert das spektrale Abtastintervall des spektralen Kanals k. Das Verhältnis der Bild- zur Gegenstandgröße für eine verzerrungsfreie und fokussierte Abbildung und damit die Verhältnisse von $\Delta x'/\Delta x$ bzw. $\Delta y'/\Delta y$ wird bestimmt durch die optische Vergrößerung (auch als Abbildungsmaßstab bezeichnet) β:

$$\beta = \frac{f}{g - f}, \tag{2.16}$$

wobei g die Gegenstandsweite (Objekt befindet sich im Fokus), und f die Brennweite der eingesetzten Optik bezeichnen.

2.3.2 Aufnahmemethoden

Aufgrund der zusätzlichen Spektraldimension können hyperspektrale Datenwürfel nicht direkt mit Hilfe von zweidimensionalen Bildsensoren erfasst werden. Erforderlich ist eine zusätzliche spektrale Abtastung oder ein mechanischer Abtastvorgang zur Erfassung beider räumlichen Dimensionen (siehe Abbildung 2.5). In der Vergangenheit haben sich verschiedene Aufnahmetechniken für die spektrale Bilderfassung etabliert, die in Abbildung 2.7 schematisch dargestellt sind. Spektrale Bildinformationen von Objekten können durch Punktweise örtliche Abtastung (engl. whisk-broom; Abb. 2.7 a), zeilenweise örtliche Abtastung (engl. push-broom; Abb. 2.7 b), sequentielle spektrale Abtastung (engl.

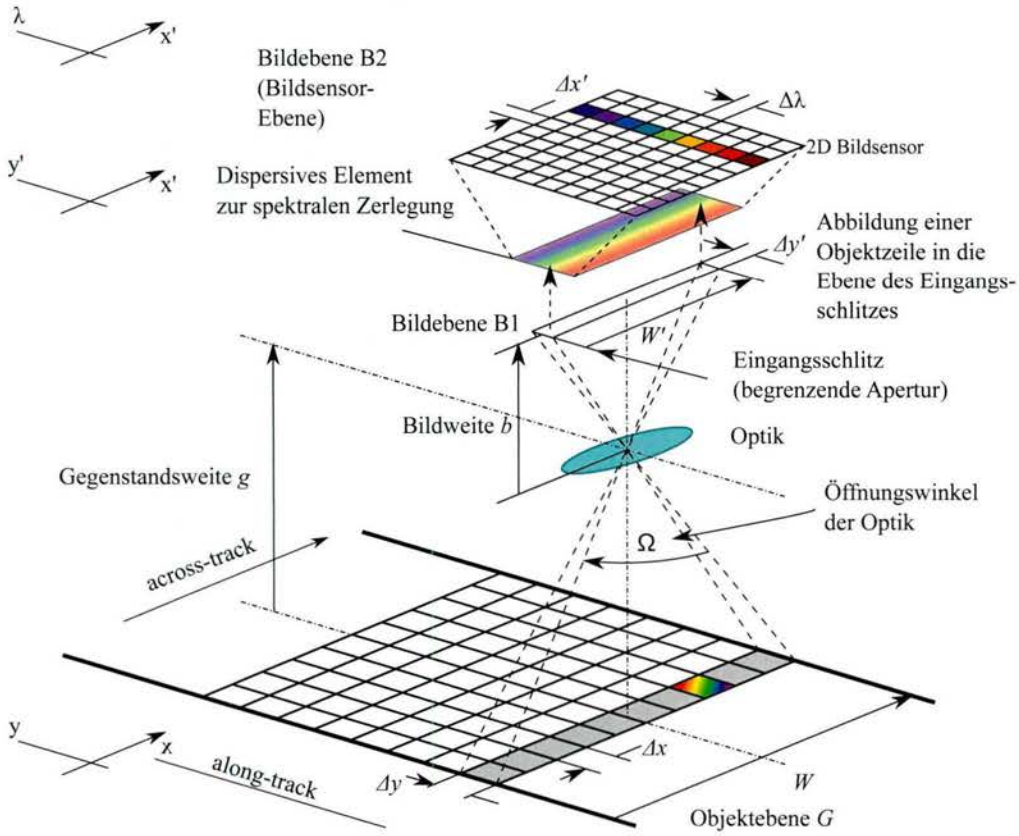


Abbildung (2.6): Erfassung des spektralen Datenwürfels am Beispiel eines Push-broom Systems. Das Objekt wird zeilenweise erfasst, wobei jede Objektzeile in seine entsprechenden spektralen Bänder zerlegt wird. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird die spektrale Zerlegung selbst nur schemenhaft abgebildet. Die x-Richtung wird auch als „across-track" Richtung, die y-Richtung als „along track" Richtung bezeichnet. $\Delta x'$ und $\Delta y'$ bezeichnen die räumlichen Abtastintervalle in x' (across-track)- und y'- Richtung der Bildebenen B1 und B2. Analog dazu definieren Δx und Δy die räumliche Abtastintervalle in x- und y- Richtung der Objektebene. W definiert die Breite des mit dem Push-broom System erfassten Messbereichs in der Objektebene, W' in der Bildebene. Die Beziehung zwischen der Objektebene und Bildebene wird durch den Abbildungsmaßstab β definiert.

staring; Abb. 2.7 c), oder gleichzeitige Aufnahme beider räumlichen Dimensionen sowie der spektralen Dimension auf einem 2D Bildsensor (engl. snapshot spektroscopy; Abb. 2.7 d) erfasst werden.

Whisk-broom Systeme

Whisk-broom Systeme erfordern ein lineares 2D Positioniersystem um Objekte punktweise abzutasten. Für jede sequentiell angefahrene Position in x- und y-Richtung wird das von einem kleinen Messbereich (Messpunkt) reflektierte Licht spektral zerlegt (Prisma) und mit einem linearen Zeilensensorerfasst. Aufgrund des zeitaufwendigen Abtastvorgangs wird diese Methode zumeist nur im wissenschaftlichen Bereich offline eingesetzt, bietet aber größte Flexibilität.

Push-broom Systeme

Im Vergleich zur Whisk-broom Methode wird beim Push-Broom Ansatz die räumliche Information entlang einer Linie sowie für jeden lokalen Punkt entlang dieser erfassten Linie das zugehörige Spektrum gleichzeitig aufgenommen. Auf diese Weise entsteht ein x-λ Bild, das mit einem 2D Bildsensor erfasst wird. Der Eingangsschlitz begrenzt dabei das Sichtfeld (engl. field of view (FOV)) des Push-broom Systems bzw. das von einem Objekt reflektierte Licht auf die Zeilenbreite des eingesetzten 2D Bildsensors, wie in Abb. 2.7 b) dargestellt. Die Höhe des Eingangsschlitzes bestimmt dabei gleichzeitig die Lichtmenge, welche in das optische System gelangt, sowie dessen spektrale Auflösung. Je breiter der Schlitz ist, desto mehr Licht wird durchgelassen, jedoch desto schlechter sind die räumliche Auflösung in y (Scan) Richtung als auch die spektrale Auflösung. Das entlang einer räumlichen Objektlinie erfasste Licht wird mit Hilfe eines dispersiven optischen Elements (z.B. prism-grating-prism (PGP)-Element in Abb. 2.7 b)) ortsaufgelöst in seine spektralen Anteile aufgefächert und flächenhaft auf einen Bildsensor gelenkt. Eine Zeile am Bildsensor repräsentiert somit den Inhalt eines spektralen Kanals, wobei die Kanalbreite bzw. die spektrale Diskretisierung (engl. sampling, nicht zu verwechseln mit der spektralen Auflösung) durch die Pixelhöhe des Bildsensors vorgegeben wird. Zur Erfassung der 2. räumlichen Dimension ist ein Abtastvorgang (Scan) erforderlich, bei dem entweder der Bildsensor (inkl. Optik) linear gegenüber dem Objekt (z.B. bei Anwendungen im Rahmen der Fernerkundung) oder das Objekt gegenüber dem Bildsensor verschoben werden muss. Der Bewegungsvorgang muss dabei (schrittweise) synchron zur Bildaufnahme erfolgen, um Bewegungsartefakte zu vermeiden. Unter der Annahme gleicher Aufnahme-/Messzeiten für Push-broom und Whisk-broom Systeme ist die vom Push-broom System erfasste Lichtmenge wesentlich höher, da das Push-broom System weniger räumliche Abtastschritte benötigt und daher pro Abtastschritt mehr Belichtungszeit zur Verfügung hat. Push-Broom Systeme nach dem neusten Stand der Technik ermöglichen je nach verwendeten Bildsensor Zeilenraten im Bereich von ca. 150-200 Hz (charge coupled devices (CCD)) bis 1000 Hz (complementary metal-oxide-semiconductor (CMOS)). Sie eignen sich daher zur Anwendung im Rahmen der Fernerkundung sowie in industriellen Prüfvorgängen (z.B. Qualitätskontrolle).

Staring Systeme

Beim Staring Ansatz wird eine bestimmte 2D Objektszene kanalweise spektral abgetastet. Staring Systeme ähneln in ihrem Aufbau traditionellen 2D Bilderfassungssystemen mit dem Unterschied, dass zwischen Objektiv und Bildsensor ein zusätzliches durchstimmbares optisches Filter wie beispielsweise ein acousto optical tunable filter (AOTF) oder liquid crystal tunable filter (LCTF) eingesetzt wird [Kes12]. Sowohl AOTF als auch LCTF lassen nur Licht eines selektierbaren spektralen Kanals passieren. Pro spektralem Abtastschritt wird also ein mit einem bestimmten spektralen Kanal assoziiertes 2D Bild der Objektszene aufgenommen. Durch sequentielles Durchstimmen des eingesetzten Filters als Funktion der Zeit kann der Datenwürfel, wie in Abbildung 2.7 c) dargestellt, schrittweise erfasst werden. Der Vorteil dieser Vorgehensweise besteht darin, dass der Benutzer die gewünschten spektralen Kanäle unter Berücksichtigung der AOTF- oder LCTF- Eigenschaften frei wählen kann. Nachteilig erweist sich, dass die Aufnahmezeit

für den Datenwürfel mit der Anzahl der erfassten spektralen Bänder steigt. Da pro Abtastschritt nur ein spektraler Kanal erfasst wird, können dynamische Szenen im Sinne von sich bewegenden Objekten nur im Rahmen der gesamten (und verhältnismäßig langen) Aufnahmezeit erfasst werden.

Snapshot Systeme

Im Vergleich zu Whisk-broom, Push-broom und Staring Systemen setzen Snapshot Systeme auf eine vergleichsweise neuartige Technologie. Das Ziel von Snapshot Systemen ist es, sowohl beide räumlichen Dimensionen als auch die spektrale Dimension ohne mechanischen oder spektralen Abtastvorgang gleichzeitig während nur eines Abtastschrittes respektive einer einzelnen Belichtungsperiode des eingesetzten Bildsensors zu erfassen. Das Grundprinzip besteht darin, das mit Hilfe einer Optik erfasste spektrale Bild (3 Dimensionen) in mehrere mit einer bestimmten Wellenlänge assoziierte Teilbilder aufzuteilen und diese auf verschiedene Bereiche eines 2D Bildsensors neu anzuordnen (engl. remapping). Für die Aufteilung des spektralen Bildes in mehrere x-y-Ebenen wurden in den vergangenen Jahren verschiedene Technologien entwickelt, die beispielsweise auf der Verwendung von 2D Linsenarrays (Integral Field Spectrometry), multispektralen Beamsplittern, Pixel-Level Filter Arrays, Multiapertur Spectral Filter, Mikro-Facetten Spiegel und binär kodierte Aperturen basieren, welche in [Hag13] näher beschrieben werden. Der Vorteil von Snapshot Systemen liegt vor allem darin, dass weder mechanische noch spektrale Abtastungen erforderlich sind, wodurch Aufnahmen im Vergleich zu scannenden Systemen schnell durchgeführt werden können. Diese Technologie ist deshalb besonders geeignet für Anwendungen, bei denen eine kleine Bildaufnahmezeit die entscheidende Rolle spielt wie beispielsweise bei der Überwachung von schnell diffundierenden Molekülen oder der Detektion der Sauerstoff-Sättigung in der menschlichen Retina [Li13]. Die Abbildung aller drei Dimensionen des spektralen Datenwürfels auf einem 2D Bildsensor führt aufgrund der beschränkten Anzahl an verfügbaren Pixeln zwangsläufig zu einer Limitierung der spektralen und räumlichen Abtastung respektive Auflösung. Für einen bestimmten Bildsensor kann die räumliche Auflösung somit nur auf Kosten der spektralen Abtastung erhöht werden und vice versa. Zudem verfügen Bildsensoren mit großen Pixelzahlen zumeist über eine verhältnismäßig niedrige Bildaufnahmerate.

Staring-Systeme und Snapshot-Systeme verfügen somit aufgrund ihrer Charakteristika über Limitierungen in Aufnahmezeit als auch spektraler/räumlicher Auflösung, die den Einsatz in zeitkritischen Applikationen erschwert. Aus diesem Grund konzentrieren sich die nachfolgenden Betrachtungen zu den charakteristischen Systemeigenschaften sowie dem zu Grunde liegenden Modell von bildgebenden Spektroskopie-Systemen auf räumlich abtastende Push-broom Systeme.

2.3.3 Modell für spektrale Push-broom Bildaufnahmesysteme

Spektrale Bildaufnahmesysteme mit räumlicher Abtastung können entsprechend dem in Abbildung 2.8 dargestellten Schema nach [Sch07] modelliert werden. Die wesentlichen Komponenten umfassen dabei eine Scan-Vorrichtung zur räumlichen Abtastung der Objektszene, eine Eingangsoptik zu Erfassung der vom Objekt ausgehenden optischen Strahlung, eine Apertur zur Begrenzung des Sicht- bzw. Aufnahmebereichs, einen

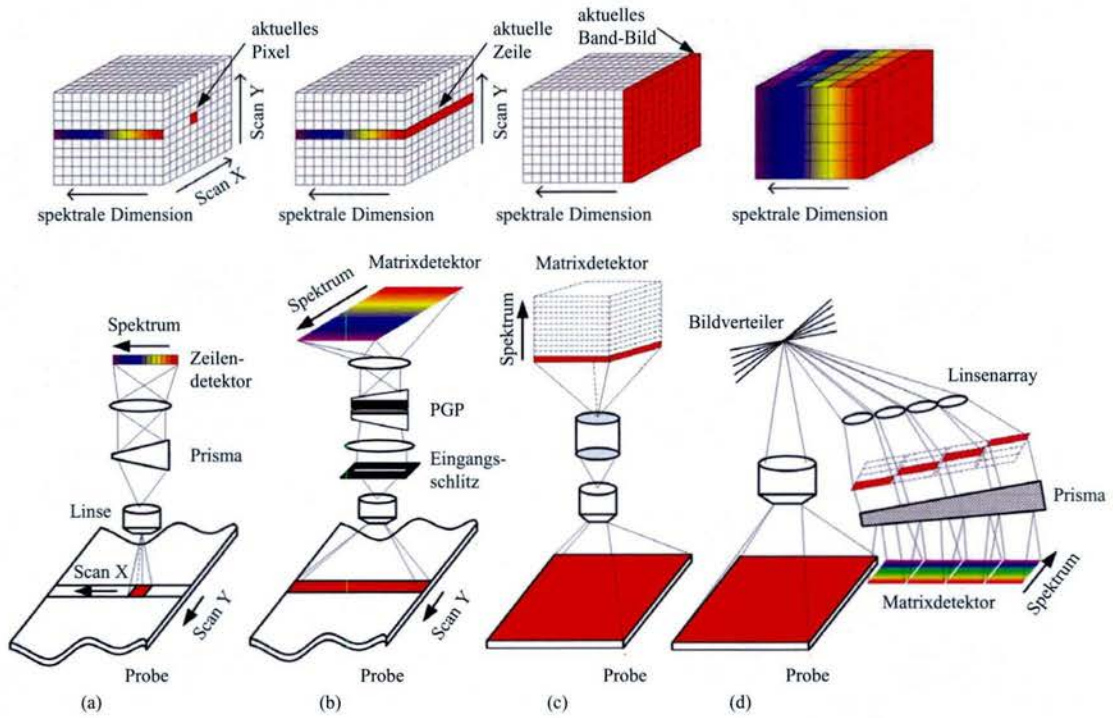


Abbildung (2.7): Verschiedene Methoden für die spektrale Bildaufnahme: (a) Whisk-broom; (b) Push-broom; (c) Staring; (d) snapshot. Die Abkürzung PGP steht für prism-grating-prism; Quelle: [Li13], modifiziert durch den Autor

Spektrographen bzw. eine dispersive optische Komponente zur Spaltung des Lichts in seine spektralen Anteile sowie einem optischen Bildsensor (z.B. CCD oder CMOS Bildsensor). Letzterer wandelt die optische Strahlung in ein elektrisches Signal um, welches dann weiterverarbeitet und im Anschluss zeitlich abgetastet und in amplitudendiskrete Werte (digital number (DN)) quantisiert wird. Jede dieser Komponenten verfügt über nicht ideale Eigenschaften, die den Prozess der Umwandlung jener von der Objektebene ausgehenden Strahldichteverteilung $L(x, y, \lambda)$ in ein entsprechendes spektrales Bild mit verschiedenen Unzulänglichkeiten in der räumlichen sowie spektralen Domäne beaufschlagt. Diesen Unzulänglichkeiten sind sowohl bei der Entwicklung und Dimensionierung des optischen Messsystems, als auch der Entwicklung von Auswertealgorithmen Rechnung zu tragen. Eine Möglichkeit, das nicht-ideale Verhalten von spektralen Bildaufnahmesystemen bzw. abbildenden Systemen im Allgemeinen zu beschreiben, bietet die lineare Systemtheorie. Entsprechend [Aac14; OGo08] können lineare, verschiebungsinvariante 2D Systeme (linear and time invariant (LTI) Systems) vollständig mit Hilfe des folgenden Faltungsintegrals[5] beschrieben werden:

$$g(x, y) = f(x, y) * h(x, y) = \iint_{-\infty}^{\infty} f(x'', y'')h(x - x'', y - y'')dx''dy'', \tag{2.17}$$

wobei h die Systemantwort bzw. Impulsantwort eines bestimmten Instruments ist, f die Eingangsfunktion (im Fall von abbildenden Systemen eine beliebige Strahldichteverteil-

[5]Wird in [Aac14] auch als Hauptsatz der Systemtheorie abbildender Systeme bezeichnet

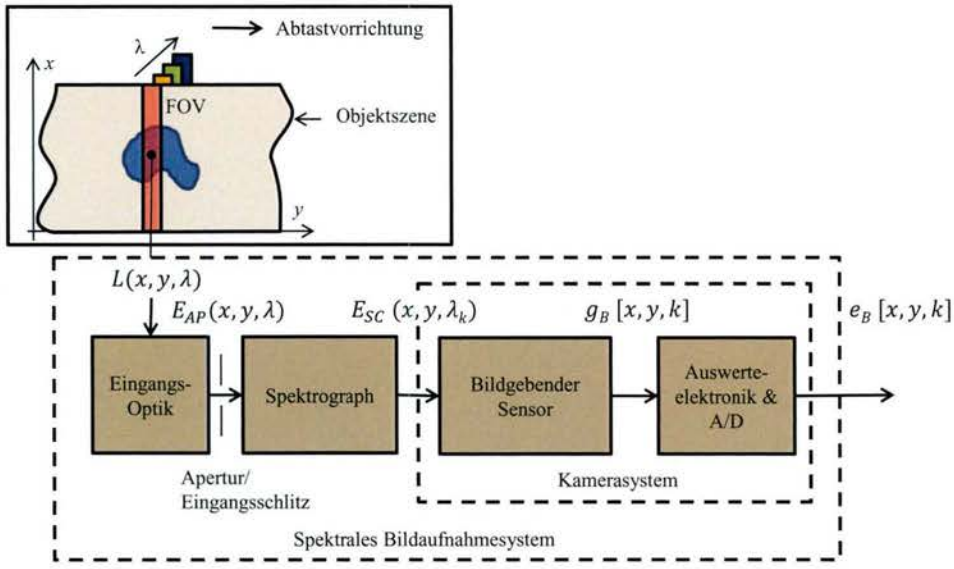


Abbildung (2.8): Komponenten eines spektralen Bildaufnahmesystems mit push-broom respektive zeilenweiser Abtastung entlang der räumlichen y-Achse. $L(x, y, \lambda)$ bezeichnet die Strahlungsdichteverteilung in der Objektebene, $E_{AP}\ (x, y, \lambda)$ definiert die Bestrahlungsstärke in der Ebene des Eingangsschlitzes (Apertur-Ebene), $E_{SC}\ (x, y)$ definiert die pro spektralen Kanal k erfasste Bestrahlungsstärke, $g_B(x, y, k)$ bezeichnet das resultierende Detektorsignal in der Bildebene ; Quelle: [Sch07], modifiziert durch den Autor

lung) und g das Ergebnis am Ausgang repräsentieren. Das Symbol „$*$" kennzeichnet den Faltungsoperator. Ist für das abbildende System die Funktion h bekannt, so kann zu jedem beliebigen Original am Eingang das Ergebnis am Ausgang durch Anwendung von Gleichung 2.17 berechnet werden [OGo08]. In der Literatur (beispielsweise in [Sch07; Nie08]) wird das Theorem in Gl. 2.17 dazu eingesetzt, um die Systemantwort von bildgebende Whisk-broom- und Push-broom-Systemen für Applikationen im Rahmen der Fernerkundung zu charakterisieren. Bildgebende Spektroskopiesysteme verfügen sowohl über eine räumliche (spatiale) als auch über eine spektrale Systemantwort, welche die Datenerfassung beeinflussen.

An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass die Annahme der Rauminvarianz von abbildenden Systemen im Allgemeinen nur eine Näherung ist, da die Systemantwort in der Regel nicht für jede beliebige Position im Bild als vollkommen identisch angenommen werden kann [Hec14]. Im weiteren Verlauf dieses Abschnitts soll Gl. 2.17 dazu verwendet werden, die Systemantwort von bildgebenden Spektroskopiesystemen zu definieren.

2.3.4 Räumliche Systemantwort

Die räumliche Systemantwort ermöglicht eine quantitative Aussage über die räumlichen Abbildungseigenschaften eines abbildenden Systems. Sie beschreibt die Abbildung einer unendlich kleinen Lichtquelle, die einen zweidimensionalen Dirac-Impuls δ(x,y) erzeugt.

Entsprechend [Mah05] ist eine mehrdimensionale δ-Funktion definiert durch

$$\delta(\vec{r}) = 0 \quad \text{falls} \quad \vec{r} \neq 0$$
$$\int_{-\infty}^{\infty} \ldots \int_{-\infty}^{\infty} \delta(\vec{r}) dr_1 \ldots dr_k = 1.$$

Im Idealfall und unter Vernachlässigung der real auftretenden Beugung würde ein Dirac-Impuls in der Objektebene wieder als Dirac-Impuls in der Bildebene abgebildet werden. Beugung und nicht ideale Systemeigenschaften führen jedoch dazu, dass der ideale Punkt im Bild verwaschen wird. Dieser Effekt wird durch die sogenannte Punktverwaschungsfunktion PSF (engl. point spread function) charakterisiert. Die PSF entspricht der Systemantwort/Impulsantwort $h(x, y)$ in Gl. 2.17. Die Punktverwaschung eines bildgebenden Spektroskopiesystems, mit der die Systemantwort des gesamten Systems beschrieben wird, sei -da diese sich wie weiter unten beschrieben aus mehreren Komponenten zusammensetzt- entsprechend [Sch07] als PSF_{net} bezeichnet. Geht man davon aus, dass $g_B(x', y', \lambda_k)$ die am Ausgang des Spektrographen präsente spektrale Bestrahlungsstärke-Verteilung innerhalb eines spektralen Kanals k ist und vernachlässigt man zunächst die spektrale Systemantwort, so ergibt sich das tatsächliche spektrale Ausgabebild $g_B(x'y', \lambda_k)$ mit Hilfe der folgenden 2D Faltung [Blo99]:

$$g_B(x', y', \lambda_k) = \int_{x''_{min}}^{x''_{max}} \int_{y''_{min}}^{y''_{max}} E_{SC}(x'', y'', \lambda_k) PSF_{net}(x' - x'', y' - y'', \lambda_k) dx'' dy''. \quad (2.18)$$

Die nicht idealen Systemeigenschaften bezogen auf die räumliche Abbildung, repräsentiert durch PSF_{net}, führen zur Unterdrückung höherer Raumfrequenzen. Resultierend ausgedrückt, wird das optische Signal $g_B(x', y', \lambda_k)$ entsprechend Gleichung 2.18 mit Hilfe des Faltungskerns PSF_{net} tiefpass gefiltert. Die Grenzen des Doppelintegrals sind definiert durch die Ausdehnung der räumlichen Systemantwort PSF_{net} um die jeweilige Position (x', y'). Zu beachten ist, das sich Gleichung 2.18 auf das kontinuierliche Koordinatensystem der Bildebene bezieht. Zur Vereinfachung der Notation für den weiteren Verlauf dieses Abschnitts wird angenommen, dass das optische System weder vergrößernd noch verkleinernd wirkt (β=1), so dass die Koordinatensysteme (x', y') und (x, y) der Bild- und Objektebene als identisch betrachtet werden können (vgl. 2.6). Außerdem ist zu berücksichtigen, dass vollständige Gültigkeit von Gleichung 2.18 nur gegeben ist, wenn sich PSF_{net} für verschiedene Wellenlängen innerhalb eines spektralen Kanals nicht ändert. Diese Voraussetzung kann für die meisten bildgebenden Systeme insbesondere aufgrund der Beseitigung diverser Abbildungsfehler durch die eingesetzten Optiken als erfüllt betrachtet werden. Jedoch ist zu beachten, dass PSF_{net} für verschiedene spektrale Kanäle nicht identisch ist.

Die räumliche Systemantwort PSF_{net} setzt sich aus mehreren Komponenten zusammen. Zunächst beaufschlagen die diversen optischen Elemente (Objektiv, Spektrograph, etc.) die zu erfassende Abbildung mit Unschärfe, welche durch die Komponente PSF_{oc} beschrieben wird. Ebenso führt die etwaige Bewegung von Objekten während der Aufnahme bzw. Belichtungszeit des Bildsensors zu einer sogenannten Bewegungsunschärfe PSF_{mot}. Der Bildsensor fügt dem spektralen Bild aufgrund der endlichen Größe seiner

Pixel ebenso Unschärfe hinzu, welche durch PSF_{SEN} beschrieben werden kann. Zusätzlich kann auch die Sensorelektronik bzw. Signalverarbeitung zu einer Unschärfe führen, die mit PSF_{el} definiert ist. Entsprechend [Sch07] kann PSF_{net} des bildgebenden Spektroskopiesystems der einzelnen Teil-PSFs beschrieben werden:

$$PSF_{net}(x,y) = PSF_{oc}(x,y) * PSF_{SEN}(x,y) * PSF_{mot}(x,y) * PSF_{el}(x,y) \tag{2.19}$$

Eine wichtige Annahme in Hinblick auf die messtechnische Erfassung von PSF_{net} für Push-broom Systeme ist die Separierbarkeit in jeweils eine 1D across-track und 1D along-track Punktverwaschungsfunktion. Entsprechend [Nie08] kann die 2D PSF_{net} auch als Produkt der beiden orthogonalen 1D PSFs in along-track (PSF_{AL}) und across-track Richtung (PSF_{AC}) Richtung definiert werden:

$$PSF_{net}(x,y) = PSF_{AC}(x) \cdot PSF_{AL}(y) \tag{2.20}$$

Entsprechend [Nie08; Sch07] ist diese Annahme auch gültig für räumlich abtastende Spektroskopie-Systeme. Da die Punktverwaschungsfunktion PSF_{net} und deren einzelne Komponenten bei der Dimensionierung des im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Spektroskopiesystems eine wichtige Rolle hinsichtlich des optischen Auflösungsvermögen spielen, werden diese nachfolgend kurz erörtert.

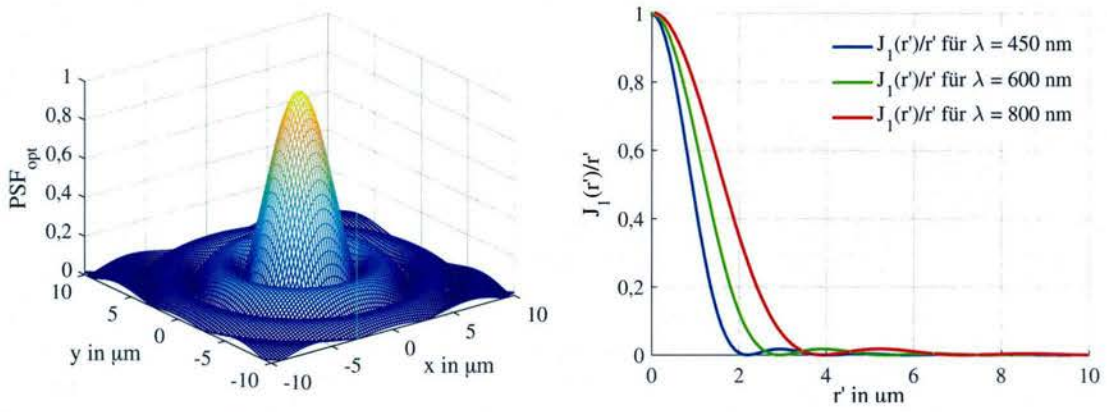
Optische PSF

Die optische Punktverwaschungsfunktion PSF_{oc} beschreibt die Abbildung einer idealen Punktlichtquelle durch ein nicht ideales optisches Abbildungssystem und repräsentiert die Impulsantwort auf einen 2D Delta $\delta(x,y)$-Impuls. Optische Systeme fokussieren aufgrund von Beugung und möglicher anderer Abbildungsfehler der optischen Systemkomponenten das von einer Punktquelle ausgehende Licht nicht in einem idealen Punkt im Bild, sondern bilden diese vielmehr als Lichtfleck ab [Hec14]. Ein optisches System ohne jegliche Unzulänglichkeiten mit Ausnahme der Beugung, die unvermeidlich ist, wird als beugungsbegrenztes System bezeichnet. Die optische Punktverwaschungsfunktion PSF_{oc} eines beugungsbegrenzten Systems entspricht hinsichtlich ihrer Form dem sog. Airy-Muster [Hec14], wobei der helle Kreis im Zentrum des Beugungsbilds als sog. Airy Scheibe bezeichnet wird. Mathematisch kann die PSF eines beugungsbegrenzten abbildenden Systems beschrieben werden durch die Fourier-Transformierte der Aperturblende. Für kreisförmige Blenden gilt:

$$PSF(r') = \left[2\frac{J_1(r')}{r'}\right]^2, \tag{2.21}$$

wobei J_1 die Besselfunktion der 1. Art ist und der normalisierte Radius r' definiert ist durch:

$$r' = \frac{\pi\, d_{AP}}{\lambda\, f} = \frac{\pi\, r}{\lambda\, F_\#} \quad \text{, mit} \quad \begin{aligned} d_{AP} &\ldots \text{Aperturdurchmesser} \\ \lambda &\ldots \text{Wellenlänge des Lichts} \\ F_\# &\ldots \text{F-Zahl} \\ f &\ldots \text{Brennweite} \end{aligned} \tag{2.22}$$



(a) Airy-Muster **(b)** Schnitt durch das Zentrum der PSF

Abbildung (2.9): Darstellung der beugungsbedingten rotationssymmetrischen optischen PSF (a) in der Bildebene sowie der zugehörigen Linienprofile (b) für verschiedene Wellenlängen und $F_{\#}$=4.

Der nicht normalisierte Radius r des ersten dunklen Rings im Airy-Muster respektive Nulldurchgangs von J_1 (= Radius der Airy-Scheibe) ist definiert durch:

$$r = 1,22 \cdot \left[\frac{\lambda \cdot f}{d_{AP}}\right] = 1,22 \cdot \lambda \cdot F_{\#}. \tag{2.23}$$

Abbildung 2.9a zeigt die 2D PSF_{oc} eines beugungsbegrenzen Systems. In Abbildung 2.9b sind Schnitte durch das Maximum der PSF_{oc} für verschiedene Wellenlängen (450 nm, 600 nm und 800 nm) dargestellt, wobei für die Berechnung $F_{\#} = 4$ gewählt wurde. Deutlich zu erkennen ist, dass der Durchmesser des Beugungsscheibchens mit λ zunimmt. Neben den Nulldurchgängen ist die full width at half maximum (FWHM) ein übliches Maß, diese Ausdehnung zu quantifizieren. Die Zunahme der FWHM mit λ wird auch bei der Dimensionierung des spektralen Messsystems berücksichtigt (vgl. Kapitel 5). Für die Beschreibung von PSF_{oc} von realen Systemen wird häufig näherungsweise die folgende 2D Gauss-Funktion verwendet [Sch07]:

$$PSF_{oc}(x, y) = \frac{1}{2\pi\, a\, b} e^{-x^2/a^2} e^{-y^2/b^2}, \tag{2.24}$$

wobei die Parameter a und b die Ausdehnung (Standardabweichung) in x- und y-Richtung definieren.

Bildsensor PSF

Da die einzelnen Elemente respektive Pixel eines Bildsensors nicht unendlich klein sind, werden durch diese höheren Raumfrequenzen im resultierenden Bild unterdrückt, was einer Tiefpassfilterung entspricht, die als zusätzliche Unschärfe wahrgenommen wird. Eine praktikable Möglichkeit entsprechend [Eis05; DOd12], die mit dieser Unschärfe

verbundene Systemantwort PSF_{SEN}zu beschreiben, besteht in der folgenden Annahme:

$$PSF_{SEN}(x,y) = rect(\frac{x}{\Delta x})\, rect(\frac{y}{\Delta y}), \text{mit} \tag{2.25}$$

$$rect(\chi) = \begin{cases} 0 & \text{wenn } |\chi| > \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \text{wenn } |\chi| = \frac{1}{2} \\ 1 & \text{wenn } |\chi| < \frac{1}{2} \end{cases} \tag{2.26}$$

wobei für Bildaufnahmesysteme mit zeilenweiser Abtastung Δx (= $\Delta x'$) die Abmessung der Pixel in x-Richtung des Bildsensors beschreibt und Δy(= $\Delta y'$) definiert ist durch die Breite des Eingangsschlitzes des Spektrographen.

Bewegungsunschärfe

Bei der Aufnahme von bewegten Objekten, wie sie beispielsweise bei der Inspektion auf einem Förderband vorkommen, muss neben PSF_{oc} und PSF_{SEN} auch die aufgrund der relativen Verschiebung zwischen Objekt und spektralen Bildaufnahmesystem hervorgerufene Bewegungsunschärfe berücksichtigt werden. Mathematisch kann die Bewegung eines räumlich linear abtastenden Push-broom Bilderfassungssystems entsprechend [Sch07] in y-Richtung wie folgt beschrieben werden:

$$PSF_{mot}(x,y) = PSF_{mot}(y) = rect(\frac{y}{b_{Scan}}), \tag{2.27}$$

wobei b_{Scan} als Maß für die räumlichen Verwaschung in Abtastrichtung definiert ist durch:

$$b_{Scan} = v_{scan} \cdot T_{exp}. \qquad \begin{matrix} v_{scan} \ldots \text{Geschwindigkeit der räumlichen Abtastung} \\ T_{exp} \ldots \text{Belichtungszeit des abbildenden Systems} \end{matrix} \tag{2.28}$$

Wie aus den Gleichungen 2.27 und 2.28 hervorgeht, nimmt die bewegungsbedingte Verwaschung in Abtastrichtung sowohl mit der Belichtungszeit T_{exp} als auch der Geschwindigkeit v_{scan} des Objekts (oder des Bildaufnahmesystems) zu. Abbildung 2.10 visualisiert den räumlichen Abtastvorgang, bei dem sich das Objekt gegenüber dem Aufnahmesystem um die Breite des räumlichen Abtastintervalls (y=Δy) in der Objektebene während der Belichtungszeit T_{exp} bewegt. Die daraus resultierende Bewegungsunschärfe PSF_{scan} mit der das aufgenommene Bild beaufschlagt respektive gewichtet wird, kann mathematisch durch die folgende Faltung ausgedrückt werden:

$$PSF_{scan}(x,y) = PSF_{SEN}(x,y) * PSF_{mot}(y). \tag{2.29}$$

Wie aus Abbildung 2.10 hervorgeht, kann PSF_{scan} (x,y) mittels einer Dreieckfunktion beschrieben werden, deren Abmessung in Abtastrichtung der doppelten Breite des räumlichen Abtastintervalls Δy entspricht, wenn die Bewegung gleichförmig mit konstanter Geschwindigkeit v_{scan} erfolgt und $\Delta y = v_{scan} \cdot T_{exp}$ ist. Letztere Bedingung wird in industriellen Bildsystemen stets angestrebt und näherungsweise auch erreicht.

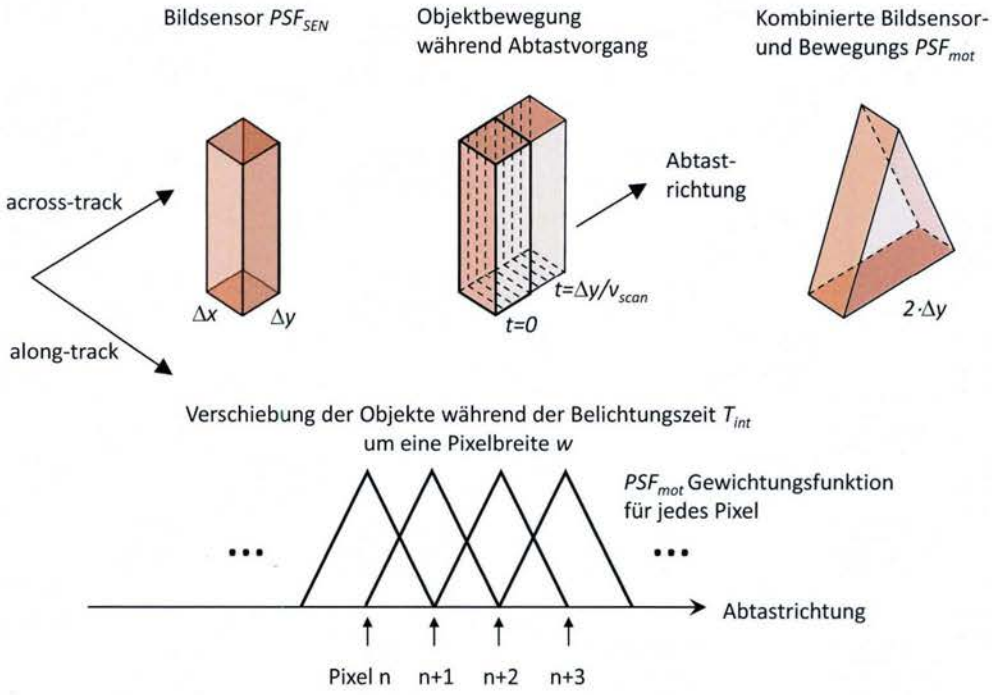


Abbildung (2.10): Darstellung der Verwaschungsfunktion PSF_{mot} (y), die aus der Bewegung des Objekts während der Belichtungszeit respektive Integrationsperiode T_{exp} des Bildsensors in y-Richtung resultiert. Die Bewegungsunschärfe manifestiert sich in einer Gewichtung des lokalen Bildes mit einer Dreieckfunktion, deren Periode der doppelten Seitenlänge eines Pixels Δy in Abtastrichtung entspricht, wenn die Bewegung gleichförmig mit konstanter Geschwindigkeit v_{scan} erfolgt und $\Delta y = v_{scan} \cdot T_{exp}$ ist. Diese Gewichtung führt dazu, dass Nachbarpixel in Abtastrichtung stärker miteinander korreliert sind, da benachbarte Bildbereiche räumlich überlappen. Quelle: [Sch07], modifiziert durch den Autor.

Punktverwaschung hervorgerufen durch die Auswerteelektronik

Intrinsische elektrische Eigenschaften von Bildsensoren wie beispielsweise die Transfereffizienz von Ladungsträgern oder die räumliche Diffusion von Photoelektronen kann ebenso zu einer Punktverwaschung führen, die jedoch im Vergleich zur optischen PSF oder Detektor PSF deutlich geringer ist und daher meist vernachlässigt werden kann. Detailliere Informationen zu der durch die Auswerteelektronik (Verstärker ADU) bedingten PSF können beispielsweise in [Hol14; Dri03] nachgelesen werden.

Vollständige räumliche Systemantwort

Die vollständige räumliche Systemantwort PSF_{net} (x,y) nach Gleichung 2.19 setzt sich aus den Punktverwaschungsfunktionen der einzelnen Komponenten eines abbildenden Systems zusammen, welche in Abbildung 2.3.4 für ein spektrales Bildaufnahmesystem mit Zeilenabtastung dargestellt sind. Die mit dem Bildsensor assoziierte PSF (Abbildung 2.11b) in Abtastrichtung wird durch die Breite des Eingangsschlitzes $\Delta y'$ (vgl. Abbildungen 2.6 und 2.7) bestimmt[6], die Abmessung quer zur Abtastrichtung ist durch die

[6]Das gilt für den Fall, dass das Objekt (oder spektrale Aufnahmesystem) während einer Belichtungsperiode um $\beta \cdot \Delta y$ verschoben wird.

Pixelbreite definiert, wobei in diesem Beispiel von quadratischen Pixeln ausgegangen wird (Abbildung 2.11a). Abbildung 2.11e zeigt PSF_{net} (x,y) für den Fall, dass sich die Objektszene während der Aufnahme nicht ändert. Bewegen sich Objekte während der Integrationsperiode des Bildaufnahmesystems, so wird, wie Abbildung 2.11d zeigt, eine zusätzliche Unschärfe verursacht, die sich nur in Abtastrichtung auswirkt. Die resultierende PSF_{net} (x,y) (siehe Abbildung 2.11f) wird dadurch in Abtastrichtung verbreitert, was zu einer Reduktion der räumlichen Auflösung führt. Generell ist anzumerken, dass die PSF_{SEN} respektive PSF_{scan} und damit PSF_{net} in Abtastrichtung häufig breiter ist als in orthogonaler Richtung, da die in der Praxis verwendeten Schlitzbreiten im Regelfall größer sind im Vergleich zu den Pixelabmessungen von industriellen Zeilen- oder Bildsensoren.

.

2.3.5 Spektrale Systemantwort

Die spektrale Systemantwort $SPR(\lambda)$ ist entscheidend für die spektrale Auflösung eines Spektroskopie Bildaufnahmesystems und wird im Rahmen dieser Arbeit definiert als Antwort eines Systems auf einen Dirac-Impuls $\delta(\lambda)$ am Eingang.

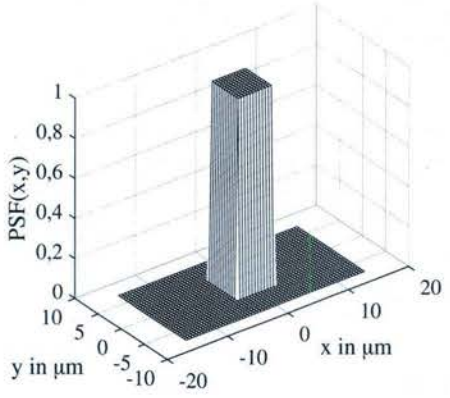
Damit der Einfluss der spektralen Systemantwort $SPR(\lambda)$ auf die am Ausgang des Spektrographen präsente und auf den spektralen Kanal k bezogene Verteilung der Bestrahlungsstärke E_k modelliert werden kann, soll zunächst von der folgenden Situation ausgegangen werden: Die von Objekten emittierte oder reflektierte optische Strahlung wird von der Optik des spektralen Bildgebungssystems erfasst und in die Aperturebene, in welcher sich bei Push-broom Systemen der Eingangsschlitz des Spektrographen befindet, projiziert. Geht man von einem Lambertschen Strahler als Strahlungsquelle aus, so kann für die Berechnung der auf den Eingangsschlitz auftreffenden spektralen Bestrahlungsstärke E_{AP} entsprechend [Sch07; Ltd08; Dri03] die sog. Kameragleichung verwendet werden:

$$E_{AP}(x, y, \lambda) = \frac{\pi \text{ sr} \cdot \tau_{oc}}{4 F_{\#}^2} L(x, y, \lambda), \tag{2.30}$$

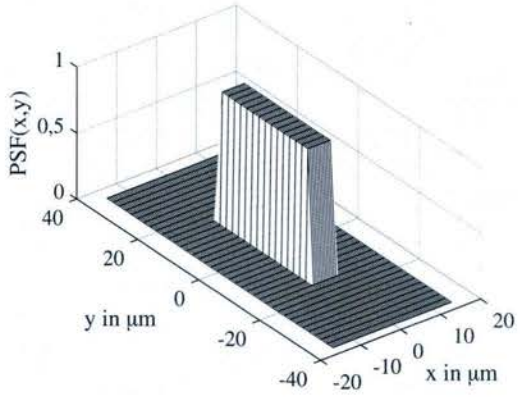
wobei $F_{\#}$ wie bereits zuvor definiert, die Blendenzahl der Optik bezeichnet und π die Einheit sr trägt. Die optische Transmission τ_{oc} beschreibt die Durchlassfähigkeit der Optik in Abhängigkeit der Wellenlänge, wobei der spektrale Verlauf für heute in Industrie und Forschung eingesetzte Optiken als annähernd flach angesehen werden kann und die Transmission im Regelfall >90% ist. Aus Gl. 2.30 geht hervor, dass die am Schlitz auftreffende spektrale Bestrahlungsstärke, deren Einheit mit $Wm^{-2}nm^{-1}$ oder Wm^{-3} angegeben wird, mit dem Quadrat der $F_{\#}$ der Optik abnimmt.

Da wie in Abschnitt 2.3.4 beschrieben ohne Einschränkungen davon ausgegangen wird, dass die optische Vergrößerung zwischen Bild- und Objektebene β=1 ist, kann, um die Notation zu vereinfachen, das gleiche (x,y) Koordinatensystem für Objektszene und Bild verwendet werden.

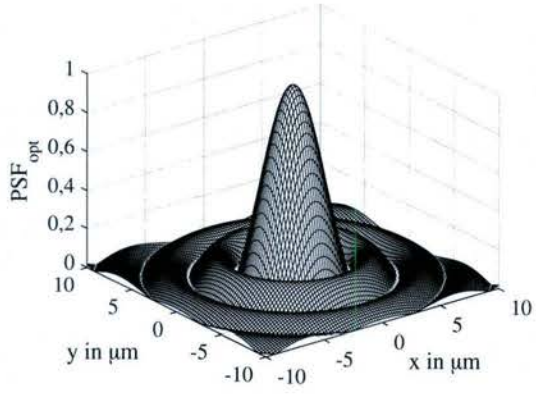
Die auf den Eingangsschlitz auftreffende Strahlung $E_{AP}(x, y, \lambda)$ wird mit Hilfe dispersiver Elemente im Spektrographen wie beispielsweise Prisma, Beugungsgitter oder Filter in die einzelnen Wellenlängenkanäle aufgefächert. Durch Faltung von $E_{AP}(x, y, \lambda)$ mit der



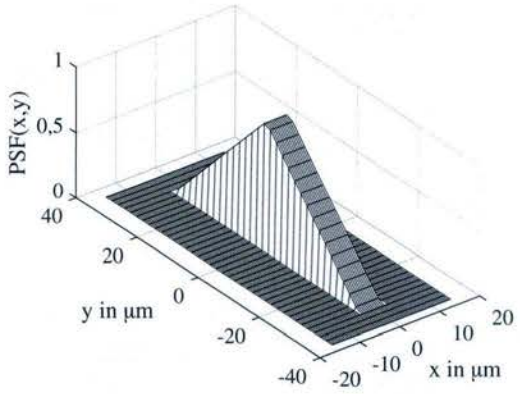
(a) Quadratisches Pixel mit einer Breite $\Delta x' = 6\ \mu$m



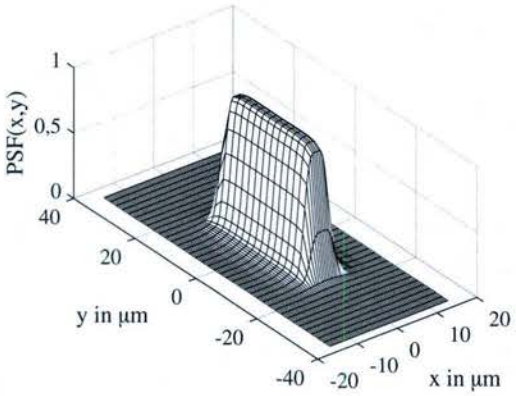
(b) PSF_{SEN} des Apertur-Schlitzes mit $\Delta x' = 6\ \mu$m und $\Delta y' = 30\ \mu$m)



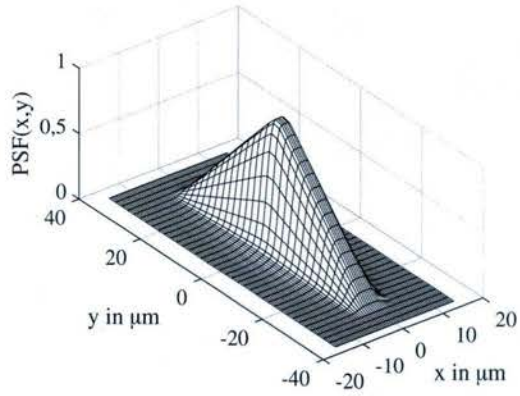
(c) PSF_{oc} ($\lambda = 600$ nm)



(d) PSF_{scan}



(e) $PSF_{SEN} * PSF_{oc}$



(f) $PSF_{scan} * PSF_{oc}$

Abbildung (2.11): Vollständige Punktverwaschungsfunktion eines realen Push-broom Systems. x bezeichnet die across-track, y die along-track bzw. Abtastrichtung. Die mit dem Bildsensor assoziierte PSF_{SEN} (b) wird für die along-track Richtung durch die Breite des Schlitzes $\Delta y'$ (in diesem Fall 30 μm) und in across-track Richtung durch die Breite eines Pixels $\Delta x' = w$ (in diesem Fall 6 μm) (a) bestimmt. Die optische PSF (c) wurde für eine Wellenlänge $\lambda = 600$ nm und eine $F_\#$ von 4 berechnet. Ruht das Objekt während der Aufnahme, so entspricht die vollständige Systemantwort (e) der Faltung der PSF_{oc} mit der Detektor PSF_{SEN}. Bewegt sich das Objekt hingegen während der Belichtungszeit T_{exp} um den Betrag von Δy ($\beta = 1$ in diesem Beispiel), so ergibt sich die vollständige räumliche Systemantwort in (f) durch $PSF_{oc} * PSF_{scan}$ (d).

normierten spektralen Systemantwort $SPR(\lambda)$ und Multiplikation mit der Transmission des Spektrographen τ_{SP} und der Quanteneffizienz des Bildsensors $QE_{SEN}(\lambda)$ kann die pro spektralen Kanal k mit $\Delta\lambda_k$=[$\lambda_{k,min}$, $\lambda_{k,max}$] erfasste Bestrahlungsstärke E_{SC} (x,y,λ_k) wie folgt berechnet werden:

$$E_{SC}(x,\ y,\ \lambda_k) = \int_{\lambda_{k,min}}^{\lambda_{k,max}} QE_{SEN}(\lambda)\,\tau_{SP}\,E_{AP}(x,y,\lambda)\,SPR(\lambda_k-\lambda)\,d\lambda, \tag{2.31}$$

wobei λ_k die zentrale Wellenlänge des spektralen Kanals k bezeichnet. Hyperspektrale Bildaufnahmesysteme verfügen im Regelfall über spektrale Systemantworten pro Kanal mit geringer FWHM Bandbreite, welche entsprechend [Sch07] mit gaussförmigen Funktionen beschrieben werden können. Es gilt dabei zu beachten, dass die spektrale Systemantwort im Allgemeinen eine Funktion der Wellenlänge ist.

2.3.6 Digitalisierung der kombinierten räumlichen und spektralen Systemantwort

Durch Einsetzen von Gleichung 2.31 in den Ausdruck von Gleichung 2.18 kann die vollständige Systemantwort, die sowohl das räumliche als auch spektrale Verhalten des spektralen Bildaufnahmesystems berücksichtigt, berechnet werden:

$$g_B(x,\ y,\ \lambda_k) = \iiint E_{AP}(x'',\ y'',\ \lambda)\,QE_{SEN}(\lambda)\,\tau_{SP}(\lambda)\ SPR(\lambda_k-\lambda)PSF_{net}(x-x'',y-y'',\lambda_k)dx''dy''d\lambda. \tag{2.32}$$

Entsprechend [Sch07] kann Gleichung 2.32 in der Praxis mit Hilfe zweier Maßnahmen/Annahmen vereinfacht werden. Zum einen wird die spektrale Systemantwort $SPR(\lambda)$ als gemittelte Konstante $\overline{SPR}(m,k)$ über das spektrale Abtastintervall $\Delta\lambda_k$ und das effektive Sichtfeld eines Pixels m entlang einer erfassten Objektlinie angenommen ([Pal84]) . Ebenso wird PSF_{net} des Bilderfassungssystems als gemittelte Konstante $\overline{PSF}(m,k)$ innerhalb des effektiven Sichtfelds eines Pixels m und spektralen Kanals k behandelt. Zudem kann bei hyperspektralen Kameras, die über eine hohe spektrale Auflösung im Bereich von 2 nm bis 3 nm verfügen, die Quanteneffizienz sowie die Transmission des Spektrographen durch die gemittelten Konstanten $\overline{QE}_{SEN}$ und $\overline{\tau}_{SP}$ über das spektrale Abtastintervall $\Delta\lambda_k$ und das Sichtfeld eines Pixels m approximiert werden. Unter dieser Annahme werden $\overline{SPR}(k)$ und $\overline{PSF}(k)$ sowie $\overline{QE}_{SEN}$ und $\overline{\tau}_{SP}$ folgendermaßen zusammengefasst:

$$\mathcal{K}_{sys}'(m,k) = \overline{PSF}(m,k)\cdot\overline{SPR}(m,k)\cdot\overline{QE}_{SEN}(m,k)\cdot\overline{\tau}_{SP}(k) \tag{2.33}$$

Damit das analoge Bild $g_B\ (x,y,\lambda_k)$, welches mit dem spektralen Kanal k assoziiert ist, in ein digitales Bild umgewandelt werden kann, ist zunächst eine räumliche Diskretisierung erforderlich, die nach Substitution der Systemantworten sowie Quanteneffizienz und Transmission mit $\mathcal{K}_{sys}'$ in Gl. 2.32 wie folgt beschrieben werden kann:

$$g_B[m,n,k] = \mathcal{K}_{sys}'(m,k)\cdot\int_{\lambda_k-\frac{\Delta\lambda_k}{2}}^{\lambda_k+\frac{\Delta\lambda_k}{2}}\int_{x_0+m\cdot\Delta x}^{x_0+(m+1)\cdot\Delta x}\int_{y_0+n\cdot\Delta y}^{y_0+(n+1)\cdot\Delta y} E_{AP}(x'',\ y'',\ \lambda)dx''\,dy''\,d\lambda, \tag{2.34}$$

wobei m und $n \in \mathbb{Z}$ mit $0 \leq m \leq$ M-1 und $0 \leq n \leq$ N-1 die diskreten Pixelkoordinaten festlegen und M sowie N jeweils die Anzahl der Pixel in x- und y-Richtung des hyperspektralen Datenwürfels definieren. Δx und Δy definieren wie bereits oben beschrieben die räumlichen Abtastintervalle in der Bildebene. x_0 und y_0 beschreiben den Koordinatenursprung in der Bildebene. Die in jedem Pixel $[m, n, k]$ des hyperspektralen Datenwürfels erfasste spektrale Bestrahlungsstärke, welche hier als E_{AP} bezeichnet werden soll, wird sowohl über die zugehörige spektrale Kanalbreite $\Delta\lambda_k$ als auch über die gesamte Fläche A, die von einem Pixel mit den Abmessungen $\Delta x \times \Delta y$ auf der Objektoberfläche erfasst wird, integriert. In diesem Zusammenhang spricht man auch von dem sog. ground-projected instantaneous field of view (GIFOV), welches der räumlichen Fläche entspricht, die von einem einzelnen Pixel auf der Objektoberfläche erfasst werden kann.

Die Dreifachintegration der spektralen Bestrahlungsstärke über die Pixelfläche A und die zugehörige spektrale Kanalbreite $\Delta\lambda_k$ entspricht somit der Berechnung einer mittleren Leistung an der Position $[m,n]$ im spektralen Band k. Dementsprechend kann dieser Term in Gl. 2.34 auch durch $\overline{E}_{AP}[m, n, k] \cdot A \cdot \Delta\lambda_k$ ausgedrückt werden. Basierend auf dieser Vereinfachung kann Gl. 2.34 vereinfacht werden zu:

$$g_B[m, n, k] = \mathcal{K}_{sys}'(m, k) \cdot \overline{E}_{AP}[m, n, k] \cdot A \cdot \Delta\lambda_k \tag{2.35}$$

Das Ausgabebild $g_B\ [m, n, \lambda_k]$ mit $[g_B]$ = W für Kanal k in der Bildebene wird vom Bildsensor in ein entsprechendes elektrisches Signal umgewandelt. Da bei Push-broom Bildaufnahmesystemen der eingesetzte zweidimensionale Bildsensor zu einem Zeitpunkt nur ein 2D Ausgabebild der Form $g_B\ [m, k]$ erfassen kann, ist für die Aufnahme der zweiten räumlichen Dimension (repräsentiert durch n) ein mechanischer Abtastvorgang erforderlich.

Die Anzahl der Photonen μ_P, welche die Pixelfläche $A = w^2$ innerhalb der Belichtungszeit T_{exp} treffen und auch Photoelektronen erzeugen, berechnet werden kann durch:

$$\mu_{el}[m, n, k] = \frac{g_B[m, n, k] \cdot T_{exp}}{h \cdot c} \cdot \lambda_k \tag{2.36}$$

$$= \frac{\mathcal{K}_{sys}'(m, k) \cdot \overline{E}_{AP}[m, n, k] \cdot A \cdot \Delta\lambda_k \cdot T_{exp}}{h \cdot c} \cdot \lambda_k, \tag{2.37}$$

wobei h das Plancksche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit in Vakuum repräsentieren. Durch zusammenfassen von $\mathcal{K}_{sys}'(m,k)$ mit dem für die Umrechnung zwischen Bestrahlungsstärke und Photonenanzahl erforderlichen Konstanten kann Gl. 2.36 weiter vereinfacht werden:

$$\mu_{el}[m, n, k] = T_{exp} \cdot \mathcal{K}_{sys}(m, k) \cdot \overline{E}_{AP}[m, n, k], \qquad \text{mit} \tag{2.38}$$

$$\mathcal{K}_{sys}(m, k) = \mathcal{K}_{sys}'(m, k) \cdot \frac{\lambda_k \cdot \Delta\lambda_k \cdot A}{h \cdot c} \tag{2.39}$$

Jene auf die Pixelfläche auftreffenden Photonen werden mit einem entsprechenden Wirkungsgrad $QE_{SEN}(\lambda)$, der inhärent mit $\mathcal{K}_{sys}(m,k)$ berücksichtigt wird, in Ladungsträger e^- umgesetzt. Die in der Kamera integrierte Elektronik, wandelt mit Hilfe eines Ladungsverstärkers die während der Belichtungszeit T_{exp} akkumulierten Elektronen in

eine Spannung um, welche anschließend verstärkt und mit Hilfe eines AD-Umsetzers in ein digitales Signal umgesetzt wird. Der Prozess der AD-Umsetzung führt eine Quantisierung der Intensitätswerte (hier definiert als die Anzahl an Elektronen) des noch wertekontinuierlichen Bildsignals durch.

Dieser Prozess kann näherungsweise als linear betrachtet werden und entsprechend [EMV12] durch die sogenannte Systemverstärkung (engl. overall system gain) V mit $[V] = \mathrm{DN}/\mathrm{e}^-$ respektive $\mathrm{Counts}/\mathrm{e}^-$ beschrieben werden. Das Digitalsignal e_B an der diskreten Pixelposition $[m,n]$ kann dementsprechend beschrieben werden durch:

$$e_B[m,n,k] = V \cdot \mu_{Dark}[m,n] + V \cdot \mu_{el}[m,n,k] \tag{2.40}$$

$$= V \cdot \left(\mu_{Dark}[m,n] + T_{exp} \cdot \mathcal{K}_{sys}(m,k) \cdot \overline{E}_{AP}[m,n,k]\right), \tag{2.41}$$

wobei μ_{Dark} die Anzahl an erzeugten Elektronen ohne Lichteinfall repräsentiert. Dabei gilt zu beachten, dass die Anzahl an Dunkelelektronen im Allgemeinen von verschiedenen Parametern wie Belichtungszeit und Temperatur abhängen, die in dieser Gleichung nicht berücksichtigt wurden. Moderne Bildsensoren verfügen sowohl über Automatismen als auch über manuelle Einstellmöglichkeiten, um die Systemverstärkung an die vorliegende Messsituation entsprechend anzupassen.

Gleichung 2.40 stellt entsprechend [Sch07] den Ausgangspunkt für die radiometrische Kalibrierung dar und wird beispielsweise von [Ols10; Fer06; Lóp09] dazu verwendet, um die Charakteristika von elektro-optischen Komponenten der Bildaufnahmesysteme zu quantifizieren, Unzulänglichkeiten wie beispielsweise den wellenlängenabhängigen Verlauf der Detektor-Quanteneffizienz auszugleichen oder einen Zusammenhang zwischen den Messwerten und der optischen Messgröße herzustellen. In der vorliegenden Arbeit soll sie dazu verwendet werden, um die wellenlängenabhängige Empfindlichkeit von Bildsensor und Spektrograph des in Kapitel 3 beschriebenen Laborsystems als auch des entwickelten spektralen Messsystems (siehe Abschnitt 5.4) zu erfassen und korrigieren.

2.3.7 Definition der Auflösung

Die Auflösung eines spektralen Bildaufnahmesystems gibt Aufschluss darüber, ob man räumlich, zeitlich, oder spektral voneinander getrennte Objekte auch in der aufgenommenen Abfolge von Bildern noch eindeutig voneinander trennen kann.

Räumliche Auflösung

Mit dem Begriff „räumliche Auflösung " wird häufig fälschlicherweise die pure Anzahl bzw. die Abmessungen von Pixel assoziiert, was jedoch vielmehr für die Definition der räumlichen Abtastung relevant ist. Wie in Abschnitt 2.3.4 erläutert wurde, beeinflussen die endlichen Pixelabmessungen die Abbildung von Objekten und limitieren die Anzahl an Linienpaaren, die noch erfasst werden können. In modernen und qualitativ hochwertigen optischen Systemen mit vernachlässigbaren Abbildungsfehlern setzt jedoch die Beugung[7]

[7]Da optische Systeme Linsen endlichen Durchmessers besitzen und damit über eine Apertur verfügen, kommt es aufgrund der Wellennatur des Lichts zu einer Beugung an dieser Apertur.

der Auflösung eine physikalische Grenze. Ein idealer Lichtpunkt δ(x,y) in der Objektebene kann daher nicht als idealer Lichtpunkt in der Bildebene dargestellt werden, sondern vielmehr als Airy-Scheibchen (siehe Abschnitt 2.3.4), wobei dessen Radius[8] wie in Gl. 2.23 bereits definiert, gegeben ist durch $r = 1,22 \cdot \lambda \cdot f/d_{AP}$. Entsprechend [Hec14] besitzt das Airy-Scheibchen bezogen auf den Mittelpunkt der Apertur eine Winkelausdehnung von $2 \cdot \Delta\theta \approx 2,44 \cdot \lambda/d_{AP}$. Ist der Winkelabstand zwischen 2 Punktlichtquellen $\Delta\phi \gg \Delta\theta$, so sind die beiden Airy-Scheibchen in der Bildebene vollständig voneinander getrennt bzw. voll aufgelöst [Hec14]. Mit einer Verkleinerung von $\Delta\phi$ rücken die beiden Punktverwaschungsfunktionen der beiden benachbarten Lichtpunkte immer näher zusammen, bis sie sich überlagern und schließlich miteinander verschmelzen. Zur Beschreibung der Auflösungsgrenze ist ein quantifizierbares Kriterium nötig. In der Literatur wurden dazu verschiedene Kriterien entwickelt.

Nach dem sog. *Rayleigh-Kriterium* [Ray96], welches inkohärente Leuchtquellen voraussetzt [Hec14], können 2 Punktlichtquellen noch als getrennt voneinander wahrgenommen werden, wenn das Zentrum des Airy-Scheibchens der ersten Quelle in das erste Minimum bzw. in die erste Dunkelzone des Airy-Musters der zweiten Quelle fällt (siehe Abbildung 2.12b). Der Abstand der Mittelpunkte beider Airy-Muster entspricht dann dem Radius des Airy Scheibchens:

$$\Delta d_{Rayleigh} = 1,22 \cdot \frac{\lambda \cdot f}{d_{AP}} \tag{2.42}$$

Im Gegensatz zum *Rayleigh-Kriterium* lässt sich das sog. *Sparrow-Kriterium* [Spa16] auch für kohärente Leuchtquellen anwenden, wobei zwei Punktlichtquellen als gerade noch voneinander aufgelöst gelten, wenn die gemeinsame Intensitätskurve I einen Wendepunkt besitzt und die Tangente durch diesen Wendepunkt die Steigung 0 hat[9] (siehe Abbildung 2.12c). Haben die Intensitätsfunktionen der noch aufzulösenden Punkte die gleiche Intensität und folgen diese einer Bessel-Funktion, so ergibt sich nach dem *Sparrow-Kriterium* ein Mindestabstand von [Lip10]:

$$\Delta d_{Sparrow} = 0,95 \cdot \frac{\lambda \cdot f}{d_{AP}} \tag{2.43}$$

Entspricht der Abstand zweier Punktquellen mit gleicher Intensität dem Durchmesser des Airy-Scheibchens entsprechend Abbildung 2.12a, so spricht man von der *totalen Auflösung* [Gro15], definiert durch:

$$\Delta d_{Total} = 2,44 \cdot \frac{\lambda \cdot f}{d_{AP}} \tag{2.44}$$

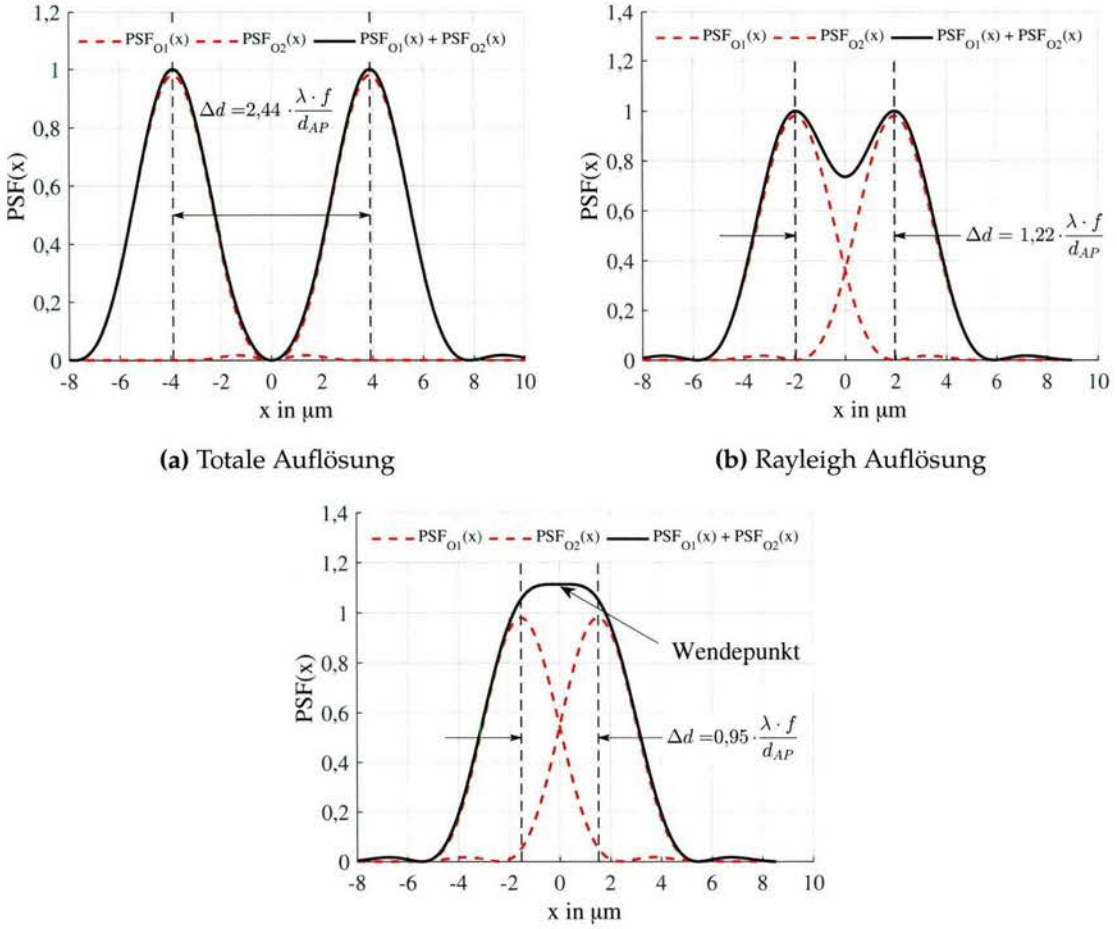
Aus den Gleichungen 2.42 bis 2.44 geht hervor, das für eine Verbesserung/Erhöhung der räumlichen optischen Auflösung bei konstanter Brennweite f entweder die Wellenlänge verringert und/oder die Apertur vergrößert werden muss. In Mikroskopiesystemen wird beispielsweise UV Licht verwendet, um kleinere Strukturen noch auflösen zu können.

Im Kontext von bildgebenden Spektroskopiesystemen ist die räumliche Überlagerung von Punktlichtquellen zwangsläufig auch mit einem spektralen Übersprechen verbunden, das sich in der Vermischung der Spektren eng benachbarter Proben manifestiert. Sollen

[8] Entspricht 1. Nulldurchgang des Airy-Musters

[9] 1. und 2. Ableitung $\delta I/\delta x$ und $\delta^2 I/\delta x^2$ entlang der Raumrichtung x sind 0

fluoreszierende Objekte anhand ihrer Emissionsspektren klassifiziert werden, so kann ein signifikantes spektrales Übersprechen zu fehlerhaften Klassifikationen führen. Damit dies vermieden wird, wurde als Kriterium für die Dimensionierung der räumlichen Auflösung des spektralen Messsystems in der vorliegenden Arbeit das Kriterium der *totalen Auflösung* für eine maximal zu erfassende Wellenlänge von 850 nm ausgewählt.



(a) Totale Auflösung

(b) Rayleigh Auflösung

(c) Sparrow Auflösung

Abbildung (2.12): Bewertung des optischen Auflösungsvermögens nach verschiedenen Kriterien: Darstellung eines Schnitts/Profils der rotationssymmetrischen Punktverwaschungsfunktionen zweier inkohärent strahlenden Punktlichtquellen O1 und O2 bei (a) totaler Auflösung, (b) Rayleigh Auflösung und (c) Sparrow Auflösung. $PSF_{O1}(x)$, PSF_{O2} sowie $PSF_{O1}(x) + PSF_{O2}(x)$ stellen die radialen Linienprofile der Punktverwaschungsfunktionen beider Punktlichtquellen sowie deren Summe hier entlang der Raumrichtung x dar. Die PSFs wurde für eine Wellenlänge von 800 nm sowie eine $F_\# = f \,/\, d_{AP} = 4$ berechnet.

Spektrale Auflösung

Die spektrale Auflösung gibt Aufschluss darüber, ob benachbarte Spektrallinien, die durch scharfe Banden in Emissions- oder Absorptionsspektren repräsentiert sind, eindeutig voneinander getrennt werden können. Spektrallinien chemischer Elemente weichen von der idealen $\delta(\lambda)$ Funktion ab und können dabei verschiedene Formen wie beispiels-

weise Gauss, Lorentz oder Doppler annehmen [Wol97]. Die Fähigkeit eines spektralen Messsystems, benachbarte Spektrallinien voneinander trennen zu können, wird durch die in Abschnitt 2.3.5 beschriebene spektrale Systemantwort SPR beschrieben. Da es sich dabei im Allgemeinen um einen Kurvenverlauf ohne scharfe Abgrenzung handelt, ist für die Definition der spektralen Auflösung ein quantifizierbares Maß erforderlich. In der Literatur (siehe [Wol97; Sas11]) wird dafür im Regelfall die auch im Rahmen dieser Arbeit angewandte full-width-at-half-maximum (FWHM) verwendet. Zur Bestimmung der spektralen Systemantwort und spektralen Auflösung können beispielsweise spektrale Kalibrier-Lichtquellen (HgAr, Xenon oder Neon Lampen) oder Laserlichtquellen eingesetzt werden.

Zeitliche Auflösung

Die zeitliche Auflösung, mit der eine bestimmte Objektszene erfasst werden kann, wird im Wesentlichen durch die Aufnahmezeit (engl. frame time) des Bildsensors bestimmt. Diese setzt sich zusammen aus der Integrations- bzw. Belichtungszeit sowie aus der für das Auslesen einzelner Bilder erforderlichen Auslesezeit. Während die Integrationszeit (Belichtungszeit) variabel ist und an die Aufnahmesituation angepasst werden kann bzw. muss, ist die Auslesezeit durch die Elektronik des Bildaufnahmesystems bestimmt. Sollen beispielsweise Objekte auf einem sich mit der Geschwindigkeit v_{scan} bewegenden Förderband mit Hilfe eines Push-broom-Systems aufgenommen werden, so kann die für die vollständige Aufnahme einer Objektzeile zur Verfügung stehende Zeit berechnet werden durch:

$$T_A = \frac{\Delta y'}{v_{scan}}. \tag{2.45}$$

$\Delta y'$ entspricht dabei, wie bereits in Abschnitt 2.3.1 definiert, dem räumlichen Abtastintervall in Bewegungsrichtung des Förderbands. Gleichung 2.45 gilt unter der Annahme, dass die Ausdehnung der räumlichen Punktverwaschungsfunktion in Bewegungsrichtung gegenüber der Breite des aperturbegrenzenden Eingangsschlitzes des Push-broom-Systems sehr viel kleiner ist. Wird diese Voraussetzung nicht erfüllt und geht man vom Kriterium der totalen Auflösung aus, so muss zu $\Delta y'$ noch der Durchmesser der PSF_{oc} des Systems[10] hinzu addiert werden. Wird Gl. 2.45 verletzt, indem entweder v_{scan} oder T_A größer als erlaubt sind, so entstehen während der Aufnahmen Lücken, für die keine Bildinformationen zur Verfügung stehen. Im umgekehrten Fall werden von den zeilenförmigen Bereichen überlappende Regionen während zweier Integrationsperioden aufgenommen.

Ein weiterer limitierender Faktor neben der Aufnahmezeit ist die endliche Datenrate, mit der Bilddaten vom Bilderfassungssystem an Digitalrechner übertragen werden können. Dieser Einschränkung kann im Bedarfsfall entgegengewirkt werden, indem die Anzahl an Quantisierungsstufen (definiert durch die Anzahl von Bits) oder an spektralen Kanälen reduziert wird.

2.3.8 Systemrauschen

Bildgebende Spektroskopiesysteme setzen sehr häufig Bildsensoren auf Basis von CCD oder CMOS Technologie ein, um die erfasste Bestrahlungsstärkeverteilung in ein entspre-

[10] Entfernung der beiden Nulldurchgänge der PSF voneinander

chendes digitales Signal umzusetzen. Dieser Prozess wird durch verschiedene Störgrößen mit keinem oder nur indirekten Bezug zum Bildinhalt kompromittiert und überlagert. Der Begriff „Rauschen" im Bereich der Bildsensorik umfasst dabei sowohl Störungen, die auf zeitabhängige Zufallsprozessen gründen, als auch zeitlich konstante, aber ortsabhängige Störungen wie Unregelmäßigkeiten in der Helligkeitsverteilung im Bild [Büt08]. Dementsprechend kann zwischen ortsabhängigen und zeitabhängigen Störquellen unterschieden werden [Büt08]. Neben dieser Unterteilung erfolgt in der Literatur ebenfalls die Unterscheidung nach additivem oder multiplikativem Rauschen.

Die Bewertung der Rauscheigenschaften eines Systems spielt eine erhebliche Rolle bei der Evaluierung verschiedener Algorithmen zur Klassifikation von verrauschten Signalen. Mit zunehmendem Rauschen steigt die Fehleranfälligkeit während der Klassifikation, wie später noch in Kapitel 8 gezeigt wird. Zur Verbesserung der Entscheidungsbasis für die Auswahl eines geeigneten Klassifikationsalgorithmus ist es daher erforderlich, alle signifikanten Rauschquellen zu berücksichtigen. In der Literatur werden dazu verschiedene Modelle vorgeschlagen, welche versuchen, das Rauschverhalten von Bildsensoren bzw. deren Interaktion mit verschiedenen Rauschquellen möglichst präzise abzubilden. In der Arbeit von [Flo85] werden als wichtigste Rauschquellen Verstärkerrauschen sowie Photonenrauschen, welches auch als Shot Noise bekannt ist, identifiziert. Von [Hea94] wurde ein Modell entwickelt, das neben temporalen Rauscharten wie Photonenrauschen, Dunkelrauschen (engl. Dark Noise) und Ausleserauschen (engl. readout noise) auch Quellen räumlichen Rauschens wie beispielsweise Hellsignalungleichförmigkeit (engl. photo response non uniformity, PRNU) und Dunkelsignalungleichförmigkeit (engl. fixed pattern noise, FPN oder auch als DSNU bezeichnet)) enthält und dabei zusätzlich auch Veränderungen in der Objektszene im Kameramodell berücksichtigt. Ein ähnliches Rauschmodell für CCD Farb-Video Kameras wird von [Iri08] vorgeschlagen, welches neben den von [Hea94] modellierten Rauscharten auch Rauschen berücksichtigt, welches durch den Prozess der digitalen Filterung in Videokameras oder durch Herstellungsbedingte Unzulänglichkeiten in den am Sensor verwendeten Farbfilter entsteht.

In der vorliegenden Arbeit wird das im EMVA Standard 1288 ([EMV12]) vorgeschlagene Rauschmodel für sämtliche Simulationen verwendet, da dieses für industrielle Bildsensoren und Kameras konzipiert ist, die auch in dieser Arbeit zum Einsatz kommen. Dieses Modell berücksichtigt sowohl Photonenrauschen als auch Dunkelrauschen und Ausleserauschen, wobei letzteres im EMVA Standard 1288 nicht explizit dargestellt ist. Hellsignalungleichförmigkeit (engl. photo response non uniformity) (PRNU) und Dunkelsignalungleichförmigkeit (engl. fixed pattern noise) (DSNU) als ortsabhängige Rauschquellen werden nicht berücksichtigt, da diese durch entsprechende Kalibrier-Routinen verhältnismäßig einfach korrigiert werden können. Abbildung 2.13 zeigt das hier eingesetzte Modell zur Einkopplung von Rauschen in den Prozess der Bildaufnahme mit einem Bildsensor. Zu den wesentlichen Rauschquellen zählen das Photonenrauschen, Dunkelrauschen sowie das Ausleserauschen und das Quantisierungsrauschen. Photonenrauschen, das auch als sog. Shot Noise bezeichnet wird, hat seinen Ursprung in der Quantennatur des Lichts und stellt damit die ultimative Grenze hinsichtlich des erreichbaren SNR des elektrischen Signals dar. Die Anzahl der Photonen, die während einer Belichtungsperiode am Bildsensor auftreffen unterliegt einer natürlichen Schwankung,

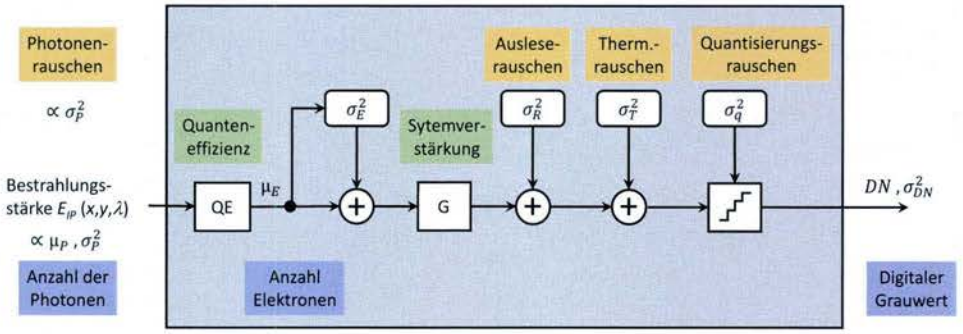


Abbildung (2.13): Rauschmodell für die Aufnahme von Bilddaten mit Hilfe eines Bildsensors. Quelle: eigene Darstellung in Anlehnung an [EMV12] und [Iri08]

die mit Hilfe der Poisson-Verteilung beschrieben werden kann. Die Varianz ${\sigma_P}^2$ der auftreffenden Photonen entspricht dabei der mittleren Anzahl μ_P an Photonen, die während der Belichtungsperiode akkumuliert worden sind:

$${\sigma_P}^2 = \mu_P \tag{2.46}$$

Basierend auf Gleichung 2.46 kann die Varianz ${\sigma_{el}}^2$ der während einer Belichtungsperiode T erzeugten Photoelektronen e^- berechnet werden durch:

$${\sigma_{el}}^2 = \mu_{el} \text{ , mit} \tag{2.47}$$

$$\mu_{el} = QE \cdot \mu_P \text{ ,} \tag{2.48}$$

wobei QE die Quanteneffizienz des Bildsensors definiert. μ_E ($[\mu_E = e^-/\text{Pixel}]$) beschreibt die mittlere Anzahl an elektrischen Ladungsträgern und wird ebenso wie das Shot Noise σ_E in Elektronen pro Pixel angegeben. Das Shot Noise ist somit abhängig von der Anzahl der auf einen Pixel auftreffenden Photonen und kann daher als multiplikatives Rauschen charakterisiert werden. Für eine hohe Anzahl an auftreffenden Photonen (>1000 [Men07]) kann die Poisson-Verteilung durch eine Gauss-Verteilung approximiert werden. Der Zusammenhang zwischen der Anzahl an Photonen, die auf einem Pixel mit der Fläche A pro Sekunde auftreffen und der auf die Sensoroberfläche einwirkenden Bestrahlungsstärke E ist gegeben durch [Her05]:

$$\mu_P = \frac{E \cdot A}{h \cdot c/\lambda} \qquad \begin{array}{l} h \ldots \text{Plancksche Wirkungsquantum } (6,626 \cdot 10^{-34}\text{J} \cdot \text{s}) \\ c \ldots \text{Lichtgeschwindigkeit } (2,998 \cdot 10^{8}\text{m/s}) \end{array} \tag{2.49}$$

Einen weiteren wesentlichen Beitrag zum Systemrauschen trägt der thermisch induzierte Dunkelstrom im Halbleitermaterial bei. Dunkelströme resultieren zumeist aus Verunreinigungen und andern Unzulänglichkeiten im Silizium, welche Energiezustände in der verbotenen Bandlücke ermöglichen. Über diese können nach entsprechender thermischer Anregung Elektronen die Bandlücke überqueren und vom Valenzband ins Leitungsband gelangen. Der daraus resultierende Dunkelstrom I_{Dark} (angeben in Elektronen/ Pixel/ Sekunde), der von Pixel zu Pixel leicht variiert, erzeugt seinerseits wiederum Rauschen,

welches als Dark Current Shot Noise σ_{Dark} bezeichnet wird. Dieses folgt ebenso wie das Photonenrauschen der Poisson Verteilung und kann beschrieben werden durch [Kod01]:

$$\sigma_{Dark} = \sqrt{T\mathcal{I}_{Dark}}. \tag{2.50}$$

Der Dunkelstrom $\mathcal{I}_{Dark}$ für einen CCD Bildsensor wird bestimmt durch [Kon14; Kod01]:

$$\mathcal{I}_{Dark} = 2{,}5 \cdot 10^{15} \cdot A \cdot I_{d0} \cdot T^{1,5} \cdot e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} \text{ , mit} \tag{2.51}$$

$$E_g = 1{,}1557 \cdot -\frac{7{,}021 \cdot 10^{-4} \cdot T^2}{1{,}108 + T}. \tag{2.52}$$

T definiert dabei die Temperatur, E_g die Bandlücke, A die Fläche eines Pixels, k_B die Boltzmann-Konstante ($1{,}38 \cdot 10^{-23}$J/K) und $\mathcal{I}_{Dark,0}$ den bei 300 K gemessenen Dunkelstrom. Ein probates Mittel, um entsprechend Gl. 2.51 das Dunkelrauschen zu reduzieren, besteht in der Kühlung des Bildaufnahmesystems.

Neben dem Photonenrauschen und Dunkelrauschen verursacht auch die im Bildaufnahmesystem verbaute Elektronik (Vorverstärker, Verstärker) Rauschen, welches als Ausleserauschen (engl. readout noise) bezeichnet wird. Zu dessen wesentlichen Komponenten zählen das thermisch induzierte Rauschen in der Verstärkerstufe [11] sowie das sog. Reset Rauschen. Letzteres tritt auf, weil die Kondensatoren der Feldeffekttransistoren (FET), welche in den Pixel frei werdende Ladungsträger akkumulieren und in eine proportionale elektrische Spannung umsetzen, nicht vollkommen entladen werden können [Erh08].

Zusätzlich zu den zuvor beschriebenen Rauschquellen, die im analogen Bereich das Sensorsignal beeinflussen, wird Rauschen auch durch die Quantisierung hervorgerufen (siehe Abbildung 2.13). Das Quantisierungsrauschen σ_q für Bildsensoren ist definiert durch [Büt08]:

$$\sigma_q = \frac{N_{well}}{2^b \cdot \sqrt{12}}, \tag{2.53}$$

wobei N_{well} die maximale Anzahl an speicherbaren Ladungsträgern pro Pixel und 2^b die Anzahl an Quantisierungsstufen definieren.

Berücksichtigt man alle zuvor beschriebenen Rauschanteile, so kann entsprechend der Fehlerfortpflanzung für unkorrelierte Größen das Gesamtrauschen des Bildaufnahmesystems σ_{sys} berechnet werden durch:

$$\sigma_{sys} = \sqrt{{\sigma_{el}}^2 + {\sigma_{Dark}}^2 + {\sigma_R}^2 + {\sigma_q}^2} = \sqrt{\mu_{el} + T \cdot \mathcal{I}_{Dark} + {\sigma_R}^2 + {\sigma_q}^2} \tag{2.54}$$

Das Quantisierungsrauschen liefert bei der in industriellen Bildsensoren verwendeten Bittiefen (12-16 Bit) nur einen sehr geringen Beitrag zum Gesamtrauschen und kann in der Praxis zumeist vernachlässigt werden [EMV12]. Unter Vernachlässigung des Quantisierungsrauschens und unter Berücksichtigung von Gl. 2.54 kann die SNR des Bildsignals definiert werden durch:

[11] wird auch als Johnson Noise bezeichnet

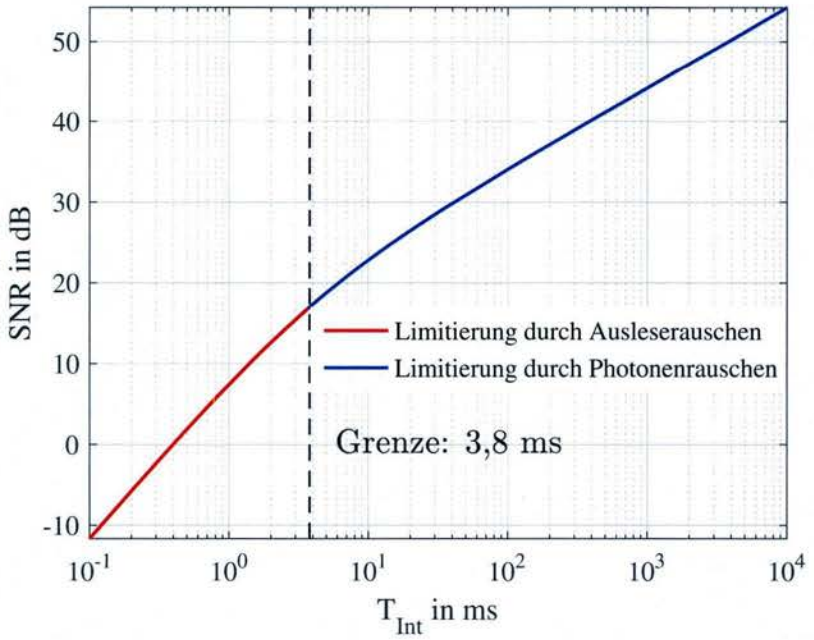


Abbildung (2.14): Darstellung des SNR in dB in Abhängigkeit der Belichtungszeit. Die strichlierte vertikale Linie kennzeichnet jene Belichtungszeit, ab der das Phototonenrauschen gegenüber dem Ausleserauschen überwiegt. Dies ist gegeben, wenn $\sqrt{\mu_E} = T \cdot \mathcal{I}_{Dark} + {\sigma_R}^2$ entspricht. Während links der strichlierten Linie das Ausleserauschen, welches von der Konstruktion des Bildsensors abhängt, die bestimmende Größe für das Rauschen ist, dominiert rechts der Grenze das in der Natur des Lichts begründete Photonenrauschen, welches unvermeidbar ist. Für die Erstellung dieser Kurve wurden folgende Parameterwerte in Anlehnung an den im Rahmen dieser Arbeit in der Laborversuchsstation verwendeten CCD-Bildsensor getroffen: $\lambda = 600$ nm; $QE = 0{,}7$; $\mathcal{I}_{Dark} = 0{,}1$ e$^-$; $\sigma_R = 10$ e$^-$; $\mu_P = 38.000$ Photonen / Sekunde bei $E = 0{,}3$ mW/m^2 und $A = 41{,}6$ μm^2

$$\mathrm{SNR}(\mu_{el}) = 20 \cdot \log \frac{\mu_{el}}{\sqrt{\mu_{el} + T \cdot \mathcal{I}_{Dark} + {\sigma_R}^2}} \tag{2.55}$$

Wie in Abbildung 2.14 dargestellt kann man in Hinblick auf das Rauschen von Bildaufnahmesystemen zwischen zwei Betriebsbereichen grundsätzlich unterscheiden:

$$\mathrm{SNR}(\mu_{el}) = \begin{cases} \sqrt{\mu_{el}} & \text{wenn} \mu_E \gg T \cdot \mathcal{I}_{Dark} + {\sigma_R}^2 \\ \dfrac{\mu_{el}}{\sqrt{T \cdot \mathcal{I}_{Dark} + {\sigma_R}^2}} & \text{wenn } \mu_{el} \ll T \cdot \mathcal{I}_{Dark} + {\sigma_R}^2 \end{cases} \tag{2.56}$$

Treffen im Vergleich zum Ausleserauschen eine hohe Anzahl an Photonen auf den Sensor, so überwiegt das Photonenrauschen gegenüber dem Ausleserauschen und Dunkelrauschen. Man spricht dann von einem sog. Photonenrauschen-limitierten System. Bei einer nur geringen Anzahl an auf den Bildsensor auftreffenden Photonen dominiert das Ausleserauschen was zur Folge hat, dass das geringe Signal im Rauschen praktisch untergeht. Aus diesem Grund versucht man Bildaufnahmesysteme stets so zu parametrieren, dass diese Photonenrauschen-limitiert sind. Geht man von einer konstanten Rate von auf den Bildsensor auftreffenden Photonen aus, so kann die Signalstärke erhöht werden, indem

beispielsweise die Belichtungszeit erhöht oder der Parameter $F_{\#}$ der Optik verringert wird. Wird ein CCD-Bildsensor eingesetzt, so kann durch sog „Binning", welches mehrere Pixel zu größeren Pixelcluster mit größerer Photonen-sensitiver Fläche zusammenfasst, die Anzahl erfassbarer Photonen erhöht werden. Das im Rahmen dieser Arbeit zu entwickelnde Messsystem wurde so dimensioniert, dass dessen SNR durch das Photonenrauschen limitiert ist.

KAPITEL 3

Messtechnische Aufbauten zur Fluoreszenzmessung

Die Konzeption und Entwicklung eines Messsystems zur Klassifikation von mit Fluoreszenzmarkern versehenen Kunststoffen erfordert die Durchführung diverser messtechnischer Experimente. Diese umfassen u.a. die spektroskopische Untersuchung von verfügbaren Fluoreszenzleuchtstoffen und Kunststoffproben sowie die Evaluierung verschiedener optischer und opto-elektrischer Komponenten. Um diese Untersuchung unter möglichst bekannten und kontrollierten Bedingungen durchführen zu können, wurde eine Labor-Versuchsstation aufgebaut, die zu Beginn dieses Kapitels näher erläutert werden soll. Zentrale Komponente dieser Versuchsstation ist ein spektrales Messsystem basierend auf einer Hyperspektralkamera mit einer Funktionsweise nach dem Push-broom Prinzip, deren Aufbau, Spezifikation und Kalibrierung sowie die zur Parametrierung und Datenerfassung erstellte Software im Detail besprochen wird.
Nach der Erläuterung des entwickelten spektralen Messsystems sowie der für dessen Betrieb erforderlichen Komponenten werden die experimentellen Aufbauten zur ortsaufgelösten Messung von Fluoreszenzemissionsspektren solider Kunststoffproben erläutert. Da diese Aufbauten für die Anregung nur mit einer fixen Anregungswellenlänge ausgelegt sind, wurde zusätzlich ein Labor-Spektrofluorometer eingesetzt, mit dem neben Fluoreszenzemissionsspektren auch Anregungsspektren verschiedener Leuchtstoffe mit variabler spektraler Auflösung und Anregungswellenlänge messtechnisch erfasst werden können.

3.1 Labor-Versuchsstation

Der äußere Aufbau der Labor-Versuchsstation entspricht einer geschlossenen Kammer mit den äußeren Abmessungen 1,78 m x 0,6 m, die auf einem Labortisch platziert ist und deren Hülle aus blickdichten, schwarzen Holzfaserplatten besteht (siehe Abbildung 3.1). Diese Kammer bietet genügend Platz für alle für diese Arbeit erforderlichen optomechanischen Messaufbauten und erlaubt die Durchführung von Experimenten ohne

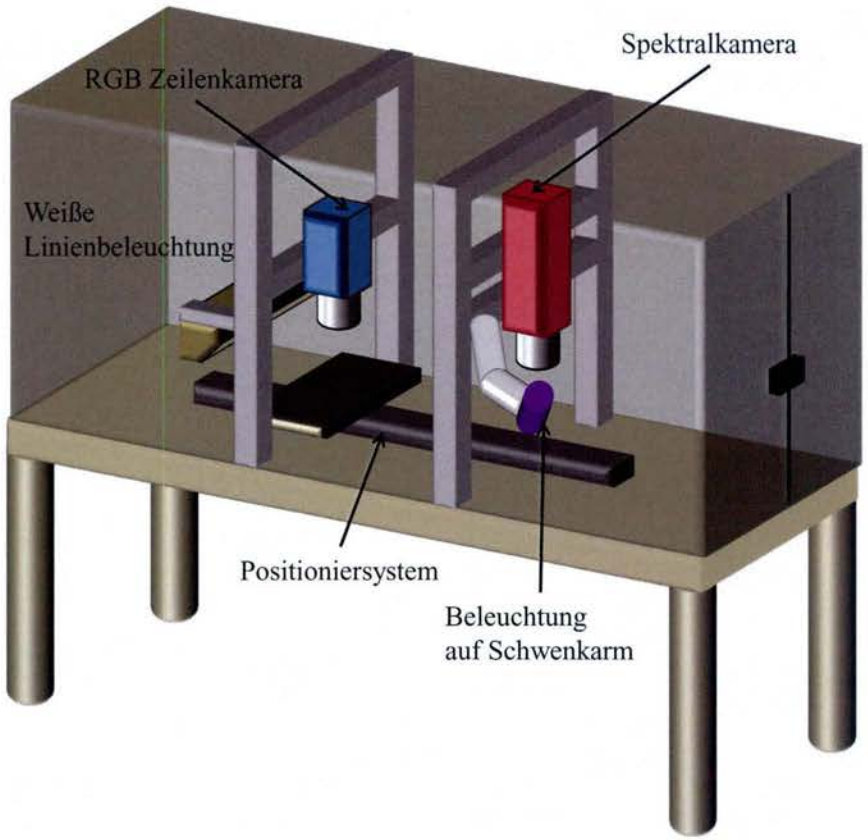


Abbildung (3.1): Schema der Labor-Versuchsstation mit spektralem Messsystem (Spektralkamera) RGB-Zeilenkamera, sowie entsprechenden Beleuchtungsquellen.

Störung durch das Umgebungslicht. Außerdem schützt die Kammer den Anwender gegenüber schädlicher und/oder intensiver Strahlung, die beispielsweise von für die Kalibrierung eingesetzten UV Lichtquellen ausgeht. Zur Vermeidung von unerwünschten Reflexionen und Streulicht ist das Innere der Kammer vollständig mit schwarzem Molton ausgekleidet. Zudem sind alle Rahmenprofile der Kamera matt-schwarz lackiert. Innerhalb der Kammer befindet sich eine computergesteuerte Positioniereinheit mit einer Positionierlänge von 1 m, auf der verschiedene Proben linear verschoben werden können. Zwei U-förmige, aus Aluminiumprofilen konstruierte Montagegalgen ermöglichen die vertikale Befestigung verschiedener Datenerfassungssysteme sowie Beleuchtungseinheiten. Die zusätzlich eingebaute Lochrasterplatte dient der horizontalen Montage bzw. Platzierung von optischen Komponenten und Systemen. Ein zusätzlicher, mit 6 Freiheitsgraden ausgestatteter Schwenkarm ermöglicht eine flexible Positionierung verschiedener Beleuchtungsquellen. Die Spannungsversorgung aller Komponenten erfolgt über ein entsprechendes Anschlussfeld im Inneren der Kammer, das mit einem Konstantspannungsgerät verbunden ist. Außerhalb der Kammer befindet sich ein leicht zugänglicher Notaus-Taster, mit dem die Spannungsversorgung in der Kammer unterbrochen werden kann.

In der Kammer wurde ein spektrales Messsystem implementiert, das in Abbildung 3.2 schematisch skizziert ist. Dieses besteht aus einer Spektralkamera mit Beleuchtungsquelle und Spannungsversorgung sowie aus einem Steuerrechner mit entsprechenden

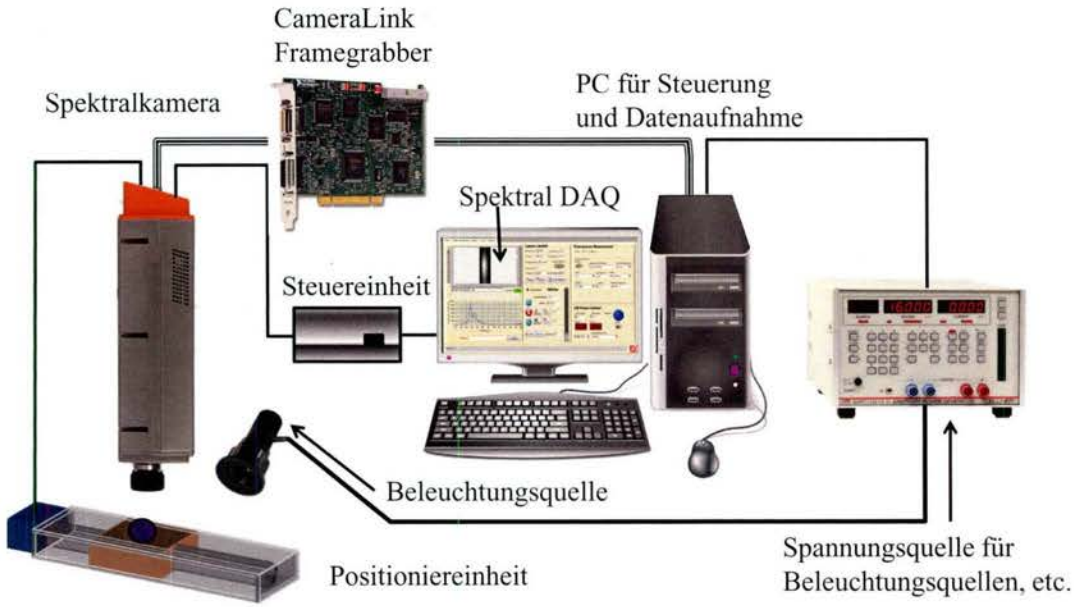


Abbildung (3.2): Schema des verwendeten spektralen Messsystems. Die integrierte Spektralkamera nimmt VNIR Spektren der Probe zeilenweise auf und verfügt über eine CameraLink Schnittstelle. Für den Transfer der spektralen Messdaten in den Rechner wird ein CameraLink Framegrabber eingesetzt.

Schnittstellen. Die Spektralkamera setzt sich im Wesentlichen aus einem bildgebenden Spektrographen und einer CCD-Kamera mit Base CameraLink Schnittstelle zusammen. Die von der Kamera aufgenommenen Bilddaten werden mit Hilfe eines CameraLink Framegrabber in den PC eingelesen (siehe Abbildung 3.2). Neben den Datenleitungen für den Bildtransfer verfügt die Schnittstelle noch über ein RS232 Interface für die Steuerung und Konfiguration der Kamera sowie Leitungen für Trigger- und Synchronisationsaufgaben. Zusätzlich zur CameraLink Schnittstelle verfügt die Spektralkamera über eine proprietäre Schnittstelle, die mit dem in der Versuchsstation eingebauten Positioniersystem verbunden ist und über eine Verbindung zu einer mit einem Rechner verbundenen Steuereinheit verfügt. Sie dient der Spannungsversorgung der Kamera und ermöglicht über ein virtuelles COM-Port zur Übertragung von Befehlen vom Rechner an das Positioniersystem (siehe Abbildung 3.2).

Zusätzlich zu den Verbindungen zur Spektralkamera und indirekt zum Positoniersystem verfügt der Steuerrechner über eine general purpose interface bus (GPIB) Schnittstelle, mit dessen Hilfe verschiedene Lichtquellen gesteuert werden.

Parallel zum bildgebenden Spektrographen ist in der Versuchsstation eine RGB-Zeilenkamera mit entsprechender weißer Linienbeleuchtung eingebaut, mit deren Hilfe die mit Hilfe des Positioniersystems bewegten Objekte zeilenweise optisch erfasst werden können. Die Zeilenkamera verfügt ebenso über eine CameraLink Schnittstelle, die den Transfer von Bilddaten zum Steuerrechner ermöglicht. Über eine USB-Schnittstelle kann die Linienbeleuchtung aktiviert und in ihrer Intensität/Helligkeit gesteuert werden.

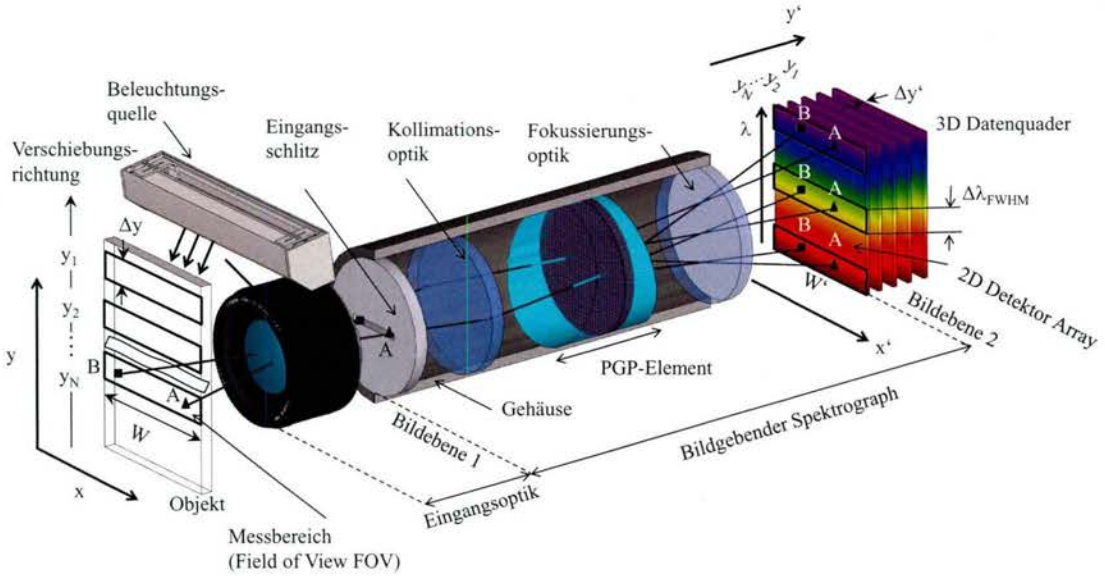
3.1.1 Spektrales Bildaufnahmesystem

Das Herzstück der realisierten Labor-Versuchsstation ist ein spektrales Bildaufnahmesystem (Spektralkamera) für den VNIR Wellenlängenbereich, das in der gegenüber Fremdlicht abgeschirmten Messkammer untergebracht ist.

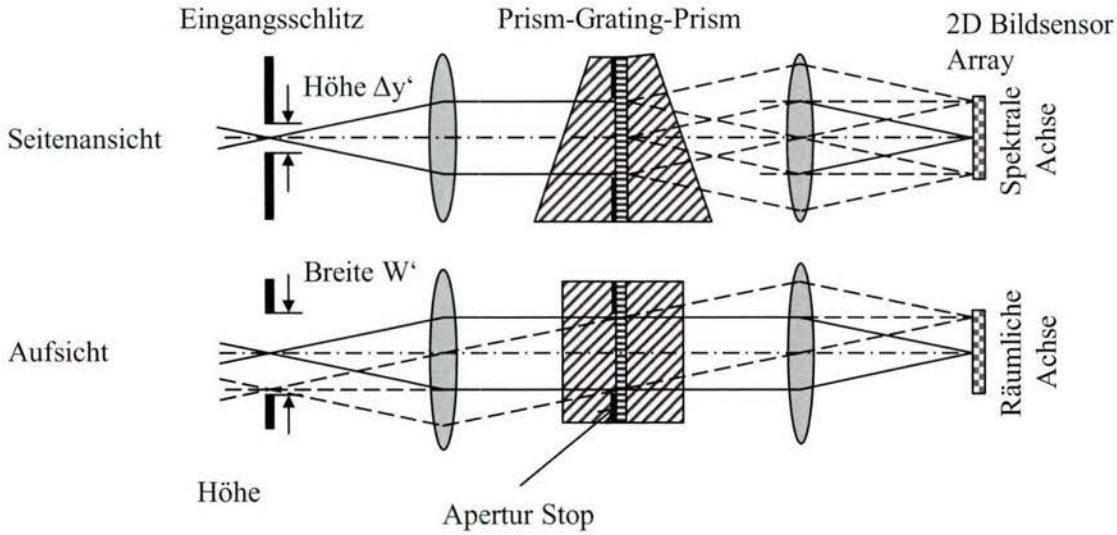
Tabelle (3.1): Technische Daten der Spektralkamera. Diese Spektralkamera beinhaltet einen bildgebenden Spektrographen sowie einen CCD Bildsensor

Parameter	Wert	Einheit
Anzahl der spektralen Bänder/Kanäle	~ 1.000	Bänder
Anzahl der räumlichen Pixel pro Zeile	~ 1.400	Pixel
Zeilenrate bei höchster Auflösung	33	Hz
Graustufenquantisierung	14	Bit
Nominale spektrale Auflösung	2,73	nm
Spektrale Auflösung bei 435,8 nm	3,12	nm
Spektrale Auflösung bei 696,5 nm	3,52	nm
Spektrale Auflösung bei 912,3 nm	3,19	nm
Spektrale Bandbreite	399 - 1.071	nm
Numerische Apertur	F/2,4	
Schlitzbreite	30	µm
Smile	<5	µm
Keystone	<5	µm

Sie nimmt zweidimensionale Bereiche zeilenweise nach der sogenannten Push-broom Methode [Gra07] auf, wobei jeder Bildpunkt die Information von bis zu 1000 spektralen Kanälen (Spektralbänder) zwischen 400 nm und 1.000 nm Wellenlänge beinhaltet. Durch eine entsprechende Beleuchtungsquelle wird das Messobjekt bestrahlt. Die vom Messobjekt reflektierte Strahlung wird von der Eingangsoptik des bildgebenden Spektrographen erfasst, und als Bild auf Bildebene 1 (siehe Abbildung 3.3a) abgebildet, in der sich auch der Eingangsspalt des Spektrographen befindet. Der Eingangsspalt definiert den erfassbaren Messebereich (Field of View, siehe Abbildung 3.3a) und limitiert diesen auf eine Länge $L = \Delta y$ und Breite W. Jedem Punkt A entlang der horizontalen (x-) Richtung (across-track) des Messbereichs ist damit eine entsprechende Abbildung A' am Eingangsspalt zugeordnet. Das durch den schlitzförmigen Eingangsspalt des Spektrographen einfallende Licht wird zuerst durch eine Kollimationsoptik parallelisiert (Abbildung 3.3b) und danach durch eine sogenannte PGP Anordnung im Inneren des Spektrographen unter Bewahrung der relativen Ortslage in seine spektralen Bestandteile zerlegt. Die damit erzeugte Abbildung in Bildebene 2 wird mit einem zweidimensionalen (x',λ) CCD-Bildsensor erfasst (siehe Abbildung 3.3b). Dabei enthält die x'-Richtung räumliche Informationen, während die λ-Richtung den spektralen Inhalt abbildet. Jedem Punkt A ist somit ein Spektrum zugeordnet, bezeichnet mit A" in Abbildung 3.3a, das vom Bildsensor entsprechend diskretisiert wird. Jedes der dadurch entstehenden zweidimensionalen Bilder zeigt die spektrale Verteilung des von einer Linie des Objekts mit der Länge L und Breite W ausgehenden



(a) Aufbau des bildgebenden Spektrographen bestehend aus Eingangsoptik, Eingangsschlitz, Kollimationsoptik, PGP Element zur Dispersion des eingehenden Lichts und Fokussierungsoptik. Am Ausgang des bildgebenden Spektrographen entsteht ein 2D Bild mit einer räumlichen (x) und einer spektralen Dimension (S). Dieses Bild ist Bestandteil eines 3D Datenquaders wobei die 3. Dimension durch zeilenweises Abtasten des Objekts d.h. durch lineare Bewegung des Objekts durch das Field of View ($W \times L$ ($= \Delta y$)) des Spektrographen ergänzt wird.



(b) Seitenansicht und Aufsicht des Strahlengangs durch den Spektrographen.

Abbildung (3.3): Arbeitsprinzip der bildgebenden Spektralkamera; Quelle: [Aik01]

Lichts. Die Länge des aufgenommenen Messbereichs L wird durch die Breite des Eingangsschlitzes $\Delta y'$ definiert und bestimmt zugleich auch die spektrale Auflösung entlang der spektralen Achse λ. Bei Verwendung eines breiten Eingangsschlitzes kann zwar ein längerer Messbereich L aufgenommen werden und mehr Licht in den Spektrographen gelangen, jedoch nimmt damit die spektrale Auflösung ab.

Zur Abbildung der zweiten räumlichen Dimension y der Probe muss diese linear durch das Sichtfeld der Spektralkamera bewegt werden, entsprechend den Positionen y_1, y_2 und y_M in Abbildung 3.3b. Durch diesen Verschiebeabtastvorgang wird ein dreidimensionaler (hyperspektraler) Datenquader erzeugt, wobei zwei Dimensionen räumliche Informationen und die dritte Dimension die spektrale Information enthält.

Die verwendete Spektralkamera kann bei Verwendung eines Objektives mit 24 mm Brennweite bei einem Arbeitsabstand von ca. $W = 250$ mm entlang einer Objektlinie von ca. 120 mm Länge für bis zu ca. 1.400 Bildpunkten entsprechende Spektren mit einer spektralen Auflösung (nicht spektrales Kanalbreite) von ca. $\Delta\lambda_{FWHM} = 3$ nm FWHM aufnehmen.

3.1.2 Zeilenkamera

In der Laborversuchsstation befindet sich zusätzlich zur Spektralkamera eine Farbzeilenkamera, die über ein CameraLink Interface mit einem im Steuerrechner eingebauten Framegrabber verbunden ist. Die Zeilenkamera dient zur Erfassung morphologischer Informationen (Form, Position und Abmessung) und Farbe von Proben, die mit dem Positioniersystem entsprechend durch das FOV der Kamera verschoben wurden. Die Zeilenkamera ist mit einem 35 mm Objektiv bestückt und verfügt über einen CMOS Zeilensensor mit 2 Zeilen, wobei eine Zeile ausschließlich über grün-sensitive Pixel verfügt, während die zweite Zeile abwechselnd blau- und rot-sensitive Pixel enthält. Die vollständige Farbinformation wird jeweils durch Farbinterpolation benachbarter Pixel berechnet, wodurch sich die reale Ortsauflösung der Kamera verringert und mögliche Farbartefakte an Kanten entstehen können. Tabelle 3.2 enthält eine Übersicht technischen Kameraparameter.

Tabelle (3.2): Technische Daten der verwendeten Zeilenkamera in der Laborversuchsstation

Parameter	Wert	Einheit
Pixelanzahl	ca. 4.000 x 2	Pixel
Maximale Zeilenrate	9	kHz
Pixelseitenlänge	10	µm
Quantisierung	3 × 8	Bit
Anzahl der Taps	2	Taps

Zur linienförmigen Beleuchtung der Aufnahmeszene wird eine weiße LED Linienbeleuchtung mit einer Länge von 300 mm eingesetzt, deren Intensität mit Hilfe eines in LabVIEW entwickelten Steuerprogramms verändert werden kann. Die Erfassung der

Zeilenkamera-Bilddaten erfolgt ebenfalls mit einer in LabVIEW entwickelten Applikation, mit der auch diverse Kameraparameter wie beispielsweise die Area of Interest, Belichtungszeit, Triggermodi oder Datenerfassungsmodi eingestellt werden können.

3.1.3 Beleuchtungsquellen

Die im Versuchsaufbau eingesetzte Spektralkamera erfasst die nach geeigneter Bestrahlung vom Objekt reflektierte oder emittierte Strahlung im Wellenlängenbereich zwischen 400 nm und 1.000 nm. Je nach Messaufgabe sind dabei unterschiedliche Lichtquellen erforderlich, deren Lichtspektrum sich in Form und Bandbreite unterscheidet. Tabelle 3.3 zeigt eine Übersicht der im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Beleuchtungsquellen und beschreibt deren Eigenschaften und Anwendungszweck. Alle LED Lichtquellen sowie die Quarz-Halogen-Lampe werden mit Hilfe eines steuerbaren und über GPIB programmierbaren Netzteils betrieben. Die für die radiometrische Kalibrierung (siehe Abschnitt 3.2.3) eingesetzte Wolfram-Halogen-Lampe wird durch eine hoch stabile Konstantstromquelle versorgt, die zum Schutz der Lampe den Lampenstrom nicht abrupt ein- und ausschaltet, sondern entsprechend einer Hysterese erhöht oder verringert. Der Betrieb der spektralen Kalibrierlampen erfolgt mit einem stabilisierten DC-Netzteil. Für die Versorgung der LED-Linienbeleuchtung, die der Anregung von Fluoreszenz dient, wird der vom Hersteller zur Verfügung gestellte Beleuchtungscontrollor eingesetzt.

Mit Ausnahme der LED-Linienbeleuchtung, die bereits über einen geeigneten Reflektor zur Fokussierung des Lichts verfügt, wurden für alle LED Lampen geeignete Kollimations- und Fokussieroptiken beschafft. Um aus den Kalibrierlampen möglichst homogene Flächenstrahler mit gleichförmigen/konstanten Strahldichteverteilung erzeugen zu können, wurden diese jeweils in Kombination mit einer Ulbrichtkugel eingesetzt.

3.1.4 Positioniersysteme

Sowohl die eingesetzte Spektralkamera als auch die verwendete Zeilenkamera erfassen jeweils nur eine räumliche Dimension (Abbildung von Zeilen). Viele der hier notwendigen Experimente erfordern es, die zu untersuchenden Messobjekte (Kunststoffproben oder Kalibrierkörper, etc.) linear durch den Sichtbereich der Kameras zu verschieben. In Abhängigkeit der jeweiligen Aufgaben wurden zwei Positioniersysteme mit unterschiedlichen Positionierwegen von 1016 mm und 50 mm eingesetzt. Tabelle 3.4 enthält eine Übersicht der technischen Parameter laut Herstellerangaben.
Das Positioniersystem mit dem längeren Fahrweg (siehe „System 1"in Tab. 3.4) ist stationär in der Versuchsstation montiert und wird primär für Versuche verwendet, bei denen die Spektralkamera vertikal in der Kammer montiert ist und Kunststoffproben horizontal durch das Sichtfeld der Kamera bewegt werden sollen (siehe Abbildung 3.1). Diese Achse wird mit einem integrierten DC-Schrittmotor mit eingebautem Bewegungsregler (engl. motion controller) betrieben, verfügt jedoch über keinen linearen Impulsgeber (engl. linear encoder) zur Bestimmung der absoluten Position. Das Positioniersystem verfügt über ein RS-422 Interface und ist indirekt (via Spektralkamera) mit der Steuereinheit des spektralen Messsystems verbunden. Steuerbefehle werden als Zeichenfolgen eingegeben, die

Tabelle (3.3): Technische Parameter der eingesetzten Beleuchtungsquellen laut Herstellerangaben und Verwendungszweck im Rahmen dieser Arbeit

Typ	El.Leistung/Strom	Spektrum	Bandbreite	Verwendungszweck
Quarz-Halogen-Lampe	30 W/~	kontinuierlich	[400, 2.500]	Reflektionsmessung
Wolfram-Halogen-Lampe	45 W/~	kontinuierlich	[250 nm, 2500 nm]	Radiometrische Kalibration
Hg(AR)	~/18 mA	linienförmig	[185 nm, 1.711 nm]	Spektrale Kalibration
Xenon	~/6 mA	linienförmig	[418 nm, 2.651 nm]	Spektrale Kalibration
LED 1 (450 nm)	5 W/1,4 A	schmalbandig	20 nm (FWHM)	Fluoreszenzanregung; Bestimmung der räumlichen Auflösung
LED 2 (600 nm)	3 W/1 A	schmalbandig	20 nm (FWHM)	Bestimmung der räumlichen Auflösung
LED 3 (850 nm)	3 W/1 A	schmalbandig	20 nm (FWHM)	Bestimmung der räumlichen Auflösung
LED Linienbeleuchtung	40 W/~	schmalbandig	20 nm (FWHM)	Bestimmung der räumlichen Auflösung

dem American Standard Code for Information Interchange (ASCII)-Format folgen. Für die Steuerung dieser Achse wurde eine entsprechende Applikation in LabVIEW implementiert.
Für Untersuchungen zur Bestimmung von Kameraparametern (z.B. räumliche Auflösung) wurde ein Mikropositioniersystem (siehe „System 2" in Tab. 3.4) mit hoher Präzision und deutlich kürzeren Fahrweg eingesetzt. Dieser kann sowohl horizontal als auch vertikal auf einer Lochrasterplatte befestigt werden und wird mit einem DC-Servomotor betrieben. Zusätzlich verfügt er über einen Rotations-Inkrementalgeber zur Positionsbestimmung mit einer Auflösung von 0,1 µm. Die Steuerung dieses Linearstelltisches erfolgt mit Hilfe eines autonomen digitalen Bewegungsreglers (engl. digital motion controller) mit PID Regler. Dieser wird über ein USB-Interface mit dem Steuerrechner verbunden. Für die Steuerung dieser Achse wurde ebenso eine entsprechende Applikation in LabVIEW erstellt.

3.1.5 Radiometer

Zur Messung von Bestrahlungsstärke E und Strahldichten L wird ein kalibriertes Forschungsradiometer verwendet. Dabei handelt es sich um ein Strommessgerät für den Forschungsbereich, das den Photostrom von verschiedenen Photodetektoren in einem Messbereich von 10 Dekaden mit einer Linearität von 1 % erfassen kann. Für die Erfassung der Bestrahlungsstärke wird ein Messkopf eingesetzt, der aus einer Silizium Photodiode, einem optischen Filter zur Einebnung der spektralen Antwort der Photodiode,

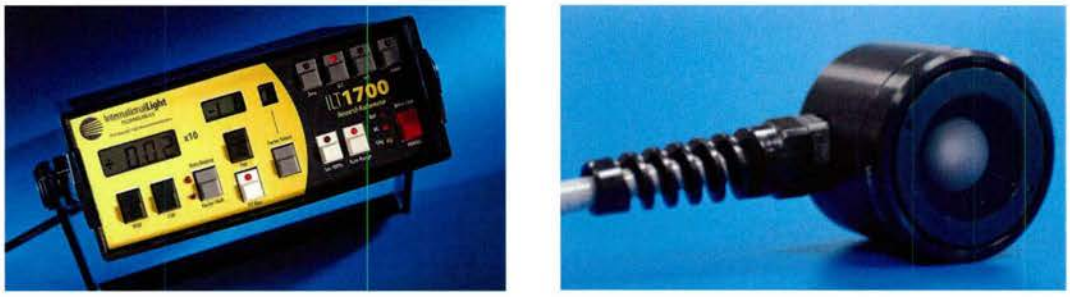
Tabelle (3.4): Technische Parameter der eingesetzten Positioniersysteme.

Parameter	System 1	System 2	Einheit
Maximaler Stellweg	1.016	50	mm
Auflösung Inkrementalgeber	n.v.	0,0085	µm
Minimale Schrittweite	0,2	0,1	µm
Genauigkeit der Positionierung	±76	±2,5	µm
Unidirektionale Wiederholgenauigkeit der Positionierung	±5	±0,1	µm
Maximale Geschwindigkeit	200	1,5	mm/s

Tabelle (3.5): Technische Parameter des eingesetzten Radiometers

Parameter	Wert	Einheit
Messbereich - Strom	$2 \cdot 10^{-7}$- 2.000	µA
Messabweichung (Messbereich 2 mA - 100 nA)	±0,2	%
Messabweichung (Messbereich 100 nA - 1 nA)	±0,5	%
Genauigkeit (Messbereich < 1 nA)	±1	%
Messabweichung - Bestrahlungsstärke	$2,22 \cdot 10^{-8}$-$2,22 \cdot 10^{1}$	W/cm^2
Messbereich - Strahldichte	$2,31 \cdot 10^{-7}$-$2,31 \cdot 10^{-2}$	$W/cm^2/sr$
Linearität	±0,1% ± 1 digit	
Wellenlängenbereich	400 -1.064	nm
Messrate	2	Hz

einem Neutraldichtefilter (ND) mit ca. 1:100 Abschwächung sowie einem entsprechenden Cosinus-Diffusor als Eingangsoptik besteht. Zur Messung der Strahldichte wird ein ähnlich aufgebauter Messkopf verwendet, der jedoch im Gegensatz zu der zuvor beschriebenen Messeinheit über eine Pinhole-Optik (zweistufiges Linsensystem mit einem kleinen Öffnungswinkel von 3°) als Eingangsoptik verfügt. Beide Messköpfe verfügen in Kombination mit dem Radiometer über eine auf National Institute of Standards and Technology (NIST) rückführbare Kalibrierung, wobei die entsprechenden Kalibrier-Koeffizienten direkt am Radiometer eingegeben und gespeichert werden können, so dass das Messgerät die Messwerte liefert. Das Messgerät stellt ein USB-Interface zur Verfügung, über das sowohl Messwerte als auch Steuerkommandos übertragen werden können. Die Messwerte können dabei direkt mit einer vom Hersteller zur Verfügung gestellten Applikation in LabVIEW eingelesen und weiterverarbeitet werden. Tabelle 3.5 enthält eine Übersicht der relevanten Geräteparameter laut Herstellerangaben.



(a) Frontpanel **(b)** Messkopf

Abbildung (3.4): (a)Darstellung des verwendeten Radiometers und (b) Messkopfs zur Messung der Bestrahlungsstärke; Quelle der Bilder: [ILT07]

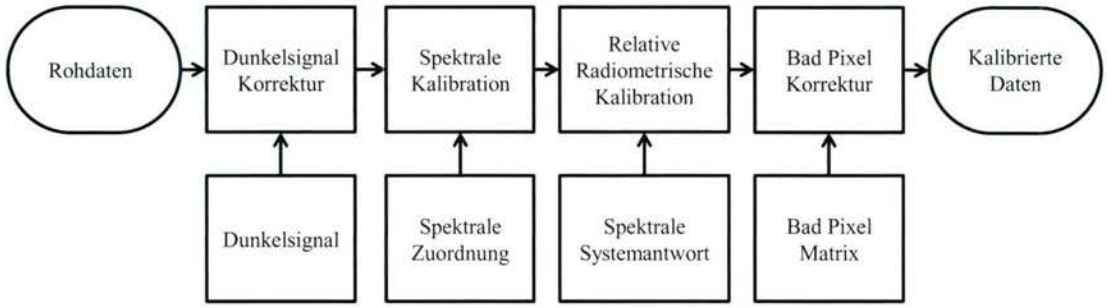


Abbildung (3.5): Schema der Kalibrierprozedur für die in der Labor-Versuchsstation eingebauten Spektralkamera. Quelle: [Len15], modifiziert durch den Autor

3.2 Kalibrierung der Spektralkamera

Die mit der Spektralkamera erfassten Spektren müssen nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ bewertbar sein und einen Vergleich mit den Messdaten anderer Systeme zulassen. Sowohl der Spektrograph als auch der bildgebende Sensor weisen Charakteristiken auf, die das eingehende Licht in Abhängigkeit von der Wellenlänge beeinflussen und somit die gemessenen Spektren mit einer systematischen und wellenlängenabhängigen Abweichung beaufschlagen. Aus diesem Grund ist es unumgänglich, die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Spektralkamera zu kalibrieren und deren wesentliche Eigenschaften zu erfassen. Die in dieser Arbeit angewandte Kalibrierprozedur umfasst mehrere Schritte, die in Abbildung 3.5 dargestellt sind, und ähnelt den von [Len15; Opp07] eingesetzten Prozeduren. Im Gegensatz zu [Len15] wird auf eine Korrektur von optischen Verzeichnungen, die zum Rand hin zunehmen, verzichtet. Die Qualität der eingesetzten Objektive und die Messsituation erfordern eine solche Korrektur vorliegend nicht.

3.2.1 Rauschen

Während der Systemkalibrierung soll der Einfluss von Rauschen so gering wie möglich gehalten werden. Eine Möglichkeit zur Reduzierung des Rauschens (z.B. Photonenrauschen, Reset-Rauschen - siehe Abschnitt 2.3.8) besteht darin, die aufgenommenen Bilder zeitlich zu mitteln. Zur Bestimmung der erforderlichen Anzahl an zu mittelnden Bildern wurde ein Experiment entsprechend [Lóp09] mit zwei verschiedenen Belichtungszeiten

durchgeführt. Abbildung 3.6 beschreibt den experimentellen Aufbau zur Durchführung. Das von der polychromen Wolfram-Halogen Kalibrierlichtquelle mit 45 W erzeugte Licht wird in eine Ulbrichtkugel geleitet, welche eine nahezu diffuse und homogene Strahldichteverteilung am Ausgang erzeugt. Eine Abschirmplatte im Inneren der Kugel verhindert, dass Eingangslicht die Kugel direkt passieren kann. Sämtliche Komponenten wurden auf einer Lochrasterplatte befestigt, welche eine exakte Ausrichtung der opto-mechanischen Elemente zueinander ermöglicht. Abstand und Fokus der Spektralkamera wurden so angepasst, dass die der Kamera zugewandte Seite der Abschirmplatte scharf abgebildet wird.

Für das Experiment wurden Belichtungszeiten von 10 ms und 100 ms ausgewählt. In Abhängigkeit der gewählten Belichtungszeit wurde der Abstand zwischen der Wolfram-Halogen Lampe und dem Eingang der Ulbrichtkugel so angepasst, dass jeweils die maximale Intensität im aufgenommenen Bild einen Wert von ca. 12000 Digits (Counts) nicht überschreitet, was ca. 80 % des bei Sättigung der Kamera vorliegenden Grauwertes von 15400 Counts[1] entspricht. Damit wird sichergestellt, dass die CCD Kamera des bildgebenden Spektrographen stets im linearen Bereich operiert. Die Temperatur der Kamera blieb während der Messung konstant bei 44,5 °C wodurch temperaturabhängige Einflüsse nicht auftraten.

Pro gewählter Belichtungszeit wurden jeweils Serien von 1, 5, 10, 25, 50, 100, 150 und 300 Bilder aufgenommen, die im Anschluss zeitlich gemittelt und mit Hilfe des gemittelten Dunkelbildes [2] vom Offset befreit wurden. Danach wurde für drei spektrale Kanäle (450 nm, 600 nm, 850 nm), welche den erforderlichen spektralen Messbereich abdecken, die örtliche Standardabweichung der Pixelwerte entlang einer 400 Pixel langen Linie für verschiedene spektrale Kanäle berechnet. Die Linie wurde dabei von der homogen strahlenden Fläche auf der Rückseite der Abschirmplatte in der Ulbrichtkugel aufgenommen. Abbildung 3.6 zeigt die Standardabweichung entlang dieser Linie als Funktion der Anzahl an gemittelten Bildern. Damit ausschließlich die Standardabweichung des Rauschens dargestellt werden kann, wurde jeweils von den gemittelten Bildern ein sog. „Weißbild" abgezogen, das den Mittelwert von 600 Bildern enthält und daher ein signifikant reduziertes Rauschen aufweist. Durch dieses Weißbild werden die schwach ausgeprägten räumlichen Inhomogenitäten der Strahldichte am Ausgang der Ulbrichtkugel[3] sowie die schwach ausgeprägte Vignettierung im Bild berücksichtigt.

Entsprechend Abbildung 3.7 ist ersichtlich, dass sich die Standardabweichung ab einer Mittelung von 150 Linien (Spektralbilder) pro spektralem Kanal nur noch geringfügig verringert (2,5 Counts bei 600 nm, 2 Counts bei 850 nm und 1 Count bei 450 nm). Diese Werte sind, wie erwartet, faktisch identisch für beide betrachteten Belichtungszeiten (siehe 3.7). Während damit bei einer geringen Anzahl an Mittelungen für die Standardabweichung der Pixelwerte entlang einer Linie und eines spektralen Kanals das Rauschen dominant ist, tritt bei einer entsprechend höheren Anzahl an Mittelungen die räumliche

[1] Vorverstärkung wurde auf 0 dB eingestellt

[2] Zeitliche Mittelung von 300 Bilden bei geschlossenem Shutter der Spektralkamera, welche mit der gleichen Belichtungszeit wie das zu korrigierende Bild aufgenommen wurden

[3] Laut Angaben des Herstellers Newport liegen die räumlichen Homogenitäten der Strahldichte innerhalb von 1 % bis 2 % bezogen auf die mittlere Strahldichte, die von der Rückseite der Blende ausgeht.

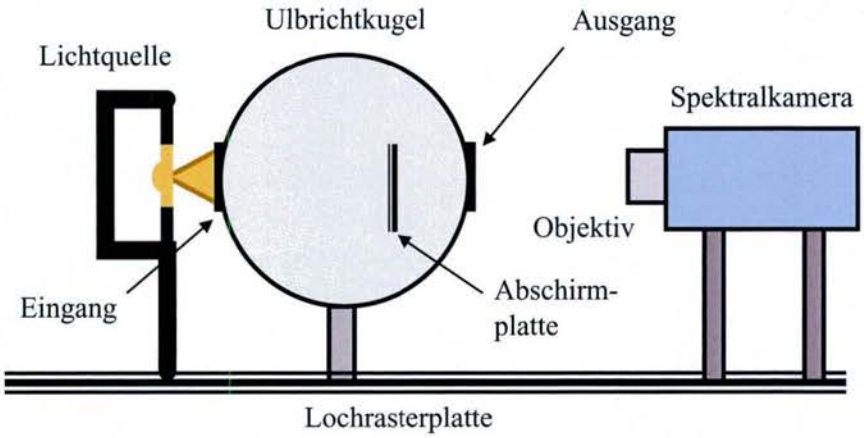


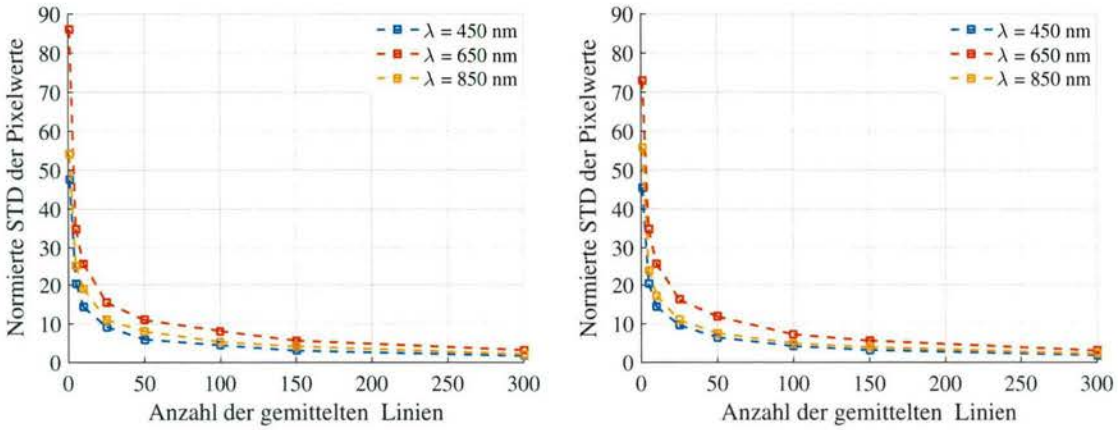
Abbildung (3.6): Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Durchführung von spektralen und radiometrischen Kalibrationen. Es wird eine Ulbrichtkugel mit zwei Öffnungen (Eingangs- und Ausgangsöffnung) verwendet, die im Inneren eine Blende besitzt die verhindert, dass das Licht der Eingangsquelle direkt zum Ausgang weitergeleitet wird. Die Spektralkamera wird auf die der Kamera zugewandten Seite der Blende fokussiert.

Inhomogenität in den Vordergrund. Da die Standardabweichung ab einer Mittelung von 150 Linien nicht mehr signifikant reduziert werden kann, wird dieser Grad der Mittelung für die weiteren Messungen verwendet. Die unterschiedlichen Werte der Standardabweichungen für verschiedene Wellenlängen, speziell bei der Mittelung mit wenigen Linien sind auf die unterschiedlichen Signalwerte in Abhängigkeit des spektralen Kanals und damit auf unterschiedlich stark ausgeprägtes Photonenrauschen zurückzuführen. Die Intensität bei der $\lambda = 450$ nm liegt bei ca. 24 %, die bei $\lambda = 850$ nm bei 36 % bezogen auf die Intensität bei 600 nm (100%).

3.2.2 Spektrale Kalibrierung

Die Aufgabe der spektralen Kalibrierung besteht darin, einen Zusammenhang zwischen den diskreten spektralen Kanälen (siehe Abbildung 3.3a) und der tatsächlichen Wellenlänge λ herzustellen. Jede Wellenlänge λ hängt von ihrer vertikalen Position am Bildsensor ab [Sun10]. Ausgehend von einem Push-broom-System wird jeder Zeile des Bildsensors eine bestimmte Wellenlänge zugewiesen (siehe Abbildung 3.3a) . In diesem Abschnitt wird die Kalibrierung des Laborsystems beschrieben, die zur Überprüfung der werksseitigen Kalibrierung durchgeführt wurde. Die im Rahmen der Messung erfassten Spektren ermöglichen zusätzlich auch eine Bestimmung bzw. Überprüfung der spektralen Auflösung der eingesetzten Spektralkamera als Funktion der Wellenlänge.

Zur Durchführung der spektralen Kalibrierung wird ein Lichtspektrum mit ausgeprägten Spitzen benötigt, deren absolute Wellenlänge bekannt ist. Im Wesentlichen ist das gegeben bei Laserlichtquellen, Kombinationen aus breitbandigen Lichtquellen und Monochromatoren, sowie Fluoreszenzlampen und Hg-Ar-Lampen. In dieser Arbeit wird eine Hg-Ar-Lampe (siehe Abschnitt 3.1.3) in Kombination mit dem in Abbildung 3.6 dargestellten Messaufbau verwendet. Mit Hilfe der Ulbrichtkugel wird eine räumlich homogene Strahldichteverteilung erzeugt, welche die Apertur der Spektralkamera voll-



(a) Belichtungszeit: 10 ms **(b)** Belichtungszeit: 100 ms

Abbildung (3.7): Normalisierte Standardabweichung (STD) der Pixelwerte entlang einer Objektlinie als Funktion der Anzahl an gemittelten Linien für eine Belichtungszeit von 10 ms (a) und 100 ms (b). Die Standardabweichung wurde dabei auf den Wert der räumlichen Standardabweichung für eine Mittelung von 300 Bildern normalisiert. Damit Temperatureinflüsse auf die Standardabweichung ausgeschlossen werden können, wurden die Messungen erst nach einer entsprechenden Aufwärmphase der Kamera sowie mit einer stabilisierten Kalibrierlichtquelle durchgeführt. Deutlich zu erkennen ist, dass ab einer Anzahl von ca. 100 Linien, die zur zeitlichen Mittelung verwendet wurden, sich die Standardabweichung wie erwartet sowohl unabhängig von der gewählten Belichtungszeit als auch der Wellenlänge (450 nm, 600 nm und 850 nm) nur noch geringfügig verbessert.

ständig ausleuchtet. Für die spektrale Kalibrierung wird die Spektralkamera entsprechend den Herstellerangaben ohne Objektiv betrieben. Die Bildaufnahme erfolgt mit der höchsten Pixelanzahl respektive mit dem kleinsten spektralen Abtastintervall und daher auch ohne Binning. Durch Mittelung über 100 Spektralbilder bzw. Objektlinien wird ein rauschreduziertes Spektralbild der Strahldichteverteilung am Ausgang der Ulbrichtkugel aufgenommen (siehe Abbildung 3.8a). Durch räumliche Mittelung über alle Spalten des CCD Bildsensors wird ein mittleres Spektrum bestimmt, das die für eine Hg-Ar Lampe charakteristischen spektrale Spitzen enthält (Abbildung 3.8b). Diesen werden die aus der Literatur bekannten absoluten Wellenlängen zugeordnet (siehe Tabelle 3.6) um daraus Wertepaare zu erzeugen, die durch ein geeignetes Modell zu repräsentieren sind. Durch Anwendung einer Regressionsanalyse, basierend auf der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, auf diese Wertepaare können die Parameter eines solchen Modells bestimmt werden, welches die Zuordnung von Wellenlängen zu jedem spektralen Kanal - entspricht einer Zeile - am Bildsensor ermöglicht. In der Literatur ([Sun10; Cha07b; Law03]) als auch vom Hersteller werden als geeignete Modellfunktionen Polynome 1.- 2.- und 3. Grades vorgeschlagen wobei eine Überanpassung entsprechend zu vermeiden ([Sun10]) ist. Die Modellgleichungen können wie folgt formuliert werden:

$$\text{Linear:} \qquad \lambda_k = \lambda_0 + C_1 s_k, \tag{3.1}$$

$$\text{Quadratisch:} \qquad \lambda_k = \lambda_0 + C_1 s_k + C_2 {s_k}^2, \tag{3.2}$$

$$\text{Kubisch:} \qquad \lambda_k = \lambda_0 + C_1 s_k + C_2 {s_k}^2 + C_3 {s_k}^3. \tag{3.3}$$

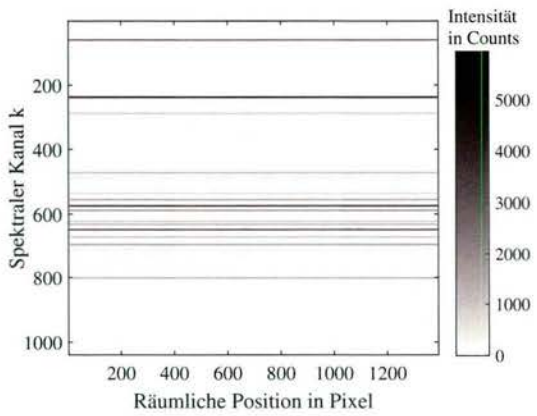
Tabelle (3.6): Zuordnung der Referenzwellenlängen λ_{ref} bekannter Spektrallinien (Spalte 1) einer Hg-Ar Lampe zu den entsprechenden spektralen Kanälen (Spalte 2) bzw. Zeilen des CCD Bildsensors. Spalte 3 enthält die mit Hilfe eines Polynoms 3. Ordnung berechneten Wellenlängen der entsprechenden spektralen Kanäle in Spalte 2.

λ_{ref} in nm	Kanalnummer /Spektrales Pixel	Berechnete Wellenlänge
435,84	59	435,8
546,07	237	546,1
696,54	472	696,5
706,72	488	706,9
727,29	520	727,7
738,40	536	738,1
750,38	555	750,5
763,51	575	763,5
772,38	588	772,0
794,82	623	794,9
801,48	633	801,4
811,53	648	811,2
826,45	672	826,9
842,46	695	842,0
852,14	711	852,5
912,29	803	912,7
922,45	818	922,5
965,78	884	965,6

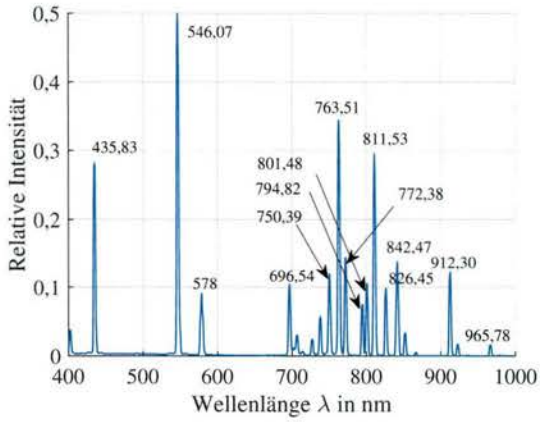
λ_k bezeichnet die dem diskreten Kanal k zugeordnete Wellenlänge, λ_0 entspricht der Wellenlänge von Kanal 0. C_1, C_2, C_3 definieren die Koeffizienten der polynomialen Regressionsmodelle und s_k repräsentiert den Kanal k zugeordneten Intensitätswert im Spektrum. Basierend auf den Daten aus Tabelle 3.6 wird eine Regressionsanalyse durchgeführt wobei die Kanalnummer k als unabhängige Variable und die assoziierte Referenzwellenlänge λ_{ref} die abhängige Variable repräsentieren. Im konkreten Fall hat sich als Modellfunktion ein Polynom 3. Grades als am besten geeignet erwiesen. Aus der Anwendung der Methode der kleinsten Fehlerquadrate resultieren die folgenden Polynomkoeffizienten:

$$\lambda_k = 398{,}5\ \text{nm} + 0{,}59 \cdot s_k + 7{,}7 \cdot 10^{-5} {s_k}^2 - 3{,}57 \cdot 10^{-8} {s_k}^3. \tag{3.4}$$

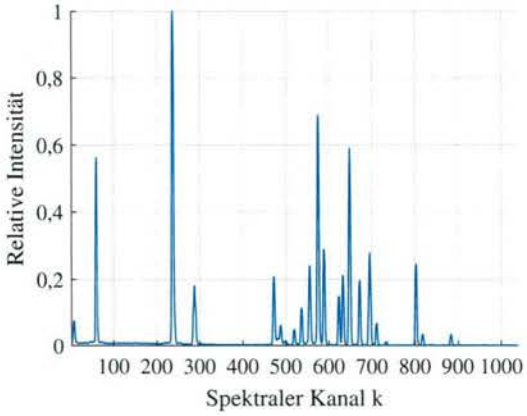
Durch Anwendung dieser analytischen Funktion, die in Abbildung 3.8d graphisch dargestellt ist, kann jedem Kanal k die assoziierte Wellenlänge λ_k zugeordnet werden, wobei der root mean square error (RMSE) bezogen auf die bekannten Referenzwellenlängen λ_{ref} bei 0,3 nm liegt. Das über alle spektralen Kanäle gemittelte spektrale Abtastintervall, welches dem Wellenlängenbereich eines Kanals entspricht, beträgt 0,64 nm. Da das aufgenommene Spektrum der Hg-Ar-Lampe zahlreiche schmale spektrale Linien enthält, ist



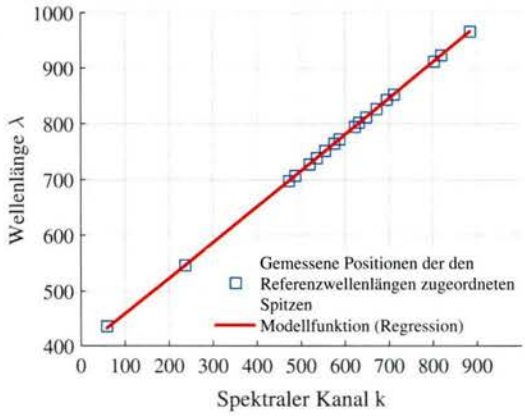
(a) Spektralbild der Hg-Ar Lampe



(b) Bekannte λ_{ref} der Hg-Ar Lampe



(c) Aus Spektralbild (a) durch räumliche Mittelung erzeugtes Spektrum



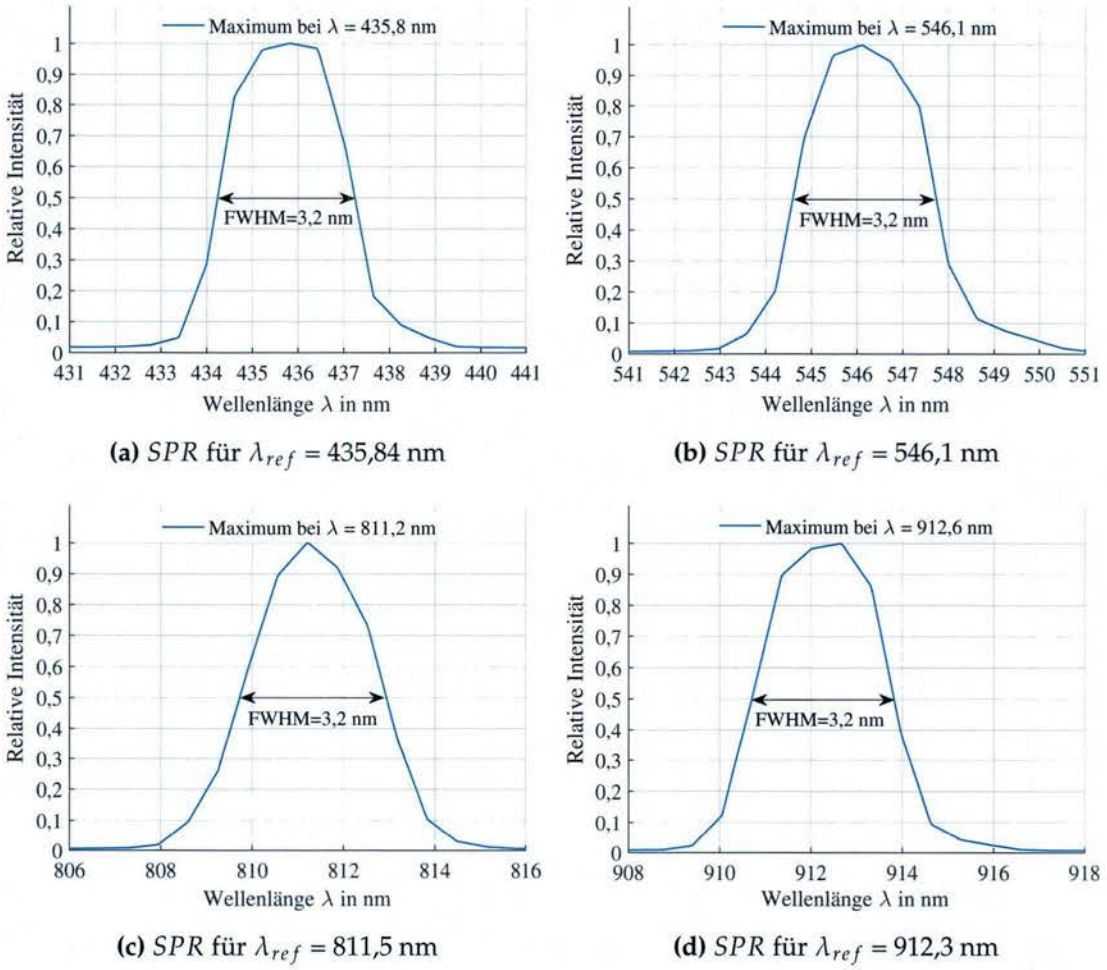
(d) Regressionskurve der gemessenen Peak Wellenlängen

Abbildung (3.8): Zur spektralen Kalibrierung wird das Spektralbild (a) einer Hg-Ar Lampe mit bekannten Referenzwellenlängen (b) aufgenommen. Den bekannten Referenzwellenlängen λ_{ref} werden dabei die entsprechenden Pixelpositionen (Kanäle) der Spitzen im spektralen Profil (c) zugeordnet. Aus den daraus resultierenden Wertepaaren kann mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung eine analytische Modellfunktion in Form eines Polynoms 3. Ordnung bestimmt werden, die eine im Sinne der kleinsten Fehlerquadrate optimale Zuordnung der spektralen Kanäle k zu den tatsächlichen Wellenlängen ermöglicht.

es auch dafür geeignet, die spektrale Systemantwort in Abhängigkeit verschiedener Wellenlängen zu bestimmen. Nach dem FWHM- Kriterium (siehe Abschnitt 2.3.7) wurden folgende spektrale Auflösungen gemessen (Abbildung 3.9):

- $\lambda = 436$ nm: FWHM = 3 nm (Abb. 3.9a)
- $\lambda = 546$ nm: FWHM = 3,2 nm (Abb. 3.9b)
- $\lambda = 811$ nm: FWHM = 3,2 nm (Abb. 3.9c)
- $\lambda = 912$ nm: FWHM = 3,2 nm (Abb. 3.9d)

Die spektrale Auflösung (3,2 nm im schlimmsten Fall bei $\lambda = 912$ nm) ist damit ca. um den Faktor 4,5 größer als das spektralen Abtastintervalls mit 0,64 nm. Nach dem



(a) SPR für λ_{ref} = 435,84 nm

(b) SPR für λ_{ref} = 546,1 nm

(c) SPR für λ_{ref} = 811,5 nm

(d) SPR für λ_{ref} = 912,3 nm

Abbildung (3.9): Bestimmung der spektralen Systemantwort SPR mittels 4 charakteristischen Spektrallinien einer Hg-AR Lampe. Die beste FWHM Auflösung ist gegeben bei 435,8 nm (a) und beträgt 3 nm. Bei 546 nm (b), 811 nm (c) und 912 nm (d) beträgt die FWHM Auflösung jeweils 3,2 nm. Die maximale Abweichung zwischen den Wellenlängenpositionen der gemessenen Spektrallinien und den Referenzwellenlängen beträgt im Fall des Referenzlinie bei 912,3 nm 0,3 nm.

FWHM Auflösungskriterium können mit dem vorliegenden Messsystem benachbarte Spektrallinien sicher aufgelöst werden, deren spektraler Abstand größer als 3,2 nm ist.

3.2.3 Radiometrische Kalibrierung

Sowohl der bildgebende Spektrograph der Spektralkamera als auch die Optik und die eingesetzte CCD-Kamera besitzen Charakteristiken (z.B. Transmission, Quanteneffizienz, etc.), die eine Funktion der Wellenlänge sind. Diese Eigenschaften können wie in Abschnitt 2.3.6 beschrieben in Form einer radiometrischen Systemantwort (engl. radiometric response) bzw. Empfindlichkeit $\mathcal{K}_{sys}$ zusammengefasst werden. Im Allgemeinen verfügen spektrale Aufnahmesysteme ohne radiometrische Kalibrierung über keine homogene bzw. konstante radiometrische Systemantwort über den gesamten Spektralbereich, so dass die Spektralkamera bei der Aufnahme zweier Lichtquellen mit identischer Strahldichteverteilung und unterschiedlichen Wellenlängen verschiedene Ergebnisse lie-

fert. Daraus folgt, dass die aufgenommenen Spektren in ihrem Verlauf verändert werden, was einen detaillierten quantitativen und qualitativen Vergleich mit Spektren, die mit anderen Systemen gemessen wurden, mitunter erschwert. Da eine wesentliche Aufgabe der vorliegenden Arbeit darin besteht, die Spektren verschiedener Leuchtstoffe nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ zu bewerten und mit den Ergebnissen der externen Leuchtstoffhersteller zu vergleichen, ist eine radiometrische Kalibrierung notwendig.

Der einfachste Ansatz zur Kalibrierung, wie er beispielsweise in [Sun10] beschrieben wird, besteht darin, eine relative Kalibrierung bezogen auf das Reflexionsspektrum eines Weißstandard durchzuführen. Dabei wird das vom Dunkeloffset befreite Spektralbild auf ein Referenzbild eines Weißstandards mit einem spektral möglichst flachen Reflexionsspektrum (z.B. PTFE) bezogen, wobei exakt die gleichen Beleuchtungsverhältnisse vorliegen müssen. Die Kalibrierung ist damit nur gültig, wenn die Kalibrierung und die Messung einer beliebigen Probe mit der gleichen Lichtquelle durchgeführt werden und die Reflexionsspektren von der Probe ausgewertet werden. Aufgrund der inhärenten Abhängigkeit von der eingesetzten Lichtquelle ist diese Methode in Hinblick auf die Messung von Fluoreszenzspektren nicht geeignet, da im Fall von Fluoreszenzmessungen die fluoreszierende Probe selbst quasi nach entsprechender Anregung als Lichtquelle angesehen werden kann. Als Alternative dazu wird in der Literatur ([Len15; Ols10]) vorgeschlagen, die Kalibrierung mit Bezug auf einen radiometrischen Standard durchzuführen. Dabei handelt es sich zumeist um eine homogene Lichtquelle mit einer rückführbaren und daher bekannten spektralen Strahlungsdichte. Diese Form der Kalibrierung ermöglicht die Umrechnung der gemessenen Digits (Counts) pro Pixel in die spektrale Strahldichte. Da in dieser Arbeit nicht die absoluten radiometrischen Strahlungsdaten sondern vielmehr die Form der aufgenommenen Spektren von Relevanz ist, wird eine relative radiometrische Kalibrierung durchgeführt.

Die eingesetzte Methode basiert im Wesentlichen auf dem in Abschnitt 2.3.6 vorgestellten vereinfachten Sensormodell, das durch Gleichung 2.40 beschrieben wird. Aus Gründen der Übersicht wird diese Gleichung hier nochmals angeführt:

$$e_B[m,n,k] = V \cdot \mu_{Dark}[m,n] + V \cdot \mu_{el}[m,n,k] \tag{3.5}$$

$$= V \cdot \left(\mu_{Dark}[m,n] + T_{exp} \cdot \mathcal{K}_{sys}[m,k] \cdot \overline{E}_{AP}[m,n,k]\right), \tag{3.6}$$

wobei $e_B[m,n,k]$ den digitalen Wert im spektralen Kanal k des Pixels m in der aufgenommen Zeile n bezeichnet. Der additive Term μ_{Dark} repräsentiert sowohl den inhärenten Dunkelstrom des Bildsensors und den Offsetstrom der Auswerteelektronik als auch den zur optimalen Nutzung des AD-Umsetzers erforderlichen Offset. $\mathcal{K}_{sys}$ repräsentiert die radiometrische Systemantwort eines Bildsensorelements respektive Pixels m in Kanal k, die durch Umformung von Gleichung 3.5 berechnet werden kann:

$$\mathcal{K}_{sys}[m,k] = \frac{e_B[m,n,k] - V \cdot \mu_{Dark}[m,n]}{V \cdot T_{exp} \cdot \overline{E}_{AP}[m,n,k]} \tag{3.7}$$

Gl. 3.7 stellt den Ausgangspunkt für die Kalibrierung der eingesetzten Spektralkamera dar. Für die Durchführung dieser Aufgabe wird wiederum der in Abbildung 3.6 dargestellte Messaufbau verwendet. Als Kalibrierlichtquelle wird eine auf NIST-Standard

rückführbare Wolfram-Halogen Lampe eingesetzt, die am Eingang der Ulbrichtkugel platziert wird, welche an ihrem Ausgang eine nahezu homogene Strahldichteverteilung erzeugt. Die Spektralkamera wurde mit einem 17 mm Objektiv ausgerüstet, wobei eine Blendenzahl von 2,8[4] eingestellt wurde. Damit der Einfluss der Temperatur auf die Kalibrierung so gering wie möglich gehalten wird, wurde bis zur Messung der thermisch stationäre Zustand des Netzteils als auch der Kalibrierlichtquelle und der Spektralkamera abgewartet. Zur Reduzierung des Rauschens wurden 100 Spektralbilder gemittelt. Abbildung 3.10a zeigt das auf diese Weise erzeugte gemittelte Bild der Strahldichteverteilung am Ausgang der Ulbrichtkugel. Wird das gemessene Spektralbild, von dem zunächst der Dunkeloffset subtrahiert wird, spaltenweise (Spalten entsprechen Spektren) durch die NIST-Standard rückführbare spektrale Strahldichte der Kalibrierlichtquelle[5] sowie die Belichtungszeit und Verstärkung dividiert, so erhält man als Ergebnis die radiometrische Systemantwort $\mathcal{K}_{sys}[m,k]$ der Spektralkamera. Aus der Mittelung aller Spektren respektive spektraler Pixelvektoren entlang der aufgenommenen Objektzeile resultiert der - in Abbildung 3.10c dargestellt - spektrale Verlauf.

$\mathcal{K}_{sys}[m,k]$ entspricht somit einem 2D Matrix, die für jedes Pixel und jeden spektralen Kanal die entsprechende Empfindlichkeit enthält. Da, wie eingangs erwähnt, die Wellenlängenabhängigkeit der Empfindlichkeit des Spektralkamerasystems korrigiert werden soll und die absolute spektrale Strahldichteverteilung am Ausgang der Ulbrichtkugel unbekannt ist, wurde die relative radiometrische Systemantwort $\mathcal{K}_{sys,rel}[m,k]$ berechnet durch:

$$\mathcal{K}_{sys,rel}[m,k] = \frac{\mathcal{K}_{sys}[m,k]}{\max(\mathcal{K}_{sys})} \tag{3.8}$$

$\mathcal{K}_{sys}[m,k]$ wird somit auf dessen maximalen Wert, bezogen auf die Bildsensorfläche, normiert. Da während dieser Kalibrierung eine räumlich nahezu homogene Strahldichteverteilung aufgenommen wird, können auch fertigungsbedingte räumliche Inhomogenitäten in der Empfindlichkeit einzelner Bildsensorelemente korrigiert werden, indem das gemessene Spektralbild zuerst vom Dunkeloffset befreit und anschließend mit dem elementweisen Kehrwert von $\mathcal{K}_{sys,rel}$ multipliziert wird(siehe Abbildung 3.10c). Aus Abbildung 3.10c wird klar, dass die maximale spektrale Empfindlichkeit der Spektralkamera bei 520 nm liegt. Bei 900 nm liegt die relative spektrale Empfindlichkeit nur noch bei ca. 10 % ihres Maximums, was gleichzeitig bedeutet, dass Spektren in diesem Wellenlängenbereich über ein wesentlich geringeres SNR verfügen.

Die durchgeführte Kalibrierung ist mit einer Messabweichung behaftet, die sich aus den folgenden Komponenten zusammensetzt:

- Messabweichung bei radiometrischen Kalibrierung der Kalibrierlichtquelle laut Hersteller: 2,7 %
- Räumliche Inhomogenität der Strahlendichte am Ausgang der Ulbrichtkugel laut Hersteller: 1 %

[4]Entspricht der Blendenzahl des Spektrographen

[5]Die zugehörige spektrale Strahldichte der Kalibierlichtquelle, angegeben in $Wm^{-2}nm^{-1}$, wird mit einer Auflösung von 1 nm vom Hersteller in digitaler Form zur Verfügung gestellt

- Messabweichung durch die wellenlängenabhängige Reflexion der $BaSO_4$ Beschichtung im Inneren der Ulbrichtkugel laut Hersteller: 2 %

Unter der Annahme der statistischen Unabhängigkeit resultiert auf Basis der Fehlerfortpflanzung für unabhängige Größen eine Kalibrierabweichung von 5,7 %, mit der die relative radiometrische Kalibrierung der verwendeten Spektralkamera behaftet ist. Diese Abweichung wird als ausreichend erachtet, da diese deutlich unter den Intensitätsschwankungen der in Kunststoffen eingebrachten Leuchtstoffe liegen (siehe Abschnitt 4.4.1), welche im messtechnischen Fokus dieser Arbeit stehen.

3.2.4 Messung der räumlichen Auflösung

Aufgrund in der Praxis unvermeidlicher Unzulänglichkeiten weisen reale Bildaufnahmesysteme eine räumliche Auflösung auf, welche schlechter als die beugungsbegrenzte Auflösung ist. Die räumliche Auflösung wird durch die sog. Punktverwaschungsfunktion (PSF) charakterisiert (siehe Abschnitt 2.3.4). Ist ein lineares, verschiebungsinvariantes Bildaufnahmesystem gegeben, so kann wie in Gl. 2.17 beschrieben die Bildfunktion g durch Faltung der Objektfunktion f mit der PSF (räumlichen Systemantwort h) berechnet werden. Diese Faltung der PSF mit der Objektfunktion im Ortsbereich ist äquivalent mit der Multiplikation der Fourier-Transformierten der räumlichen Systemantwort $H(u,v) = \mathcal{F}(h)$ mit der Fourier-Transformierten der Objektfunktion $F(u,v) = \mathcal{F}(fx,\ y))$ im Ortsfrequenzbereich:

$$g(x,\ y) = f(x,\ y) * h(x,\ y) \quad \circ\!\!-\!\!\bullet \quad F(u,v) \cdot H(u,v) \tag{3.9}$$

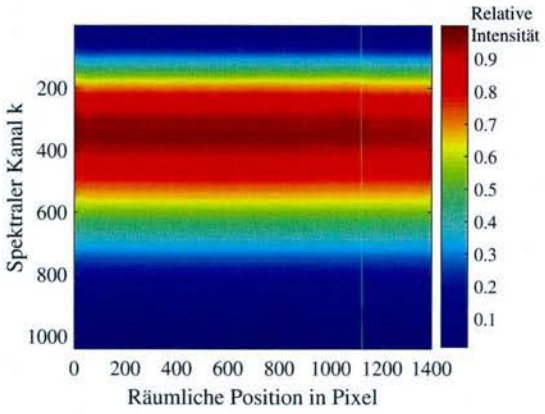
$$h(x,\ y) \quad \circ\!\!-\!\!\bullet \quad H(u,v) \tag{3.10}$$

$H(u,v)$ definiert dabei die komplexe Übertragungsfunktion bzw. optische Transferfunktion (OTF) im Raumfrequenzbereich mit den Raumfrequenzen u und v. Der Betrag von $H(u,v)$ entspricht der so genannten Modulationstransferfunktion (MTF) bzw. Kontrastübertragungsfunktion mit [Aac14]

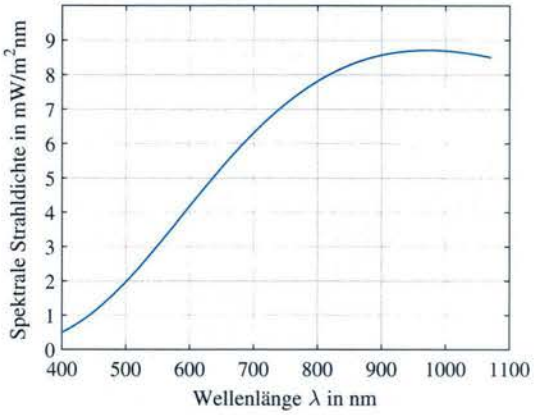
$$MTF(u,v) = |H(u,v)| \quad \text{bzw. normiert:} \quad MTF(u,u) = \frac{|H(u,v)|}{|H(0,0)|} \tag{3.11}$$

Die MTF entspricht damit dem auf den Gleichanteil (Betrag bei Ortsfrequenz (0,0)) normierten Absolutbetrag der komplexen Übertragungsfunktion mit der Einheit Linienpaare pro mm (line pairs / mm oder 1/mm) angegeben wird. Eine MTF von 1 für eine bestimmte Raumfrequenz einer harmonischen Grauwertmodulation bedeutet, dass die Grauwertmodulation in der Objektfunktion (bzw. im Objekt) unverändert in das Bild übertragen wird. Eine MTF von 0 hingegen führt zum vollständigen Verschwinden der Grauwertmodulation für diese Raumfrequenz. Äquivalent zur Definition in Gl. 3.11 kann die MTF entsprechend [Aac14] auch als ortsfrequenzabhängiges Verhältnis des Bildkontrastes am Ausgang eines optischen Übertragungssystems zum Objektkontrast am Eingang definiert werden.

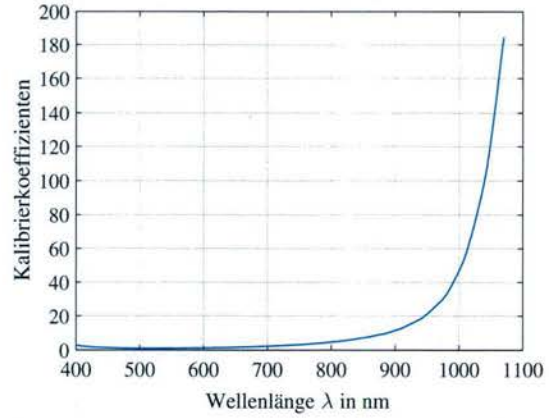
Sowohl die MTF als auch die PSF erlauben eine Beschreibung der räumlichen Auflösung und können mit Hilfe der Fourier-Transformation ineinander umgerechnet werden.



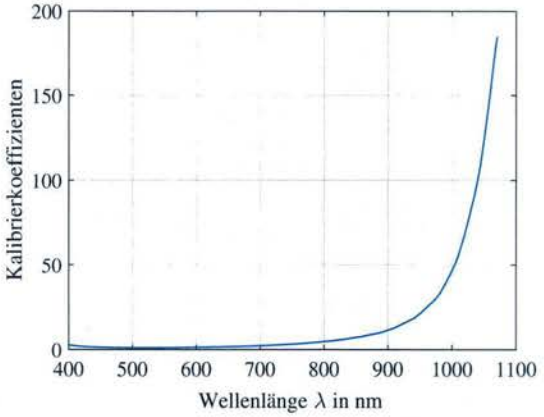
(a) Spektralbild einer Wolfram-Halogen Lampe am Ausgang der Ulbrichtkugel



(b) Spektrum der Wolfram-Halogen Lampe laut Hersteller



(c) Gemessenes Spektrum der Wolfram-Halogen Lampe



(d) Kalibrierkoeffizienten, normalisiert auf den Wert bei 520 nm

Abbildung (3.10): Relative radiometrische Kalibrierung der eingesetzten Spektralkamera. In (a) ist das vom Ausgang der Ulbrichtkugel aufgenommene Bild einer Wolfram-Halogen Kalibrierlichtquelle mit 45 W dargestellt. Das Referenzspektrum der Kalibrierlichtquelle laut Herstellerangaben ist in (b) dargestellt. Mit Hilfe des Referenzspektrums (b) und dem räumlich gemittelten Spektrum (über 1.200 Pixel, Randpixel wurden nicht berücksichtigt) aus (a) kann die relative radiometrische Systemantwort (c) berechnet werden, die sowohl die spektrale Empfindlichkeit des Bildsensors als auch die Transmission des Spektrographen berücksichtigt. Bei ca. 520 nm besitzt die Spektralkamera die höchste Empfindlichkeit wobei diese bei ca. 900 nm auf ca. 10 % ihres Maximums abgefallen ist. Zum Ausgleich der spektralen Abhängigkeit der radiometrischen Antwort wurde die in (d) abgebildet Kalibrierkurve berechnet und die wellenlängenabhängigen Kalibrierkoeffizienten berechnet.

Die Bestimmung der MTF eines Bildaufnahmesystems ist zumeist mit verhältnismäßig viel Aufwand behaftet, da zur Messung verschiedene sinusförmige oder rechteckförmige Rastern mit unterschiedlichen Raumfrequenzen als Objekte zu beachten sind [Aac14]. Beim Einsatz letzterer ist eine zusätzliche Korrektur notwendig, da neben der Grundfrequenz auch höherfrequente harmonische Raumfrequenzen beigemischt sind. Da dies in der Praxis wenig praktikabel ist, soll für das gegebene spektrale Bildaufnahmesystem die Auflösung im Ortsbereich bestimmt werden. Zu diesem Zweck wird in der Literatur ([Aac14; Sch07]) häufig vorgeschlagen, die räumliche Auflösung anhand der ESF (engl. edge spread function) oder LSF (engl. line spread function) zu bestimmen, wobei letztere in Abhängigkeit der Raumrichtung definiert ist durch:

$$LSF(x) = \int_{-\infty}^{\infty} PSF(x, y)\, dy \tag{3.12}$$

$$LSF(y) = \int_{-\infty}^{\infty} PSF(x, y)\, dx. \tag{3.13}$$

Die LSF ist definiert als Antwort des optischen Systems auf eine theoretisch unendlich schmale Linie als Objekt. Mathematisch betrachtet kann die LSF eines abbildenden Systems auch definiert werden durch:

$$LSF(x) = \frac{d}{dx} ESF(x) \quad \text{und} \quad LSF(y) = \frac{d}{dy} ESF(y) \tag{3.14}$$

Die LSF kann somit aus der Ableitung der Sprungantwort des bildgebenden Systems bestimmt werden, welche aus der Abbildung eines Objekts mit einem scharfen Kontrastübergang (Dunkel-Hell oder Hell-Dunkel) bestimmt werden kann. Dieses Verfahren ist jedoch aufgrund der erforderlichen räumlichen Ableitung anfällig gegenüber Rauschen.

In dieser Arbeit wird deshalb die räumliche Auflösung mittels Messung der PSF $h(x, y)$ bestimmt. Für räumlich abtastende Systeme wie das hier verwendete Push-broom System kann näherungsweise angenommen werden, dass die zweidimensionale PSF separierbar ist [Sch07; Vol00]. Unter der Annahme der Separierbarkeit kann die zweidimensionale PSF $h(x, y)$ als Multiplikation der eindimensionalen $PSF(x)$ $(= h(x))$ senkrecht zur Abtastrichtung (across-track) und $PSF(y)$ $(= h(y))$ in Abtastrichtung (along-track) dargestellt werden.

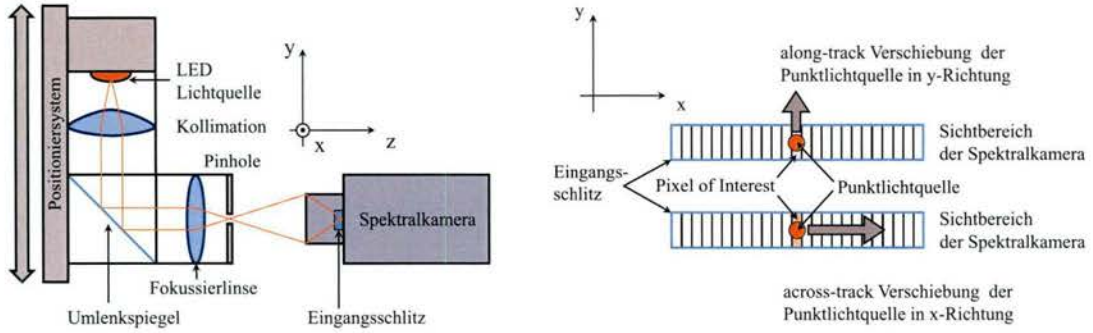
Ziel der PSF Messung ist es, sowohl $PSF(x)$ als auch $PSF(y)$ für unterschiedliche Wellenlängen und unterschiedliche Regionen im Spektralbild zu erfassen. Zu diesem Zweck wurde der in Abbildung 3.11a dargestellte Messaufbau entwickelt. Die zugehörigen Parameter sind in Tabelle 3.7 aufgelistet. Zentrales Element dieses Aufbaus ist eine punktförmige Lichtquelle, die schrittweise entlang einer Raumrichtung gegenüber der Spektralkamera verschoben wird. Ohne räumliche Verschiebung würden bei der Pixelgröße der Spektralkamera von $6,45\,\mu\text{m} \times 6,45\,\mu\text{m}$ zur Aufnahme einer beugungsbegrenzten PSF nur ca. 3 bis 4 Pixel zur Verfügung stehen, was für die Bestimmung der optischen Auflösung als unzureichend erachtet wird. Durch die Verschiebung der Punktquelle gegenüber der Spektralkamera in räumlichen Schritten/Intervallen von $10\,\mu\text{m}$ in

der Objektebene bzw. 0,37 μm in der Bildebene (unter Berücksichtigung der Abbildungsmaßstabs von 27) können $PSF(x)$ sowie $PSF(y)$ subpixelgenau erfasst werden. $PSF(x)$ und $PSF(y)$ entsprechen dabei jeweils der Pixelintensität (proportional der Anzahl an erfassten Photonen pro Pixel - gemessen in Digits/Counts) des ausgewählten Pixels, dessen Sichtbereich von der Punktlichtquelle durchquert wird, als Funktion der räumlichen Verschiebung der Punktlichtquelle in x- respektive y-Richtung. Die für die Messung erforderliche Punktlichtquelle wird mit Hilfe einer Hochleistungs-LED realisiert, deren Lichtstrahl kollimiert, fokussiert und räumlich mit Hilfe eines Pinholes begrenzt wird, welches in der Fokusebene der Lichtquelle platziert wird (siehe Abbildung 3.12). Der Durchmesser des Pinholes ist mit 10 μm ca. um den Faktor 17 kleiner als die Seitenlänge der in die Objektebene projizierten Pixel, so dass die realisierte Lichtquelle (LED + Optik + Pinhole) als punktförmig betrachtet werden kann. Sowohl die Bestimmung von $PSF(x)$ als auch $PSF(y)$ erfordern eine exakte Ausrichtung der Punktlichtquelle bezogen auf die Kamera. Bei der Erfassung von $PSF(x)$ (across-track) muss, wie in Abbildung 3.11b dargestellt, die Punktlichtquelle exakt parallel zum Eingangsschlitz der Spektralkamera verschoben werden, bei der Bestimmung von $PSF(y)$ (along-track) exakt senkrecht dazu.

Tabelle (3.7): Parameter des Messaufbaus zur Messung der PSF

Parameter	Wert	Einheit
Arbeitsabstand	475	mm
Abbildungsmaßstab	27	-
Spektrales Binning	2	-
Räumliches Binning	1	-
Belichtungszeit (450 nm)	23	ms
Belichtungszeit (600 nm)	9	ms
Belichtungszeit (850 nm)	50	ms
Brennweite - Objektiv des Spektrographen	17	mm
Brennweite - Kollimationslinse	20	mm
Brennweite - Fokussierlinse	8	mm
F-Zahl - Objektiv	5,6	-
Schrittweite der Linearachse	10	μm
Durchmesser Pinhole	10	μm
Länge des Aufnahmebereichs across-track (Objektebene)	2,5	mm
Länge des Aufnahmebereichs along-track (Objektebene)	3	mm
Anzahl der Bildmittelungen	100	-

Pro Messvorgang wird die Punktlichtquelle geradlinig über den von einem Pixel m erfassten Bereich in der Objektebene verschoben, wobei pro aufgenommener PSF jeweils 300 Positionsverschiebungen (räumliche Abtastschritte der eindimensionalen Positioniereinheit) durchgeführt werden. Pro Schritt werden 100 Spektralbilder von der aktuellen Position der Punktlichtquelle erfasst, zur Rauschreduzierung gemittelt und zusammen mit der aktuellen Position der Punktlichtquelle gespeichert. Die PSF kann anschließend



(a) Messaufbau für PSF Messung **(b)** Messprinzip für PSF Messung

Abbildung (3.11): Schematischer Messaufbau (a) und Messvorgang (b) zur Bestimmung der PSF der in der Versuchsstation eingesetzten Spektralkamera, bestehend aus bildgebenden Spektrographen und CCD Kamera. Zur Erzeugung einer Punklichtquelle in der Objektebene wird der kollimierte und auf ein Pinhole fokussierte Lichtstrahl einer LED verwendet. Der Durchmesser des Pinholes beträgt 10 μm und ist damit ca. um den Faktor 17 deutlich geringer als der von einem Kamerapixel erfasste Bereich in der Objektebene.

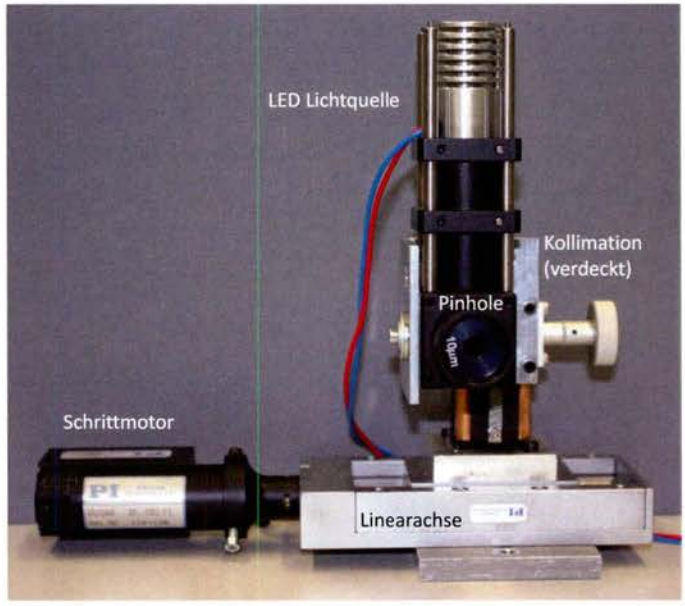


Abbildung (3.12): Punktlichtquelle zur Messung der PSF der in der Versuchsstation eingebauten Spektralkamera. Zur räumlichen Begrenzung des kollimierten und fokussierten Lichtstrahls der LED wird ein Pinhole mit einem Durchmesser von 10 μm eingesetzt. Die Hochleistungs-LED verfügt über einen großzügig dimensionierten Kühlkörper.

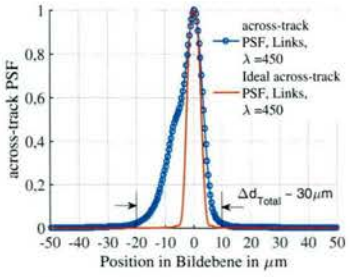
aus der gemessenen Pixelintensität des Pixels in Abhängigkeit der räumlichen Position der Achse bestimmt werden. Die PSF Messung muss für die beiden Raumrichtungen in x- und y-Richtung als auch für jede Wellenlänge (450 nm, 600 nm und 850 nm) separat durchgeführt werden.

Die Abbildungen 3.13 und 3.14 zeigen die Ergebnisse der PSF Messungen in Abhängigkeit der Raumrichtung, der Position im Erfassungsbereich des Bildsensors als auch in Abhängigkeit der Wellenlänge. Die Darstellungen bzw. Skalierungen beziehen sich auf das Koordinatensystem des Bildsensors. Der zur Umrechnung der örtlichen Position der Punktlichtquelle von der Objektebene in die Bildebene erforderliche Abbildungsmaßstab $\beta = 1/27$ wurde mit Hilfe eines Kalibrierobjekts mit der Form eines Kreises sowie bekannten Durchmesser durchgeführt.

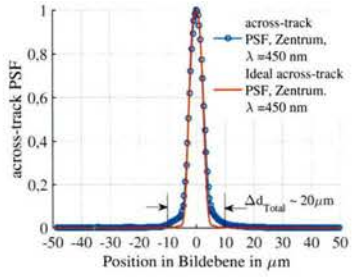
Aus Abbildung 3.13 geht hervor, dass die $PSF(x)$ im Zentrum des Erfassungsbereichs (Pixelposition 696) sowohl für 600 nm als auch für 450 nm nur geringfügig von der beugungsbegrenzten PSF abweicht. Die Auflösung nach dem Kriterium der sog. „Totalen Auflösung" (siehe Abschnitt 2.3.7) in der Mitte des Erfassungsbereichs für $\lambda = 450$ nm und 600 nm beträgt ca. 20 μm (= $2{,}44 \cdot \lambda \cdot F_{\#}$ mit $F_{\#}$=5,6). Währenddessen weicht die zentrale PSF für 850 nm mit einer totalen Auflösung von ca. 40 μm deutlich von der theoretischen PSF von ca. 20 μm für diese Wellenlänge ab, was im Wesentlichen auf die Unzulänglichkeiten des Spektrographen zurückzuführen ist. Betrachtet man $PSF(x)$ an den Rändern des Erfassungsbereichs (Pixelpositionen 100 und 1292), so fällt auf, dass diese über eine asymmetrische Form verfügen. Während die Auflösung bei 450 nm und 600 nm an den Rändern abnimmt als Folge optischer Verzeichnungen im Objektiv, erhöht sich die Auflösung an den Rändern für eine Wellenlänge von 850 nm. Letzteres Verhalten wird durch den Spektrographen hervorgerufen und wird durch die Simulationsdaten des Spektrograph-Herstellers bestätigt, welche aus Gründen der Vertraulichkeit an dieser Stelle nicht gezeigt werden dürfen.

Betrachtet man nun die in Abbildung 3.14 dargestellten along-track PSFs in Abhängigkeit der Wellenlänge und Position am Bildsensor, die jeweils der Faltung der optischen PSFs mit der den Eingangsschlitz repräsentierenden Rechteckfunktion entsprechen, ist ersichtlich, dass die räumliche Auflösung (nach dem Kriterium der Totalen Auflösung) bei jeder der aufgenommenen Wellenlänge im Vergleich zur räumlichen Auflösung in across-track Richtung verringert ist. Der Grund dafür liegt darin, dass die Breite des PSF bestimmenden Eingangsschlitzes des Spektrographen (siehe Abbildung 3.3a) mit ca. 30 μm deutlich höher ist als die Seitenlänge eines Pixels mit 6,45 μm. Außerdem wird ersichtlich, dass die Auflösung von ca. 55 μm (Kriterium der Totalen Auflösung) bei 850 nm an den Rändern wiederum höher ist im Vergleich zum Zentrum (60 μm bei 850 nm). Die Auflösung im Zentrum beträgt für 450 nm und für 600 nm ca. 55 μm was einer Abweichung gegenüber der theoretischen beugungsbegrenzten Auflösung von ca. 15 μm entspricht.

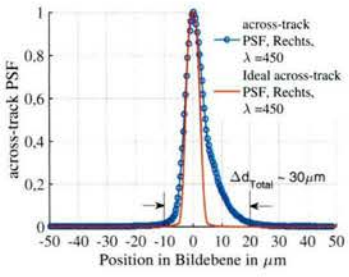
Diese Erkenntnisse über die Abweichungen gegenüber den theoretischen Idealen sind besonders wichtig in Hinblick auf die Dimensionierung des spektralen Messsystems in Kapitel 5 und werden dort entsprechend berücksichtigt bzw. behandelt.



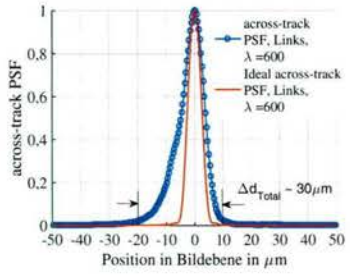
(a) Pixel Pos. 100, $\lambda = 450$ nm



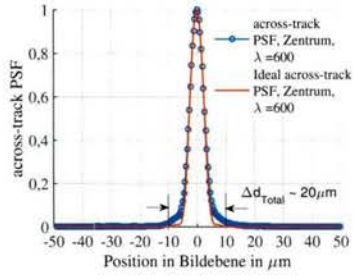
(b) Pixel Pos. 692, $\lambda = 450$ nm



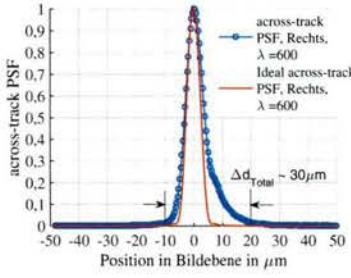
(c) Pixel Pos. 1292, $\lambda = 450$ nm



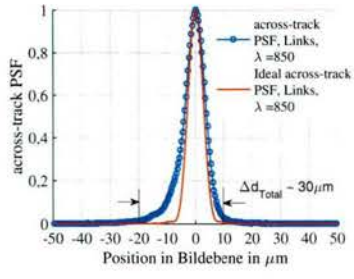
(d) Pixel Pos. 100, $\lambda = 600$ nm



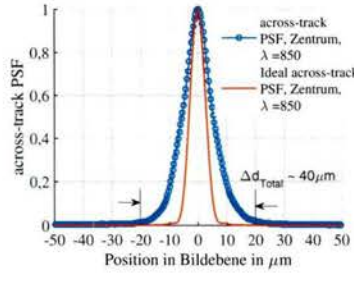
(e) Pixel Pos. 692, $\lambda = 600$ nm



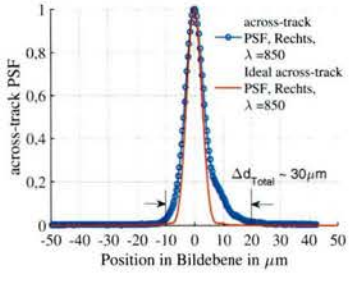
(f) Pixel Pos. 1292, $\lambda = 600$ nm



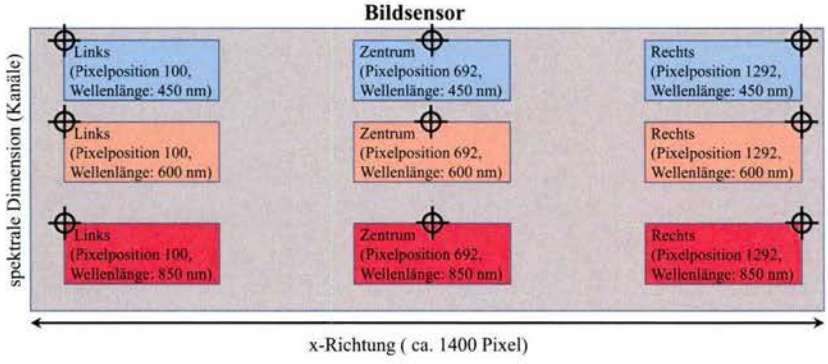
(g) Pixel Pos. 100, $\lambda = 850$ nm



(h) Pixel Pos. 692, $\lambda = 850$ nm

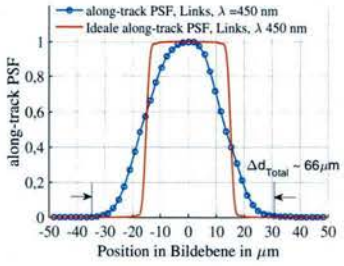


(i) Pixel Pos. 1292, $\lambda = 850$ nm

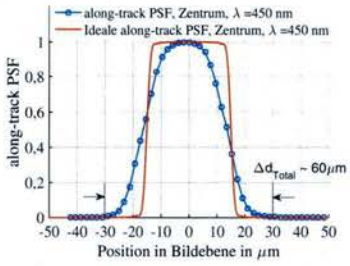


(j) Räumliche Pixelposition am Bildsensor

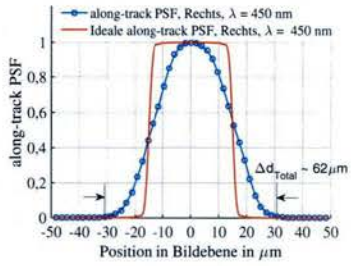
Abbildung (3.13): Messung der across-track Punktverwaschungsfunktionen (PSF(x)) der eingesetzten Spektralkamera. Diese Messung dient zur Bestimmung der räumlichen Auflösung Δd_{Total} in Abhängigkeit der Wellenlänge und räumlichen Position in der Bildsensorebene. (a), (b) und (c) zeigen jeweils die räumliche Auflösung bei $\lambda = 450$ nm, (c), (d) und (e) für 600 nm und (f), (g), sowie (h) für 850 nm. Die Kreise markieren jeweils die gemessenen Werte während die roten Kurven jeweils die Linienprofile der idealen (beugungsbegrenzten) PSFs repräsentieren. Zu erkennen ist eine leichte Asymmetrie der PSFs an den Rändern des Aufnahmebereichs.



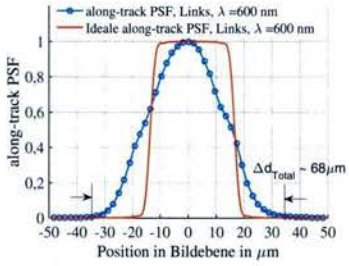
(a) Pixel Pos. 100, $\lambda = 450$ nm



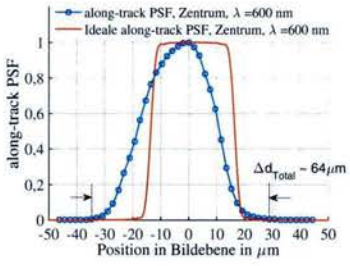
(b) Pixel Pos. 692, $\lambda = 450$ nm



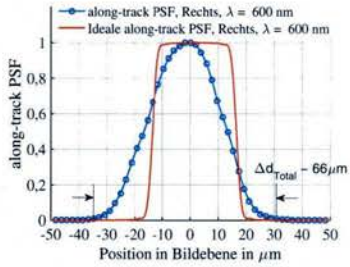
(c) Pixel Pos. 1292, $\lambda = 450$ nm



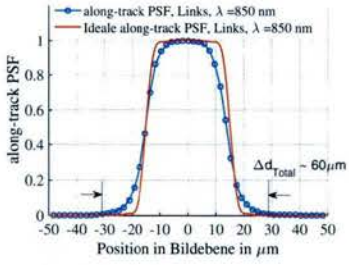
(d) Pixel Pos. 100, $\lambda = 600$ nm



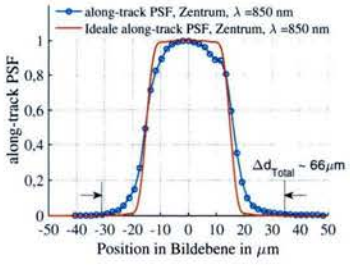
(e) Pixel Pos. 692, $\lambda = 600$ nm



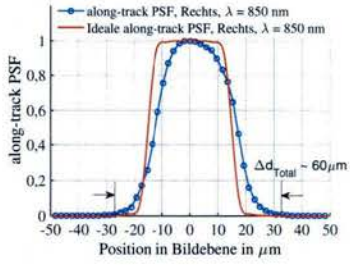
(f) Pixel Pos. 1292, $\lambda = 600$ nm



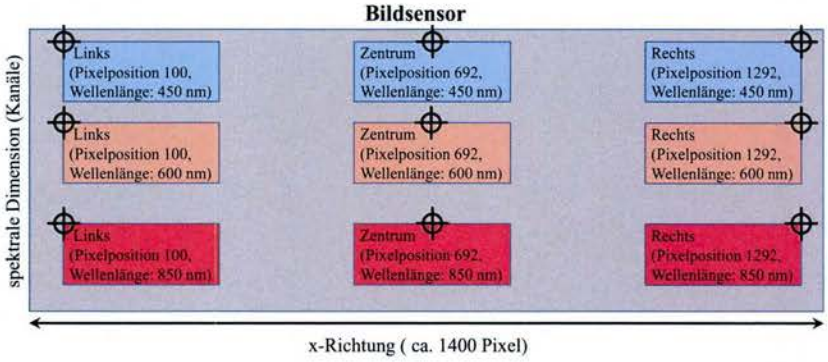
(g) Pixel Pos. 100, $\lambda = 850$ nm



(h) Pixel Pos. 692, $\lambda = 850$ nm



(i) Pixel Pos. 1292, $\lambda = 850$ nm



(j) Räumliche Pixelposition am Bildsensor

Abbildung (3.14): Messung der along-track Punktverwaschungsfunktionen ($PSF(y)$) der eingesetzten Spektralkamera. Diese Messung dient zur Bestimmung der räumlichen Auflösung Δd_{Total} in Abhängigkeit der Wellenlänge und räumlichen Position in der Bildsensorebene. (a), (b) und (c) zeigen jeweils die räumliche Auflösung bei $\lambda = 450$ nm, (c), (d) und (e) für 600 nm und (f), (g), sowie (h) für 850 nm. Die Kreise markieren jeweils die gemessenen Werte während die roten Kurven jeweils die Linienprofile der idealen (beugungsbegrenzten) PSFs repräsentieren, welche durch die Faltung der Schlitzhöhe mit der beugungsbegrenzten optischen PSF berechnet wurden.

3.2.5 Erfassung von Bad Pixel des Bildsensors einer Kamera

„Bad Pixel" sind Elemente eines Bildsensors, die sich aufgrund von Fertigungsfehlern oder Verunreinigungen hinsichtlich Signalintensität, Nicht-Linearität und Rauschen wesentlich vom durchschnittlichen Pixel unterscheiden [Len15]. Normalerweise werden diese Pixel durch homogen Beleuchtung des gesamten Bildsensors identifiziert. Da dies bei der bereits zusammengebauten Spektralkamera in der Versuchsstation nicht möglich ist, muss das Verfahren zur Identifikation von „Bad Pixel" leicht angepasst werden, indem eine kanalweise Feststellung erfolgt. Als Beleuchtungsquelle dient wiederum die Ulbrichtkugel, die entsprechend dem Aufbau in Abbildung 3.6 in Kombination mit einer Wolfram-Halogen Lampe eingesetzt wird. Anschließend wurden 600 Spektralbilder aufgenommen und entsprechend [Len15] nach folgenden Kriterien ausgewertet:

1. Nicht-Linearität: Die Spektralbilder der homogenen Strahldichteverteilung am Ausgang der Ulbrichtkugel werden bei 2 verschiedenen Integrationszeiten akquiriert und das gemittelte Spektralbild wird mit der jeweiligen Belichtungszeit skaliert. Weicht der jeweilige Quotient aus Pixelintensität und Belichtungszeit pro Pixel zwischen den beiden Belichtungszeiten um mehr als ± 2,5 % ab, so wird dieser als „Bad Pixel" identifiziert. Dabei werden nur Pixel berücksichtigt, die mehr als 1.000 Digits/Counts besitzen um den Einfluss des Smear-Effekts bei CCDs (siehe [Kli03]) zu umgehen. Die jeweils längeren Belichtungszeiten wurden so gewählt, dass die maximale Pixelintensität im Spektralbild bei ca. 80 % des maximal möglichen Werts (15.400) liegt, um etwaige Sättigungseffekte zu vermeiden.

2. Rauschen: Für jedes Pixel wird die Standardabweichung der Pixelintensität aus den aufgenommenen 600 Spektralbildern berechnet. Weicht diese für einen bestimmten Pixel um mehr als den Faktor 4 [Len15] gegenüber dem Mittelwert der kanalbezogenen Standardabweichungen der Pixelintensitäten ab, so wird dieser als sog. „Bad Pixel" klassifiziert.

„Bad Pixel" können beispielsweise korrigiert werden, indem deren Pixelwert durch den durchschnittlichen Intensitätswert benachbarter Pixel ersetzt wird [Die07]. Entsprechend der beiden Kriterien oben verfügt die eingesetzte Spektralkamera jedoch über keine „Bad Pixel".

3.3 Entwickelte Software zur Erfassung von Spektraldaten

Für die Datenaufnahme und Steuerung der Spektralkamera sowie der Positioniersysteme wurde eine multithreading-fähige Applikation in LabVIEW© (National Instruments) entwickelt, die über die folgenden Funktionalitäten verfügt:

Datenaufnahme von spektralen Bildern

Die Daten werden dabei über einen CameraLink-Framegrabber in den Digitalrechner mittels Ringspeicher eingelesen. Mit Hilfe einer entsprechenden 2D Anzeige werden die Bilddaten im graphical user interface (GUI) visualisiert. Außerdem

ist eine Darstellung einzelner Spektren von (mittels Cursor) auswählbaren Positionen entlang einer Linie am Objekt möglich. Datenaufnahme, Darstellung und User-Interaktionen werden parallel abgearbeitet.

Steuerung des Spektral-Datenaufnahmesystems (Camera Control)
Parameter wie beispielsweise Belichtungszeit, spektrales und räumliches Binning, Auswahl von Regions of Interest (ROI), Belichtungszeit, Vorverstärkung und Verstärkung können direkt im GUI angepasst werden. Außerdem werden Statusinformationen wie beispielsweise die Kamera-Temperatur oder Bildrate zu äquidistanten Zeitpunkten eingelesen und ausgegeben. Ferner besteht die Möglichkeit, den mechanischen Shutter des Spektral-Datenaufnahmesystems zu steuern.

Steuerung des Positioniersystems (MDrive)
Im GUI können u.a. Bewegungsrichtung, Bewegungsgeschwindigkeit, Beschleunigung, sowie die Länge des Fahrwegs eingestellt werden. Darüber hinausgehend können Parameter wie Beschleunigung und Verzögerung angepasst werden (siehe Abbildung 3.15).

LED-Steuerung (Power Control)
Mit dieser Steuerung können der maximal zulässige und der aktuelle Strom der LED-Beleuchtungen eingestellt sowie ein- und ausgeschaltet werden. Damit in den Laborexperimenten ein etwaiges Photobleaching photosensitiver Leuchtstoffe bestmöglich verhindert wird, besteht die Möglichkeit zum Ein- und Ausschalten der LED-Beleuchtung in direkter Kopplung mit der Aktivierung/Deaktivierung der Datenaufnahme. Damit wird die Zeitdauer der Beleuchtung so kurz wie möglich gehalten.

Visualisierung
Neben der Visualisierung der aufgenommenen Daten und Spektren besteht die Möglichkeit, gespeicherte Bilder nachträglich zu laden und mittels Falschfarben-Darstellung zu visualisieren. Außerdem wird die maximale spektrale Intensität an einer bestimmten Ortsposition entlang der untersuchten Objektlinie in Abhängigkeit der Zeit dargestellt. Damit können insbesondere die bei Leuchtstoffen potentiell vorhandenen Photobleaching-Effekte auf einfache Weise quantifiziert werden.

Rauschunterdrückung
Für die Unterdrückung/Reduktion von Rauschen ermöglicht diese Funktion die Mittelwertbildung von zeitlich sequentiell aufgenommen Daten. Außerdem unterstützt die Software eine Dunkelbildkorrektur.

Kalibrierung
Mit dieser Funktion werden die vorher ermittelten (siehe Abschnitt 3.2) spektralen als auch radiometrischen Kalibrierfaktoren mithilfe der Software geladen und auf die aufgenommen Rohdaten angewandt.

Datenspeicherung
Diese Funktion unterstützt das Speichern der aufgenommen 3D Datensätze (2 räumliche Dimensionen + 1 spektrale Dimension) im binären ENVI (ENvironment for

Visualizing Images) [RSI09] Dateiformat. Das Spektral-Datenaufnahmesystem liefert abhängig von der gewählten Bildaufnahmerate, Bildgröße (Anzahl der Pixel) und Quantisierungstiefe (Bits/Pixel) pro Sekunde ca. 80 MByte an Daten, welche kontinuierlich auf der Festplatte gespeichert werden müssen. Neben verschiedenen Systemparametern und Bildinformationen werden auch spezifische Parameter der aktuell durchgeführten Fluoreszenzmessung (Fluorescent Measurement - siehe Abbildung GUI) wie beispielsweise Typ des Leuchtstoffes, Einbringungskonzentration, Kunststofftyp, etc. im Headerfile aufgezeichnet. Wenn gewünscht, können MATLAB und/oder PDF-Plots gemittelter Spektren sowie statistische Parameter der aufgenommenen Spektren erzeugt und gespeichert werden.

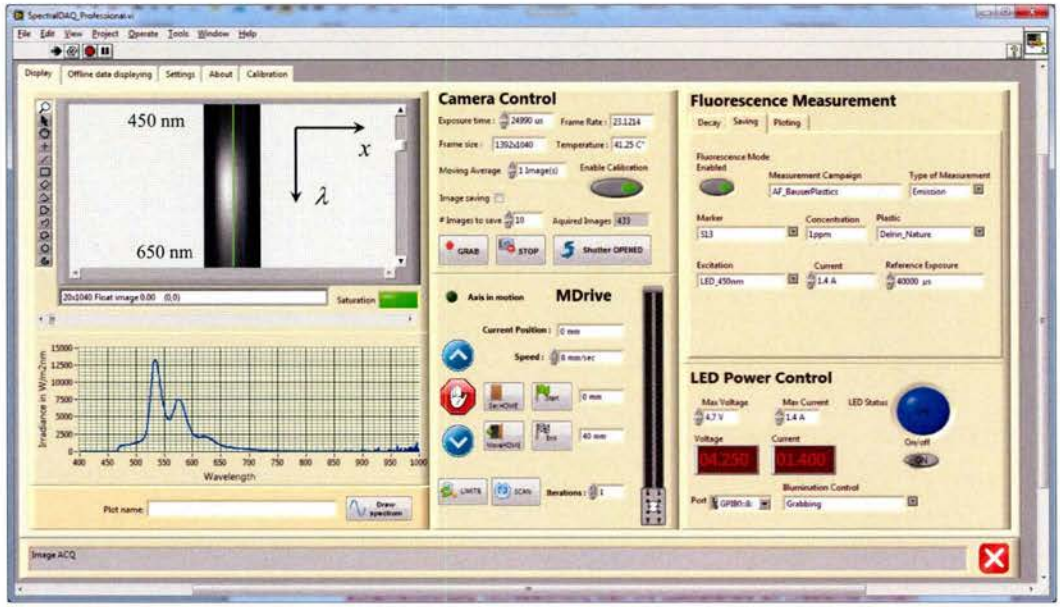


Abbildung (3.15): Graphical User Interface (GUI) der entwickelten LabVIEW-Software zur Steuerung des spektralen Messsystems und zur Aufnahme von spektralen Bilddaten. Das unten links abgebildete Spektrum repräsentiert die Emission eines Fluoreszenzleuchtstoffes im dargestellten Wellenlängenbereich und gehört zur grün eingezeichneten Linie (Cursor) in der zweidimensionalen, grauwertkodierten Darstellung im linken oberen Bereich.

3.4 Experimenteller Aufbau für die Messung von Fluoreszenzemissionsspektren

Die zu messende Fluoreszenzstrahlung (Emission) ist um mehrere Zehnerpotenzen schwächer als die Anregungsstrahlung. Deshalb ist es notwendig, die spektrale Überlappung von Anregungslicht und Fluoreszenzlicht zu vermeiden. Zu diesem Zweck wird in der Literatur grundsätzlich zwischen zwei verschiedenen Ansätzen unterschieden [Sko14], bei denen Konfigurationen mit Monochromatoren oder/und optischen Filtern zum Einsatz kommen. Instrumente, die jeweils zur Selektion der Anregungs- und Emissionswellenlänge Monochromatoren einsetzen, werden als Spektrofluorometer bezeichnet [Lak06]. Werden jeweils optische Filter (z.B. Interferenzfilter, Acousto Optical Tunable Filter, Li-

quid Crystal Tunable Optical Filter) zu diesem Zweck eingesetzt, so spricht man von Filter-Fluorometern. Der zuletzt genannte Ansatz wird u.a. auch in bildgebenden Fluoreszenzmikroskopen zur Erfassung der Emission von beispielsweise fluoreszierenden biologischen Proben eingesetzt. Darüber hinausgehend wird in [Sko14] auch ein hybrider Ansatz erwähnt, bei dem eine Kombination von Anregungsfilter und Fluoreszenzemissionsmonochromator zum Einsatz kommt.

Zur Erfassung der Fluoreszenzemissionsspektren mit Hilfe von Spektralkameras werden in der Fachliteratur häufig filterbasierte Ansätze mit Anregungs- und Emissionsfilter gewählt, wobei als Anregungsquelle LEDs, Laser-, Halogen- oder auch Xenon-Lichtquellen zum Einsatz kommen können. Die geometrische Anordnung der optischen Filter in Bezug auf Photosensor und Anregungslichtquelle variiert dabei in Abhängigkeit der Anwendung. Entsprechend [Erd11] unterscheidet man zwischen 4 verschiedenen Filteranordnungen respektive Konfigurationen, die in Abbildung 3.16 dargestellt sind. Abbildung 3.16 a) zeigt die sog. Epifluoreszenz-Konfiguration, bei der sowohl das Anregungslicht als auch die Fluoreszenzemission dasselbe Objektiv passieren, welches sich senkrecht über der Probe befindet. Diese Konfiguration wird sehr häufig in Fluoreszenzmikroskopen und anderen bildgebenden Systemen eingesetzt und hat den Vorteil, dass der Großteil des Anregungslichts direkt auf die Probe und damit vom Photosensor weg geleitet wird. Abbildung 3.16 b) beschreibt eine Epifluoreszenz-Konfiguration ohne Dichroitischem Spiegel, die vor allem bei Anregungslichtquellen mit kleinem Strahlenquerschnitt (z.B. Laser) eingesetzt werden. Diese Konfiguration eignet sich für Anwendungsfälle, bei denen die Fluoreszenz punktweise von einer Probe erfasst werden soll, die mithilfe eins 2D Positioniersystems entlang der Abszissen- und Ordinatenachse verschoben werden können soll. Die in Abbildung 3.16 c) skizziere Filteranordnung findet Anwendung in Aufgabenstellungen, bei denen die Fluoreszenzemission von Proben auch seitlich erfasst werden kann, wie es beispielsweise in der Flusszytometrie der Fall ist [Hau05].

Dabei wird die durch Anregung mit Laser-Licht hervorgerufene Fluoreszenzemission von Partikeln in einem fließendem Medium in einem Winkel von zumeist 5° bis 20° [Hau05] bezogen auf die Flussrichtung aufgenommen, wobei typischerweise die Intensitäten von bis zu 6 verschiedene Fluoreszenzleuchtstoffen simultan erfasst werden können. Bei der in Abbildung 3.16 d) dargestellte Filterkonfiguration befindet sich die Anregungslichtquelle, vergleichbar mit Durchlicht-Beleuchtungssystemen in der industriellen Bildverarbeitung (vgl. [Erh08]), hinter bzw. unter der Probe. Diese Anordnung ist daher nur geeignet für optisch transparente Proben und wird aufgrund der schwierigen Unterdrückung des hohen Streulichtanteils (aufgrund des Anregungslichts) in der Praxis kaum eingesetzt [Erd11].

Zur Aufnahme der Fluoreszenzemissionsspektren von mit Fluorophoren markierten Kunststoffproben wird die in Abbildung 3.18 dargestellte Filterkonfiguration verwendet. Damit wird das Anregungslicht und das deutlich intensitätsschwächere Fluoreszenzlicht bestmöglich voneinander getrennt. Experimente mit einer ähnlichen Konfiguration wurden bereits von [Zav03; Qin13; Kon04] durchgeführt. Zur möglichst effizienten Anregung der Fluoreszenzemission wird ein ausreichend intensives Anregungslicht (in dieser

Arbeit ein LED Emitter) eingesetzt, dessen Wellenlängenbereich idealerweise mit jenen maximaler – oder zumindest hinreichend großer Absorption der verwendeten Fluoreszenzleuchtstoffe liegt. In Hinblick auf einen wirtschaftlich effizienten und kompakten Aufbau eines Messsystems besteht die Notwendigkeit, dass möglichst alle eingesetzten Fluoreszenzleuchtstoffe Absorptionsbanden in ähnlichen Wellenlängenbereichen besitzen.

In der korrekt umgesetzten optischen Filteranordnung (siehe Abbildung 3.17) wird das von einer näherungsweise punktförmigen Lichtquelle ausgehende Anregungslicht zuerst mit einer asphärischen Linse (Brennweite f = 25 mm) kollimiert und mit einer bikonvexen Sammellinse (f = 50 mm) fokussiert. Das konvergierende Anregungslicht passiert danach zuerst einen optischen Kurzpassfilter (Anregungsfilter) und wird dann mit Hilfe eines dichroitischen Strahlteilers auf die zu untersuchende Kunststoffprobe gelenkt. Der Anregungsfilter lässt dabei nur jene Wellenlängen des Anregungslichts passieren, die sich spektral nicht mit der zu messenden Fluoreszenzemission überlappen. Das von der Kunststoffprobe emittierte Fluoreszenzlicht wird durch den dichroitischen Strahlteiler und einen optischen Langpassfilter (Emissionsfilter) schließlich in Richtung der Spektralkamera gelenkt. Das von der Probe gestreute Anregungslicht wird die Kombination von Langpassfilter und dichroitischen Strahlenteiler bestmöglich geblockt, so dass die Spektralkamera ausschließlich von einer Zeile am Objekt ausgehende Fluoreszenzemissionen erfasst.

Abbildung 3.18 zeigt den umgesetzten experimentellen Aufbau zur Erfassung von Emissionsspektren verschiedener Kunststoffproben. Die Anordnung befindet sich auf einer Lochrasterplatte und besteht aus der in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Spektralkamera sowie aus einem 30 mm Fluoreszenz-Filterwürfel mit entsprechendem Filtereinsatz. Dieser Filterwürfel ist auf einer höhenverstellbaren Halterung montiert. An der rechten Seite befindet sich eine LED Anregungsquelle, an der von der Spektralkamera abgewandten Seite ist, wie in Abbildung 3.18 ersichtlich, die Probenhalterung befestigt. Optische Filter als auch Anregungsquelle und Probenhalterung können mit wenig Zeitaufwand getauscht werden. Da mechanische Standardkomponenten verwendet werden, kann der Aufbau auch auf einfache Art und Weise erweitert werden.

Die gewählte Konfiguration kann mit moderatem Aufwand auch für eine industrielle Applikation angepasst werden, da Fluoreszenzemission und Anregung durch voneinander unabhängige Optiken geführt werden. Im Vergleich zur Epifluoreszenz-Filteranordnung in 3.16 a) kann auch auf einen dichroitischen Spiegel oder Strahlteiler verzichtet werden, indem das Anregungslicht direkt auf die Probe fokussiert wird und der Photosensor, welcher senkrecht zur Probe positioniert ist, die emittiere Fluoreszenzstrahlung erfasst (vgl. Auflichtbeleuchtung in [Erh08]).

Die Auswahl der Filterkombination aus Anregungs- und Emissionsfilter sowie dichroitischem Spiegel richtet sich nach den Eigenschaften der zu erfassenden Fluorophore (siehe Abschnitt 4.1. Vorausgreifend soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass die Filtercharakteristika (Grenzfrequenzen, Polarisation) der hier eingesetzten Dünnschicht-Interferenzfilter durch den Winkel des einfallenden Lichts beeinflusst werden [Rei12]. Während Lang-, Kurz,- und Bandpassfilter für einen Soll-Einfallswinkel von 0° (also

senkrecht zur Filteroberfläche) entwickelt werden, liegt der Soll-Einfallswinkel bei dichroitischen Strahlenteilern (bzw. Spiegel) gewöhnlich bei 45°. Entsprechend Abbildung 3.17 ist klar ersichtlich, dass sowohl im Falle des Langpassfilters als auch des Kurzpassfilters sowie des dichroitischen Spiegels es zu einer Abweichung der einfallenden Strahlung vom Soll-Einfallswinkel kommt, die bei der in Abschnitt 5.4.3 thematisierten Auswahl der passenden Filter entsprechend berücksichtigt wird.

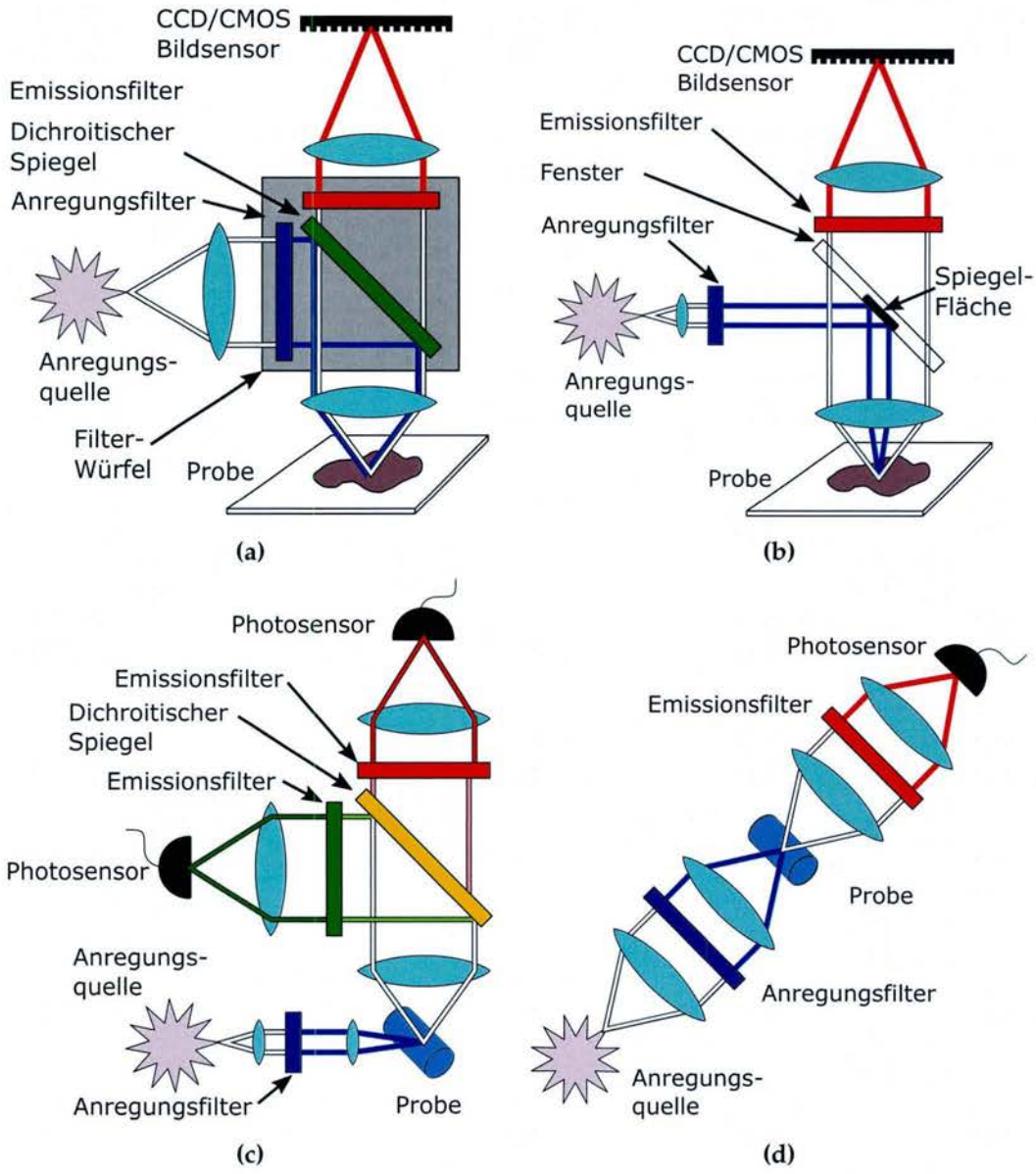


Abbildung (3.16): Filteranordnungen bzw. - konfigurationen für EPI-Fluoreszenzaufnahme (a), EPI-Fluoreszenzaufnahme ohne dichroitischem Spiegel (b), seitliche Aufnahmen (c) und frontale Fluoreszenzaufnahme (d); Quelle: In Anlehnung an [Erd11]

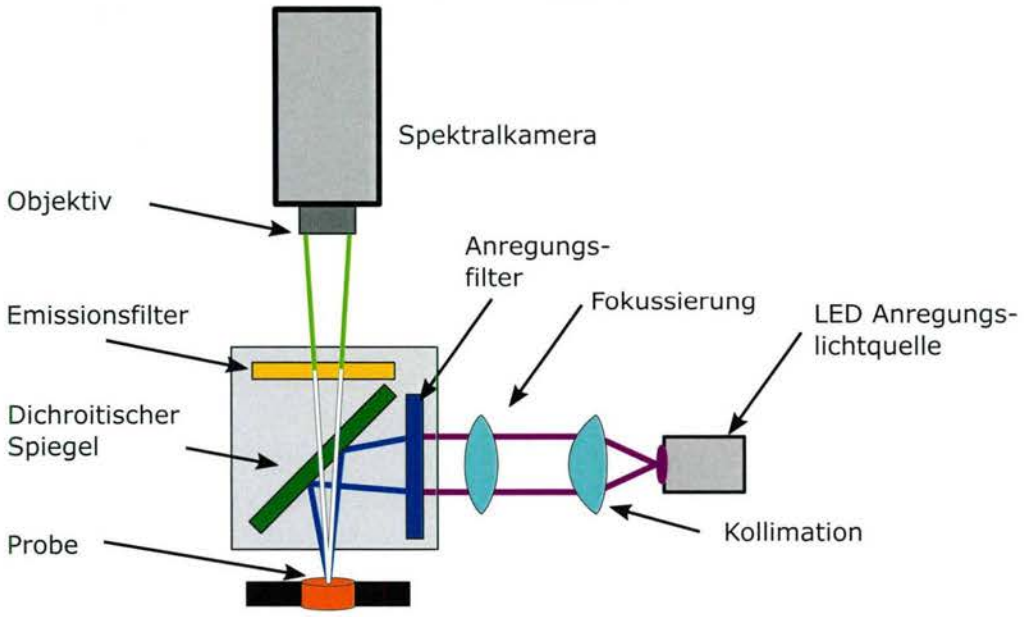


Abbildung (3.17): Schematische Darstellung der hier verwendeten Filteranordnung zur Messung der Fluoreszenz von in Kunststoffproben eingebrachten Leuchtstoffen

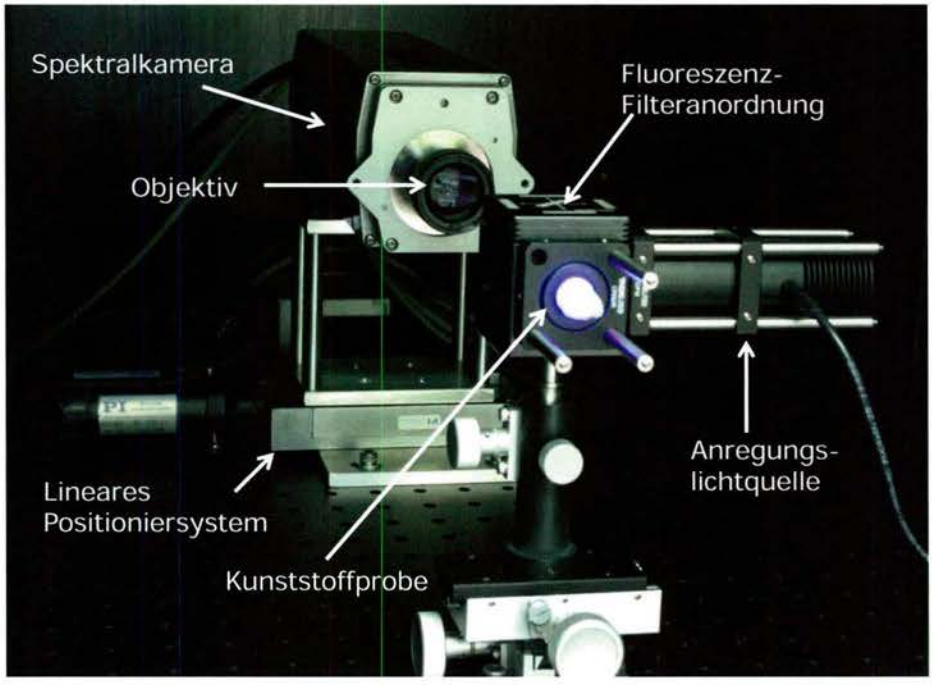


Abbildung (3.18): Labor-Versuchsstation zur Messung der Fluoreszenzspektren von in Kunststoffproben eingebrachten Leuchtstoffen: a) Frontalansicht mit Probenaufnahmevorrichtung, LED-Beleuchtungsquelle und Spektral-Datenaufnahmesystem (auf linearem Positioniersystem montiert) sowie optischer Filteranordnung

3.5 Referenzmessungen von Fluoreszenzemissions- und Anregungsspektren

Zur Messung von Fluoreszenzemissionsspektren bei variabler Anregungswellenlänge sowie zur Erfassung von Fluoreszenzanregungsspektren und EE (Emission/Excitation)-Matrizen (siehe Abbildung 4.16 in Abschnitt 4.4.4) wurde der in Abbildung 3.19 dargestellte Laboraufbau verwendet. Er setzt sich aus den folgenden Komponenten zusammen: Xenon-Anregungslichtquelle, zwei Doppelmonochromatoren für jeweils Anregung und Emission, eine Probenkammer sowie einem gekühlten PMT. In Tabelle 3.8 ist eine Übersicht der relevanten Systemparameter angeführt. Das System verfügt sowohl zur Selektion der Anregungswellenlänge als auch zur Auswahl der Emissionswellenlänge jeweils Doppelmonochromatoren, die eine höhere spektrale Auflösung und eine bessere Streulichtunterdrückung ermöglichen verglichen zu einfachen Monochromatoren.

Die Funktionsweise des als Spektrofluorometer arbeitenden Aufbaus wird in Abbildung 3.20 graphisch veranschaulicht. Das System verfügt über eine 150 W Xenon Lampe zur Erzeugung des Anregungslichts mit hoher Intensität in einem Wellenlängenbereich von ca. 250 nm bis 900 nm. Mit Hilfe des Anregungs-Doppelmonochromators wird die gewünschte Anregungswellenlänge selektiert, wobei die spektrale Bandbreite durch einstellbare Spaltbreiten jeweils am Ein- und Ausgang der Monochromatoren variiert werden kann. Der Anregungsmonochromator leitet das Anregungslicht weiter in die Probenkammer, wo es direkt auf die Probe projiziert wird. Die Probenkammer verfügt über eine mechanische Aufnahmevorrichtung für jeweils einen Probenhalter für flüssige Proben als auch einen für feste Proben. Auf dem Weg zur Probe passiert das Anregungslicht einen Strahlteiler, der einen geringen Teil des Anregungslichts zu einem Photodioden-Referenzdetektor weiterleitet, der die Intensität des eingehenden Anregungslichts als Funktion der Zeit und Wellenlänge erfasst bzw. überwacht. Da die Sensitivität der Referenz-Photodiode als Funktion der Wellenlänge im System hinterlegt ist, können mit Hilfe des Signals der Photodiode Intensitätsänderungen des Anregungslichts als Funktion der Zeit und Wellenlänge bei der Aufnahme von Fluoreszenzanregungsspektren korrigiert werden.

Das auf die Probe einfallende Anregungslicht regt diese zur Emission von Fluoreszenzstrahlung an. Während bei flüssigen, transparenten Proben die Emissionsstrahlung gewöhnlich in einem Winkel von 90° zur Anregungsstrahlung erfasst wird (siehe Abbildung 3.16 a), muss zur Messung der Fluoreszenz fester und opaker Körper die sogenannte Frontface Konfiguration eingesetzt werden [Nol06]. Bei dieser wird das Anregungslicht wie der Name schon vermuten lässt, auf die Frontfläche des zu messenden Körpers fokussiert und die Fluoreszenzemission wird von der selben Region unter einem Winkel erfasst, der einen Kompromiss zwischen der Unterdrückung von Streulicht (hervorgerufen durch die Anregungslichtquelle) und der Erfassung der maximalen Fluoreszenzemission darstellt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde für alle Messungen ein Winkel von 25° gewählt.

Das von der Probe emittierte Fluoreszenzlicht wird mittels entsprechender Optik in der Probenkammer auf den Eintrittsspalt des Emissionsmonochromators abgebildet.

[6] 350 nm Anregung, 5 nm Spektraler Bandpass, 1s Integrationszeit

Tabelle (3.8): Technische Daten des verwendeten Spektrofluorometers

Parameter	Wert	Einheit
Detektionslimit	460	Attomol Fluorescein in 0,1M NaOH
SNR	10.000:1[6]	
maximale Messrate	50.000	Samples pro Sekunde
Spektraler Bereich - Emission	185 bis 850	nm
Elektrische Leistung der Xenon Lichtquelle	150	W
Anregungsmonochromator Gitter: Strichzahl	1.200	l/mm
Anregungsmonochromator Gitter: Blazewellenlänge	400	nm
Emissionsmonochromator Gitter I: Strichzahl	1.200	l/mm
Emissionsmonochromator Gitter I: Blazewellenlänge	500	nm
Emissionsmonochromator Gitter II: Strichzahl	600	l/mm
Emissionsmonochromator Gitter II: Blazewellenlänge	1.000	nm
Monochromator Schrittweite	0,06	nm
Auflösung	±0,5	nm

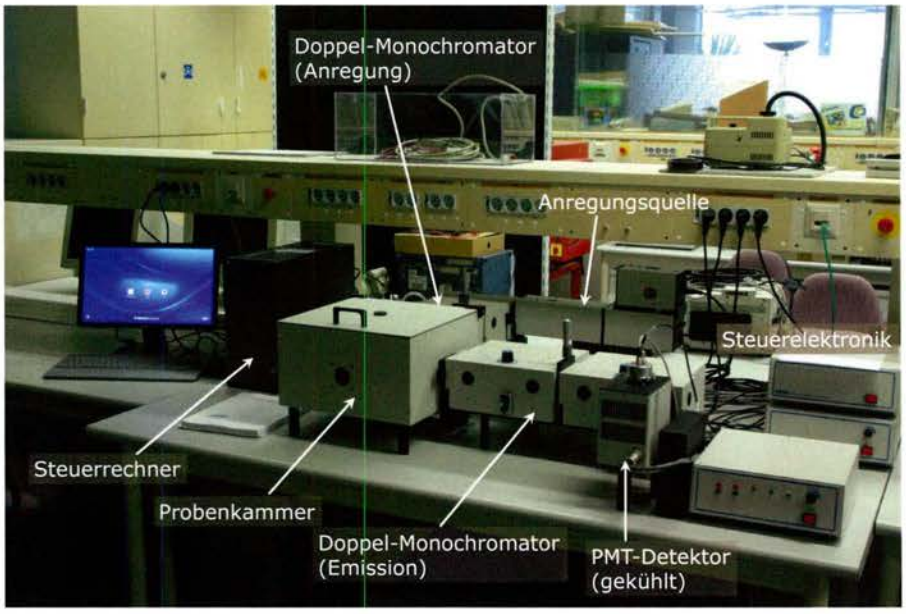


Abbildung (3.19): Verwendeter Laboraufbau - Spektrofluorometer

Der Emissionsmonochromator dient zur Unterdrückung des von der Anregungsquelle ausgehenden Streulichts und ermöglicht die Selektion von emittiertem Fluoreszenzlicht einer bestimmten Wellenlänge. Die Auswahl der gewünschten Wellenlänge erfolgt dabei durch Drehung beider Emissions-Beugungsgitter in die notwendige Winkelposition. Das aus dem Emissionsmonochromator austretende Licht wird von einem nachgeschalteten Photosensor, einem gekühlten PMT mit entsprechender Auswerteelektronik, gemessen. Soll beispielsweise das Anregungsspektrum eines Leuchtstoffs erfasst werden, so wird

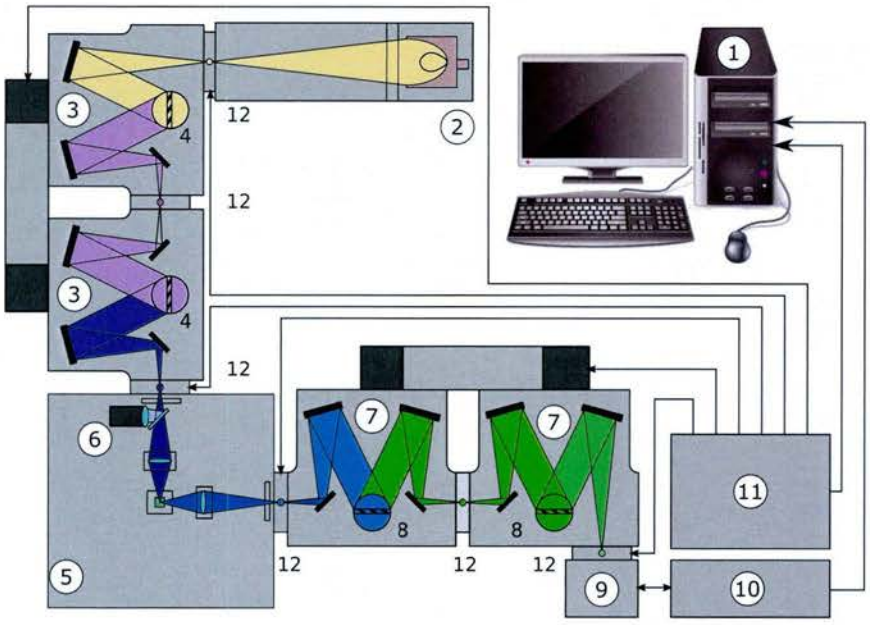


Abbildung (3.20): Architektur des verwendeten Spektrofluorometers. Bei den eingesetzten Anregungs- und Emissions-Monochromatoren handelt es sich um Doppelmonochromatoren. Im Emissionsmonochromator besteht die Möglichkeit, zwischen zwei verschiedenen Beugungsgittern umzuschalten. (1) Steuerrechner; (2) Xenon Anregungslichtquelle; (3) Anregungs-Monochromator; (4) Beugungsgitter im Anregungs-Monochromator; (5) Probenkammer; (6) Referenz Photodiode; (7) Emissionsmonochromator; (8) Beugungsgitter im Emissionsmonochromator; (9) PMT-Photosensor in gekühltem Gehäuse; (10) Photosensor-Auswerteelektronik; (11) Steuerelektronik für Monochromatoren und Spalte; (12) Spalte

der Emissionsmonochromator auf die Wellenlänge des Emissionsmaximums eingestellt, während die Anregungswellenlänge variiert wird. Die Erfassung des Emissionsspektrums einer Probe erfolgt sinngemäß umkehrt. Sämtliche Komponenten des Spektrofluorometers (Winkelposition der Beugungsgitter sowie Eintritts- und Austrittsspalte beider Monochromatoren, PMT, Referenz-Photodiode) werden mithilfe des Steuerrechners kontrolliert und eingestellt. Zudem kontrolliert der Steuerrechner sowohl den Messvorgang der Anregungs- und Emissionsspektren sowie die Aufnahme der resultierenden Daten von der Auswerteelektronik des Photosensors. Da sowohl Emissionsmonochromator als auch PMT wellenlängenabhängige Sensitivität besitzen, werden vom Hersteller entsprechende Korrekturkoeffizienten zur Korrektur des Emissionsspektrums zur Verfügung gestellt. Diese Korrekturkoeffizienten wurden mithilfe einer NIST-rückführbaren Lichtquelle vom Hersteller ermittelt.

KAPITEL 4

Definition des Messproblems

Die Kunststoff-Markierung und Sortierung auf Grundlage von Fluoreszenzleuchtstoffen stellt spezielle Anforderungen an die Eigenschaften der einzusetzenden Leuchtstoffe. Das Phänomen der Fluoreszenz selbst unterliegt einigen Limitierungen hinsichtlich der Erregbarkeit und Intensität der Fluoreszenzemission sowie der Interaktion der Fluoreszenzpigmente mit dem Substrat (Kunststoff), in das sie eingebracht werden. Dieses Kapitel erörtert die aus diesen Limitierungen resultierenden kritischen Faktoren im Zusammenhang mit der Anregung und Detektion von Fluoreszenzemissionen, die bei der Auswahl und Kombination von geeigneten Fluoreszenzleuchtstoffen sowie der Festlegung der notwendigen Einbringungskonzentrationen berücksichtigt werden müssen.

4.1 Spektrale Charakteristika der verwendeten Fluoreszenzleuchtstoffe

Zu Beginn dieses Kapitels soll zunächst auf die Emissions- und Absorptionsspektren mehrerer organischer Fluoreszenzleuchtstoffe eingegangen werden, die zur Markierung von Kunststoffen durch eine externe Forschungsgruppe im Rahmen eines gemeinsamen Forschungsprojekts entwickelt wurden. Insgesamt wurden dem Autor 6 auf Perylen-Verbindungen basierenden Leuchtstoffe zur Verfügung gestellt, die im weiteren Verlauf dieser Arbeit als Marker M1 bis M6 bezeichnet werden.

Sämtliche Fluoreszenzleuchtstoffe verfügen über diverse Charakteristika, die u.a. spezielle Anregungs- und Emissionsspektren einschließen. In Hinblick auf die Entwicklung des Spektroskopie-Messsystems muss zunächst geklärt werden, inwieweit die Fluoreszenzemission der einzelnen Leuchtstoffe genutzt werden kann bzw. bei welcher Wellenlänge diese optimal anzuregen sind. Zu diesem Zweck wurden die Leuchtstoffe M1 bis M6 in Konzentrationen von 20 ppm, 10 ppm, 2 ppm, 1 ppm, 0,5 ppm und 0,25 ppm in transparente Polycarbonat-Platten eingebracht. Sämtliche Konzentrationsangaben in dieser Arbeit erfolgen mit der Einheit ppm und beschreiben den Massenanteil ω der gelösten Leuchtstoffe an der Masse des den Leuchtstoff aufnehmenden Mediums $m_{Substrat}$

(Kunststoff, Lösung, etc.):

$$\omega = \frac{m_M}{m_{Substrat}}, \tag{4.1}$$

wobei m_M die Masse des Leuchtstoffs bezeichnet. Es gilt an dieser Stelle festzuhalten, dass mit Leuchtstoffen markierte, transparente Polycarbonat-Platten die wahre Messsituation mit regelmäßig nicht-transparenten kleinen Kunststoff-Flakes nicht vollständig abbilden können, da transparente Polycarbonat-Platten diese Volumenstreuer sind. Trotzdem stellen sie einen guten Ausgangspunkt für die Untersuchung der Grundeigenschaften der Leuchtstoffe dar, da weitere Einflüsse wie beispielsweise Autofluoreszenz (AF) (siehe Abschnitt 4.4.4), Oberflächenbeschaffenheit des Substrats oder Fluoreszenzauslöschung durch Farbpigmente im Substrat vermieden werden können. Die Grundeigenschaften der Leuchtstoffe können somit zunächst isoliert von den externen Einflüssen untersucht werden.

Jeder der 6 zur Verfügung gestellten Leuchtstoffe M1 bis M6 wurde mit dem in Abbildung 3.19 dargestellten Spektrofluorometer spektroskopisch untersucht. Abbildung 4.1 zeigt die gemessenen Anregungs- und Emissionsspektren der Leuchtstoffe M1 bis M6 mit jeweils einer Konzentration von 1 ppm in Polycarbonat. Tabelle 4.1 enthält eine Übersicht der für diese Messungen gewählten Systemparameter des Spektrofluorometers. Neben der Wahl der Anregungs- und Emissionswellenlängen spielt auch die Einstellung der Bandpässe (respektive Schlitzbreite der eingangs- und ausgangsseitigen Schlitze) an beiden Monochromatoren des Spektrofluorometers eine wichtige Rolle. Die eingestellte Bandpassbreite bzw. Schlitzbreite, welche üblicherweise in mm oder bereits nm[1] angegeben wird, stellt einen Kompromiss zwischen der erzielbaren spektralen Auflösung der Anregungs- und Emissionsspektren sowie der Menge des Lichts, welches den Photosensor erreicht. Grundsätzlich gilt: je schmäler der Bandpass gewählt wird, desto höher ist die spektrale Auflösung des Monochromators, wobei die Lichtmenge, welche den Monochromator passiert, proportional zum Quadrat der Bandpassbreite ist. Zur Messung von schwachen Emissionen wird die Bandpassbreite daher üblicherweise erhöht, um das SNR zu verbessern. Wie aus Tabelle 4.1 hervorgeht, ist bei der Erfassung von Anregungsspektren häufig die Bandpassbreite des Emission-Monochromators im Vergleich zu jener des Anregungs-Monochromators höher. Zur Messung von Emissionsspektren wird die spiegelbildliche Herangehensweise gewählt.

Betrachtet man nun die Emissions- und Anregungsspektren in Abbildung 3.19 im Detail, so fällt zunächst deren spektrale Überlappung auf. Diese wirkt sich negativ auf die erreichbare Fehlerrate bei der Klassifikation aus ([Bru11]). Vergleicht man jeweils Anregungs- und Emissionsspektrum des gleichen Markers, so fällt auf, dass sich diese wie Bild und Spiegelbild verhalten, was für organische Leuchtstoffe typisch ist. Jeder Leuchtstoff verfügt sowohl hinsichtlich der Anregung als auch der Emission über globale und lokale Maxima in den zugehörigen Spektren. Der Stokes-Shift liegt in Abhängigkeit des Leuchtstoffs zwischen 5 nm und 33 nm (siehe Tabelle 4.2). Je höher der Stokes-Shift ist, desto einfacher lässt sich das Emissionsspektrum vom Spektrum der Anregungslichtquelle unterscheiden. Die spektrale Emission aller Leuchtstoffe M1 bis M6 erstreckt sich

[1]Durch Multiplikation der Bandpassbreite in mm mit der Dispersion (nm/mm) der verwendeten Beugungsgitter erfolgt die Umrechnung zwischen der Bandpass-Breite in mm und nm

über einen spektralen Bereich von ca. 450 nm bis 800 nm wobei die spektrale Bandbreite der einzelnen Peaks nach dem FWHM-Kriterium (Definition siehe Abschnitt 2.3.7) im Bereich von 20 nm bis 30 nm liegt. Der spektrale Bereich der Anregung erstreckt sich von ca. 450 nm bis 650 nm (siehe Tabelle 4.3 und Abbildung 4.1). Aufgrund dieser verhältnismäßig breitbandigen Spektren wurde für die Messungen beim Emissions-Monochromator ein spektrales Abtastintervall (Sampling) von 1 nm bei einer Belichtungszeit des PMTs von 0,5 s eingestellt. Blickt man auf Tabelle 4.2, so wird auch deutlich, dass speziell für Leuchtstoff M4 im Vergleich zu den anderen Leuchtstoffen eine deutlich höhere Bandbreite der Bandpässe gewählt werden muss. Diese Vorgehensweise ist dadurch zu begründen, dass zum einen die Quanteneffizienz von M4 speziell im Vergleich zu M2 ca. um den Faktor 5 geringer ist, und zum anderen die spektrale Sensitivität des eingesetzten handelsüblichen Spektrometers bei höheren Wellenlängen (>650 nm) deutlich abnimmt.

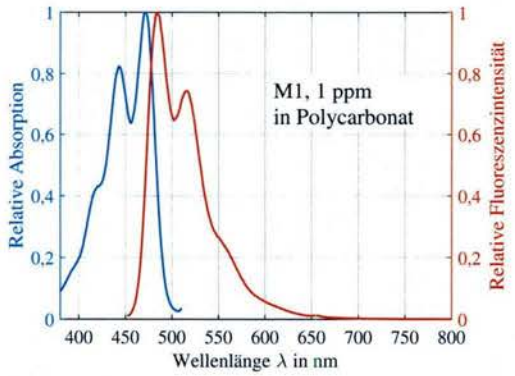
Vergleicht man jeweils die Emissionsspektren von M2 mit M5 bzw. M4 mit M6, so fällt auf, dass sich diese in ihrer Form und der Zentralwellenlängen ihrer Emissionsmaxima kaum unterscheiden und daher nur schwer voneinander unterschieden werden können. Da M2 gegenüber M5, wie in Abbildung 4.2 dargestellt, eine um den Faktor von ca. 2 höhere Emissionsintensität aufweist und M6 gegenüber M4, wie aus den Abbildungen 4.1d und 4.1f hervorgeht, eine deutlich schlechtere Absorption zwischen 400 nm bis 600 nm aufweist, wurden zur Markierung von Kunststoffen die Leuchtstoffe M2 und M4 verwendet.

Tabelle (4.1): Übersicht der gewählten Systemparameter des Spektrofluorometers zur Erfassung von Anregungs-und Emissionsspektren der zur Verfügung stehenden Leuchtstoffe. BP bezeichnet die in beiden Monochromatoren integrierten und im Steuerprogramm des Fluorometers einstellbaren Bandpässe. Monochromatoren verfügen üblicherweise über sowohl einen eingangs- als auch ausgangsseitigen Bandpass.

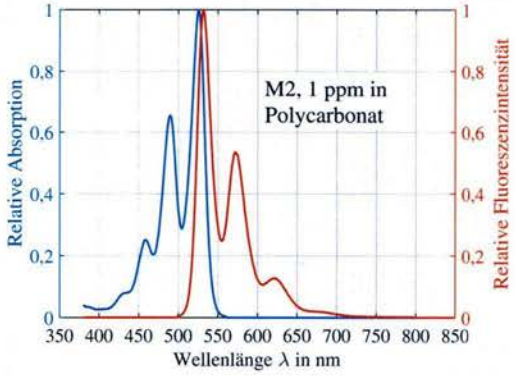
Marker	Anregung			Emission		
	λ_e / nm	BP Anr. in nm	BP Em. / nm	λ_e / nm	BP Anr. / nm	BP Em. / nm
M1	520	1	3	440	3	1
M2	575	1	3	490	3	1
M3	650	2	4	540	4	1
M4	730	4	10	600	6	2
M5	730	4	5	600	5	4
M6	450	1	3	467	3	1

4.2 Bestimmung der optimalen Anregungswellenlänge

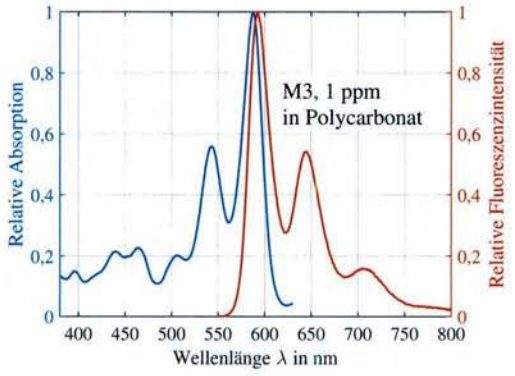
Grundsätzlich verfügen alle im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Leuchtstoffe über ein individuelles Anregungsmaximum (siehe Tabelle 4.3), bei dem diese sich im Sinne einer resultierenden hohen Fluoreszenzemissionsintensität bestmöglich bestimmen



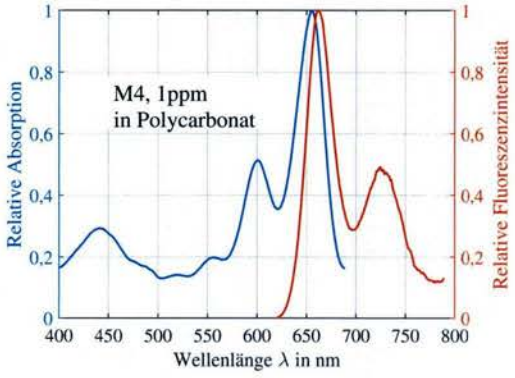
(a) Anregung und Emission von M1



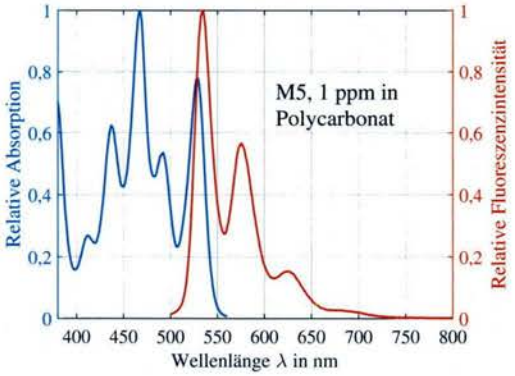
(b) Anregung und Emission von M2



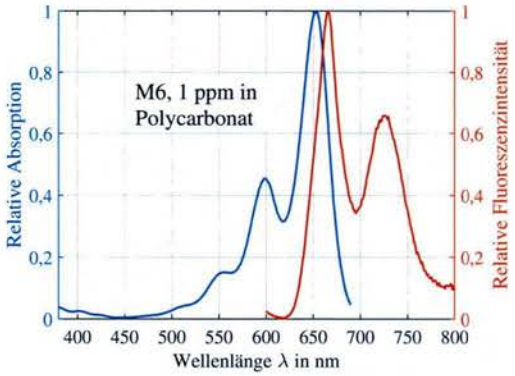
(c) Anregung und Emission von M3



(d) Anregung und Emission von M4



(e) Anregung und Emission von M5



(f) Anregung und Emission von M6

Abbildung (4.1): Gemessene Fluoreszenzanregungs- und Emissionsspektren der 6 untersuchten Leuchtstoffe M1 bis M6 eingebracht in Polycarbonat mit einer Konzentration von 1 ppm. Sämtliche Messungen wurden mit einem handelsüblichen Spektrofluorometer durchgeführt, wobei ein spektrales Sampling von 1 nm eingestellt wurde. Die typischen Geräteparameter (Bandpässe der Emissions- und Anregungs-Monochromatoren, Anregungs- und Emissionswellenlängen, etc.) wurden an die Erfordernisse der Leuchtstoffe angepasst. Stokes-Shifts liegen im Bereich von 5 nm bis 33 nm (siehe Tabelle 4.2)

lassen. Sind mehrere Leuchtstoffe gleichzeitig vorhanden, so entspricht das resultierende Fluoreszenzemissionsspektrum näherungsweise [2] der Superposition der einzelnen Emis-

[2] Effekte wie Reabsorption oder Quenching werden hier vernachlässigt.

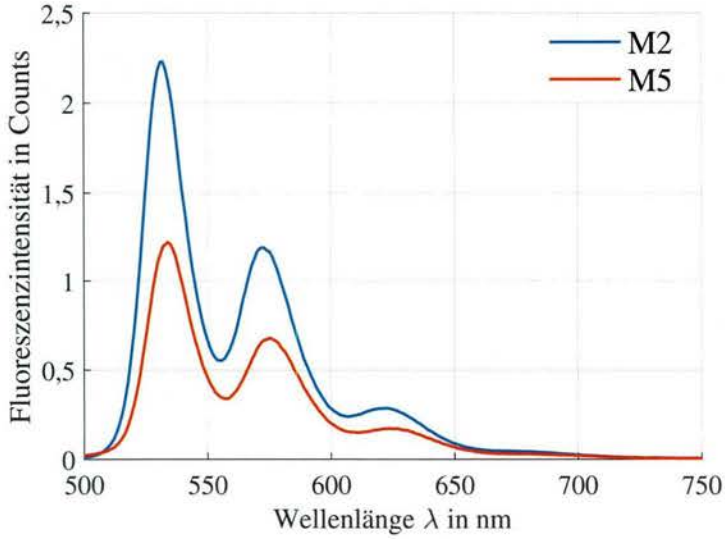


Abbildung (4.2): Vergleich der Emissionsspektren von M2 und M5, wobei beide mit identischen Systemparametern des Fluorometers aufgenommen wurden. Die maximale Fluoreszenzintensität von M2 ist ca. um den Faktor 2 höher im Vergleich zu M5. Die Einheit der Intensität ist Counts und entspricht im Fall des verwendeten Fluorometers der Anzahl der vom PMT (Photosensor) gezählten Photonen einer bestimmten Wellenlänge λ, welche vom Fluorophore emittiert werden.

Tabelle (4.2): Relevante emissionsbezogene Parameter der untersuchten Leuchtstoffe. λ_{zen} bezieht sich dabei jeweils auf die zentrale Wellenlänge des globalen sowie des ersten benachbarten lokalen Maximums (Neben-Peak) im Emissionsspektrum des jeweiligen Leuchtstoffs. Das Verhältnis des Nebenmaximums bezogen auf den Hauptmaximum wird durch $s_{e,rel}$ symbolisiert. Zur Anregung wurden die in Tabelle 4.1 angegebenen Wellenlängen eingesetzt

Leuchtstoffe	Haupt-Peak		Neben-Peak		Stoke Shift in nm
	λ_{zen} in nm	$s_{e,rel}$ in %	λ_{zen} in nm	$s_{e,rel}$ in %	
M1	484	100	516	74	13
M2	532	100	572	54	6
M3	592	100	645	54	5
M4	663	100	727	48	8
M5	666	100	726	66	12
M6	534	100	575	57	33

sionsspektren, gewichtet mit dem Produkt der jeweiligen Einbringkonzentration und Absorption $s_{a,rel}\,(\lambda_x)$ bei der entsprechenden Anregungswellenlänge λ_x (x kennzeichnet dabei jeweils eine auf die Anregungslichtquelle bezogenen Größe, a die Absorption respektive Anregung des Leuchtstoffs (näherungsweise äquivalent), e die Emission). Zur Anregung der Fluoreszenz aller Leuchtstoffe sind zwei verschiedene Vorgehensweisen vorstellbar: a) sequenzielle respektive zeitlich gestaffelte Anregung der einzelnen Leuchtstoffe mit verschiedenen Anregungswellenlängen λ_x oder b) zeitgleiche Anregung aller

Tabelle (4.3): Relevante anregungsbezogene Parameter der untersuchten Leuchtstoffe. λ_{zen} bezieht sich dabei jeweils auf die zentrale Wellenlänge des globalen sowie des ersten benachbarten lokalen Maximums (Neben-Peak) im Anregungsspektrum des jeweiligen Leuchtstoffs. Das Verhältnis des Nebenmaximums bezogen auf den Hauptmaximum wird durch $s_{a,rel}$ symbolisiert. Zur Messung wurden die in Tabelle 4.1 angegebenen Wellenlängen eingesetzt

Leuchtstoffe	Haupt-Peak		Neben-Peak	
	λ_{zen} in nm	$s_{a,rel}$ in %	λ_{zen} in nm	$s_{a,rel}$ in %
M1	471	100	443	82
M2	526	100	490	65
M3	587	100	543	56
M4	655	100	601	51
M5	654	100	599	45
M6	467	100	528	78

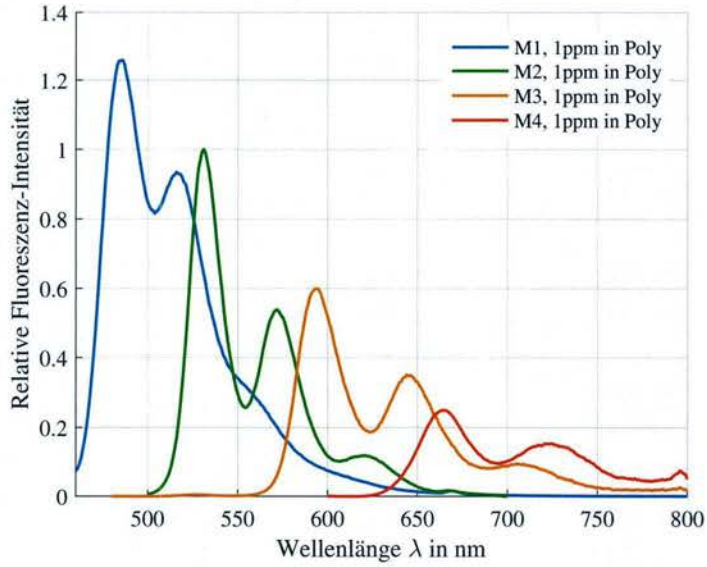


Abbildung (4.3): Emissionsspektren der untersuchten Leuchtstoffe, eingebracht in Polycarbonat bei einer Konzentration von 1 ppm. Alle Spektren wurden jeweils bei identischer Anregungswellenlänge von 450 nm mit einem spektralen Sampling von 1 nm aufgenommen und auf die maximale Intensität von M2 bei einer Emissionsbandpass-Breite von 2 nm und einer Anregungsbandpass-Breite von 4 nm normiert. Unterschiedliche Systemparameter für einzelne Leuchtstoffe wurden bei der Normierung berücksichtigt.

Leuchtstoffe mit der gleichen Anregungswellenlänge λ_x. Im Sinne einer möglichst hohen Fluoreszenzintensität (Definition siehe Abschnitt 2.1.4) wäre Variante a) zu bevorzugen. Dies würde jedoch aufgrund der zeitlichen Staffelung eine längere Messzeit erfordern und außerdem die nachträgliche Kombination der individuell erfassten Spektren erfordern, da durch Anregung bei einer Wellenlänge auch nur ein Marker zur Emission eines einzelnen Emissionsspektrums angeregt wird. Zudem würde das System für jeden Leuchtstoff

eine eigene Kombination passender Anregungsquellen sowie optischer Anregungs- und Emissionsfilter erfordern, was zu deutlich höheren Systemkosten führt. Deshalb ist Variante b) zu bevorzugen, wobei der Nachteil der geringeren Fluoreszenzemissionen bei Bedarf durch die Wahl etwas höherer Leuchtstoffkonzentrationen kompensiert werden kann. Als optimale Anregungswellenlänge wird dabei jene Wellenlänge betrachtet, bei der das Minimum aus den Emissionsintensitäten aller 4 Marker bezogen auf die Zentralanregungswellenlänge $\lambda_{x,zen}$ und unter Berücksichtigung der spektralen Bandbreite der Anregung maximal ist. Dadurch soll die über alle 4 Marker erreichte minimale Emissionsintensität maximiert werden.

Der in dieser Arbeit eingesetzte optische Messaufbau zur Bestimmung der Fluoreszenzemission entspricht dabei dem Schema in Abbildung 3.18, welches in seiner Filteranordnung bestehend aus Anregungs-, Emissionsfilter sowie dichroitischen Spiegel dem Schema eines Epifluoreszenzmikroskops [Lak06] ähnelt. Im weiteren Verlauf dieses Abschnitts wird die Vorgehensweise zur Bestimmung der optimalen Anregungswellenlänge für LED und Laserlichtquellen näher erörtert.

Zunächst soll die absorbierte Intensität[3] I_a^{Mx} mit $[I_a^{Mx}]$ =Wm^{-2} eines Leuchtstoffs Mx in Abhängigkeit der Wellenlänge λ_x definiert werden. Basierend auf Gleichung 2.9 lässt sich diese definieren durch:

$$I_a^{Mx} = \eta_a^{Mx} \cdot \int_{\lambda_{x,min}}^{\lambda_{x,max}} I_x(\lambda_x) \cdot s_{a,rel}(\lambda_x)\, d\lambda_x, \text{mit} \tag{4.2}$$

$$\eta_a^{Mx} = 2,303 \cdot l \cdot \hat{\varepsilon}^{Mx} \cdot \omega^{Mx}. \tag{4.3}$$

Die totale vom Leuchtstoff Mx absorbierte Intensität entspricht in Anlehnung an [Ger11] dem Integral des Produkts aus dem relativen Anregungsspektrum (entspricht im Wesentlichen dem Absorptionsspektrum bzw. der wellenlängenabhängigen Absorption eines Fluorophores)[4] $s_{a,rel}$ (entspricht der Wellenlängen) mit der Intensität des Anregungslichts $I_x(\lambda_x)$ (entspricht der auf das fluoreszierende Objekte wirkenden Bestrahlungsstärke, hervorgerufen durch die Anregungslichtquelle), welches mit der Leuchtstoff-spezifischen Konstante η_a^{Mx} gewichtet wird. η_a^{Mx} berücksichtigt u.a. die Konzentration sowie die maximale Extinktion ε (siehe Abschnitt 2.1.4) des Leuchtstoffs/Markers.

Basierend auf Gl. 2.10 kann die Intensität I_e^{Mx} des emittierten Fluoreszenzlichts berechnet werden durch:

$$I_e^{Mx}(\lambda_e) = I_a^{Mx} \cdot \phi \cdot s_{e,rel}^{Mx}(\lambda_e), \tag{4.4}$$

wobei ϕ die Quantenausbeute und $s_{e,rel}^{Mx}(\lambda_e)$ das normalisierte Fluoreszenzemissionsspektrum des Leuchtstoffs Mx beschreiben. Der spektrale Verlauf des Anregungslichts sowie die Absorptions- und Emissionsspektren der Marker können verhältnismäßig einfach mit dem Spektrofluorometer bestimmt werden. Die absolute Bestimmung der leuchtstoffspezifischen Parameter Extinktion ε und Quanteneffizienz ϕ, welche die absolute Intensität der Fluoreszenzemission maßgeblich bestimmen, erfordert hingegen in der Praxis

[3] Definition siehe Gl. 2.3

[4] Die Begriffe Absorptionsspektrum und Anregungsspektren werden im Rahmen dieser Arbeit als äquivalent betrachtet

einen verhältnismäßig großen Aufwand. Für die Bestimmung der optimalen Anregungswellenlänge ist die Betrachtung relativer Fluoreszenzintensitäten jedoch ausreichend, da nur das relative Verhältnis der Leuchtstoff-Emissionsintensitäten zueinander von Interesse ist.

Für die Bestimmung der optimalen Anregungswellenlänge wird davon ausgegangen, dass jeweils Proben aller einzusetzenden Leuchtstoffe mit identischer Konzentration und Schichtdicke vorliegen. Im konkreten Fall wurden die schon in Abschnitt 4.1 beschriebenen Polycarbonatproben verwendet, welche jeweils einzelne Marker in einer Konzentration von 1 ppm enthalten. Mit Hilfe des Labor-Spektrofluorometers wurden deren Emissionsspektren bei konstanter Anregungswellenlänge $\lambda_x = 450$ nm gemessen, wobei der Bandpass des Anregungs-Monochromators auf 2 nm eingestellt wurde. Diese Wellenlänge wurde gewählt, da alle Marker M1 bis M6 eine ausreichend große Anregung bei dieser Wellenlänge besitzen. Abbildung 4.3 stellt die gemessenen Emissionsspektren dar. Unter Verwendung der gemessenen maximalen Fluoreszenzintensitäten $s_{e,max}^{Mx}$ einzelner Leuchtstoffe können deren gemessene Absorptionsspektren $s_{a,m}^{Mx}$ wie folgt normiert werden:

$$s_{a,rel}^{Mx} = \alpha'^{Mx} \cdot s_{a,m}^{Mx} \quad \text{, mit} \tag{4.5}$$

$$\alpha'^{Mx} = \frac{s_{e,max}^{Mx}(\lambda_x = 450\text{nm})}{s_{a,m}^{Mx}(\lambda_x = 450\text{nm}) \cdot s_{e,max}^{ref}(\lambda_x = 450\text{nm})}$$

$s_{a,m}^{Mx} \cdots$ Gemessenes Absorptionsspektrum von Marker Mx

$s_{a,rel}^{Mx} \cdots$ Normiertes Absorptionsspektrum von Marker Mx

$s_{e,max}^{ref} \cdots$ Maximale Emissionsintensität von Referenzmarker (M2)

$s_{e,max}^{Mx} \cdots$ Maximale Emissionsintensität von Marker Mx

(4.6)

α'^{Mx} definiert den angewandten Normierungskoeffizienten, der das gemessene Absorptionsspektrum auf dessen Wert bei der für die Anregung verwendeten Wellenlänge von $\lambda_x = 450$ nm normiert. Zusätzlich enthält α'^{Mx} den Quotienten aus der gemessenen maximalen Emissionsintensität eines Leuchtstoffs $s_{e,max}^{Mx}$ bezogen auf die gemessene maximale Emissionsintensität $s_{e,max}^{ref}$ des Referenzleuchtstoffes M2. Mit diesem Quotienten wird der relative Unterschied in der Quanteneffizienz zwischen dem Referenzmarker und dem betrachteten Marker Mx berücksichtigt. M2 wurde als Referenz ausgewählt, da dieser Leuchtstoff entsprechend dem Hersteller über die höchste Quantenausbeute verfügt.

Diese Vorgehensweise erlaubt es, die Absorption verschiedener Leuchtstoffe Mx quantitativ miteinander zu vergleichen. Durch Faltung der normierten Marker Absorptionsspektren $s_{a,rel}^{Mx}$ mit der relativen spektralen Anregungsintensität $I_{x,rel}$ ($[I_x] = \text{Wm}^{-2}\text{nm}^{-1}$) kann die Summe der absorbierten Anregungsintensität (unabhängig von der Absorptionswellenlänge) als Funktion der gewählten Zentralwellenlänge $\lambda_{x,zen}$ des spektralen

Emissionsmaximums der Anregungslichtquelle (gekennzeichnet durch den Index x) bestimmt werden:

$$I_{a,rel}^{Mx}(\lambda_{x,zen}) = s_{a,rel}^{Mx} * I_{x,rel} \tag{4.7}$$

$$= \int_{\lambda_{a,min}}^{\lambda_{a,max}} s_{a,rel}^{Mx}(\lambda') \cdot I_{x,rel}(\lambda_{x,zen} - \lambda')d\lambda'. \tag{4.8}$$

$\lambda_{a,min}$ und $\lambda_{a,max}$ definieren die spektralen Grenzen der Marker- Absorptionsspektren. Werden die 4 normalisierten Absorptionsspektren von M1 bis M4 überlagert (siehe Abbildung 4.4b), so gewährleistet die untere einhüllende Kurve (siehe Abbildungen 4.4d und 4.4c) die Berücksichtigung von Leuchtstoffen schwächerer Absorption. Es wird somit nicht versucht, die Emissionsintensität des im Sinne der Quanteneffizienz (bezogen auf die Zentralanregungswellenlänge der Anregungslichtquelle) besten Marker zu optimieren, sondern jede des Markers mit der geringsten Quanteneffizienz. Die untere einhüllende Absorptionskurve kann definiert werden durch:

$$\begin{aligned} I_{a,min}^{env}(\lambda_{x,zen}) &= \arg\min_{Mx} I_{a,rel}^{Mx}(\lambda_{x,zen}) \\ &:= \{Mx \in M | M = \{1,2,3,4\} \wedge I_{a,rel}^{Mx}(\lambda_{x,zen}) \text{minimal}\} \end{aligned} \tag{4.9}$$

Die optimale Anregungswellenlänge entspricht dann der Position des Minimums der unteren einhüllenden Kurve:

$$\lambda_{x,opt} = \arg\max_{\lambda_{x,zen}} I_{a,min}^{env}(\lambda_{x,zen})) \tag{4.10}$$

Die oben beschriebene Prozedur wurde für jeweils eine schmalbandige Laserlichtquelle (FWHM = 2 nm) und eine breitbandigere LED Lichtquelle (FWHM = 20 nm) durchgeführt (siehe Abbildung 4.4a). Abbildung 4.4b zeigt die normierten Anregungsspektren der 4 eingesetzten Marker M1 bis M4. In Abbildung 4.4b ist deutlich sichtbar, dass die maximale Fluoreszenzemission von M2 bei λ_e = 530 nm um ca. den Faktor 5 größer ist als jene von M4 bei λ_e = 610 nm. Wie aus Abbildung 4.4c und 4.4d hervorgeht, entspricht $I_{a,min}^{env}$ näherungsweise der Faltung des Absorptionsspektrum von M4 (Marker mit geringster Quanteneffizienz). Das Maximum der unteren Einhüllenden $I_{a,min}^{env}$ für die Laser-Anregungslichtquelle liegt bei $\lambda_{x,opt}$ = 436,4 nm und unterscheidet sich gegenüber dem Maximum für eine LED-Anregungslichtquelle, welches bei $\lambda_{x,opt}$ = 438,2 nm liegt, nur geringfügig. Die Spektren von Laser-Anregungslichtquellen sind deutlich schmalbandiger im Vergleich zu den Spektren kommerziell verfügbarer LEDs und auch im Vergleich zu den Spitzen in den Absorptionsspektren der Marker M1 bis M4. Unter der Voraussetzung von LED- und Laser-Anregungslichtquellen mit identischer zentraler Anregungswellenlänge $\lambda_{x,opt}$, spektraler Bandbreiten (FWHM Kriterium) von jeweils 20 nm (LED) und 2 nm (Laser) sowie jeweils identischen maximalen Strahlungsflüssen, so ermöglicht die LED-Anregungslichtquelle wesentlich mehr Fluoreszenzintensität. Der Vergleich der Simulationsergebnisse entsprechend der oben vorgestellten Prozedur für LED- und Laser- Anregungslichtquellen in den Abbildungen 4.4d und 4.4e zeigt, dass der

maximale spektrale Strahlungsfluss der Laser-Anregungslichtquelle, ca. um den Faktor 8 höhere sein muss im Vergleich zur LED, um eine gleich starke Fluoreszenzemission zu gewährleisten. Außerdem gilt zu berücksichtigen, dass nicht für jede beliebige Wellenlänge LED- oder Laser-Lichtquellen existieren.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine LED mit einer Zentralwellenlänge von 450 nm eingesetzt (siehe Abbildung 3.18), welche dem ermittelten Optimum von $\lambda_{x,zen}$ = 438,2 nm am nächsten kommt.

4.3 Auswahl optischer Filter

Die von Fluoreszenzleuchtstoffen emittierte optische Leistung ist speziell bei deren Applikation mit geringen Konzentrationen (ppm Bereich) um viele Zehnerpotenzen geringer im Vergleich zum Anregungslicht. Ohne Verwendung optischer Filter würden die Emissionsspektren der Leuchtstoffe im Spektrum der Anregungslichtquelle völlig untergehen. Aus diesem Grund wird in dem in Abbildung 3.17 beschriebenen Aufbau im Rahmen dieser Arbeit ein Filtersatz eingesetzt, der auf einer Kombination von 3 Filtern basiert: Anregungsfilter (Kurzpass), Emissionsfilter (Langpass) und dichroitischer Spiegel (mit Filterwirkung). Ebenso wie bei LEDs oder Laser-Dioden sind auch bei optischen Filtern nur eine begrenzte Auswahl an Langpass und Kurzpass-Filtern mit unterschiedlichen Sperr- und Durchlassbereichen kommerziell verfügbar.

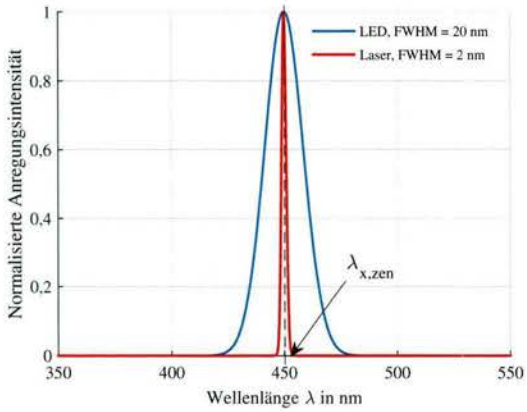
Basierend auf der ausgewählten besten und verfügbaren LED Anregungswellenlänge von 450 nm und den Emissionsspektren der Leuchtstoffe M1 bis M4 wurden die in Abbildung 4.5 dargestellten Transmissionskurven zweier kommerziell verfügbarer Filtersätze A und B hinsichtlich der erreichbaren Fluoreszenzemissionsintensitäten miteinander verglichen. Während Emissionsfilter und dichroitischer Spiegel identisch sind, verfügen die beiden Filtersätze über verschiedene Anregungsfilter.

Tabelle 4.4 zeigt eine Übersicht der wichtigsten Spezifikationen der optischen Filter. Die Durchlassbereiche von Anregungs- und Emissionsfilter wurden so gewählt, dass sie sich nicht (Filtersatz A) oder nur äußerst geringfügig (Filtersatz B) überschneiden. Zur Auswahl des bez. der erzielbaren Emissionsintensität I_e^{Mx} optimalen Anregungsfilters kann basierend auf den Gleichungen 4.2 und 4.4 das folgende einfache Simulationsmodell zur Berechnung der Leuchtstoffemissionsintensitäten I_e^{Mx} modifiziert werden:

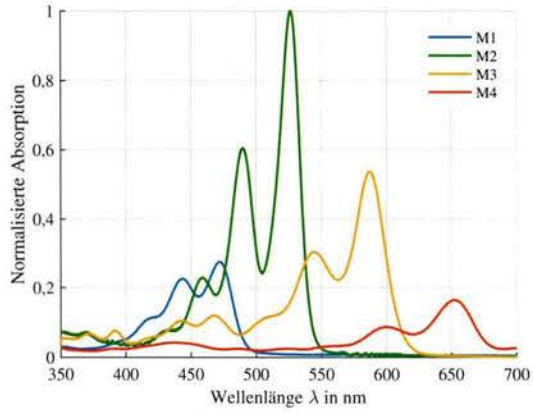
$$I_e^{Mx}(\lambda_e) = I_a^{Mx} \cdot \phi \cdot s_{e,rel}^{Mx}(\lambda_e) \cdot \tau_e(\lambda_e) \cdot \tau_D(\lambda_e). \tag{4.11}$$

$$I_a^{Mx} = \alpha'^{Mx} \cdot \int_{\lambda_{x,min}}^{\lambda_{x,max}} I_x(\lambda_x) \cdot s_{a,m}^{Mx}(\lambda_x) \cdot \tau_x(\lambda_x) \cdot R_D(\lambda_x)\, d\lambda_x, \tag{4.12}$$

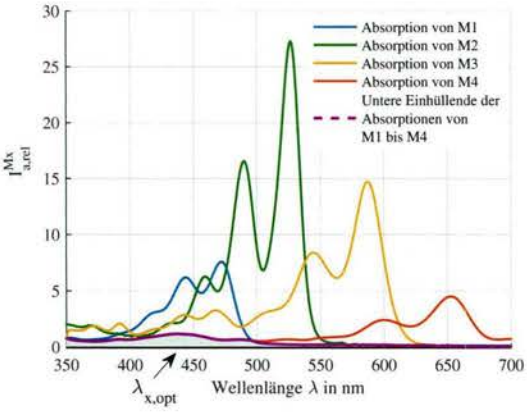
$I_e^{Mx}(\lambda_e)$ beschreibt die von einem Marker Mx emittierte spektrale Fluoreszenzintensität ($[I_e^{Mx}]$ = $Wm^{-2}nm^{-1}$). I_a^{Mx} definiert die innerhalb des Wellenlängenbereichs der Anregungslichtquelle $[\lambda_{x,min}, \lambda_{x,max}]$ absorbierte Intensität ($[I_a^{Mx}]$ = Wm^{-2}). $s_{a,m}^{Mx}$ beschreibt das gemessene Emissionsspektrum eines Leuchtstoffs, α'^{Mx} den in Gl. 4.6 definierten



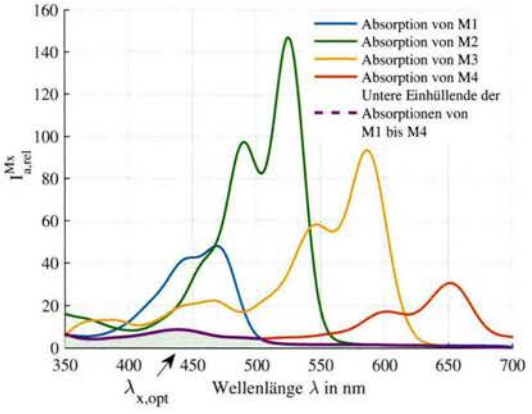
(a) Spektren von Anregungslichtquellen



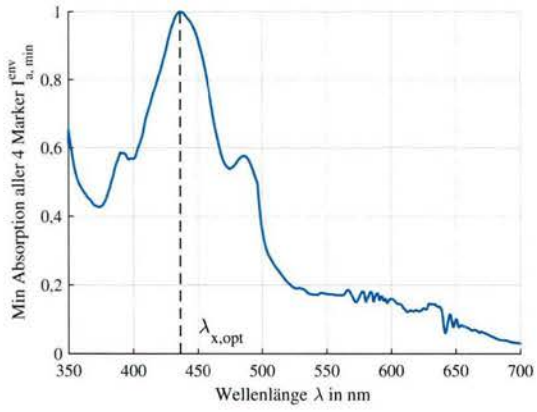
(b) Norm. Leuchtstoff-Absorptionsspektren



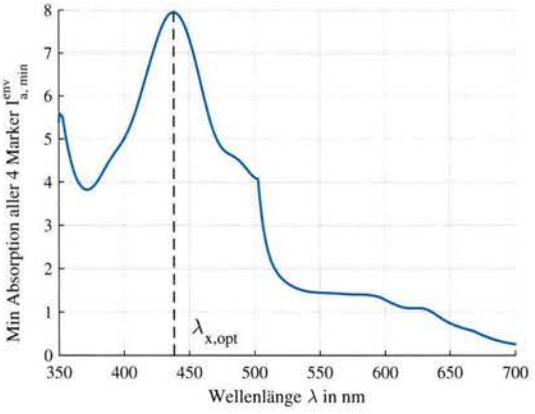
(c) Laser Anregung



(d) LED Anregung



(e) Untere Einhüllende $I^{env}_{a,min}$ der gefalteten Absorptionsspektren für Laser-Lichtquelle



(f) Untere Einhüllende $I^{env}_{a,min}$ der gefalteten Absorptionsspektren für LED-Lichtquelle

Abbildung (4.4): Bestimmung der optimalen Anregungswellenlänge für alle 4 verwendeten Leuchtstoffe M1 bis M4. (a) zeigt die für die Berechnung verwendeten Spektren einer LED- (FWHM = 20 nm) und Laser- (FWHM = 2 nm) Anregungslichtquelle. (b) zeigt eine Übersicht der normierten Anregungsspektren der 4 Leuchtstoffe, wobei deren Skalierung sich auf die Fluoreszenzemission von M2 bei einer Anregung von 450 nm bezieht. Die Skalierung spiegelt somit die relativen Verhältnisse von Quanteneffizienz und Extinktion der verschiedenen Leuchtstoffe zueinander wider. (c) und (d) zeigt die unteren Einhüllenden $I^{env}_{a,min}$ $(\lambda_{x,zen})$ nach Gl. 4.9 der mit dem Spektrum der Laser- bzw. LED-Lichtquelle gefalteten Absorptionsspektren in (b). Die optimale Anregungszentralwellenlänge $\lambda_{x,opt}$ liegt für die Laser-Anregungslichtquelle bei 436,4 nm (e) und die LED (f) bei 438,2 nm.

Tabelle (4.4): Filterspezifikationen der eingesetzten optischen Filter laut Angaben des Herstellers. τ_{avg} bezeichnet die durchschnittliche Transmission im Durchlassbereich; OD bezeichnet den negativen dekadischen Logarithmus des Transmissionsgrads. λ_g definiert die 3 dB Grenzwellenlänge. Da Emissionsfilter und dichroitischer Spiegel Langpassfilter sind, wird bei diesen keine spektrale FWHM Bandbreite angegeben.

Filtertyp	Filtersatz	λ_g in nm	FWHM in nm	OD im Sperrbereich	τ_{avg} in %
Anregung	A	438	29,5	>6	93 (426 nm - 450 nm)
Anregung	B	440	45,6	>5	93 (420 nm - 460 nm)
Emission	A, B	466	nv.	>6	93 (470,7 nm - 900 nm)
Dichroit.Sp.	A, B	463,5	nv	>2	93 (469,3 nm - 900 nm)

Normierungskoeffizienten, der die Quanteneffizienz und Extinktion der verschiedenen Leuchtstoffe berücksichtigt. Die Transmissionen von Emissionsfilter $\tau_e(\lambda_e)$, Anregungsfilter $\tau_x(\lambda_x)$ und Dichroitischen Spiegel τ_D charakterisieren den Filtersatz. $R_D(\lambda_x)$ definiert die Reflexion des dichroitischen Spiegels; $\tau_D(\lambda_x)$ dessen Transmission. ϕ kann aufgrund der Verwendung von α'^{Mx} auf 1 gesetzt werden.

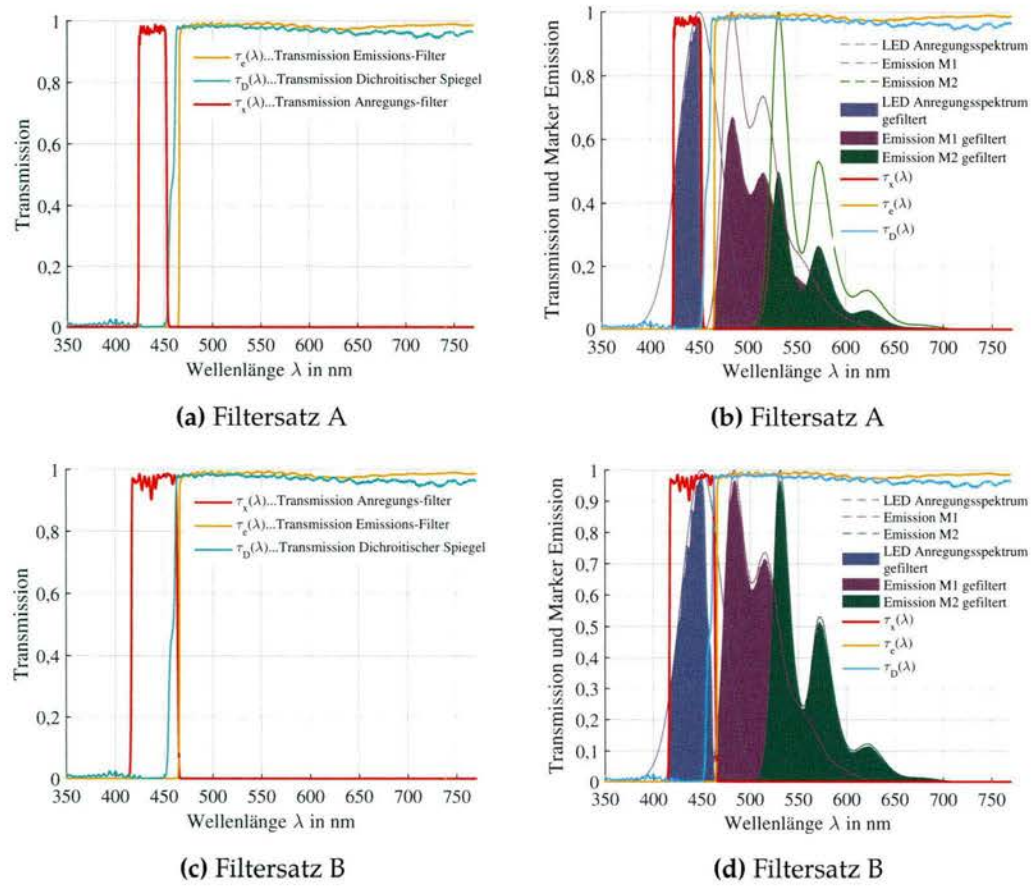
Basierend auf durchgeführten Simulationen mit den Anregungs- und Emissionsspektren der Leuchtstoffe M1 bis M6 sowie den Transmissionskurven der optischen Filter können durch die Wahl von Filtersatz A gegenüber Filtersatz B die maximalen spektralen Fluoreszenzintensitäten für M1 um 45 %, für M2 um 94 %, für M3 um 45 % und M4 um 44 % erhöht werden. Dieses Ergebnis ist darauf zurückzuführen, dass der Emissionsfilter im Filtersatz B über eine deutlich höhere Bandbreite verfügt (siehe Tabelle 4.4). Als Folge der unterschiedlichen Absorptionsspektren unterscheiden sich Intensitätszuwächse der einzelnen Leuchtstoffe voneinander.

4.4 Kritische Faktoren in Zusammenhang mit der Fluoreszenzcodierung von Kunststoffen

Das Fluoreszenz-Phänomen unterliegt einigen physikalischen Limitierungen, die sich auf die Emission von Fluoreszenzspektren auswirken kann, und somit für die Codierung von Kunststoffen mit Hilfe von Fluorophoren von Relevanz sind. Viele dieser extrinsischen und intrinsischen Einflüsse bezogen auf Kunststoffe manifestieren sich entweder in einer partiellen oder vollständigen Auslöschung der Fluoreszenz oder verändern die spektrale Form der Fluoreszenzemission, wodurch eine korrekte Identifikation nicht mehr möglich ist. Aus diesem Grund sollen in diesem Abschnitt die wichtigsten Parameter und Einflüsse im Zusammenhang mit der Fluoreszenzcodierung erläutert werden.

4.4.1 Fluoreszenzintensität und Konzentration

Die Intensität (Definition siehe Abschnitt 2.1.4) ist ein zentraler Aspekt bei der Messung der Fluoreszenz, nicht zuletzt deshalb weil sie im Vergleich zur Strahlungsintensität der Anregungslichtquelle sehr schwach ausgeprägt ist und daher leicht im Sensorrauschen



(a) Filtersatz A

(b) Filtersatz A

(c) Filtersatz B

(d) Filtersatz B

Abbildung (4.5): Transmissionskurven (a, c) für zwei verschiedene optische Filtersätze A und B, sowie gefilterte Leuchtstoffemissionsspektren (M1 und M2) und LED Spektrum (b, d) , bestehend aus jeweils Anregungsfilter, Emissionsfilter und dichroitischen Spiegeln. Die gefilterten Leuchtstoffemissionsspektren von M1 und M2 sind durch einen farbigen Hintergrund unterlegt. Filtersatz A verfügt über einen breiteren Durchlassbereich des Anregungsfilters, der einen größeren spektralen Anteil des Anregungslichts passieren lässt. Sämtliche Filterkurven entsprechen den Angaben des Herstellers.

untergehen kann. Im Wesentlichen wird die Fluoreszenz durch die beiden intrinsischen Parameter Extinktion und Quanteneffizienz der Fluorophore sowie durch deren Konzentration im beherbergenden Medium (Kunststoff) bestimmt. Während die ersten beiden Parameter bei der Verwendung eines bestimmen Fluorophors vorgegeben sind, kann die Einbringungskonzentration an die Bedürfnisse der Applikation angepasst werden. Dabei gilt zu berücksichtigen, dass in dieser Arbeit danach gestrebt wird, die Einbringungskonzentration aus wirtschaftlichen Gründen und um den Einfluss auf die Eigenschaften der Kunststoffe so gering wie möglich zu halten, zu minimieren. Damit über die erforderliche Konzentration der Leuchtstoffe eine konkrete Aussage getroffen werden kann, soll in diesem Abschnitt untersucht werden, ob alle 4 verfügbaren Leuchtstoffe nach Einbringung in Kunststoffe mit einer bestimmten Konzentration messtechnisch erfasst werden können und inwieweit die gemessene Intensität über mehrere Kunststoff-Partikel (Flakes) schwankt. Zu diesem Zweck wurden alle 4 Leuchtstoffe sowohl einzeln als auch kombiniert durch ein externes Unternehmen in einem Kunststoff vom Typ „Delrin Na-

tur" eingebracht [5]. Zusätzlich soll betrachtet werden, ob die Form der Emissionsspektren in Abhängigkeit der Einbringungskonzentration konstant bleibt oder ob Veränderungen eintreten.

Anhand der Polycarbonatproben (siehe Abschnitt 4.1) wurde bereits demonstriert, dass sich die Intensitäten der Leuchtstoffe bei gleicher Einbringungskonzentration erheblich unterscheiden (siehe Abbildung 4.4b). Aus diesem Grund wurden die Leuchtstoffe mit angepassten Konzentrationen, die vom Hersteller durch Vergleichsmessungen in Chloroform bestimmt wurden, in den Kunststoff eingebracht.

In Hinblick auf die Entwicklung des spektralen Messsystems im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die von den Kunststoffen emittierten Fluoreszenzspektren mit der in der Versuchsstation (siehe Abschnitt 3.1) eingebauten Spektralkamera erfasst. Das lässt zum einen Rückschlüsse auf die erforderlichen Einbringungskonzentrationen zu und ermöglicht zum anderen auch eine ortsaufgelöste Erfassung der Fluoreszenz, die wiederum eine Aussage über die räumliche Homogenität der in den Kunststoffen eingebrachten Leuchtstoffe ermöglicht.

Tabelle 4.5 zeigt eine Übersicht der gemessenen Fluoreszenzintensitäten der 4 verwendeten Leuchtstoffe (Marker M1 bis M4), wobei pro Leuchtstoff die Fluoreszenzemissionen von 50 Kunststoff-Flakes bei Anregung mit einer Hochleistungs-LED mit 450 nm Zentralwellenlänge und einer Bestrahlungsstärke von ca. 2500 W/m^2 (mit aufgesetztem Anregungsfilter) mittels Spektralkamera erfasst wurden. Die Flakes wurden dabei mit Hilfe eines 1D Positionierungssystems durch das Sichtfeld der Spektralkamera bewegt. Pro Flake wurde in einem mittigen Bereich von ca. 1,5 mm x 1,5 mm mehrere Emissionsspektren aufgenommen um daraus die mittlere Intensität $I_{e,m}^{avg}$ zu berechnen. Die Flakes wurden für die Vergleichsmessungen zuvor mechanisch komprimiert, um möglichst ebene Oberflächen zu erhalten und damit geometrieabhängige Einflüsse auszuschalten. Die über die Wellenlänge nicht konstante spektrale Empfindlichkeit der Spektralkamera als auch Effekte durch die räumlich inhomogene LED-Beleuchtung und Vignettierung der Optik wurden mit Hilfe einer radiometrischen Kalibrierung in Kombination mit der Referenzmessung eines Weißstandards korrigiert.

Trotz der an die jeweiligen Leuchtstoffeigenschaften angepassten Einbringungskonzentrationen einzelner Leuchtstoffe tritt eine deutliche Abweichung in der zu erzielenden gleich großen Fluoreszenzintensität einzelner Leuchtstoffe in den Kunststoffen auf. So emittiert beispielsweise der Leuchtstoff M1 im Mittel ca. um den Faktor 3 stärker im Vergleich zu M2 (siehe auch Abbildung 4.6), obwohl dessen Konzentration im Vergleich zu M2 um 1/3 geringer ist. Die schwächste Fluoreszenzemission zeigt M4, wie bereits das Messergebnis in Polycarbonat gezeigt hat (siehe Abschnitt 4.1). Aufgrund von verschiedenen Unzulänglichkeiten im Herstellungsprozess der Leuchtstoffe und während deren Einbringung in die Kunststoff („Delrin natur" und „Delrin schwarz"), unterliegen die gemessenen Intensitäten in den Kunststoff-Flakes Schwankungen, die mit $SD_{I,inr}$ bezeichnet werden soll. Abbildung 4.7 zeigt für jeden Leuchtstoff das Histogramm der Intensitätsverteilung über alle gemessenen Kunststoff-Flakes. Wie aus diesen Histogrammen

[5] Bei der Einbringung der einzelnen Leuchtstoffe wurde vom Hersteller auf eine gute räumliche Homogenität der Leuchtstoffe im Kunststoff geachtet.

hervorgeht, kann die Verteilung in grober Näherung als gaussförmig betrachtet werden. Die Standardabweichung der relativen Intensitätsschwankungen bezogen auf die mittlere Fluoreszenzintensität $\bar{I}_e^{Mx}$ aller Flakes pro Leuchtstoff $SD_{I,inr}$ liegt jeweils zwischen 6 % (M4) und 21,6 % (M2) in Delrin Natur sowie 25 % von M2 in Delrin Schwarz, und kann somit durchaus als signifikant bezeichnet werden. Eine visuelle Überprüfung mehrerer Flakes, in der diese Schwankungen auch indirekt Form von Farbschwankungen[6] dem Betrachter sichtbar werden, bestätigt dieses Ergebnis. Im Vergleich dazu liegen die mittleren Schwankungen der Intensitäten innerhalb eines Flakes, die mit $\overline{SD}_{I,ina}$ bezeichnet werden, im Bereich von 2,5 % bis 7 % und sind somit deutlich geringer.

Die Intensität von M2 in Delrin Schwarz ist entsprechend Tabelle 4.5 trotz der um den Faktor 100 höheren Konzentration, bezogen auf M2 in Delrin Natur, deutlich geringer. Berücksichtigt man die unterschiedlichen Konzentration von M2 in Delrin Schwarz und Delrin Natur, sowie unterschiedlich gewählte Binning [7], so liefert M2 in Delrin Natur eine ca. um den Faktor 4000 höhere Fluoreszenzintensität verglichen mit Delrin Schwarz. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass sowohl ein Teil des Anregungslichts als auch der Großteil der Fluoreszenzemission im schwarzen Kunststoff von den darin enthaltenen Kohlenstoffpartikeln, welche im Regelfall zur schwarzen Einfärbung eingesetzt werden, absorbiert wird. Dies führt zu einer starken Verringerung der Fluoreszenzemission und des resultierenden SNR der Sensorsignale.

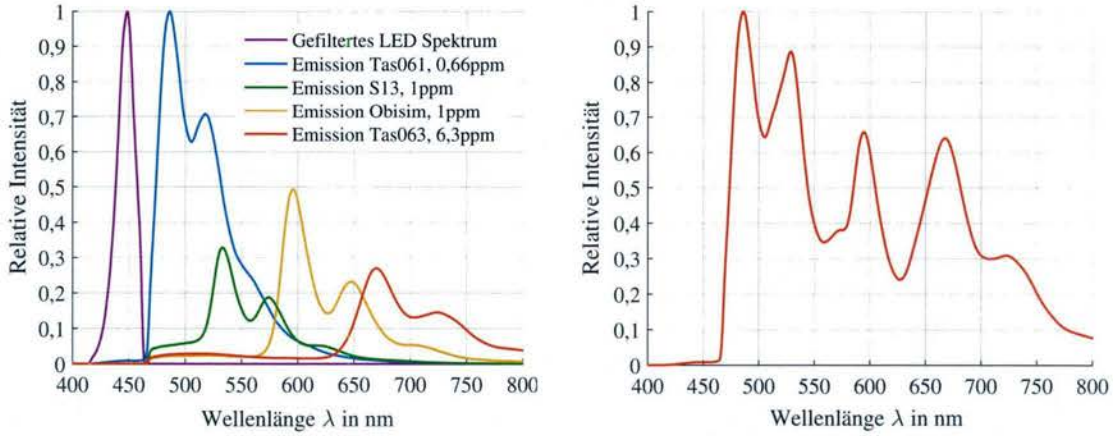
Tabelle (4.5): Fluoreszenzemissionsintensität verschiedener Leuchtstoffe in Delrin Natur und Delrin Schwarz. Die Einbringungskonzentrationen wurden in Hinblick auf möglichst gleiche Intensitäten auf Basis von Vergleichsmessungen in Chloroform angepasst. $\bar{I}_e^{Mx}$ bezeichnet die gemessene durchschnittliche Emissionsintensität, basierend auf der Messung von 50 Flakes pro Leuchtstoff. $SD_{I,inr}$ definiert die Standardabweichung der mittleren Emissionsintensität aller Flakes; $\overline{SD}_{I,ina}$ beschreibt die mittlere räumliche Standardabweichung der Emissionsintensitäten innerhalb eines mittleren räumlichen Bereichs von ca. 1,5 mm x 1,5 mm der Kunststoff-Flakes. Die Flakes wurden zu kleinen, runden und flachen Scheiben mit einem Durchmesser von 3 mm gepresst. Aufgrund der schwachen Fluoreszenzemission in dunklen Kunststoffen wurde bei Delrin schwarz ein höherer Binning-Faktor gewählt, um das SNR zu erhöhen.

Leuchtstoff	Kunststoff	ω in ppm	CCD Binning	$\bar{I}_{e,rel}^{Mx}$ in %	$SD_{I,inr}$ in %	$\overline{SD}_{I,ina}$ %
M1	Delrin N.	0,66	2	304	13,3	3,37
M2	Delrin N.	1	2	100	21,6	2,55
M3	Delrin N.	2	2	150	9,61	3,72
M4	Delrin N.	6,3	2	82	6	3,62
M2	Delrin SW.	100	4	6	25	7

Neben Schwankungen $SD_{I,inr}$ der Fluoreszenzintensität des gleichen Leuchtstoffs von Flake zu Flake der selben Herstellungscharge ist es ebenso wichtig, die Variation der Fluo-

[6] Schwankungen in der Konzentration der Fluorophore führen bei Konzentrationen im Bereich von 5 ppm zu Schwankungen in der wellenlängenabhängigen Absorption von Licht und Verändern damit den visuellen Eindruck der Farbe

[7] Binning beschreibt das hardwareseitig durchgeführte Zusammenfassen von einzelnen Pixeln zu sog. Pixel-Clustern in CCD Bildsensoren Faktoren während der Aufnahme. Diese Maßnahme wird durchgeführt, um die Anzahl an Photoelektronen pro Pixel-Cluster und damit das SNR zu erhöhen.



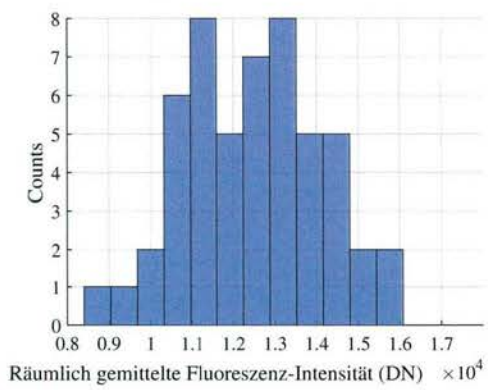
(a) Emissionsspektren (normiert) der 4 in Delrin Natur eingebrachten Leuchtstoffe; LED Spektrum (gefiltert mit Anregungsfilter und ebenso normiert)

(b) Gemessene Summenemission aller Leuchtstoffe

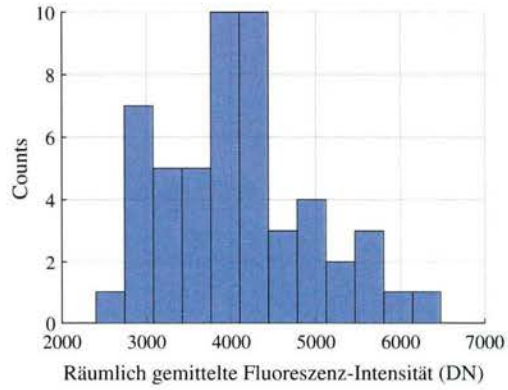
Abbildung (4.6): Gemessene individuelle Fluoreszenzemissionsspektren M1, M2, M3 und M4 der 4 Fluoreszenzleuchtstoffe und erfasstes Summenspektrum aller Leuchtstoffe (b) eingebracht in Delrin Natur. Als Anregungsquelle wurde eine Hochleistungs-LED mit einer Zentralwellenlänge von 450 nm verwendet. Sämtliche Spektren wurden auf 1 normiert.

reszenzemission von Leuchtstoffen zueinander zu kennen, die gemeinsam in einen Kunststoff eingebracht wurden. Änderungen der Intensitäten von Leuchtstoffen im Verhältnis zueinander führen zu einer Änderung des Gesamtspektrums, welche die Klassifikation beeinträchtigen kann. Aus diesem Grund wurde die Emission von 50 Flakes messtechnisch erfasst, die alle 4 Leuchtstoffe gleichzeitig beinhalten. Abbildung 4.6b zeigt das räumlich gemittelte Emissionsspektrum eines solchen Flakes exemplarisch. Für jedes Flake wurde mit Hilfe des Verfahrens der linearen Entmischung (siehe Abschnitt 6.1.2) der räumlich gemittelte „Mengengrad" bzw. die „Abundanz" $\bar{\alpha}_{rel}^{Mx}$ der Fluoreszenzemission eines individuellen Leuchtstoffs am Gesamtspektrum im jeweils betrachteten Flake bestimmt. Für diese Untersuchung wurden wie schon zuvor die Fluoreszenzemission von 50 Flakes messtechnisch erfasst. Die Schwankung der Abundanz wird durch SD_α angegeben. Aus Tabelle 4.6 wird sichtbar, dass sich die Verhältnisse der Abundanzen einzelnen Leuchtstoffe von den Verhältnissen der Leuchtstoffkonzentrationen (siehe Tabelle 4.5) unterscheiden. Einer der Gründe für dieses Verhalten liegt darin, dass die Fluoreszenz des einen Leuchtstoffs von einem anderen Leuchtstoff mit Emission bei höheren Wellenlängen teilweise absorbiert werden kann, da sich Absorptions- und Emissionsspektren benachbarter Leuchtstoffe überlagern.

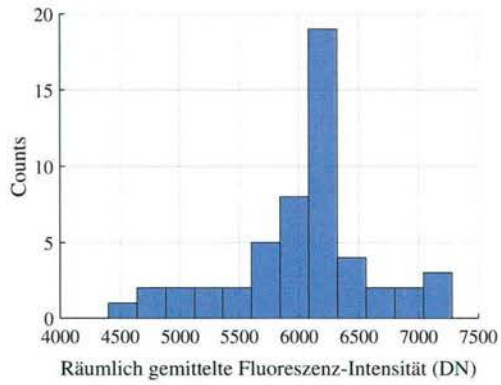
Die Konzentration eines bestimmten Leuchtstoffs beeinflusst nicht nur die Intensität der Fluoreszenzemission, sondern auch dessen spektrale Ausprägung. Die Veränderung des Emissionsspektrums tritt verstärkt mit zunehmender Konzentration auf und kann durch die sog. Reabsorption bzw. den „inneren Filtereffekt" der Fluorophore selbst begründet werden [Lak06]. Höhere Konzentrationen der Fluorophore führen dazu, dass in Folge der speziell bei organischen Leuchtstoffen ausgeprägten teilweisen Überlagerung von Absorptions- und Emissionsspektren ein Teil der Emission durch den Leuchtstoff selbst wieder reabsorbiert wird. Ebenso können höhere Konzentrationen zu verstärktem



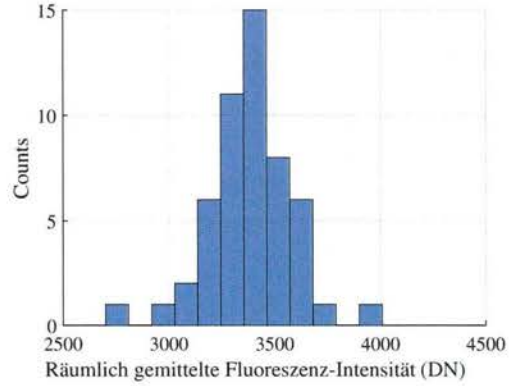
(a) M1, 0,66 ppm Natur



(b) M2, 1 ppm Natur



(c) M3, 2 ppm



(d) M4, 6 ppm Natur

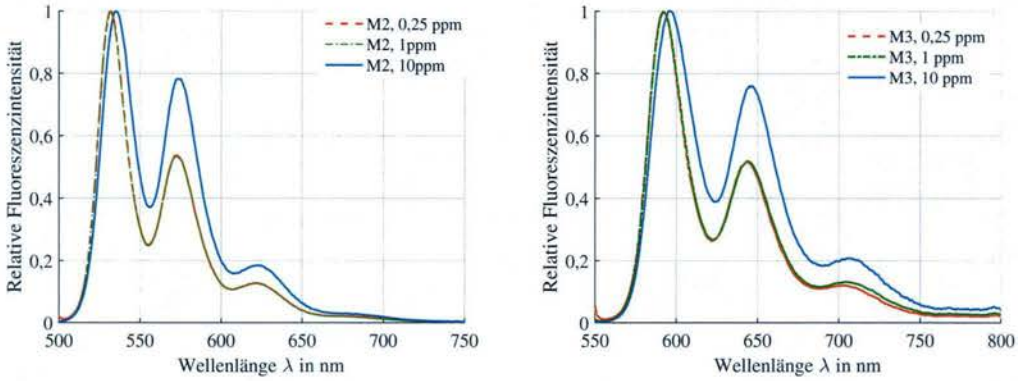
Abbildung (4.7): Histogramme der mittleren Fluoreszenzemissionsintensitäten aller Marker M1 bis M4 in Kunststoff-Flakes des Typs „Delrin Natur". Pro Leuchtstoff wurde die räumlich gemittelte Emissionsintensität von 50 Flakes erfasst.

Tabelle (4.6): Schwankungen in der emittierten Fluoreszenz aller 4 Leuchtstoffe relativ zueinander, die gemeinsam in dem Kunststoff „Delrin Natur" eingebracht wurden. $\bar{\alpha}_{rel}^{Mx}$ beschreibt die Abundanz der Fluoreszenzemission eines individuellen Leuchtstoffs am Gesamtspektrum. SD_α charakterisiert die relative Schwankung der Leuchtstoffabundanzen über 50 Flakes.

Leuchtstoff	Konzentration ω in ppm	$\bar{\alpha}_{rel}^{Mx}$ in %	SD_α in %
M1	0,66	240	0.1
M2	1	100	1,28
M3	2	112	1,1
M4	6,3	73	1,25

Quenching führen [Lak06]. Unter dem Begriff „Quenching" werden Vorgänge (zumeist chemischer oder photochemischer Natur) zusammengefasst, die zu einer Reduzierung oder Auslöschung von Fluoreszenz führen.

Das Phänomen der Reabsorption wurde mit Hilfe von Polycarbonat Proben untersucht, die mit jeweils unterschiedlichen Konzentrationen (0,25 ppm, 0,5 ppm, 1 ppm, 2 ppm, 10 ppm, und 20 ppm) der 4 Leuchtstoffe versehen wurden. Anhand von Abbil-



(a) Emission von M2 in Polycarbonat **(b)** Emission von M3 in Polycarbonat

Abbildung (4.8): Emissionsspektren der Marker M2 und M3 bei unterschiedlichen Konzentrationen in Polycarbonat. Emissionsmessungen wurden jeweils für Konzentrationen von 0,25 ppm, 1 ppm und 10 ppm durchgeführt. Mit zunehmender Konzentration wird das Verhältnis der Intensitäten von Haupt- und Nebenmaxima verringert.

dung 4.8 ist deutlich zu erkennen, dass sich die Emissionsspektren für Konzentrationen von 1 ppm und 10 ppm kaum unterscheiden, während sich das Spektrum für 10 ppm doch erheblich von jenen geringer Konzentration abhebt. Diese Unterscheidung manifestiert sich in einer Verringerung der maximalen spektralen Intensität (Intensitätsmaximum) im Vergleich zu den benachbarten lokalen Nebenmaxima. Mit der Reabsorption einher geht auch eine Verschiebung von 2 nm bis 7 nm der Maxima in Abhängigkeit von der Konzentration. Eine detaillierte Übersicht der durchgeführten Reabsorptionsmessungen der 4 verwendeten Leuchtstoffe ist in Tabelle 4.7 zu finden. Die Verhältnisse $I_{e,Haupt}$ / $I_{e,Neben}$ der Intensitäten von Hauptmaxima und Nebenmaxima für unterschiedliche Leuchtstoffkonzentrationen zeigen, dass ab einer Konzentration von etwa 2 ppm die Intensität von Hauptmaxima gegenüber jener der benachbarten Nebenmaxima verstärkt abnimmt. Leuchtstoffkonzentrationen kleiner als etwa 2 ppm sind somit hinsichtlich dem Phänomen der Reabsorption weniger kritisch.

4.4.2 Räumliche Homogenität der Fluoreszenzleuchtstoffe im Kunststoff

Da die gemessene Fluoreszenzintensität von Kunststoff-Flakes signifikanten Schwankungen unterlegen ist (vgl. Abschnitt 4.4.1), soll in diesem Abschnitt kurz die räumliche Homogenität der Fluoreszenzemission von größeren Kunststoffscheiben untersucht werden. Diese wurden aus Kunststoff-Flakes gefertigt, welche zuvor mit Leuchtstoffen markiert wurden. Zur Durchführung dieser Untersuchung wurde die Versuchsstation (vgl. Abschnitt 3.1) mit einer LED Linienbeleuchtung ausgerüstet, die über eine Zentralwellenlänge von 450 nm verfügt. Zum Vergleich wird zunächst in Abbildung 4.9 die emittierten Fluoreszenz von der Oberfläche eines Kunststoff-Flakes exemplarisch gezeigt, welches den Leuchtstoff M2 enthält. Zu erkennen ist, dass keine markanten Intensitätssprünge als Funktion der räumlichen Position präsent sind. Speziell in x-Richtung kommt es vom Flakezentrum ausgehend zu einem Abfall der Intensität um ca. 10 %, der auf die Oberflächenkrümmung dieses Flakes zurückzuführen ist. Betrachtet man nur ein Segment von 1 mm x 1 mm in der Mitte der Flakes, so liegt die Standardabweichung der Intensität im

Tabelle (4.7): Reabsorption der von den Leuchtstoffen M1 bis M4 ausgesandten Fluoreszenzemission in Abhängigkeit der Einbringungskonzentration in Delrin Natur; $I_{e,Haupt}$ bezeichnet die Intensität des (globalen) Hautmaximums im Emissionsspektrum, $I_{e,Neben}$ definiert die Intensität der Nebenmaximums, $\lambda_{e,Haupt}$ und $\lambda_{e,Neben}$ beschreiben die Wellenlängen der Haupt und Nebenmaxima Reabsorption manifestiert sich in der Änderung des Verhältnisses von $I_{e,Haupt}$ / $I_{e,Neben}$.

Marker	Konzentration in ppm	Verhältnis $I_{e,Haupt}$ / $I_{e,Neben}$	$\lambda_{e,Haupt}$ in nm	$\lambda_{e,Neben}$ in nm
M1	0,25	1 / 0,56	532	572
M1	0,5	1 / 0,56	532	572
M1	1	1 / 0,54	532	572
M1	2	1 / 0,66	533	573
M1	10	1 / 0,78	534	574
M1	20	1 / 0,82	536	574
M2	0,25	1 / 0,73	483	515
M2	0,5	1 / 0,73	484	515
M2	1	1 / 0,74	484	516
M2	2	1 / 0,78	485	516
M2	10	1 / 0,92	489	517
M2	20	1 / 0,93	489	517
M3	0,25	1 / 0,52	592	644
M3	0,5	1 / 0,53	592	644
M3	1	1 / 0,53	592	644
M3	2	1 / 0,61	593	645
M3	10	1 / 0,68	596	647
M3	20	1 / 1,01	599	647
M4	0,25	1 / 0,61	663	728
M4	0,5	1 / 0,59	663	728
M4	1	1 / 0,63	663	728
M4	2	1 / 0,64	662	727
M4	10	1 / 0,89	665	728
M4	20	1 / 1,07	668	728

Bereich von 1 % bis 3 %.

Damit die räumliche Homogenität der Markierung von Kunststoffen hochpräzise und unabhängig von der Geometrie erfasst werden kann, sind flache Kunststoffscheiben mit mehreren mm im Durchmesser erforderlich. Im Detail wurden in dieser Arbeit Kunststoffscheiben verwendet, die eine Dicke von ca. 3 mm und einen Durchmesser von 40 mm aufweisen. Die mittlere Fluoreszenzintensität (entspricht dem Mittelwert des normierten Emissionsspektrums) als Funktion der räumlichen Position wird für ausgewählte Scheiben in 4.10a bis 4.10d dargestellt. Abbildung 4.10a zeigt die mittlere Fluoreszenzintensität einer Scheibe mit hoher räumlicher Homogenität, wobei die Schwankung bezogen auf die räumlich gemittelte Intensität ca. 4 % ist. Abbildung 4.10b veranschaulicht die Fluoreszenzintensität einer Scheibe mit etwas geringerer räumlicher Homogenität (Schwankung ca. 10 %), die kreisförmige Bereiche entlang der Oberfläche mit geringer Fluoreszenzinten-

sität besitzt. Währenddessen ist in Abbildung 4.10c eine Scheibe mit äußerst inhomogener Emission der Fluoreszenz dargestellt, wobei die Schwankung 16 % beträgt. Die räumliche Homogenität der schwach ausgeprägten Fluoreszenz in der in Abbildung 4.10d gezeigten schwarzen Kunststoffscheibe unterliegt einer Schwankung von etwa 9 %. Die detaillierten Ergebnisse aller untersuchten Kunststoffscheiben sind in Tabelle 4.8 aufgelistet. Die kleinste Schwankung mit ca. 3,7 % weist die Leuchtstoff-Kombination M2 + M3 + M4, eingebracht im ungefärbten Kunststoff Pocan® B1508 Natur. Die größte Schwankung ist wie in Abbildung 4.10c dargestellt in der Kombination von M1 + M4, eingebracht im Kunststoff „Delrin Grau", mit ca. 16 % präsent.

An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass alle Kunststoffproben zwar zu verschiedenen Zeitpunkten, jedoch mit dem gleichen Labor-Extruder erzeugt und mit der gleichen Apparatur unter identischen Bedingungen (Druck und Temperatur) von einem kunststoffverarbeitenden Institut gepresst wurden. Mögliche Ursachen für die Inhomogenitäten können zum einen auf eine nicht ideale Einmischung der Leuchtstoffe in das Kunststoff Granulat (Rohstoff) als auch auf eine Beschädigung der Leuchtstoffe in Folge einer zu hohen Temperatur während des Press-Vorganges sein. Wie die Messungen jedoch zeigen, ist nur in einem Kunststoff die Abweichung größer 15 %, so dass man in diesem Fall eventuell von einem einmaligen Problem bei der Einbringung eines Leuchtstoffs gesprochen werden kann. Der Einbringungsprozess wurde vom kunststoffverarbeitenden Institut optimiert.

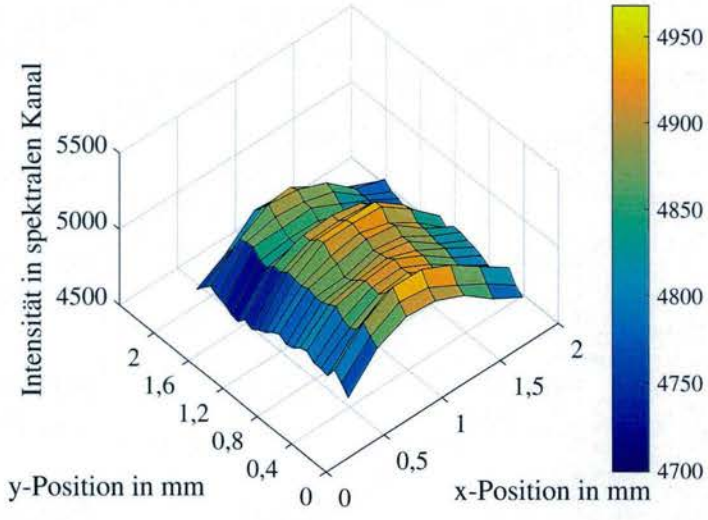
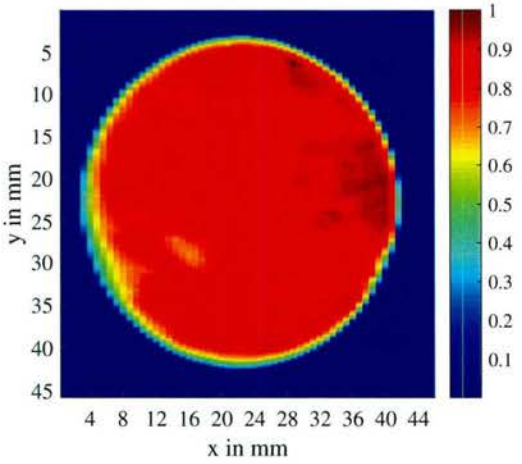


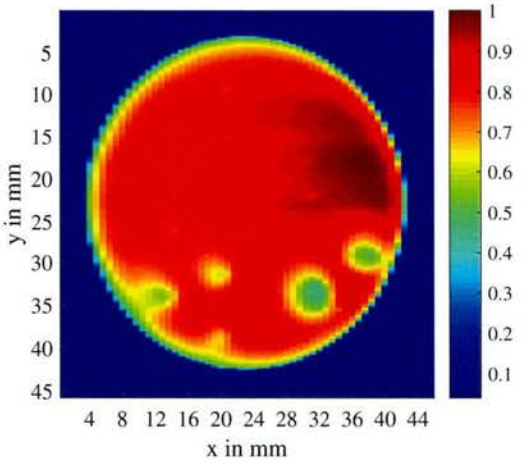
Abbildung (4.9): Verlauf der spektralen Fluoreszenzintensität (gemessen bei der Wellenlänge des Hauptmaximums) entlang der Oberfläche eines Kunststoff-Flakes, das mit Marker M2 eingefärbt ist. Zur Unterdrückung von Rauschen wurden pro Objektzeile 50 Spektralbilder zeitlich gemittelt.

4.4.3 Veränderung der Fluoreszenz durch die Eigenfarbe der Kunststoffe

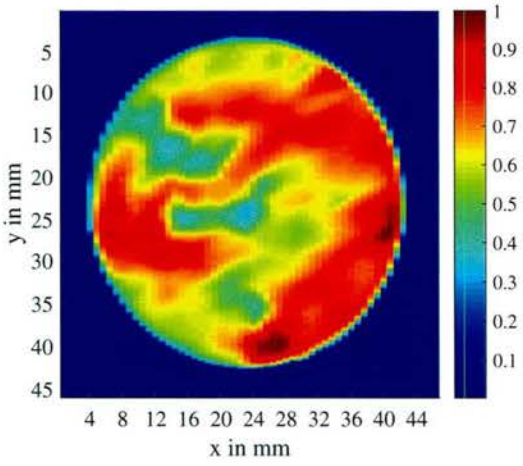
Nachdem die Intensität in Abhängigkeit der Konzentration für verschiedene Leuchtstoffe untersucht wurde und auch die räumliche Homogenität der Emission von verschiedenen Fluoreszenzleuchtstoff-Kombinationen untersucht wurde, soll in diesem Kapitel der



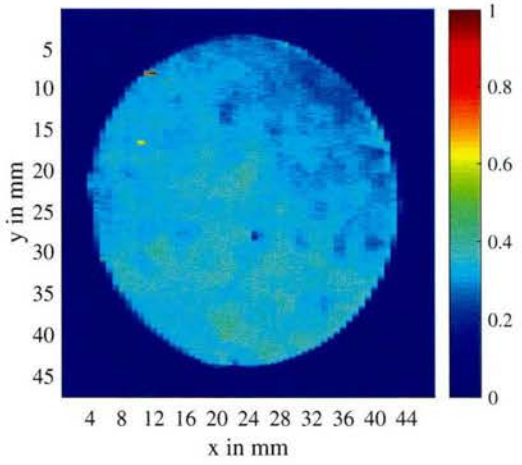
(a) Räumlicher Verlauf der Fluoreszenzintensität innerhalb einer scheibenförmigen Probe mit homogen eingebrachtem Leuchtstoff



(b) Räumlicher Verlauf der Fluoreszenzintensität innerhalb einer scheibenförmigen Probe mit kreisförmigen Bereichen geringerer Fluoreszenzintensität



(c) Räumlicher Verlauf der Fluoreszenzintensität innerhalb einer scheibenförmigen Probe mit inhomogen eingebrachtem Leuchtstoff



(d) Räumlicher Verlauf der Fluoreszenzintensität innerhalb einer scheibenförmigen Probe mit schwach fluoreszierendem Leuchtstoff

Abbildung (4.10): Gemessene Fluoreszenzemission entlang der Oberfläche von scheibenförmigen Kunststoffproben. In (a) ist die mittlere Fluoreszenzemissionsintensität (mittlere spektrale Intensität im Emissionsspektrum) entlang der Oberfläche einer scheibenförmigen Probe mit homogen eingebrachten Leuchtstoff abgebildet. (b) zeigt die mittlere Fluoreszenzemissionsintensität entlang der Oberfläche einer scheibenförmigen Probe mit kreisförmigen Bereichen geringerer Intensität. (c) dokumentiert die mittlere Fluoreszenzemissionsintensität entlang der Oberfläche einer scheibenförmigen Probe mit inhomogener Leuchtstoffeinbringung. In (d) ist die mittlere Fluoreszenzemissionsintensität einer schwach fluoreszierenden Probe (Delrin schwarz) dargestellt.

Tabelle (4.8): Räumliche Abweichungen der Fluoreszenzintensität von Kunststoffscheiben, welche mit unterschiedlichen Kombinationen der 4 Marker M1 bis M4, markiert wurden. $\bar{I}_e$ bezeichnet die mittlere spektrale Intensität der Fluoreszenzemission, $SD_{I,abs}$ die Schwankung der räumlich gemittelte Intensität in Digits und $SD_{I,rel}$ die relative Schwankung der räumlich gemittelten Intensität, normiert auf $\bar{I}_e$ der zugehörigen Marker-Kombination.

Kunststoff	Marker-Kombination	$\bar{I}_e$ in Digits	$SD_{I,abs}$ in Digits	$SD_{I,rel}$ in %
Hostaform ® C1021	M3 & M4	5.779	442	6,9
Hostaform® SW Grün	M2 & M3 & M4	1.570	143	9,2
Ultraform® S2320 Natur	M2 & M4	4.774	459	9,6
Hostaform® C13031 Natur	M2 & M3	2.739	172	6,3
Pocan® B1508 Natur	M2 & M3 & M4	6145	227	3.7
Delrin® Grau	M1 & M4	3100	503	16
Delrin® Natur	M1 & M3 & M4	6434	441	6,9
Luran® Schwarz	M1 & M2	120	10	8,5
Tenac® 3010 Natur + CPM31006 (1 %)	M1 & M2 & M3	5,926	359	6,1
Tenac® 3010 Natur	M1& M2 & M3 & M4	1055	90	8,6

Einfluss von kunststoffeigenen Farbpigmenten auf die Fluoreszenz von Kunststoffen untersucht werden. Wie bereits in [Ahm00; Mar12] berichtet wurde, wirkt sich die Präsenz von zusätzlichen Farbpigmenten im Kunststoff signifikant auf die Form der emittierten Fluoreszenzspektren aus. Abbildung 4.12 zeigt als Beispiel den Vergleich der Fluoreszenzemission in einem Kunststoff mit (Abb. 4.12a) und ohne (Abb. 4.12b) Eigenfärbung. Deutlich zu erkennen ist der Einfluss der Eigenfärbung, im konkreten Fall durch gelbe Farbpigmente, auf die spektrale Form der Emission. Sind die Kunststoffe besonders dunkel eingefärbt, im schlimmsten Fall mit Kohlenstoff bzw. Ruß (siehe Abbildung 4.11b), so wird in der Tat der Großteil der Markeremission durch den Kunststoff selbst absorbiert. Anhand dieser beiden Fälle lässt sich bereits schlussfolgern, dass einem bestimmten Kunststoff nicht eine beliebige Kombination von Leuchtstoffen zugeordnet werden kann. Abbildung 4.13 soll kurz die möglichen Interaktionen der Fluoreszenzstrahlung im Kunststoff zeigen. Ein Teil der eingehenden Strahlung wird direkt an der Oberfläche wieder gestreut oder reflektiert. Jener Anteil der eingehenden Strahlung, der in den Kunststoff eindringt wird entweder von den kunststoffeigenen Farbpigmenten wieder reflektiert bzw. gestreut oder regt die Fluoreszenzmoleküle zur Fluoreszenzemission an. Die von den Fluoreszenzmolekülen emittierte Strahlung kann direkt oder indirekt durch Streuung zur Oberfläche gelangen, durch kunststoffeigene Farbpigmente absorbiert oder

von benachbarten Fluoreszenzmolekülen reabsorbiert werden. Speziell in dunkel gefärbten Kunststoffen tragen die oberflächennahen Fluoreszenzmoleküle zum Großteil der messbaren Strahlung bei, während die Fluoreszenzstrahlung aus tieferen Regionen im Kunststoff vorher absorbiert wird. Aus diesem Verhalten ergeben sich im Wesentlichen 2 Problematiken. Zum einen erfordern dunkle Kunststoffe wie in Abbildung 4.11b gezeigt, eine höhere Einbringungskonzentration, zum anderen werden die Fluoreszenzemissionsspektren in Abhängigkeit des spektralen Reflexionsverlaufs der jeweiligen Kunststoffe in ihrer Form modifiziert. Speziell der zuletzt erwähnte Effekt wirkt sich negativ auf die Klassifikation von Spektren aus.

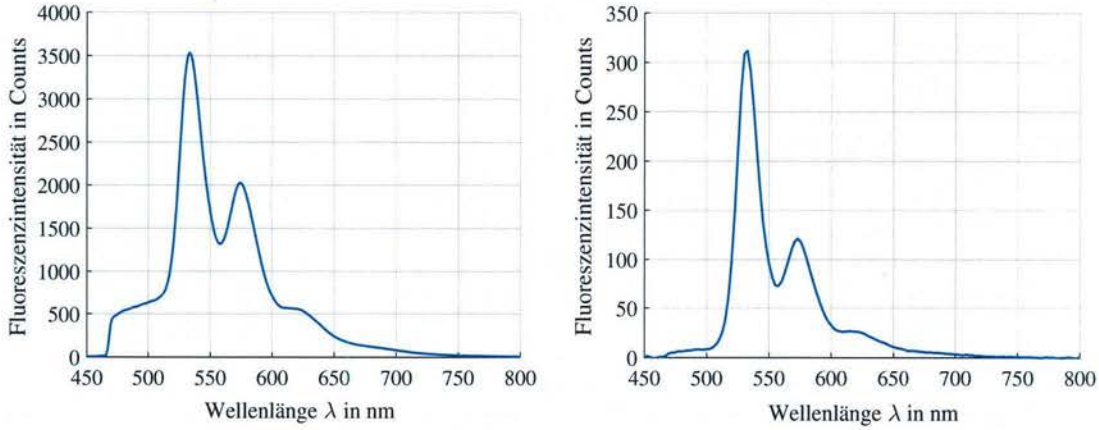
Entsprechend dem Kenntnisstand des Autors ist zum aktuellen Zeitpunkt dieser Arbeit kein Rechenmodell im Bereich der Chemie verfügbar, das eine genaue Vorhersage der Interaktion der Leuchtstoffe mit den kunststoffeigenen Farbpigmenten auch nur ansatzweise ermöglicht. Aus diesem Grund wurde zur Vorhersage der Fluoreszenzemissionsspektren bestimmter Marker in Abhängigkeit der Reflexionseigenschaften der Kunststoffe in Anlehnung an [Fom13] das folgende empirisch ermittelte Modell eingesetzt:

$$s_{e,m}(\lambda_e) = \sum_{Mx=1}^{P} I_a^{Mx} \cdot \phi_{Mx} \cdot \alpha_{Mx} \cdot R_{Poly}(\lambda_e) \cdot s_{e,rel}^{Mx}(\lambda_e) + I_a^{AF} \cdot \alpha_{AF} \cdot s_{e,AF} \cdot R_{Poly}(\lambda_e) \quad (4.13)$$

Dieses Modell geht davon aus, dass sich das gemessene Fluoreszenzspektrum $s_{e,m}(\lambda_e)$ als lineare Superposition der einzelnen Leuchtstoffemissionsspektren $s_{e,rel}^{Mx}$ gewichtet mit dem jeweiligen Reflexionsspektrum R_{Poly} des Kunststoffs, darstellen lässt. Der additive Term am Ende der Gleichung berücksichtigt die Präsenz von möglicher Autofluoreszenz des Kunststoffs, die im nachfolgendem Abschnitt noch näher erläutert wird. Die absorbierte Intensität I_a^{Mx} der Anregungslichtquelle kann wie in Gl. 4.2 bestimmt werden. An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass dieses Modell keine nichtlinearen Effekte wie beispielsweise konzentrationsbedingte Reabsorptionen berücksichtigt und daher die Realität nur bedingt widerspiegelt.

Das beschriebene Modell wurde auf verschieden gefärbte Kunststofftypen angewandt (siehe Abbildung 4.14). Die erforderlichen Reflexionsspektren der in dieser Arbeit untersuchten Kunststoffe sind in Abbildung 4.14a dargestellt. Während weiße, schwarze oder grau gefärbte Kunststoffe über ein nahezu flaches Spektrum im sichtbaren Wellenlängenbereich verfügen, weisen sowohl die rot, grün als auch gelb gefärbten Kunststoffe keine konstante Reflexion im interessierenden Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts auf. Das Modell wurde auf die folgenden Kunststoff-Leuchtstoff-Kombinationen angewandt:

1. Delrin Gelb & M2 & M4
2. Delrin Gelb & M1 & M3
3. Hostaform Grün & M2 & M3



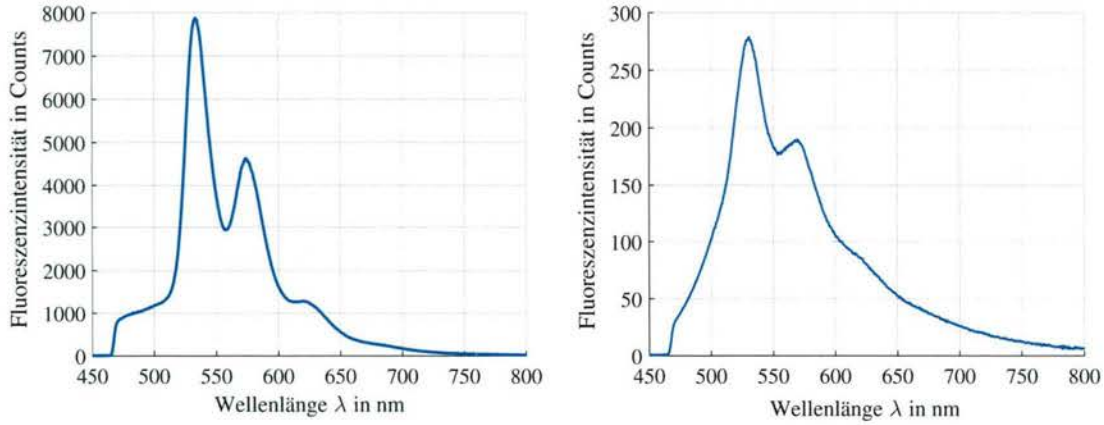
(a) M2, 1ppm in Delrin Natur **(b)** M2, 100 ppm in Delrin Schwarz

Abbildung (4.11): Vergleich der Fluoreszenzemission von M2 in Delrin Natur und Delrin Schwarz. Aufgrund der im schwarzen Kunststoff präsenten Kohlenstoff-Partikel kommt es zu einer deutlichen Abschwächung trotz der um den Faktor 100 größeren Einbringungskonzentration. Trotz der hohen Konzentration von M2 in Delrin Schwarz sinkt dessen Verhältnis der spektralen Fluoreszenzintensitäten von Haupt- zu Nebenmaximum im Vergleich zu Delrin Natur. Das lässt darauf schließen, dass die Absorption der Markerfluoreszenz durch die Rußpartikel gegenüber der Reabsorption durch den Marker selbst dominiert.

Während für die Kombinationen 1 und 3 eine hohe Übereinstimmung von gemessenen und vorhergesagten Spektren erzielt wurde, ist die Abweichung für Kombination 2 etwas größer. Gründe für die Abweichungen können beispielsweise in der wechselseitigen Absorption von Leuchtstoffen und Autofluoreszenz (AF) liegen. Trotz dieser Abweichungen kann anhand dieses verhältnismäßig einfachen Modells eine gute Schätzung getroffen werden, welche Leuchtstoff-Kombination für welchen Kunststoff geeignet ist. Betrachtet man im speziellen die Abbildungen 4.14c und 4.14d, so wird daraus ersichtlich, das jeweils ein Leuchtstoff zu einem sehr hohen Teil absorbiert wird, was für die Klassifikation ein erhebliches Problem darstellt. Deshalb sollten diese Kunststoff-Leuchtstoff-Kombinationen vermieden werden, was anhand des Modells (siehe Gl. 4.13) ausreichend gut vorhergesagt werden kann.

4.4.4 Autofluoreszenz (AF) von Kunststoffen

Vergleichbar mit der inhärenten Fluoreszenz, die untersuchte Biomoleküle nach entsprechender Anregung aussenden, verfügen auch Kunststoffmoleküle über entsprechende Eigen- respektive Autofluoreszenz (AF), die schon ohne Zugabe zusätzlicher Leuchtpigmente in den Kunststoff vorhanden ist. AF im Zusammenhang mit Polymeren wurde bereits von [Pir05; Lu10; Pli61] untersucht. Zu den Hauptquellen von Autofluoreszenz zählen optische Aufheller und Substanzen, die den Kunststoff vor der Einwirkung von UV Licht schützen sollen. Während die Spektralform der Autofluoreszenzemission bei verschiedenen Kunststoffen ähnlich ist, sind die Intensitätsunterschiede zum Teil erheblich. Abbildung 4.15 zeigt eine Übersicht der Autofluoreszenzspektren der in dieser Arbeit untersuchten Kunststoffe. Die Spektren wurden mit Hilfe eines Labormesssystems (siehe Kapitel 3.1) gemessen, wobei als Anregungslichtquelle eine 450 nm LED (mit aufgesetz-



(a) M2, 1ppm in Delrin Natur **(b)** M2, 1ppm in Delrin Gelb

Abbildung (4.12): Abhängigkeit der Fluoreszenz von der Eigenfarbe des Kunststoffs. Während sich das Spektrum des Leuchtstoffs M2 in Delrin Natur (ungefärbt) sich von jenem in Polycarbonat nur unwesentlich unterscheidet, zeigt das Emissionsspektrum von M2 in Gelb gefärbten Delrin eine deutliche Veränderung. Die unterschiedliche Intensität von M2 in Delrin Natur im Vergleich zu Abbildung 4.11 ist durch unterschiedliche Aufnahmebedingungen (Belichtungszeit und Anregungsintensität) zu begründen.

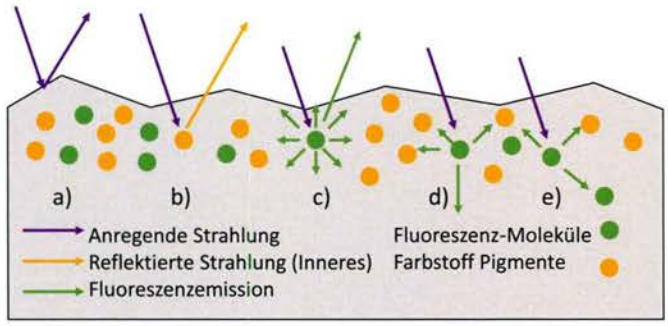
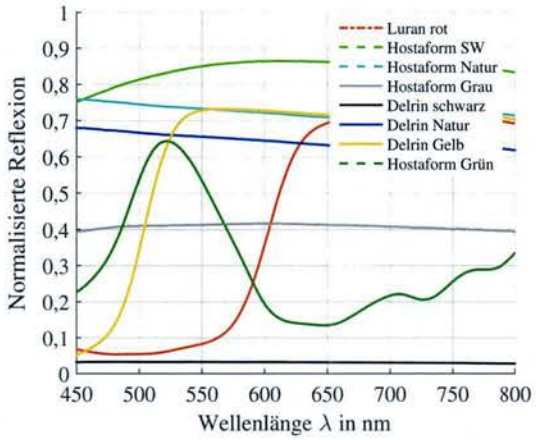
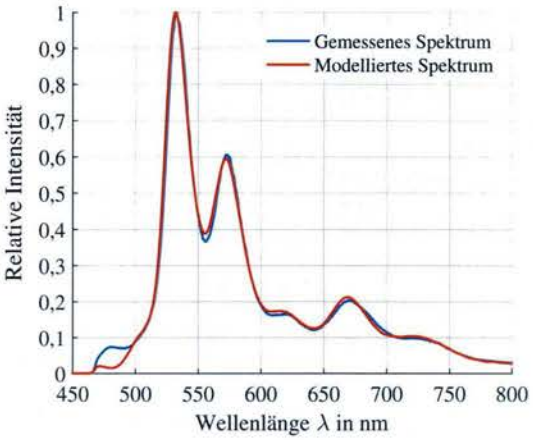


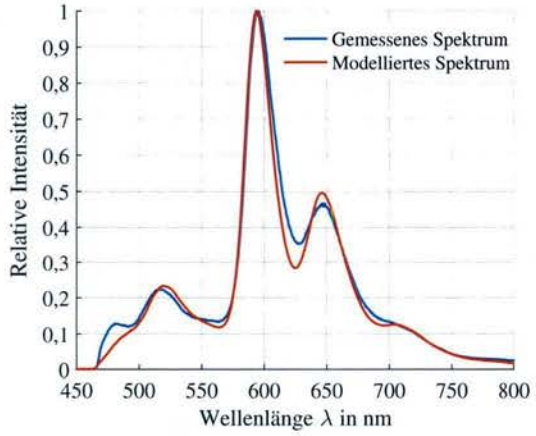
Abbildung (4.13): Schematisches Modell der Interaktion der Fluorophore mit einem Kunststoff. Ein Teil der eingehenden Anregungsstrahlung wird direkt von der Oberfläche reflektiert (a) und steht somit der Anregung der Fluorophore nicht zur Verfügung. Ein weiterer Teil der auf den Kunststoff auftreffenden Strahlung wird von den kunststoffeigenen Farbpigmenten absorbiert bzw. reflektiert (b). Trifft die eingehende Strahlung der Anregungslichtquelle auf Fluoreszenzmoleküle, so wird diese zum Teil von diesen absorbiert und in Fluoreszenzemission umgesetzt (c) wobei die Abstrahlung diffuse in alle Richtungen erfolgt. Während ein Teil der emittierten Fluoreszenzstrahlung aus dem Kunststoff wieder austritt und erfassbar ist, wird der andere Teil von den kunststoffeigenen Farbpigmenten (d) absorbiert oder von anderen Fluoreszenznolekülen reabsorbiert (e).



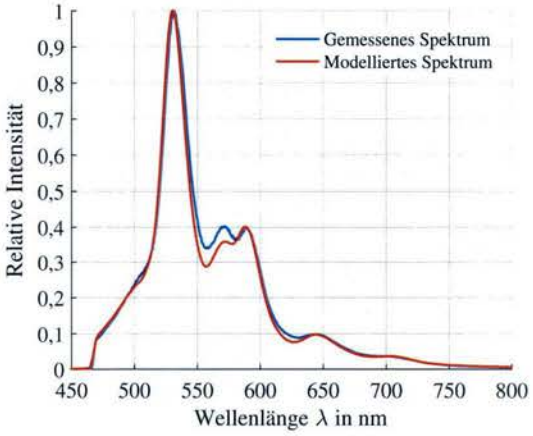
(a) Reflexionsspektren verschieden gefärbter Kunststoffe



(b) M2 & M4 in Delrin Gelb



(c) M1 & M3 in Delrin Gelb



(d) M2 & M3 in Hostaform Grün

Abbildung (4.14): Emittierte Fluoreszenzspektren in Abhängigkeit der Reflexionseigenschaften verschieden gefärbter Kunststoffe. (a) zeigt die Reflexionsspektren verschiedener Kunststoffe. (b), (c), und (d) zeigen jeweils gemessene und gemäß Gl. 4.13 modellierten Spektren von verschiedenen Leuchtstoff-Kombinationen in gefärbten Kunststoffen

tem Anregungsfilter) mit einer Bestrahlungsstärke von ca. 2.500 W/m^2 eingesetzt wurde. Die Autofluoreszenzspektren wurden entsprechend ihrer relativen spektralen Intensität (Intensität des Hauptmaximums) bezogen auf Marker M2 mit 1 ppm in Delrin Natur, in 4 Gruppen unterteilt:

1. Autofluoreszenzemission mit Intensitäten im Intervall von [0 %, 20 %]
2. Autofluoreszenzemission mit Intensitäten von [21 %, 60 %]
3. Autofluoreszenzemission mit Intensitäten von [61 %, 80 %]
4. Autofluoreszenzemission mit Intensitäten von >80 %

Die Autofluoreszenzemissionen der Kunststoffe mit Ausnahme von Luran Rot und Pocan liegen im Bereich von 480 nm bis 530 nm und überlagern somit die Emissionsspektren

der Leuchtstoffe. Aufgrund der verhältnismäßig hohen Intensität der Autofluoreszenz sowie deren Überlagerung mit den Leuchtstoffemissionsspektren ist eine negative Beeinflussung der Klassifikation der Leuchtstoffspektren unvermeidlich.

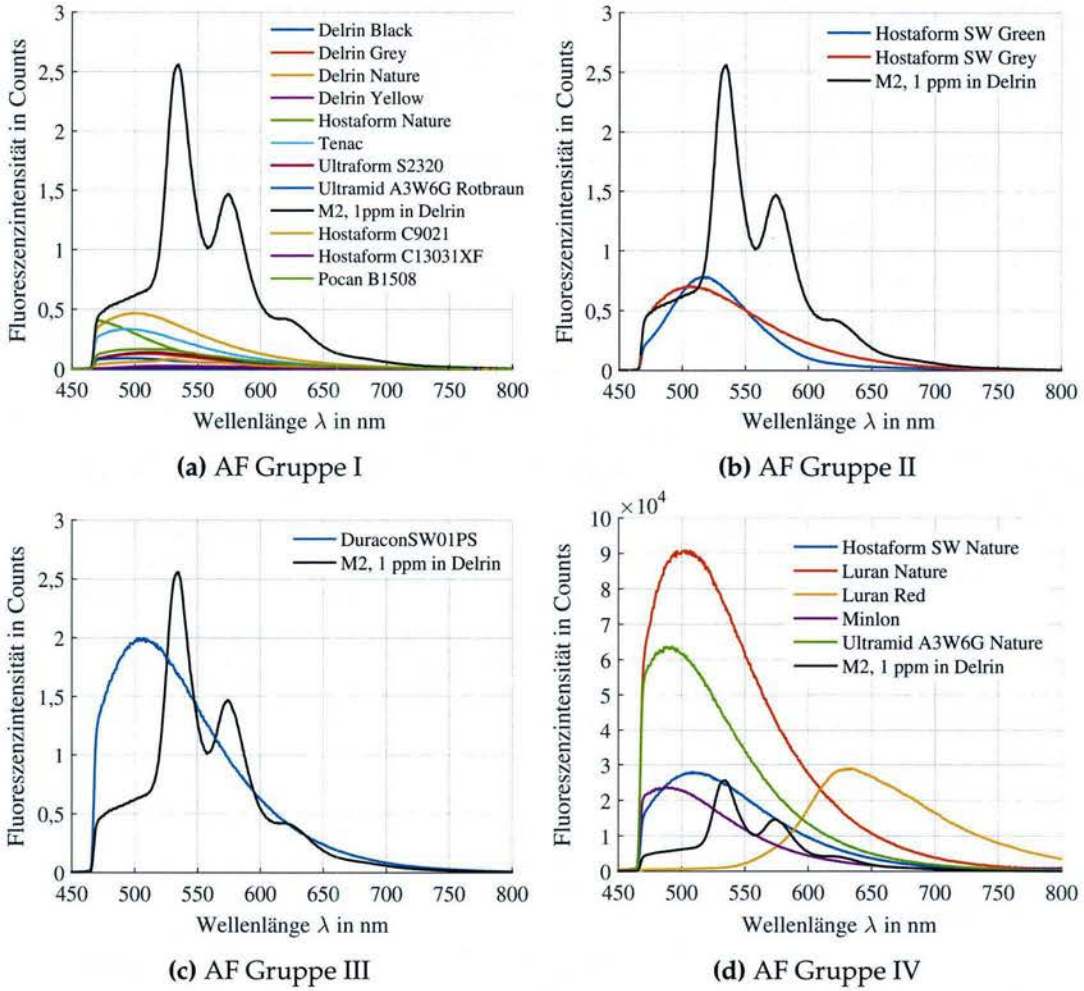
Die Wahl der Anregungswellenlänge ist entsprechend den in Abbildung 4.16 dargestellten Anregungs- und Emissionsmatrizen ebenso ein kritischer Aspekt für die Intensität der Autofluoreszenz. Beim Kunststoff „Delrin Natur" nimmt die Intensität Autofluoreszenz im UV Bereich deutlich zu. Im Vergleich dazu nimmt die Intensität der Autofluoreszenz bei den Kunststofftypen „Minlon" und „Ultramid" im sichtbaren Bereich zu. Währenddessen bleibt die Intensität der Autofluoreszenz für „Luran Rot" über den Anregungswellenlängenbereich von 250 nm bis 600 nm annähernd konstant. Die Autofluoreszenz kann somit durch eine entsprechende Wahl der Anregungswellenlänge zumindest nicht in allen Kunststoffen unterdrückt werden.

In der Literatur werden verschiedene Methoden zur Unterdrückung der Autofluoreszenz angeführt, die speziell in den Bereichen Biochemie und Zytologie häufig angewandt werden. Methoden zur Autofluoreszenz Reduktion beinhalten beispielsweise chemische Vorbehandlung [Sch99], spezielle Aufnahmemethoden [Ste86], mathematische Modelle [Van95] oder Pre-Bleaching [Neu02]. Pre-Bleaching als auch chemische Vorbehandlungen kommen für die Anwendung in Kunststoffen nicht in Frage, da mögliche Nebeneffekte die mechanische Integrität oder das Aussehen der Kunststoffe verändern. Aufgrund der erforderlichen kurzen Aufnahmezeit der Fluoreszenz kommt die Dual-Laser Aufnahmemethode in [Ste86] auch nicht in Frage. Da sich die Lebensdauer der eingesetzten organischen Leuchtstoffe nur unwesentlich von jener der Kunststoffe unterscheidet, kommen Time-Gating Aufnahmemethoden, wie sie beispielsweise in [Fom15; Lei12] zum Einsatz kommen, auch nicht in Frage. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird das Problem der Autofluoreszenz mit Hilfe einer speziellen Signalverarbeitungsmethode adressiert, welche in Abschnitt 6.2 vorgestellt wird.

4.4.5 Sättigung der Fluoreszenz

Fluorophor-Sättigung beschreibt den nicht mehr linearen Zusammenhang zwischen den Intensitäten von Anregungslichtquelle und emittierter Fluoreszenzstrahlung [Res08] und gehört speziell in der Laser-Scanning Mikroskopie zu den limitierenden Faktoren hinsichtlich der Aufnahmegeschwindigkeit. Entsprechend [Vis94] tritt sie dann auf, wenn die Absorptionsrate k_a, definiert durch die Anzahl der von einem Fluorophore pro Sekunde absorbierten Anregungsphotonen, gleich der Geschwindigkeitszeitkonstante $k_{ex} = k_e + k_{nr} = 1 / \tau_{drop}$ ist, mit der ein angeregtes Fluorophore-Molekül vom angeregten Zustand wieder in den Grundzustand zurück kehrt. Als unmittelbare Folge davon steigt die Fluoreszenzintensität nicht mehr linear mit der Intensität der Anregungslichtquelle an. Dieser Aspekt ist im Rahmen dieser Arbeit besonders wichtig in Hinblick auf die Dimensionierung und Auswahl der Anregungslichtquelle sowie auf die erforderliche Einbringungskonzentration von Leuchtstoffen.

Um das Sättigungsverhalten von den im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Leuchtstoffen zu untersuchen, wurde die Emissionsintensität aller Leuchtstoffe in Abhängigkeit



(a) AF Gruppe I

(b) AF Gruppe II

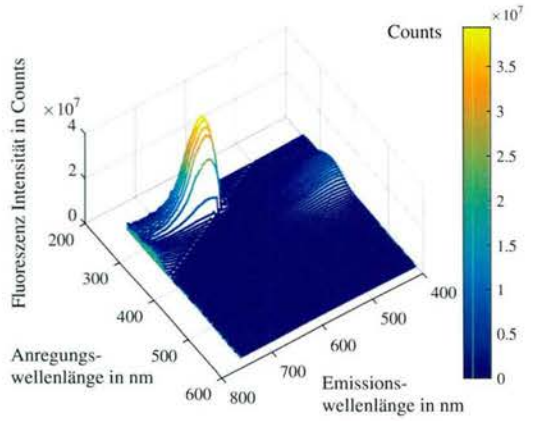
(c) AF Gruppe III

(d) AF Gruppe IV

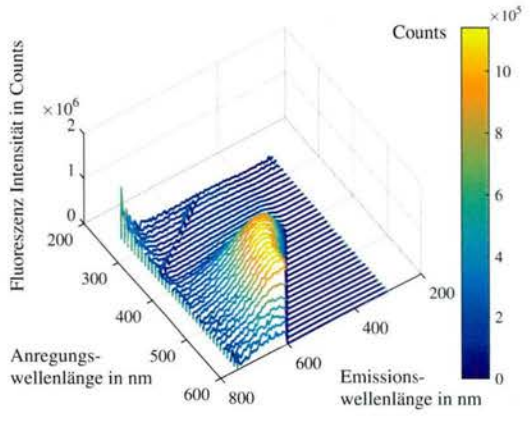
Abbildung (4.15): Autofluoreszenzspektren verschiedener in dieser Arbeit eingesetzter Kunststoffe, gruppiert in Abhängigkeit ihrer Intensität in Bezug auf die Emission von M2 in Delrin Natur. Als Anregungslichtquelle wurde eine Hochleistungs-LED mit 450 nm Zentralwellenlänge und einer Bestrahlungsstärke von 2.500 W/m^2, fokussiert auf die Objektebene, eingesetzt

der Bestrahlungsstärke und der Einbringungskonzentration in Kunststoffe erfasst. Für diese Untersuchung wurde das Labormesssystem in Kombination mit einer Hochleistungs-LED mit 450 nm Zentralwellenlänge und ca. 2.500 W/m^2 Bestrahlungsstärke im Fokus (wellenlängen-begrenzt durch ein optisches Bandpassfilter, um eine Überlappung mit der emittierten Fluoreszenz zu vermeiden). Zunächst wurde die Bestrahlungsstärke der LED in Abhängigkeit des Stromes mit Hilfe eines NIST-rückführbaren Radiometers (siehe Abschnitt 3.1.5) gemessen, wobei jeweils der thermisch stationäre Zustand nach jeder Veränderung des LED-Betriebsstroms $\mathcal{I}_x$ abgewartet wurde. Die gemessene Kennlinie $E_x = f(\mathcal{I}_x)$ in Abbildung 4.17a zeigt ein leicht nicht lineares Verhalten[8]. Dieses resultiert aus der Erwärmung der LED mit zunehmenden Diodenstrom $\mathcal{I}_x$, die zu kleineren Leuchtdichten und in weiterer Folge Bestrahlungsstärken führt. Diese leichte Nichtlinearität wirkt sich auf die Untersuchung der Fluoreszenzsättigung von M1 bis M4 nicht

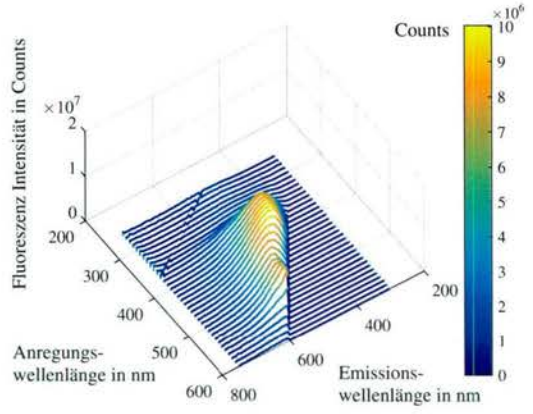
[8]Die Standardabweichung der Messwerte wird aufgrund ihres geringen Wertes in der Abbildung 4.17a nicht dargestellt



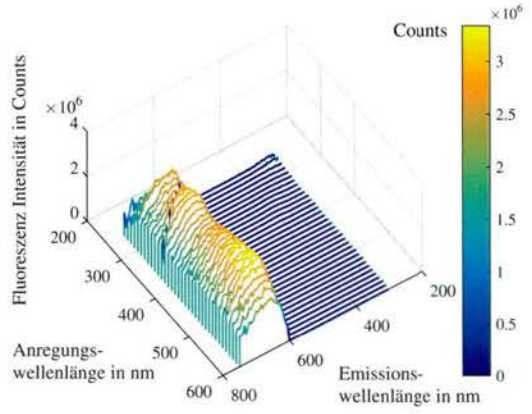
(a) EE-Matrize der Autofluoreszenz von Delrin Natur



(b) EE-Matrize der Autofluoreszenz von Minlon



(c) EE-Matrize der Autofluoreszenz von Ultramid



(d) EE-Matrize der Autofluoreszenz von Luran Rot

Abbildung (4.16): Emission/Excitation (EE)-Matrizen der Autofluoreszenz von ausgewählten Kunststoffen, aufgenommen mit Hilfe eines Labor-Spektrofluorometers. Bei Delrin Natur (a) ist zu erkennen, dass die Autofluoreszenz für eine Anregung im UV Bereich deutlich zunimmt. Im Gegensatz dazu steigt die Intensität der Autofluoreszenz bei Minlon (b) und Ultramid (c) speziell im sichtbaren Bereich der Anregung zwischen 400 nm und 500 nm. Für Luran Rot (d) ändert sich die Autofluoreszenz Intensität nur geringfügig in Abhängigkeit der Anregung.

aus.

Zur messtechnischen Bestimmung der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der Bestrahlungsstärke ($I_e = f(E_x)$) wurden die Emissionen der 4 Leuchtstoffe M1 bis M4 bei Konzentrationen von jeweils 0,5 ppm, 1 ppm und 10 ppm in Polycarbonat erfasst und in den Abbildungen 4.17b, 4.17c , 4.17d sowie 4.17e dargestellt. Die dargestellten Messpunkte repräsentieren die räumlichen und zeitlichen Mittelwerte der spektralen Intensität (des Hauptmaximums im Emissionsspektrum) aus mehrfachen Messungen entlang einer Objektlinie. Die durchgehenden Linien (in der Farbe Rot dargestellt) stellen die mit Hilfe einer Regressionsanalyse anhand der Datenpunkte bestimmten Ausgleichsgeraden, welche durch die in den Diagrammen angeführten Legenden entsprechend gekennzeichnet sind.

Die Nicht-Linearität NL_e der spektralen Fluoreszenzintensität I_e in Abhängigkeit

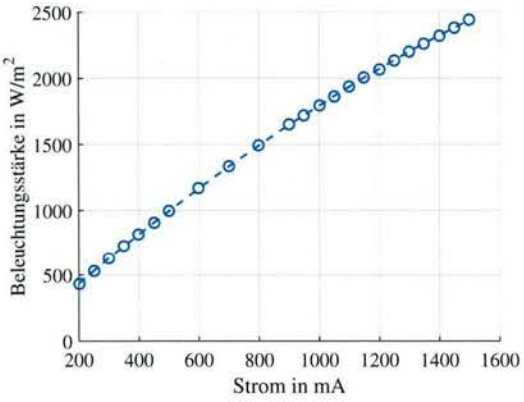
der Bestrahlungsstärke E_x wurde für jeden Leuchtstoff entsprechend dem folgenden Ausdruck quantifiziert [Thi08]:

$$NL_e = \frac{|\Delta_{I,pos}| + |\Delta_{I,neg}|}{I_{e,max}} \cdot 100\,\%, \tag{4.14}$$

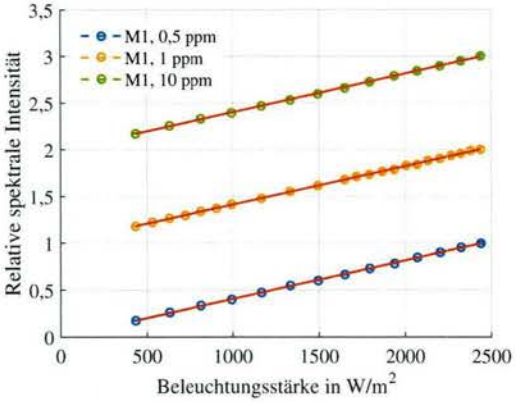
wobei $|\Delta_{I,pos}|$ die maximale positive Abweichung, $|\Delta_{I,neg}|$ die maximale negative Abweichung der Messdaten von der Ausgleichsgeraden und $I_{e,max}$ die maximale spektrale Intensität (entspricht Hauptmaximum im gemessenen Emissionsspektrum) bei einer auf die Proben einwirkenden Bestrahlungsstärke von 2.500 Wm^{-2} definieren. Tabelle 4.9 fasst die entsprechenden Messergebnisse zusammen. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Linearität von $I_e = f(E_x)$ grundsätzlich für den gewählten Bereich der Bestrahlungsstärke unabhängig von der Konzentration ist bzw. sich diese nur geringfügig ändert. Die höchste Linearität zeigen M1 und M4. M2 bei einer Konzentration von 10 ppm besitzt die größte Nichtlinearität mit ca. 2,7 %.

Neben der Quantifizierung der Linearität von $I_e = f(E_x)$ wurde zusätzlich untersucht, ob höhere Bestrahlungsstärken zu einer Verzerrung der Emissionsspektren der Marker M1 bis M4 führen. Basierend auf den oben verwendeten Daten wurde das Verhältnis der Intensitäten von Haupt- und Nebenmaxima I_{Haupt}/I_{Neben} in Abhängigkeit der Einbringungskonzentration und Bestrahlungsstärke bestimmt. Abbildung 4.18 zeigt das entsprechende Ergebnis dieser Untersuchung. Wünschenswert ist, dass das Verhältnis von I_{Haupt}/I_{Neben} konstant bleibt. Speziell bei den niedrigen Konzentrationen (0,5 ppm und 1 ppm) ist ein leichter Anstieg erkennbar, der ca. 0,5 % bis 1,5 % bezogen auf den maximalen Wert von I_{Haupt}/I_{Neben} beträgt. Im Fall von Marker M2 und M3 (vgl. Abbildungen 4.17c und 4.17d) sind für Bestrahlungsstärken > 1000 Wm^{-2}) die Verläufe von I_{Haupt}/I_{Neben} unabhängig von der Konzentration praktisch komplett flach. Betrachtet man die Abbildungen 4.17b und 4.17e, so ist ersichtlich dass speziell bei niedrigen Konzentrationen (0,5 ppm und 1 ppm) und Bestrahlungsstärken > 1500 Wm^{-2}) die Verläufe von I_{Haupt}/I_{Neben} leicht um maximal 1 % gegenüber dem maximal Wert von I_{Haupt}/I_{Neben} abfallen. Diese leichten Abfälle werden jedoch nicht als kritisch für die Klassifikation der markierten Kunststoffe eingestuft.

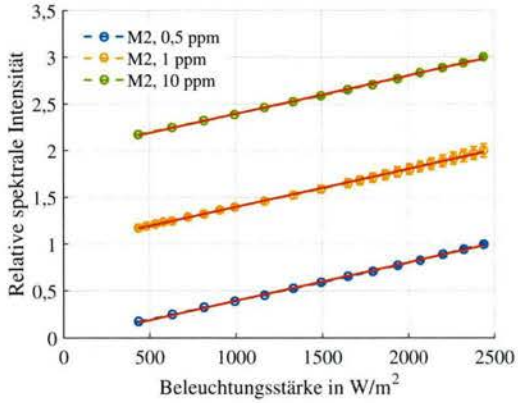
Entsprechend diesen Ergebnissen kann zur Anregung der Fluorophore ohne Bedenken eine LED-Anregungsquelle eingesetzt werden, die auf der Oberfläche der Kunststoffe eine Bestrahlungsstärke von ca. 2.500 W/m^2 erzeugt. Da die Abbildungen 4.17b, 4.17c , 4.17d sowie 4.17e keine Tendenz zur Sättigung bei höheren Bestrahlungsstärken in Form einer Abflachung der Kurven $I_e = f(E_x)$ zeigen, und Abbildung 4.17 keine dramatische Veränderungen in den Verhältnissen der spektralen Haupt- und Nebenmaxima in den Emissionsspektren aufdeckt, kann die Bestrahlungsstärke durchaus noch erhöht werden, wobei dann entsprechende Untersuchungen hinsichtlich Sättigungseffekten durchgeführt werden sollten.



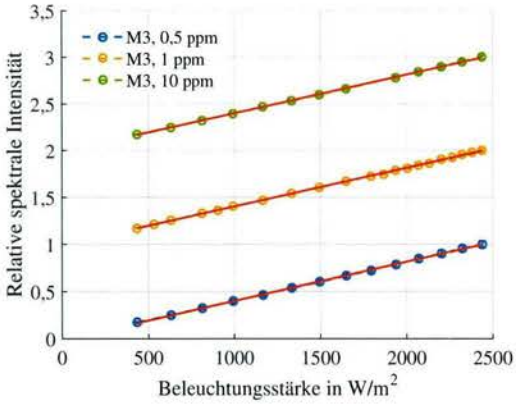
(a) Kennlinie $E_x = f(I_x)$ der 450 nm LED



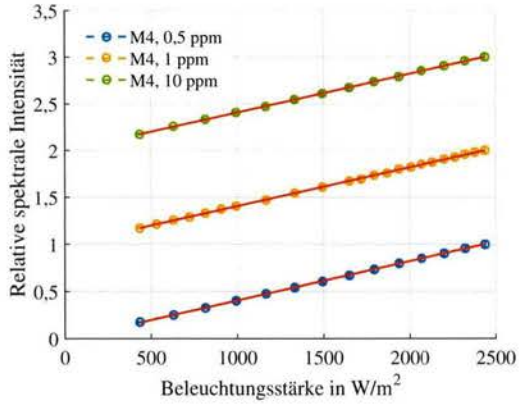
(b) M1



(c) M2

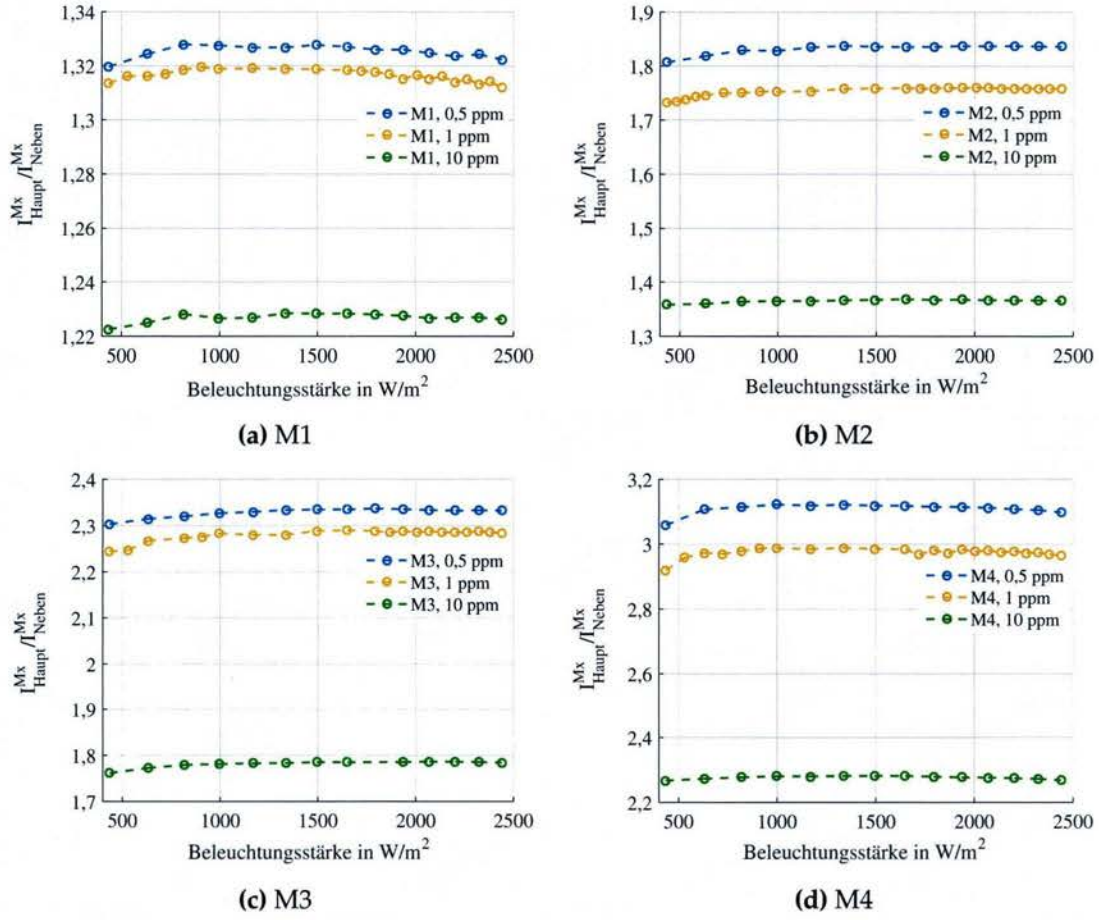


(d) M3



(e) M4

Abbildung (4.17): Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit verschiedener Konzentrationen und Bestrahlungsstärken für die in dieser Arbeit untersuchten Leuchtstoffe. (a) zeigt die Kennlinie $E_x = f(I_x)$ der eingesetzten Leuchtdiode wobei die maximale Bestrahlungsstärke im Fokus der Probenoberfläche 2.500 W/m^2 beträgt. Die relative Fluoreszenzemissionsintensität in Abhängigkeit der Bestrahlungsstärke wird für M1 in (b), M2 in (c), M3 in (d) und M4 in (d) dargestellt. Die Fluoreszenzintensitäten als Funktion der Bestrahlungsstärke $I_e = f(E_x)$ wurden jeweils pro Einbringungskonzentration und Marker auf ihren jeweiligen Wert bei E_x = 2.500 W/m^2 normiert. Durch Addition eines Skalars in Abhängigkeit der Konzentration erfolgt eine Verschiebung der einem Leuchtstoff zugeordneten Kennlinien $I_e = f(E_x)$ entlang der Ordinate.



(a) M1 **(b)** M2

(c) M3 **(d)** M4

Abbildung (4.18): Untersuchung der Intensitätsverhältnisse von Hauptmaxima (I_{Haupt}) zu Nebenmaxima (I_{Neben}) in den Emissionsspektren als Funktion der Bestrahlungsstärke und der Einbringungskonzentration verschiedener Leuchtstoffe .

Tabelle (4.9): Sättigung der Fluoreszenz von Leuchtstoffen eingebracht in Polycarbonat mit Konzentrationen von 0,5 ppm, 1 ppm und 10 ppm. Die Nichtlinearität der Fluoreszenzintensität als Funktion der Bestrahlungsstärke im Bereich von ca. 500 Wm^{-2} bis 2.500 Wm^{-2} wird durch NL_e quantifiziert.

Leuchtstoffe	Nichtlinearität NL_e in %		
	0,5 ppm	1 ppm	10 ppm
M1	0,81	0,84	0,9
M2	2,34	2,3	2,74
M3	1,2	0,99	1,13
M4	0,8	0,64	0,72

4.5 Anforderung an die Fluoreszenzleuchtstoffe zur Kunststoffsortierung

Die Identifikation und Sortierung von Kunststoffen basierend auf den eingebrachten Fluoreszenzleuchtstoffen ist nur dann möglich, wenn diese homogen eingebracht werden und auch am Ende der Lebenszeit der Kunststoffe noch ausreichend Fluoreszenzlicht emittieren. Wie zuvor beschrieben unterliegt das Fluoreszenz Phänomen einigen physikalisch und technisch bedingten Limitierungen, die bei der Auswahl geeigneter Leuchtstoffe zu berücksichtigen sind. Geeignete Leuchtstoffe müssen, wie in [Bru15] ausgeführt, verschiedenen ökonomischen und ökologischen Ansprüchen genügen und technische Aspekte aus Sicht des Messsystems erfüllen, die nachfolgend kurz zusammengefasst werden sollen:

- **Anforderungen aus ökonomischer Sicht:**
  - Eingebrachte Leuchtstoffe dürfen weder das Aussehen noch die mechanischen bzw. strukturellen Eigenschaften von Kunststoffen beeinflussen.
  - Leuchtstoffe dürfen nicht giftig respektive gesundheitsschädigend sein und müssen kompatibel mit der chemischen Zusammensetzung der Polymere sein [Mar12], in die sie einzubringen sind.
  - Leuchtstoffe müssen ökologischen Einflüssen (z.B. UV Einstrahlung, Temperaturschwankungen, mechanischen Beanspruchung, klimatische Einflüsse) während der gesamten Lebenszeit der Kunststoffe, in die sie eingebracht sind, widerstehen.
  - Die Leuchtstoffkonzentrationen sollen aus Kostengründen so gering wie möglich, idealerweise $\leq$ 1 ppm gehalten werden. Das erfordert grundsätzlich Leuchtstoffe mit einer hohen Quantenausbeute.
  - Leuchtstoffe müssen auch nach intensivem Sonnenlicht und UV Bestrahlung ihre Fluoreszenz behalten. Photobleaching (=Ausbleichen) zerstört als Folge einer photochemischen Reaktion die im Kunststoff eingebrachten Leuchtstoffe und führt folglich zu einer Reduzierung der Fluoreszenzstrahlung. Eingebrachte Leuchtstoffe müssen auch am Ende der Lebensdauer der Kunststoffprodukte noch eine ausreichend hohe Fluoreszenzstrahlung emittieren.
  - Leuchtstoffe müssen großindustriell zu vertretbaren Kosten produziert werden können. Laut [Mar12] sollen die Kosten einen Preis von 0,06 € pro kg Kunststoff nicht übersteigen.
- **Anforderungen aus messtechnischer- und klassifikationsbezogener Sicht:**
  - Leuchtstoffe sollen Fluoreszenz im Wellenlängenbereich von ca. 450 nm bis ca. 1000 nm emittieren. Für diese Wellenlängenregion sind leistungsfähige und kostenattraktive Sensoren verfügbar, und die Autofluoreszenz von Polymeren ist moderat.

- Die Emission der Leuchtstoffe sollte möglichst schmalbandig sein um einerseits im zur Verfügung stehenden Wellenlängenbereich möglichst viele Leuchtstoffe unterzubringen und andererseits eine Klassifikation mit hoher Güte zu erreichen.
- Leuchtstoffemissionsspektren sollen sich spektral nicht überlagern und in Hinblick auf die Klassifikation möglichst orthogonale Merkmale besitzen.
- Die Konzentrationen einzelner gleichzeitig in Kunststoffen vorhandener Leuchtstoffe sollen so aneinander angepasst werden, dass diese möglichst mit gleicher oder ähnlicher Intensität Licht emittieren. Wie in [Bru12] gezeigt, kann dadurch die Güte der Klassifikation deutlich gesteigert werden.
- Die Anregungsspektren sollten möglichst breitbandig sein, damit die Absorptionsintensität möglichst maximiert werden kann. Aus systemtechnischer Sicht sollen die Leuchtstoffe möglichst in überlappenden Wellenlängenbereichen absorbieren. Dieser Aspekt ermöglicht die kosteneffektive Anregung mit der gleichen Lichtquelle und der gleichen optischen Filteranordnung.
- Leuchtstoffe müssen Licht in einem Wellenlängenbereich absorbieren, indem kommerzielle Lichtquellen wie LEDs, Laser-Dioden etc. verfügbar sind.
- Leuchtstoffe müssen möglichst räumlich homogen in die Kunststoffe eingebracht werden, weil Schwankungen in der Intensität, speziell im Verhältnis zur Autofluoreszenz, zu schlechter Klassifikationsgüte führen kann.

An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass diese Anforderungen den „Idealen" Leuchtstoff skizzieren und aus vielfachen chemischen und physikalischen Limitierungen nicht gleichzeitig vollständig umsetzbar sind. Leuchtstoffe sind zumeist nur bedingt anpassbar aus chemischer Sicht und variieren ihr Verhalten auch in Abhängigkeit der Kunststoffe, in die sie eingebracht werden. Viele der zuvor geschilderten Anforderungen stehen zumeist hinsichtlich der Umsetzung in Widerspruch zu anderen, sodass immer ein Kompromiss bei der Auswahl geeigneter Leuchtstoffe erforderlich ist.

4.6 Fluoreszenzcodierung

Codierung beschreibt im Allgemeinen den Vorgang, bei dem eine originale Zeichenmenge aus einem Quell-Alphabet mit $Q = \{q_1, q_2, q_3 ... q_N\}$ mit N Zeichen auf eine Bildzeichenmenge $B = \{b_1, b_2, b_3 ... b_M\}$ abgebildet wird. Ein einzelnes Objekt dieser Bildzeichenmenge wird als Code oder Code-Wort bezeichnet. Die kleinste elementare Einheit eines Codes wird als Codeelement bezeichnet. Je nachdem wie viele Signalzustände Z zur physikalischen Realisation eines Code-Elements verwendet werden, spricht man von binären ($Z = 2$), ternären ($Z = 3$) oder quaternären ($Z = 4$) Codeelementen. Übertragen auf die Idee der Fluoreszenzcodierung kann ein Signalzustand beispielsweise durch die Präsenz oder Absenz eines bestimmten Leuchtstoffs, dessen spektrale Form oder einen anderen Zustand beschrieben werden (vgl. Abbildung 4.19). Die zu codierende Original-Zeichenmenge entspricht der Menge aller N Kunststoffe, die eindeutig identifiziert werden sollen. Verwendet man beispielsweise eine Binärcodierung, so können mit

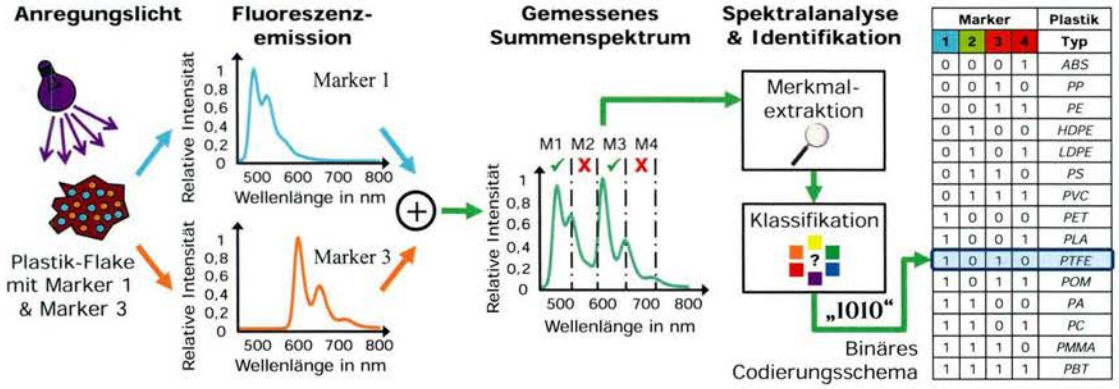


Abbildung (4.19): Prinzip der optischen Identifikation von Kunststoffen basierend auf binären Codes, die durch die Präsenz oder Absenz von Fluoreszenzmarkern definiert werden.

$Z = 2$ Codeelementen $N = 2^2 = 4$ Kunststoffe eindeutig markiert werden (vgl. Abbildung 4.19). Setzt man hingegen ternäre Codeelemente ein, so können mit $Z = 3$ Codeelementen bereits $3^2 = 9$ Kunststoffe markiert werden. In Analogie zu Nachrichtensystemen kann dadurch die Bandbreite bzw. die Anzahl an eindeutig markierbaren Kunststoffen erhöht werden. Wendet man Binärkodierung an, so kann z.B. der Signalzustand „1“ durch die Präsenz und „0“ durch die Absenz der Fluoreszenzemission definiert werden. Bei Ternärcodierung wird hingegen noch ein weiterer Signalzustand benötigt, sodass man zwischen 3 verschieden Zuständen eindeutig unterscheiden können muss. Wählt man beispielsweise die Fluoreszenzintensität als Merkmal aus, so müsste zwischen drei verschiedenen Intensitätswerten unterschieden werden, wobei der Abstand zwischen den Intensitätswerten/Intensitätsstufen im Vergleich zur Binärcodierung geringer wird. Dies hat zur Folge, dass der Störabstand und damit das erreichbare SNR verringert wird. Wie in [Bru11] beschrieben, führt dies zu einer signifikanten Verschlechterung der Klassifikation. Damit diese Verschlechterung kompensiert werden kann, sind beispielsweise höhere Leuchtstoffkonzentrationen notwendig. Aufgrund dieses Nachteils und der eng begrenzten Zahl von im Rahmen dieser Arbeit untersuchbaren Kunststoffen wird eine einfache Binär-Codierung mit den 4 Leuchtstoffen M1, M2, M3 und M4 eingesetzt, womit insgesamt 2^4-1 = 15 Kunststoffe eindeutig markiert werden können (Codewort „0000“ wird nicht verwendet und ist für unmarkierte Kunststoffe reserviert). Auch Fehlererkennung und Fehlerkorrektur sind nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

4.7 Definition der Kunststoff-Leuchtstoff-Kombinationen

Die messtechnischen Untersuchungen der zur Verfügung stehenden Leuchtstoffe und Polymere in Abschnitt 4.4 haben gezeigt, dass die spektrale Form und Intensität der Fluoreszenzemission einer Reihe von Einflüssen unterliegen. In der Literatur ist bis zum heutigen Zeitpunkt kein Modell bekannt, welches die chemische Wechselwirkung der Leuchtstoffe untereinander und mit dem Kunststoff vollständig abbildet. Während ein bestimmter Leuchtstoff beispielsweise in einem Kunststofftyp eine für die Klassifikation befriedigende Leuchtstoffintensität liefert, kann dieser in einem anderen Kunststofftyp

beispielsweise gar nicht nachgewiesen werden. Durch die durchgeführten spektroskopischen Messungen wurden zum Teil erhebliche Unterschiede der emittierten Fluoreszenzintensitäten einzelner Leuchtstoffe in den Kunststoff-Leuchtstoff-Compounds sowie eine nahezu vollständige Absorption einzelner Leuchtstoff-Fluoreszenzen durch kunststoffeigene Farbpigmente in einem Teil der Kunststoffe festgestellt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden 15 Kunststofftypen entsprechend dem binären Codierungsschema mit eindeutigen Kombinationen der 4 in Abschnitt 4.4 untersuchten Leuchtstoffe markiert. Ein Marker entspricht dabei einem Code-Element, die Kombination der Präsenz und Absenz der 4 ausgewählten Marker M1 bis M4 definiert ein Code-Wort. Da präzise Vorhersagen hinsichtlich Fluoreszenzintensität, spektraler Form der Emissionsspektren sowie Wechselwirkungen zwischen Leuchtstoffen und Kunststoffen auf Modellbasis nicht getroffen werden können, führt mit Hinblick auf die Bestimmung der für eine hohe Klassifikationsgüte erforderlichen Konzentrationen und Zuordnung von Markerkombinationen (Code-Wörter) zu Kunststoffen nur ein iterativer Herstell- und Messvorgang zum Ziel. Dieser iterative Vorgang wurde nur für 5 der 15 erforderlichen Kunststoff-Leuchtstoff-Compounds gemeinsam mit dem Hersteller der Leuchtstoffe vorgenommen, um Entwicklungskosten einzusparen. Für die restlichen 10 der 15 zu markierenden Kunststoffe wurde die möglichst vorteilhafte Zuweisung von Leuchtstoff Kombinationen zu Kunststoffen basierend auf den Messergebnissen in Abschnitt 4.4 sowie durch Anwendung des empirischen Modells in Abschnitt 4.4.3 getroffen. Dies ist letztlich auch bei breitem Einsatz des Sortierkonzepts in der Praxis erforderlich, bei dem mehrere Hundert oder Tausend Kunststoffe involviert sind.

Damit möglichst geringe Fehlklassifikationsraten erzielt werden können, wurde bei der Definition der optimalen Kunststoff-Leuchtstoff Kombinationen auf folgende Punkte besonders geachtet:

- Möglichst gleiche Intensitäten der Emission der eingesetzten vier Leuchtstoffe entsprechend den Erkenntnissen aus Abschnitt 4.4.1
- Zuordnung höherer Konzentrationen zu dunklen Kunststoffen entsprechend den Relationen in Tabelle 4.5.
- Zuordnung von Codes/Leuchtstoffkombinationen mit möglichst wenigen oder nur einem Leuchtstoff zu dunklen bzw. stark absorbierenden Kunststoffen, um die erforderliche Masse der jeweiligen Farbstoffe zu reduzieren.
- Begrenzte Menge an im Rahmen der vorliegenden Arbeit verfügbaren Leuchtstoffen auf: 1 g M1, 1 g M2, 100 mg M3 und 200 mg M4.
- Zuweisung von Leuchtstoffkombinationen zu jenen farbigen Kunststoffen, deren kombinierte Fluoreszenzemission entsprechend dem Modell in Gleichung 4.13 nicht oder nur geringfügig durch die Absorption der kunststoffeigenen Farbpigmente beeinflusst wird.

Eine Hauptproblematik im Zusammenhang mit der Fluoreszenzmarkierung von Kunststoffen besteht in der Präsenz von Autofluoreszenz der Polymere, deren spektrale Ausprägung und Intensität wie in Abschnitt 4.4.4 gezeigt im Verhältnis zur Fluoreszenzintensität der Leuchtstoffe erheblich variieren kann. Da nur eine begrenzte Masse an Leuchtstoffen im Kontext dieser Arbeit zur Verfügung stand, wurden nur Kunststoffe untersucht, deren Autofluoreszenzintensität im Vergleich zur maximalen Fluoreszenzintensität von M2 mit 1ppm in Delrin Natur bei 50 % liegt (siehe Abschnitt 4.4.3).

Unter diesen Bedingungen wurde Tabelle 4.10 mit den 15 Kunststoff-Leuchtstoff Kombinationen erstellt. Die vom Leuchtstoffhersteller in Chloroform gelösten Leuchtstoff Kombinationen wurden von einem kunststoffverarbeitenden Institut zur Einbringung in die Kunststoffe mit den zuvor iterativ bestimmten Einbringungskonzentrationen zugeleitet. Zuvor war die Extrahierung der Leuchtstoffe aus dem Chloroform erforderlich. Auf diese Weise wurden die insgesamt 15 Kunststoffe mit jeweils ca. 6 kg in Form von extrudiertem Granulat für die Evaluierung des Prototyp-Messsystems (siehe Abschnitt 7.2) erzeugt, auf deren Basis die Evaluierung des Messsystems durchgeführt wurde.

Tabelle (4.10): Festlegung der 15 Kunststoff-Leuchtstoff-Kombinationen und Angabe der für jede Kombination zuvor iterativ bestimmter erforderlichen Konzentrationen der 4 verfügbaren Leuchtstoffe (M1 bis M4). Die Markerkonzentrationen wurden so angepasst, dass sich die maximalen Intensitäten der Fluoreszenzemissionen innerhalb eines Kunststoffs relativ zueinander nur geringfügig voneinander unterscheiden. In Summe ergeben sich mit Hinblick auf die Testmessungen am Prototypen die maximal zur Verfügung gestellten Leuchtstoffmassen (1 g M1, 1 g M2, 100 mg M3 und 200 mg M4). Abkürzungen: Acrylnitril-Styrol-Acrylester (ASA); Polybutylenterephthalat (PBT); Polyoxymethylen (POM);Polyamid (PA) Delrin ist eine eingetragene Marke von Dupont; Ultraform ist eine registrierte Marke der BASF; Luran ist eine registrierte Marke von Styrolution; Hostaform ist eine registrierte Marke der Ticona; Pocan ist eine eingetragene Marke von Lanxess; Tenac ist eine eingetragene Marke von Asahi Kasei Chemicals.

Code-Wort	Kunststoffmarke	Kunststofftyp	Einbringungskonzentration in ppm			
			M1	M2	M3	M4
1	Ultramid® Rotbraun	PA	0	0	0	9
2	Delrin® Gelb	POM	0	0	2,5	0
3	Ultraform® S2320 Natur	POM	0	0	1	2,5
4	Hostaform® SW Grün	POM	0	1	0	0
5	Ultraform® S2320 Natur	POM	0	0,5	0	2,5
6	Hostaform® C13031 XF	POM	0	0,5	1	0
7	Pocan® B1508 Natur	PBT	0	0,5	1	2
8	Delrin® Schwarz	POM	90	0	0	0
9	Delrin® Grau	POM	0,3	0	0	6
10	Tenac® 3010 Natur + CPM51049 (1 %)	POM	0,1	0	1	0
11	Delrin® Natur	POM	0,1	0	1	2,5
12	Luran® Schwarz	ASA	70	160	0	0
13	Hostaform® SW Grau	POM	0,25	1,2	0	6
14	Tenac® 3010 Natur + CPM31006(1 %)	POM	0,1	0,5	1	0
15	Tenac® 3010 Natur	POM	0,1	0,5	1	2,5

KAPITEL 5

Entwicklung des Systemkonzepts

Basierend auf den Erkenntnissen und Messergebnissen hinsichtlich der zur Verfügung gestellten Prototyp-Leuchtstoffe aus Kapitel 4 wurde ein Systemkonzept zur Erfassung und Klassifizierung der Fluoreszenzstrahlung, die von den in die Kunststoff-Flakes eingebrachten Leuchtstoffkombinationen ausgeht, erarbeitet. Bei der Entwicklung des Systemkonzepts steht neben der technischen Umsetzbarkeit auch der wirtschaftliche Aspekt der eingesetzten Komponenten im Fokus. Ziel dieses Kapitels ist es, das zu diesem Zweck entwickelte Systemkonzept vorzustellen, die Dimensionierung der einzelnen optischen Komponenten zu beschreiben und auf die Auswahl geeigneter Systemkomponenten näher einzugehen. Das Systemkonzept gliedert sich dabei im Wesentlichen in die folgenden zwei Gruppen: Optische Erfassung der morphologischen Information der Kunststoff-Flakes sowie spektroskopische Erfassung der von den Leuchtstoffen emittierten Fluoreszenzspektren. Basierend auf diesem Konzept wurde ein Prototyp entwickelt, der in Kapitel 7 näher erläutert wird.

5.1 Anforderungen an das Messsystem

Unter Berücksichtigung der Eigenschaften der zu sortierenden Kunststoffe sowie der zur Markierung eingesetzten Leuchtstoffe werden folgende grundsätzlichen Anforderungen an das Messsystem zur Aufnahme von Fluoreszenzemissionslicht von Kunststoff-Flakes (Mahlgut) gestellt:

Anzahl der Kunststoffe: Insgesamt sollen im Rahmen der vorliegenden Arbeit 15 verschiedene mit Leuchtstoffen markierte Kunststoffmarken klassifiziert und sortiert werden, die sich im zu Grunde liegenden Kunststoff-Typ oder in der Farbausprägung unterscheiden. Diese liegen in Form von kleinen Partikeln bzw. Flakes vor, die im Rahmen eines Mühlvorganges aus größeren Kunststoff-Komponenten erzeugt wurden. Als Kunststoffe wurden die in der Praxis für industrielle Applikationen gängige Typen POM, PBT und ASA ausgewählt. Eine exakte Aufstellung der ausgewählten Kunststoff-Sorten ist in Tabelle 4.10 zu finden. Die Limitierung auf 15

Kunststoff-Sorten ist vor allem durch die begrenzte Anzahl an verfügbaren Leuchtstoffen im Rahmen dieser Arbeit zu begründen.

Flakeabmessung: Das Prototyp-Messsystem muss in der Lage sein, Flakes mit einem Durchmesser zwischen 3 mm und maximal 9 mm zu verarbeiten. Für die Bestimmung dieser Grenzen wurden u.a. die Flakeabmessungen aus digitalen Bildaufnahmen von typischem industriellen Mahlgut verschiedener Kunststoffe durch Anwendung morphologischer Bildverarbeitungsoperationen- und Partikel-Analysen ermittelt (siehe Abschnitt 5.3). Das untere Limit von 3 mm wurde gewählt, da kleine Flakes sehr schwierig messtechnisch sortiert werden können und diese nur einen geringen Anteil zum Massendurchsatz beitragen. Zu große Flakes wiederum können zu einer Verstopfung der Vereinzelungsvorrichtungsvorrichtung und Sortiereinheiten führen.

Leuchtstoffe: Die Markierung der ausgewählten Kunststoffe erfolgt mit Hilfe der 4 in Kapitel 4 untersuchten organischen Leuchtstoffe M1 bis M4, deren Fluoreszenzemission messtechnisch zu erfassen und klassifizieren ist.

Messrate: Die Verarbeitungsgeschwindigkeit als einer der Kernparameter für Sortieranlagen wird durch die Masse an Kunststoff-Flakes bestimmt, die pro Stunde sortiert werden soll. Als Zielvorgabe im Rahmen dieser Arbeit sollen mindestens 10 kg Kunststoff-Flakes pro Stunde entsprechend klassifiziert und in weiterer Folge sortiert werden können. Prinzipiell soll das zu konzipierende Messsystem auch in der Lage sein, mit entsprechenden Anpassungen (z.B. Arbeitsabstand, Optik, etc.) einen Massendurchsatz von bis zu 250 kg pro Stunde zu erreichen.

Strahlungsleistung der Anregung: Da zur Erzielung einer hohen Messrate die Erfassungszeit so kurz wie möglich sein muss und darüber hinaus auch die Konzentration der Fluoreszenzleuchtstoffe in den Kunststoffproben gering sein soll, ist eine entsprechend intensive Anregungsquelle erforderlich. Die Intensität des Anregungslichts muss so gewählt werden, dass für jeden Fluoreszenzleuchtstoff eine möglichst starke Fluoreszenzemission erreicht wird, dabei jedoch noch keine (nichtlinearen) Sättigungseffekte eintreten. Diese würden die notwendige Messsignalverarbeitung signifikant stören und eine Klassifikation mit hoher Qualität unmöglich machen. Marktrecherchen des Autors ergaben, dass sich fokussierte Highpower LEDs mit Bestrahlungsstärken von mehreren Tausend W/m^2 und Laserdioden unter Berücksichtigung der für die Anregung der vorhandenen Leuchtstoffe erforderlichen Wellenlängen prinzipiell eignen. Der Vorteil von LEDs liegt speziell in den verhältnismäßig geringen Anschaffungskosten sowie in der hohen Lebensdauer.

Anregungswellenlänge: Neben der Anregungsintensität ist vor allem die Anregungswellenlänge von großer Bedeutung. Zur Reduktion der Systemkomplexität und der Systemkosten ist ein Wellenlängenbereich zu bevorzugen, mit dem gleichzeitig alle zur Verfügung gestellten Leuchtstoffe ausreichend stark zur Fluoreszenz angeregt werden können. Entsprechend der Untersuchungen in Abschnitt 4.2 liegt die beste Anregungswellenlänge bei ca. 440 nm.

Empfindlichkeit des photoelektrischen Spektralsensors: Der eingesetzte bildgebende Sensor muss in Folge der äußerst geringen Fluoreszenzintensität und der erforderlichen hohen Verarbeitungsgeschwindigkeit über eine möglichst hohe Empfindlichkeit im Wellenlängenbereich von 450 nm bis 850 nm verfügen, in welchem die eingesetzten Leuchtstoffe fluoreszieren. Aus wirtschaftlichen Gründen sollen nach Möglichkeit Sensoren eingesetzt werden, die industriellen Qualitätsgraden genügen und daher im Vergleich zu Sensoren, welche oftmals in Forschungsapplikationen eingesetzt werden, über keine aktiven Kühlungsmaßnahmen zur Reduzierung von Signalrauschen verfügen.

Field of View Das System muss in der Lage sein, Kunststoff-Flakes messtechnisch zu erfassen, die auf einem Förderband mit einer Breite von 190 mm transportiert werden.

5.2 Systemüberblick

In Zusammenarbeit mit einem kunststoffverarbeitenden Betrieb - industriellem Partner - und unter Berücksichtigung der in Abschnitt 5.1 definierten Systemanforderungen wurde das in Abbildung 5.1 dargestellte Konzept einer Kunststoffsortieranlage zur Separation verschiedener Kunststoffe entwickelt. Im Detail entspricht dieses einem Mikro-Sortiersystem, mit dem kleine Flakes mit Abmessungen von einigen mm sortiert werden kann. Damit der erforderliche Massendurchsatz auch bei verhältnismäßig kleinen Flakes unter Berücksichtigung der limitierten Aufnahme- und Verarbeitungs-Geschwindigkeit des Messsystems erreicht werden kann, wurde das Prinzip der parallelen Verarbeitung von Kunststoff-Flakes angewandt. Das konzipierte Messsystem ist in der Lage, sowohl morphologische Information (Größe, Position und Durchmesser der Flakes) als auch funktionelle Information in Form der Fluoreszenzspektren von den am Förderband transportierten Flakes zu erfassen und zu verarbeiten.

Am Beginn der Verarbeitungskette befindet sich, wie aus Abbildung 5.1 hervorgeht, ein Behälter, der als Buffer/Speicher für die dem System zuzuführenden Kunststoff-Flakes dient. Damit die Kunststoffe mit hohem Massendurchsatz klassifiziert und danach voneinander getrennt werden können, werden diese durch eine *Vereinzelungsvorrichtungsvorrichtung*, welche aus einer Kombination von elektro-mechanischem Rüttler und Kamm besteht, räumlich separiert. Die durch die *Vereinzelungsvorrichtungsvorrichtung* zugeführten Kunststoff-Flakes werden entlang von bis zu 18 parallelen Bahnen den jeweiligen Aufnahmesystemen zugeführt. Zur Erfassung der morphologischen Information wird ein *Morphologie-Aufnahmesystem* eingesetzt, das im Wesentlichen eine digitale Zeilenkamera in Kombination mit einer Linienbeleuchtung verwendet. Im Vergleich zum nachfolgenden *Spektral-Datenaufnahmesystems* verfügt dieses über eine wesentlich höhere räumliche Auflösung und Aufnahmegeschwindigkeit. Dies gewährleistet eine akkurate Bestimmung der Größe und Position der vereinzelten Flakes am Förderband, die nicht zuletzt für eine exakte Ansteuerung der Absaugdüsen der Sortiereinheit erforderlich sind.

Die Fluoreszenzanregung der Kunststoff-Flakes wird mittels einem geeigneten LED-Linienlicht mit einer spektralen Bandbreite von 20 nm (FWHM) und optischem Kurzpassfilter vorgenommen. Pro Vereinzelungsbahn können prinzipiell sogar mehrere Linienlich-

ter gleichzeitig eingesetzt werden, da die Sättigungsgrenze der Fluorophore, wie in Abbildung 4.17 gezeigt, mit der vom eingesetzten Linienlicht unter Berücksichtigung der notwendigen spektralen Begrenzung im Fokus erreichte Bestrahlungsstärke von 2.500 W/m^2 nicht erreicht wird. Das Konzept verfügt somit noch über eine Reserve, um im Bedarfsfall das SNR weiter zu verbessern oder die notwendigen Konzentrationen der Fluorophore zu reduzieren. Das von jedem Kunststoff-Flake emittierte Fluoreszenzlicht wird mithilfe eines Spektral-Datenaufnahmesystems bestehend aus bildgebenden Spektrographen und 2D-Bildsensor erfasst. Streu- und Reflexionslicht wird durch entsprechende optische Anregungs- Emissionsfilter mit hoher Kantensteilheit, die jeweils am Linienlicht der Anregungsbeleuchtung sowie am Objektiv des *Spektral-Aufnahmesystems* befestigt werden, reduziert.

Die vom Spektral-Datenaufnahmesystem gelieferten elektrischen Messsignale werden parallel mit einem Digitalrechner (oder bei Bedarf mehreren) erfasst und verarbeitet, ebenso wie die Signale für die Ermittlung der notwendigen morphologischen Information. Die digitale Signal- und Bildverarbeitung inkludiert verschiedene Klassifikationsalgorithmen sowie Verarbeitungsroutinen. Jene für die Sortierung der Kunststoff-Flakes erforderlichen Informationen bzw. Steuersignale werden über eine Ethernet-Schnittstelle unter Verwendung des TCP/IP Protokolls an die speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) der Sortiereinheit weitergeleitet, welche zur Absaugung und den Transport der Flakes in die entsprechenden Auffangbehälter verwendet werden. Da nicht davon ausgegangen werden kann, dass die Geschwindigkeit industrieller Förderbänder hoch konstant ist, wird die Bandlaufgeschwindigkeit mit einem Sensor in Form eines Inkrementalgebers erfasst. Die räumliche Auflösung des für diese Arbeit eingesetzten Sensors beträgt 0,1 mm. Erst durch Einsatz des Inkrementalgebers ist die Synchronisation von Messeinrichtung und Sortiereinheit gewährleistet, beispielsweise mit Hinblick auf die Ermittlung und Angabe der exakten Lage jedes einzelnen Flakes auf dem Förderband.

Die Programme zur Steuerung des Spektral-Datenaufnahmesystems sowie für die Aufnahme, Verarbeitung und Auswertung der aufgenommenen Messsignale werden in LabVIEW© und C++ realisiert.

Für die Dimensionierung des Spektral-Datenaufnahmesystems (z.B. spektrale und räumliche Auflösung, Arbeitsabstand, etc.) und der optischen Komponenten (z.B. Linsen, Filter, etc.) sowie zur Berechnung der erforderlichen Messrate wurden zunächst die Abmessungen der zu sortierenden Kunststoff-Flakes ermittelt, um daraus wie im folgenden Abschnitt beschrieben, die notwendige Messrate zu bestimmen.

5.3 Bestimmung der notwendigen Sortiergeschwindigkeit

Die notwendige Sortiergeschwindigkeit hängt neben dem geforderten Massendurchsatz im Wesentlichen von den Abmessungen der Kunststoff-Flakes sowie deren spezifischen Dichten ab. Durch Messung der Masse jeweils unterschiedlich großer Mengen von Flakes der in Tabelle 5.1 aufgelisteten Kunststoffsorten und anschließender Regressionsanalyse wurden die notwendigen Messraten in Abhängigkeit des gewünschten Massendurchsatzes ermittelt. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Kunststofftypen in folgende Mengenklassen eingeteilt: 50, 100, 150, 200, 300, 400 und 500 Flakes. Für jede Mengenklasse

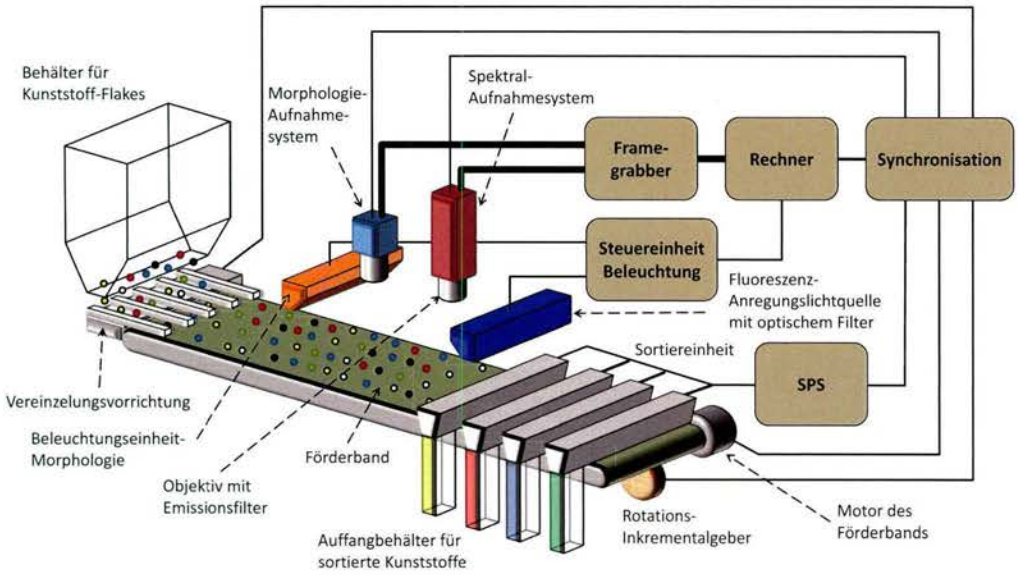
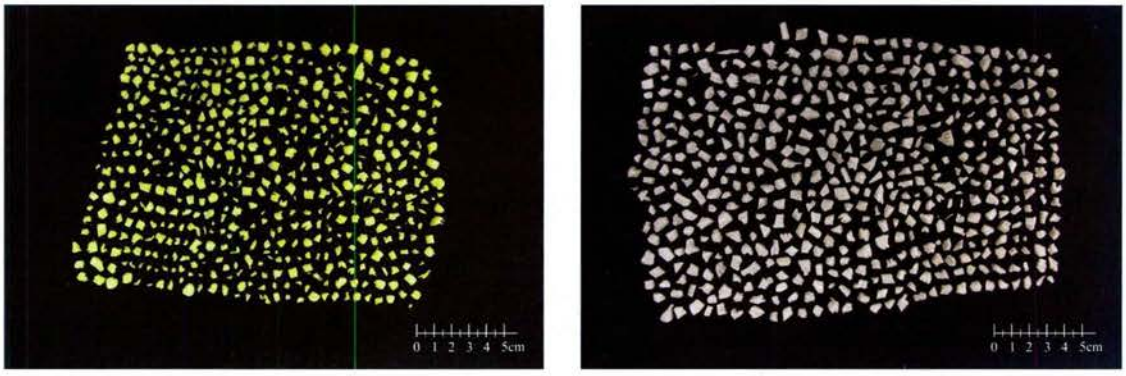


Abbildung (5.1): Konzept für die Integration des Messsystems in eine Mikro-Kunststoffsortieranlage für Flakes bestehend aus Kunststoffbehälter, Vereinzelung, Förderband, Messeinheit, Sortiereinheit und Auffangbehälter für jeden Kunststoff.

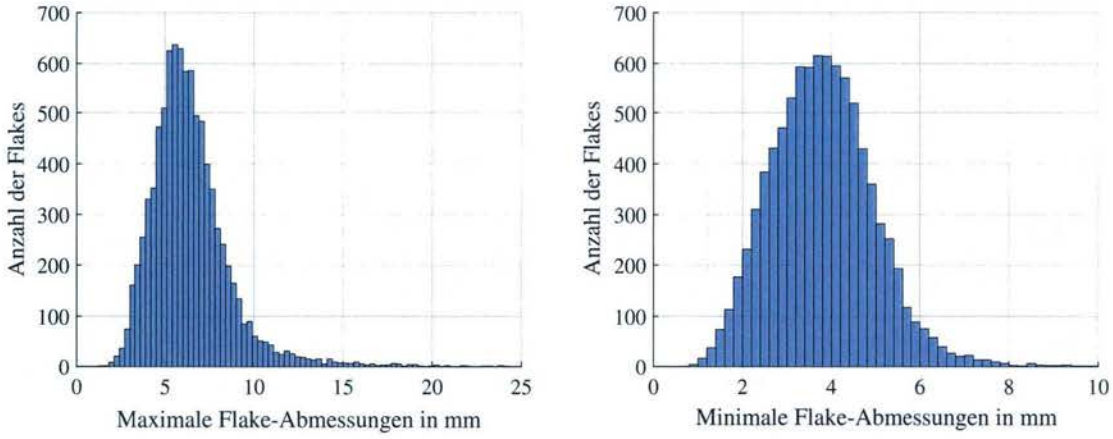
wurden die Flakes nach dem Zufallsprinzip ausgewählt, händisch separiert und auf einem Untergrund mit hohem Kontrast zu den Flakes platziert. Von jeder Mengenklasse wurde mit Hilfe einer hochauflösenden Kamera ein räumlich kalibriertes Digitalbild erstellt (Beispiele für Delrin Gelb und Grau mit jeweils 500 Flakes sind in Abbildung 5.2 dargestellt). Zur Auswertung der aufgenommenen Bilder wurde eine LabVIEW Applikation erstellt, die durch Anwendung einer automatisch ermittelten globalen Grauwert-Schwelle, bestimmt mit Hilfe der in NI Vision integrierten Clustering Methode ([Ins13]), die Kunststoff-Flakes als Objekte von Interesse segmentiert. Durch Applikation von morphologischen Grundoperationen (Erosion zum Entfernen von rauschbedingten Partikeln und Closing zur Eliminierung von Löchern) gefolgt von einer Partikelanalyse wurden für jedes Flake die entsprechenden maximalen und minimalen Abmessungen durch Bestimmung der Längen von Haupt- und Nebenachse der kleinsten, Flake-umschließenden (äquivalenten) Ellipsen bestimmt. Abbildung 5.3 zeigt die Histogramme der minimalen und maximalen Flakeabmessungen. Entsprechend diesen liegt der Mittelwert der maximalen Abmessung bei 6,4 mm während die durchschnittliche minimale Abmessung bei 3,8 mm beträgt. Für jede Mengenklasse wurde mit Hilfe einer Feinmesswaage das entsprechende Gewicht ermittelt. Basierend auf den Gewichtsinformationen wurde durch Extrapolation der mittels Regressionsanalyse ermittelten Ausgleichsgeraden für verschiedenen Kunststofftypen (siehe Abbildung 5.4 für Hostaform Natur und Luran Natur) die erforderlichen Messraten berechnet. Tabelle 5.1 zeigt eine Übersicht der maximalen und minimalen Flakeabmessungen sowie der erforderlichen Messraten für verschiedene Kunststofftypen. Offensichtlich und deutlich anhand dieser Tabelle zu er-

kennen ist, dass Kunststoff-Flakes mit größeren Abmessungen eine geringere Messrate erfordern im Vergleich zu Flakes mit kleineren Dimensionen. Entsprechend Tabelle 5.1 beträgt die maximal erforderliche Messrate für einen stündlichen Durchsatz von 10 kg Flakes/h 109 Flakes/Sekunde.



(a) Flakes Delrin Gelb **(b)** Flakes Delrin Grau

Abbildung (5.2): Bilder zufällig aus Mahlgut ausgewählter Kunststoff-Flakes (jeweils 500 Stück) der Sorten Delrin Gelb (a) und Delrin Grau (b)



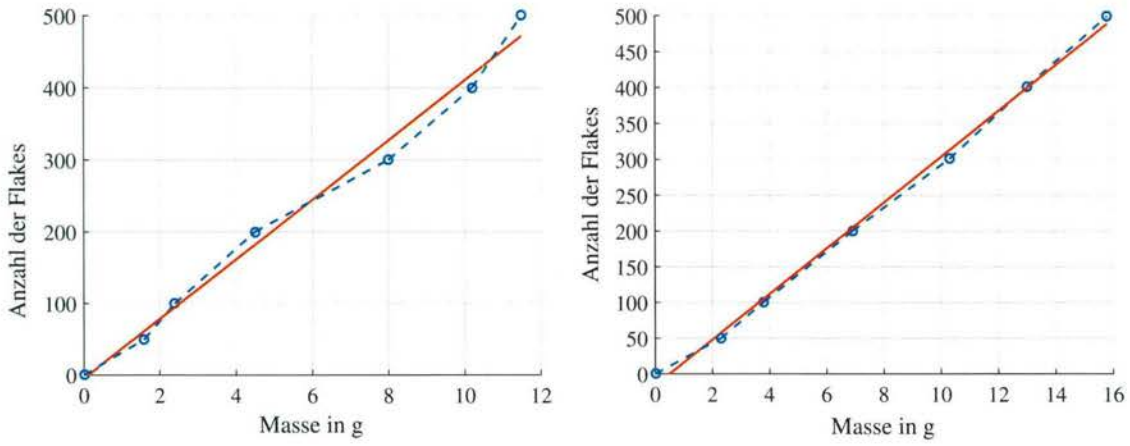
(a) **(b)**

Abbildung (5.3): Ergebnis der Untersuchungen des zu markierenden und für die weiteren Dimensionierungen zugrunde gelegten Kunststoff-Mahlguts. a) Histogramm der maximalen Flake-Abmessungen (7.762 Flakes). Der Mittelwert liegt bei 6,4 mm; b) Histogramm der minimalen Flake-Abmessungen (7.762 Flakes).

In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass die Flake-Abmessungen von den verwendeten Mühlsystemen und den darin verbauten Sieben abhängt, so dass die hier ermittelte erforderliche Messrate nur für Kunststoff Mahlgut übereinstimmt, die mit dem gleichen Mühlsystem wie die der Berechnung zu Grunde liegenden Flakes erzeugt wurden. Als Ausgangswert für die Dimensionierung beider optischen Messsysteme wurde deshalb ein um 10 % höherer Wert von 120 Flakes/Sekunde gewählt, um den gewünschten Massendurchsatz auch bei etwas kleineren mittleren Flakeabmessungen noch gewährleisten zu können. Entsprechend der unterschiedlichen Flake Abmessungen für verschiedene

Tabelle (5.1): Flake-Abmessungen der untersuchten Kunststoffe und daraus abgeleitete Messraten für Massendurchsätze MD von 10 kg/h und 150 kg/h. d_{max} bezeichnet den Mittelwert der Hauptachsenlänge der äquivalenten Ellipse, d_{min} den Mittelwert der Nebenachsenlänge der äquivalenten Ellipse, welche die einzelnen Flakes umschließen. f_{min} bezeichnet die zum Erreichen eines gewünschten Massendurchsatzes von Flakes erforderliche minimale Messrate.

Kunststoff	d_{max} in mm	d_{min} in mm	MD= 10 kg/h	MD= 150 kg/h
			f_{min} in Flakes/s	f_{min} in Flakes/s
Delrin Gelb	1,4 ≤ 5,5 ≤ 12,6	0,9 ≤ 3,5 ≤ 6,6	109	1.638
Delrin Grau	1,3 ≤ 7,1 ≤ 20	1,1 ≤ 4,4 ≤ 8,4	49	723
Hostaform	2,2 ≤ 5,5 ≤ 19	1,4 ≤ 3,4 ≤ 7	94	1.397
Luran	2,9 ≤ 6,7 ≤ 19	1,4 ≤ 4 ≤ 8,6	89	1.331
Minlon	1,9 ≤ 7,7 ≤ 20	1,2 ≤ 4,2 ≤ 10,7	53	792



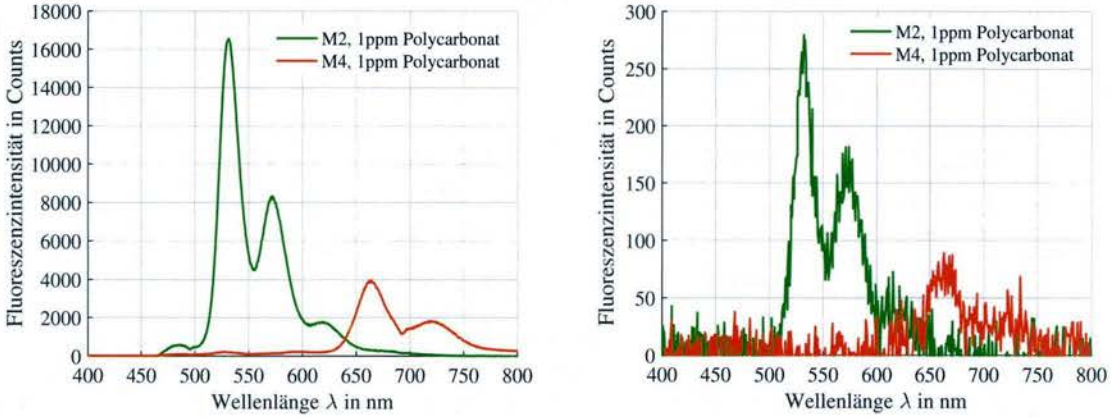
(a) Hostaform Natur **(b)** Luran Natur

Abbildung (5.4): Darstellung der Anzahl an Kunststoff-Flakes in Abhängigkeit der Masse für die Kunststofftypen Hostaform Natur (a) und Luran Natur (b). Die gemessenen Werte werden durch blaue Kreise symbolisiert. Durch Extrapolation der berechneten Ausgleichsgeraden (rote durchgezogene Linien) kann die in Abhängigkeit des zu erzielenden Massendurchsatzes erforderliche Anzahl an Flakes bestimmt werden, welche pro Sekunde verarbeitet werden müssen (Messrate).

Kunststofftypen in Tabelle 5.1 ist zu vermuten, dass diese mit verschiedenen Mühlen respektive Sieben gemahlen wurden.

5.4 Erfassung der funktionellen Information

Durch die parallele Aufnahme und Auswertung der von Kunststoff-Flakes auf bis zu 18 Bahnen emittierten Fluoreszenzspektren kann die notwendige minimale Sortierrate von 120 Flakes pro Sekunde erreicht werden. Als Erfassungseinheit grundsätzlich möglich sind ein Spektral-Datenaufnahmesystem mit Glasfaseradapter oder Objektiv (hinsichtlich mechanischer Robustheit und Systemkomplexität zu bevorzugen) sowie eine parallele Anordnung von 18 Einkanalspektrometern mit separatem Glasfasereingang.



(a) CCD Punkt Spektrometer **(b)** CMOS Punkt Spektrometer

Abbildung (5.5): Fluoreszenzemissionsspektren der Leuchtstoffe S13 und Tas063.2, die mit 1 ppm in Polycarbonat eingebracht und mittels Punktspektrometern basierend auf BTCCD (a) und CMOS Bildsensoren aufgenommen wurden. Bei beiden Aufnahmen wurde der identische optische Messaufbau eingesetzt. Beide Spektrometer verfügen zudem über die gleiche numerische Apertur sowie über identische Schlitzbreiten. Deutlich zu erkennen ist das wesentlich stärkere Rauschen im Fall des CMOS Bildsensors, der somit für diese Applikation nicht geeignet ist

Abbildung 5.5 zeigt den Vergleich von Emissionsspektren für M4 und M2, jeweils aufgenommen mit einem Punktspektrometer mit back-thinned CCD (BTCCD) Sensor und CMOS Sensor. Beide Spektrometer wurden mit identischem optischen Setup (identische Bestrahlungsstärke der Anregung von ca. 2.500 W/m^2, Glasfaser mit 100 µm Kerndurchmesser, sowie Kollimationsoptik mit Numerischer Apertur = 0,22, Belichtungszeit T_{exp} = 10 ms, Schlitzbreite von 700 µm) eingesetzt. Während im Falle des sensitiven BT-CCD Sensor für M2/M4 (jeweils 1ppm, eingebracht in Polycarbonat) hohe SNR-Werte von 45 dB/36 dB erreicht werden, ermöglicht der CMOS Bildsensor nur SNR-Werte von 12 dB/0,36 dB. Im Fall von M4 ist das von CMOS Sensor gelieferte SNR für die Klassifikation der Spektren mit hoher Güte unzureichend. Im Vergleich zu diesen Punktspektrometern können mit der Labor-Spektralkamera bei identischer Bestrahlungsstärke der Anregung für die Emissionsspektren von M2/M4 SNR-Werte von 28 dB/18 dB erzielt werden, die speziell im Vergleich zum CMOS Bildsensor deutlich höher sind. Eine vom Autor durchgeführte Marktrecherche zeigt, dass der günstigste Preis für ein Punktspektrometer mit CMOS-Bildsensor bei ca. 600 € liegt, während ein Punktspektrometer mit CCD-Bildsensor im Bereich von ca. 2.000 € liegt. Im Vergleich dazu verursacht ein bildgebendes Spektral-Datenaufnahmesystem mit CCD-Bildsensor Kosten, die ungefähr in der Höhe von 10.000 € liegen. Im Vergleich zu kostengünstigen CMOS Punktspektrometern verursacht die Lösung mittels Spektral-Datenaufnahmesystem und CCD-Bildsensor ab etwa 17 Kanälen im Vergleich zu kostengünstigen CMOS Punktspektrometern geringere Kosten, stellt ein höheres SNR zur Verfügung und ist zudem mit geringerem technischen Aufwand realisierbar. Neben einem deutlich besseren SNR kann durch Verwendung von bildgebenden Spektrometern eine wesentlich höhere räumliche Auflösung im Vergleich zu klassischen Einkanal- bzw. Punktspektrometern erzielt werden, welche jeweils nur einen einzigen Messpunkt am Objekt aufnehmen. BTCCD Spektrometer würden im Vergleich zu Spektral-Datenaufnahmesystem mit industriellen CCD Bildsen-

soren zwar ein besseres SNR erzielen, jedoch auch deutlich höhere Kosten (ca. 3.500 € pro Punktspektrometer) verursachen. Aus den genannten Gründen wird ein VNIR Spektral-Datenaufnahmesystem mit CCD-Bildsensor im Rahmen der vorliegenden Arbeit realisiert und eingesetzt, dessen Dimensionierung im folgenden Abschnitt erläutert wird.

5.4.1 Dimensionierung

Ausgangspunkt der Dimensionierung des Spektral-Messsystems stellen folgende Parameter dar:

- Erforderliche Messrate: 120 Flakes pro Sekunde
- Anzahl der parallelen Vereinzelungskanäle respektive Bahnen: 18
- Förderbandbreite: 190 mm
- Flake-Abmessungen: 6,4 mm, Min. Flake Durchmesser: 3,5 mm

Bildgebende Spektrographen verfügen über eine Apertur, deren Länge mit jener von 2/3 Zoll oder 1 Zoll Bildsensoren übereinstimmt. In der vorliegenden Arbeit soll wie später noch beschrieben ein bildgebender Spektrograph eingesetzt werden, der für 2/3 Zoll Bildsensoren mit einer Länge von 8,8 mm geeignet ist. Da sowohl die Optik als auch der bildgebende Spektrograph an den Rändern des Bildbereichs im Vergleich zur Mitte mit größeren Bildverzerrungen beaufschlagt sind, wird nicht der gesamte Bildbereich genutzt, sondern nur ca. 82 % bzw. 7,2 mm. Zur Erfassung der niedrigen Fluoreszenzintensitäten wird der Arbeitsabstand so niedrig wie möglich gewählt, wobei die wesentliche Limitierung durch die zur Verfügung stehenden Brennweiten industrieller Optiken gegeben ist. Speziell Optiken mit niedrigen Brennweiten tendieren zu erheblichen Verzerrungen und deutlich schlechteren optischen Auflösungen am Rande des Bildbereichs. Unter dieser Prämisse wurde ein Arbeitsabstand von 330 mm als geeignet ausgewählt. Basierend auf dem gewählten Arbeitsabstand und der, wie in Abbildung 5.6 dargestellt, zu erfassenden Förderbandbreite kann die erforderliche Brennweite f des Objektivs wie folgt berechnet werden:

$$f = \frac{g}{1 + \frac{W}{W'}}, \tag{5.1}$$

wobei W' die Breite des Bildfeldes (7,2 mm) ist und W die zu erfassende Förderbandbreite (190 mm) definiert. Durch Einsetzen der bekannten Werte für W' und W ergibt sich eine Brennweite von $f = 12$ mm wobei der Abbildungsmaßstab[1] $\beta = 1/26{,}5$ beträgt. Das räumliche Abtastintervall senkrecht zur Transportrichtung der Flakes (x-Richtung, across-track) wird durch die Pixelgröße des eingesetzten Bildsensors bestimmt. Geht man von einer Pixelgröße von 4,54 µm[2] aus, so beträgt das räumliche Abtastintervall Δx in x-Richtung 0,12 mm. Das räumliche Abtastintervall Δy in Transportrichtung (y-Richtung,

[1] Definition siehe Gl. 2.16

[2] Standard-Pixegröße bei 2/3' Bildsensoren mit ca. 3 MPixel

along-track) wird durch die Schlitzbreite des Spektrographen bestimmt, die in dieser Arbeit mit 30 µm festgelegt wurde, um einen guten Kompromiss zwischen der erreichbaren spektralen Auflösung und der erfassbaren Anzahl an Photonen, die pro Pixel auftreffen, zu erreichen. Vernachlässigt man zunächst die Punktverwaschungsfunktion (PSF), so ergibt sich unter Berücksichtigung der benötigten Brennweite des Objektivs ($f = 12$ mm) und der Schlitzbreite des Spektrographen (30 µm) sowie dem für die Anwendung geeigneten Arbeitsabstand g von 330 mm ein $\Delta y \approx 0{,}8$ mm. Geht man von einem beugungsbegrenzten System, einer maximal zu erfassenden Wellenlänge von 850 nm (maximale Wellenlänge des Leuchtstoffs M4) sowie einer Blendenzahl von 5,6 aus, so folgt unter Anwendung des Kriteriums der totalen Auflösung (siehe Abschnitt 2.3.7) eine tatsächliche Auflösung von

$$\Delta d_{AL} = 0{,}8 \text{ mm} + \frac{2{,}44 \cdot 5, \cdot 850 \cdot 10^{-6} \text{ mm}}{\beta} = 1{,}1 \text{ mm}.$$

Wird der Arbeitsabstand vergrößert, so ergibt sich entsprechend eine geringere Auflösung.

Der Mindestabstand (Lücke) $D_{F,min}$ zwischen zwei Flakes entlang einer Vereinzelungsbahn wird maßgeblich durch Δd_{AL} bestimmt (vgl. Abbildung 5.6b). Da sich die Flakes während einer Integrationsperiode des Bildsensors in y-Richtung bewegen, wird die $PSF(y)$ in Folge der Bewegungsunschärfe verschlechtert. Damit Fluoreszenzlicht von zwei aufeinanderfolgenden Flakes nicht auf das selbe Pixel des Bildsensors fällt, muss der Abstand $D_{F,min}$ zwischen zwei aufeinander folgenden Flakes mindestens 2* Δd_{AL} ($\approx$ 2,2 mm) sein (siehe Abbildung 2.10 in Abschnitt 2.3.4). Dies gilt unter der Voraussetzung, dass sich das Förderband während der Integrationszeit des Bildsensors genau um den Betrag von Δd_{AL} fortbewegt.

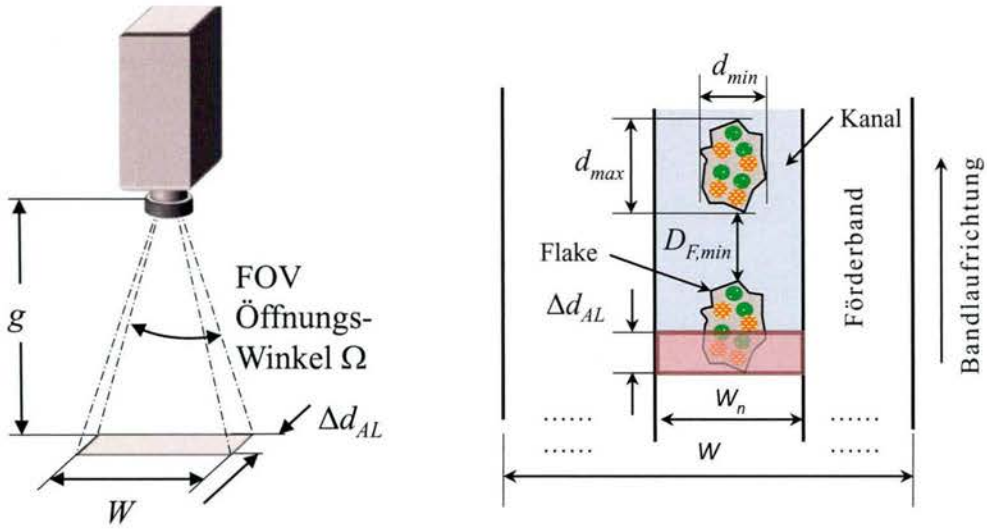
Für die Klassifikation jedes einzelnen Flakes ($d_{max} = 6{,}4$ mm), welche durch die Vereinzelungsvorrichtung der Länge nach in Transportrichtung ausgerichtet sind, muss das optische System bei $\Delta d_{AL} = 1{,}1$ mm und einem Mindestabstand $D_{F,min}$ zwischen zwei Flakes von 2,2 mm insgesamt einen Bereich von ca. $2 \cdot \Delta d_{AL} + d_{max} \approx 8 \cdot \Delta d_{AL}$ (Flakes + Lücken) am Transportband aufnehmen und verarbeiten. Bei den 120 zu sortierenden Flakes pro Sekunde (Massendurchsatz von 10 kg/h) und 18 Vereinzelungsbahnen kann die erforderliche Bildaufnahmerate f_{Spect} des spektralen Datenaufnahmesystems wie folgt berechnet werden:

$$f_{Spect} = \frac{f_{Flakes}}{N_{Chan}} \cdot \left(\frac{d_{max}}{\Delta d_{AL}} + 2 \right), \tag{5.2}$$

wobei f_{Flakes} die Anzahl an erforderlichen Flakes (120) pro Sekunde und N_{Chan} die Anzahl an Vereinzelungsbahnen (18) sind. Setzt man diese Werte in Gleichung 5.3 ein, so folgt daraus eine erforderliche Messrate von etwa 53 Erfassungsbereichen („Zeilen") pro Sekunde[3]. Aus der Auflösung $\Delta d_{AL} = 1{,}1$ mm und der Messrate von 53 1/s kann die erforderliche Transportgeschwindigkeit des Förderbands

$$v_F = 53 \text{ 1/s} \cdot 1{,}1 \text{ mm} = 58 \text{ mm/s} \tag{5.3}$$

[3]bei Berücksichtigung der LSF für ein beugungsbegrenztes Bildaufnahmesystem



(a) Erfassungsbereich **(b)** Grundriss einer Vereinzelungsbahn

Abbildung (5.6): Vereinfachte Darstellung des Erfassungsbereichs des bildgebenden Spektrographen (a) sowie der relevanten Flake-Parameter auf einer Vereinzelungsbahn (b). d_{max} und d_{min} beschreiben die maximalen und minimalen Abmessungen von Flakes (hier durch Polygone symbolisch dargestellt). W definiert die Breite des vom bildgebenden Spektrographen erfassten Messbereich (FOV), Δy entspricht dem räumlichen Abtastintervall in Transportrichtung der Flakes. Wn definiert die Breite eines Vereinzelungskanals. Ω beschreibt den Öffnungswinkel des Spektrograph-Objektivs. Damit die Fluoreszenzemission zweier aufeinander folgender Flakes räumlich in Förderband-Transportrichtung getrennt erfasst werden können, müssen diese mindestens durch die Distanz $D_{F,min}$ voneinander getrennt sein.

berechnet werden.

Tabelle 5.2 zeigt eine Übersicht der gewählten und berechneten Systemparameter des spektralen Datenerfassungssystems in Abhängigkeit des erforderlichen Massendurchsatzes. Höhere Massendurchsätze können unter Verwendung der identischen Komponenten (Bildsensor, Optik, etc..) erzielt werden, indem mehr Vereinzelungskanäle am Förderband optisch erfasst werden. Damit beispielsweise 150 kg anstatt 10 kg pro Stunde sortiert werden können, müssen statt 18 Bahnen 66 Bahnen auf einem breiteren Förderband mit ca. 540 mm Breite erfasst werden können. Dies ist bei Verwendung der identischen Optik nur möglich, wenn der Arbeitsabstand von 330 mm auf 750 mm mehr als verdoppelt wird. Dabei gilt zu berücksichtigen, dass eine Erhöhung des Arbeitsabstandes sowohl zu einer Erhöhung der räumlichen Abtastintervalle in x- und y-Richtung als auch zu einer Verschlechterung der räumlichen Auflösung (Verbreiterung der LSF) führt. Dies muss bei der Einstellung der Vereinzelungsvorrichtung zur räumlichen Separierung der Flakes am Förderband berücksichtigt werden.

5.4.2 Hardwareauswahl

Für die Erfassung der spektralen Information ist im Wesentlichen ein bildgebender Spektrograph und eine Digitalkamera erforderlich. In diesem Abschnitt wird die Auswahl dieser Komponenten näher erläutert werden.

Tabelle (5.2): Übersicht der gewählten und dimensionierten Parameter des spektralen Datenerfassungssystems in Abhängigkeit verschiedener Massendurchsätze. Die Angaben zur optischen Auflösung beziehen sich auf das Kriterium der Totalen Auflösung (siehe Kapitel 2.3.7). Bilderfassungsrate als auch Förderbandgeschwindigkeit werden jeweils unter Berücksichtigung der beugungslimitierten LSF angegeben. Dabei gilt zu berücksichtigen, dass die beugungslimitierten LSF in der Praxis nicht erreichbar ist. Aufgrund von optischen Verzerrungen und Bewegungsunschärfe ist die tatsächliche LSF stets etwas breiter.

Parameter	Parameter für Massendurchs. MD in kg/h			Einheit
	10	100	150	
Anzahl zu sortierender Flakes	120	1.200	1.800	
Anzahl an Flake Kanälen	18	52	66	
Flake-Abmessungen d_{min}	6,5	6,5	6,5	mm
Flake-Abmessungen d_{max}	3,9	3,9	3,9	mm
Spektrograph-Schlitzbreite	30	30	30	μm
Objektiv-Brennweite	12	12	12	mm
Blendenzahl	5,6	5,6	5,6	
Pixelgröße	4,54	4,54	4,54	μm
Pixel pro Zeile	1.584	1.920	1.920	
FOV Zeilenbreite in Objektebene	190	430	535	mm
Arbeitsabstand	330	600	750	mm
Spektrales Abtastintervall	0,41	0,41	0,41	nm/Pixel
Räumliche Abtastintervall Δx (across-track)	0,12	0,22	0,28	mm
Räumliche Abtastintervall Δy (along -track)	0,8	1,5	1,9	mm
Auflösung Δd_{AC} - Across Track bei λ = 600 nm/850 nm	0,34/0,43	0,62/0,79	0,78/0,99	mm
Auflösung Δd_{AL} - along-track bei λ = 600 nm/850 nm	1,01/1,1	2,44/2,6	3,06/3,27	mm
Erforderlicher Flake Mindestabstand - along-track $D_{F,min}$ bei λ = 600 nm/850 nm	2,02/2,21	4,88/5,22	6,13/6,55	mm
Bilderfassungsrate f_{Spect}	53	120	124	Hz
Förderbandgeschwindigkeit v_F	58	244	317	mm/s

Spektrograph

Umfangreiche Marktrecherchen des Autors für bildgebende Spektrographen im VNIR Wellenlängenbereich ergaben für die hier vorliegende Anwendung die in Tabelle 5.3 aufgelisteten Spektrographen, die auf dem Push-broom-Prinzip der zeilenweisen räumlichen Abtastung basieren. Auf Typenbezeichnungen wird aus Vertraulichkeitsgründen verzichtet.

Der Spektrograph Nr. 1 in Tabelle 5.3 verfügt für die beabsichtigte Anwendung über ein zu kleines Field of View (FOV) von maximal $\Omega = 34°$ (mit Field Expander) bzw. über eine zu geringe Breite des optischen Erfassungsbereichs. Da laut Hersteller keine andere Optik einsetzbar ist, kann der Sichtbereich auch nicht vergrößert werden, so dass dieses System für die hier angedachte Anwendung nicht einsetzbar ist, da die gewünschte Breite des Förderbands nur unter erheblicher Vergrößerung des Arbeitsabstands erfassbar wäre.

Spektrographen vom Typ Nr. 2 verfügen über eine im Vergleich zu anderen Herstellern größere Blenden-Öffnungszahl von f/2, wodurch mehr Licht auf den Bildsensor gelangt, was prinzipiell wünschenswert ist. Außerdem wird in Spektrograph Nr. 2 auf transmissive Optiken verzichtet um Streulicht bzw. chromatische und sphärische Abbildungsfehler zu vermeiden und die erfasste Lichtmenge zu maximieren. Der Preis dieses Systems, das über den notwendigen Wellenlängenbereich verfügbar wäre, beträgt aufgrund der speziellen Optik und größeren Blenden-Öffnungszahl allerdings etwa 30.000.- € (Stand 2016). Außerdem ermöglicht dieses System keine Integration von Kameras von Drittherstellern, sondern nur ausgewählte Systeme.

Spektrograph Nr. 3 und 4 basieren so wie Nr. 1 auf transmissiver Optik wobei Typ Nr. 3 nach dem Prism-Grating-Prism Prinzip aufgebaut ist (siehe Abbildung 3.3a). Während Typ Nr. 3 über eine spektrale Auflösung von 1,3 nm verfügt, ermöglicht Typ Nr. 4 eine schlechtere Auflösung von 2,8 nm bei einer spektralen Dispersion von ca. 98 nm/mm, die jedoch für die Erfassung der relativ breitbandigen Emissionsspektren (>200 nm) der Leuchtstoffe ausreichend ist. Der Preis des abbildenden Spektrographen vom Typ Nr. 3 beträgt im Vergleich zu Typ 1 mit ähnlichen Eigenschaften nur ca. 7.200.- € und kann zudem durch Wahl verschiedener Schlitzbreie auf verschiedenen Kameras entsprechend gut angepasst werden.

Die in Kapitel 3 beschriebene spektrale Erfassungseinheit der Laborversuchsstation verfügt über einen Spektrographen von Typ Nr. 2. Aufgrund jener im Rahmen der spektroskopischen Untersuchungen eingesetzter Leuchtstoffe (M1 bis M4) gemachten Erfahrungen mit dem baugleichen Spektrographen im Labormesssystem, sowie der hohen Anpassungsfähigkeit und Verfügbarkeit wird im Rahmen der vorliegenden Anwendung für den Aufbau des Prototyps der Spektrograph vom Typ Nr. 4 gewählt.

Für die zeilenförmige räumliche Abtastung benötigt der Spektrograph ein geeignetes Objektiv. Die Brennweite des Objektivs wurde mit 12 mm festgelegt, um eine möglichst lange Zeile von ca. 190 mm am Förderband abbilden zu können. Vor dem Objektiv wird ein optischer Langpass-Filter angebracht, welcher im Wesentlichen nur das von den Kunststoff-Flakes emittierte Fluoreszenzlicht durchlässt.

Tabelle (5.3): Marktrecherche (2016) verschiedener kommerziell verfügbarer und potentiell geeigneter bildgebender Spektrographen, die auf dem Prinzip von Push-broom-System basieren. In der Tabelle sind deren wesentliche Spezifikationen laut Herstellerangaben aufgelistet. Die Bewertung der Systeme erfolgt mit Farben nach einem Ampelsystem. Aus Gründen der Vertraulichkeit werden keine Typenbezeichnungen angeführt.

Parameter	Spektrograph 1		Spektrograph 2		Spektrograph 3		Spektrograph 4	
	Spezifikation	Bewertung	Spezifikation	Bewertung	Spezifikation	Bewertung	Spezifikation	Bewertung
Apertur	f/2,5		f/2,0		f/2,4		f/2,4	
Optik	Reflektiv		Transmissiv		/		PGP - Transmissiv	
Wellenlängenbereich in nm	400...1000		380...1000		400...1000		400...1000	
Spektrale Auflösung in nm	3,5		>2 (25 µm Slit)		1,3		2,8 (30 µm Slit)	
Maximale Bildgröße in mm	max 4,7 (spectral) x 11,8 (spatial)		max 6 (spectral) x 12 (spatial) mm		max 6,15 (spectral) x 14,2 (spatial)		max 6,15 (spectral) x 14,2 (spatial)	
Wellenlängen-Dispersion in nm/mm	127		100,77		97,5		97,5	
Smile in µm	<0,75		/		2,00		1,5	
Keystone in µm	<0,75		/		5,00		1	
Field of View	34° (mit Field Expander)		bestimmt durch Verwendete Optik		bestimmt durch Verwendete Optik		bestimmt durch Verwendete Optik	
Integration einer Kamera eines Drittherstellers möglich?	Nein		Nein		Ja		Ja	

Legende

Gut
Durchschnittlich
Schlecht

Bildsensor

Zur Aufnahme der vom Spektrographen gelieferten Spektralbilder ist eine 2D Digitalkamera erforderlich. Für die Auswahl der Kamera wurden im Zuge einer umfangreichen Literatur- und Marktrecherche des Autors verschiedene Produkte basierend auf unterschiedlichen Sensor-Technologien (CCD, EMCCD, SCMOS) ermittelt und gegenübergestellt (siehe Tabelle 5.4). Ein detaillierter Vergleich der Kamera-Technologien kann in [Wat14; Slu13] nachgelesen werden.

Die EMCCD Kamera (Kamera Nr. 5 in Tabelle 5.4) verfügt über die höchste Quanteneffizienz - speziell im NIR Spektralbereich. Insbesondere der hohe Preis und die geringe Anzahl an Pixeln verhindern den Einsatz dieser Kamera für die vorliegende Anwendung. Die beiden SCMOS Kameras (Kamera Nr. 4 & 6 in Tabelle 5.4) können aufgrund des ausschließlich verfügbaren „Rolling Shutter", der bei der Aufnahme bewegter Objekte wie der hier am Förderband transportierten Flakes zu Artefakten führt, ebenfalls nicht eingesetzt werden. In die engere Auswahl kommen daher die beiden CCD Kameras (Kamera Nr. 1 & 2 in Tabelle 5.4) sowie die auf der SCMOS Technologie basierende Kamera Nr. 3 in Tabelle 5.4. Einer der wichtigsten Vorteile von CCD Kameras gegenüber CMOS und SCMOS Kameras ist die Möglichkeit des sogenannten „Hardware Binning". Während bei SCMOS Kameras Binning durch numerische Addition der digitalisierten Helligkeitswerte auf einem separaten FPGA-Baustein durchgeführt wird und zu keinem Geschwindigkeitszuwachs führt, werden bei CCD Kameras benachbarte Pixel direkt am Sensor zu größeren Pixelblöcken zusammengefasst. Dadurch können sowohl die Lichtempfindlichkeit pro Pixelblock als auch die Bildrate auf Kosten der reduzierten Pixelanzahl erhöht werden. Die Vorteile von Kamera Nr. 3 liegen in der integrierten thermoelektrischen Kühlung und dem damit verbundenen geringen Ausleserauschen und Dunkelstrom, der verhältnismäßig hohen Pixelanzahl und im hohen Dynamikbereich. Der schwer wiegen-

Tabelle (5.4): Marktrecherche verschiedener verfügbarer Kamerasysteme, die auf aktuell verfügbaren Bildsensoren für Industrie- und Forschungsapplikationen basieren. Die Bewertung der Systeme erfolgt nach einem Ampelsystem. Aus Gründen der Vertraulichkeit gegenüber den Projektpartner werden hier keine konkreten Produktnahmen angeführt.

Parameter	Kamera 1		Kamera 2		Kamera 3		Kamera 4		Kamera 5		Kamera 6	
	Spezifikation	Bewertung	Spezifikation	Bewertung	Spezifikation	Bewertung	Spezifikation	Bewertung	Spezifikation	Bewertung	Spezifikation	Bewertung
Sensor-Technologie	CCD		CDD		SCMOS (Gen. I)		SCMOS (Gen. II)		EMCCD		SCMOS	
Pixelanzahl	1392 x 1040		1936 x 1456		2560 x 2160		2048 x 2048		512 x 512		512 x 512	
Verwendbare Pixel	1392 x 1040		1936 x 1456		2200 x 946		2048 x 946		512 x 400		512 x 410	
Pixel Größe in µm	6,45		4,54		6,5		6,5		16		15	
Framerate/Framerate mit max Binning in fps	30/120 (Binning 8)		40/150 (Binning 8)		50/100 (with ROI)		100/100		60/342 (Binning 8 x 8)		250/250	
Binning	1,2,4,8		1,2,3,4, 5,6,7,8		1,2,4,8		2x2, 4x4		2x2, 4x4, 8x8		2x2, 4x4, 8x8, 16x16	
Globaler Shutter	Ja		Ja		Ja		Nein		Ja		Nein	
ADU Quantisierung in Bit	14		14		16		16		16		16	
Digitales Interface	CameraLink		Dual GigE		CameraLink		CameraLink		Firewire 800		CameraLink	
Max QE	60		62		54		70		>90		65	
900nm QE	10		15		15		20		40		20	
Kühlung	Nein		Nein		5°C		-10		-80°C		20	
Dynamik	2000:1		1400:1		12000:1		23000:1		Abhängig von EM Gain		5000:1	
Readout Noise in e	8		10		2,5		1,3		<1 (bei max. Gain)		2	
Dark current in e/pix/sec	1		not spec.		6		0,5		0.001		0.1	
Preis	3k-5k€		3k€		14k€		16k€		~30k€		19k€	

Legende

Gut
Durchschnitt
Schlecht

de Nachteil hingegen liegt in den im Vergleich zu einer CCD Kamera wesentlich (ca. Faktor 4) höheren Anschaffungskosten.

Aufgrund der limitierten numerischen Apertur des Spektrographen können außerdem nicht alle Pixel des SCMOS-Bildsensors belichtet werden. Wie in Kapitel 4 gezeigt, konnten Proben verschiedener Leuchtstoffe, eingebracht in Kunststoffe mit dem in der Versuchsstation (siehe Kapitel 3) integrierten Spektral-Datenaufnahmesystem (mit CCD Bildsensor) erfolgreich gemessen werden. Sowohl die Dynamik des in der Kamera verbauten CCD-Bildsensors als auch dessen Ausleserauschen ($\approx$ 7 Elektronen RMS) hat sich für die Aufnahme von Fluoreszenzemissionsspektren bei Leuchtstoffkonzentrationen bis hinab zu ca. 0,5 ppm bis 2,5 ppm in ungefärbten Kunststoffen unter den in der Praxis herrschenden Randbedingungen der vorliegenden Anwendung als geeignet erwiesen. Bei einer für die Praxis relevanten Integrationszeit von ca. 10 ms, können Emissionsspektren von 1 ppm des Leuchtstoff M4 in Polycarbonat, der über die geringste Quanteneffizienz aller hier untersuchten Leuchtstoffe verfügt und zudem im Wellenlängenbereich des zur Messung verwendeten CCD Bildsensors mit geringer Empfindlichkeit emittiert, mit einem SNR von ca. 20 dB erfasst werden. Da die vom Autor durchgeführten Simulationen in [Bru12] zeigten, dass dieses SNR für eine 100 % fehlerfreie Klassifikation ausreichend ist, wird für die Realisierung des Spektral-Datenaufnahmesystems eine hochauflösende und sensitive GigE-Kamera mit CCD-Bildsensor ausgewählt. Die GigE-Schnittstelle erlaubt den Einsatz kostengünstig Framegrabber.

5.4.3 Beleuchtungseinheit zur Anregung der Fluoreszenzemission

Die Aufgabe der Beleuchtungseinheit des Spektral-Datenaufnahmesystems ist es, alle eingesetzten Leuchtstoffe im selben Wellenlängenbereich anzuregen. Eine jeweils optimale

Anregung der verschiedenen Leuchtstoffe auf mehreren Wellenlängen (idealerweise im jeweiligen Anregungsmaximum der individuellen Leuchtstoffe) ist in technischer und wirtschaftlicher Hinsicht in der Praxis nicht umsetzbar, da sich die Absorptions- und Fluoreszenzemissionsspektren der eingesetzten Leuchtstoffe M1 bis M4 jeweils spektral überschneiden. Aus diesem Grund müssten für jede Vereinzelungsbahn n unterschiedliche Anregungsquellen eingesetzt werden, die alle konstruktiv untergebracht, hintereinander angesteuert und gekühlt werden müssten. Außerdem sinkt dadurch die Messrate, so dass der erforderliche Massendurchsatz nicht mehr erreicht werden kann, weil pro Flake n Fluoreszenzspektren messtechnisch zu erfassen (und auszuwerten) wären. Darüber hinaus wären komplexe anwendungsspezifische und damit sehr kostenintensive Filteranordnungen zur Trennung von Anregungs- und Emissionsstrahlung erforderlich. Die notwendige Synchronisation eines solchen Gesamtsystems sei nur am Rande erwähnt.

Grundsätzlich sind LED Lichtquellen vorteilhaft, da diese gegenüber preislich noch akzeptablen Dioden-Laser Quellen längere Lebensdauern besitzen. Auch die höhere spektrale Bandbreite von LEDs im Verglich zu Laserdioden bieten einen Vorteil bei gleichzeitiger Anregung der Leuchtstoffe, da deren Absorption ebenso breitbandig ist. Laser-Dioden müssen, um die selbe Fluoreszenzintensität wie LEDs anzuregen, über eine deutlich höhere optische Strahlungsleistung verfügen, was zu signifikant höheren Kosten führt.

In Abschnitt 4.2 wurde gezeigt, dass die optimale Anregungswellenlänge der eingesetzten Leuchtstoffe für LED-Lichtquellen bei 438 nm liegt. In Folge einer Marktrecherche des Autors wurde eine LED Linienlichtquelle (siehe Abbildung 5.7) mit einer nominellen Zentralwellenlänge von 450 nm ausgewählt. Wie eine messtechnisch Überprüfung zeigt, beträgt diese bei Betrieb mit maximaler Stromstärke 440 nm (siehe Abbildung 5.8) und liefert eine maximale Bestrahlungsstärke von ca. 5.000 W/m^2 (laut Herstellerangaben) respektive 2.500 W/m^2, wenn ein Anregungsfilter eingesetzt wird. Die Anregungsbeleuchtung trifft unter einem Winkel von ca. 50° bis 60° auf das Förderband, um eine möglichst hohe Bestrahlungsstärke zur Anregung der Fluoreszenz zu erreichen. Die LED-Anregungslichtquelle verfügt über eine aktive Kühlung, die die Reduktion der emittierten Strahlungsleistung durch hohe Temperaturen begrenzt und die Lebensdauer der Leuchte vergrößert. Zur Fokussierung des Lichts wird ein Parabolreflektor eingesetzt, wobei die Fokuslänge respektive der Arbeitsabstand bei ca. 110 mm liegt. Die Steuerung der LED-Linienlichtquelle erfolgt mit einem speziell für diese angepassten LED-Controller.

Da sich das Anregungslicht und das emittierte Licht der Leuchtstoffe spektral überlagern, sind. wie schon in Kapitel 3 näher erörtert, optische Filter notwendig. Abbildung 5.9a zeigt die gewählte Filteranordnung, die im Vergleich zu Epifluoreszenz-Mikroskopiesystemen (vgl. Abbildung 3.16 in Abschnitt 3.4) über keinen dichroitischen Spiegel verfügen. Dichroitische Spiegel sind zum einen speziell in den benötigen räumlichen Abmessungen teuer und auch mechanisch wenig robust. Während der Anregungsfilter, wie in 5.8 dargestellt, das Spektrum der Anregungslichtquelle spektral limitiert, sorgt der Emissionsfilter dafür, dass vom spektralen Messsystem ausschließlich die von den Leuchtstoffen emittierte Strahlung erfasst wird.

Die Auswahl der Emissionsfilter wird im Wesentlichen durch die untere Wellenlänge des Leuchtstoffs (M1) mit der kleinsten Zentralwellenlänge bestimmt. Diese wird

im Rahmen dieser Arbeit definiert als jene Grenze, bei der die spektrale Intensität nur noch 50 % der maximalen Intensität beträgt. Im Fall von M1 liegt die untere Wellenlänge/Bandgrenze bei 472 nm während die Wellenlänge der maximalen Intensität bei 484 nm liegt. Es wurde daher ein Anregungsfilter gesucht, der die Emission von M1 nach Möglichkeit vollständig durchlässt. Der gewählte Filter verfügt laut Herstellerangaben über folgende Parameter:

- 50 % Cut-on Wellenlänge: 470 nm (+3/-1 nm)
- Blockung: >OD4, 380 nm bis 467 nm
- Transmission: >90% zwischen 477 nm bis 1000 nm

Eine messtechnische Überprüfung dieser Spezifikationen mit Hilfe einer homogenen, breitbandigen Lichtquelle hat ergeben, dass die tatsächliche Cut-on Wellenlänge bei 477 nm liegt und eine Emission > 90 % ab 479 nm vorliegt. Durch Anwendung dieses Filters fällt die von Marker M1 ausgesandte spektrale Emission zu niedrigeren Wellenlängen hin steiler ab, was hinsichtlich der Klassifikation nicht bedenklich ist (siehe auch Kapitel 8). Aus diesem Grund wurde dieser Filter trotz der Abweichung von den Herstellerspezifikationen eingesetzt. Der Emissionsfilter wird am Objektiv befestigt 5.9a.

Die Auswahl des Anregungsfilters erfolgte in Abstimmung mit dem Emissionsfilter sowie dem Spektrum der Anregungslichtquelle (siehe Abbildung 5.8). Der gewählte Filter verfügt laut Herstellerangaben über folgende Parameter:

- 50 % Cut-off Wellenlänge: 465 nm (+3/-1 nm)
- Blockung bzw. Optische Dichte: >OD3, 475 nm bis 600 nm
- Transmission: >75% zwischen 420 nm bis 460 nm

Eine messtechnische Überprüfung dieser Spezifikationen hat ergeben, dass mit Ausnahme einer um ca. 3 % geringeren Transmission im Durchlassbereich die Datenblattangaben des Herstellers erfüllt werden. Der gewählte Filter ist zusätzlich mit einem geeigneten optischen Glas verklebt, um eine möglichst hohe mechanische Robustheit gegenüber den im industriellen Umfeld zu erwartenden Erschütterungen zu gewährleisten. Der Anregungsfilter wird mit einer entsprechend konstruierten mechanischen Montagebefestigung auf der LED Linienbeleuchtung angebracht (siehe Abbildung 5.7).

5.4.4 Zusammenbau des Spektral-Datenaufnahmesystems

Der mechanische Zusammenbau des Spektral-Datenaufnahmesystems für die Erfassung von funktionellen Information (siehe Abbildung 5.10a) einschließlich Gehäuse (Abbildung 5.10b) und Wärmeableitung sowie die erforderlichen Feineinstellungen wurden vom Autor entspreched der Herstellervorgaben vorgenommen. Dies umfasste unter anderem die mechanische Adaption und Ausrichtung der Kamera bzw. des Bildsensors im Bezug zum Spektrographen, die korrekte Einstellung der sogenannten „Back Focal Length“

Abbildung (5.7): LED Linienlicht ohne (a) und mit optischen Anregungsfilter (b) zur Anregung der Fluoreszenz. Mit Hilfe dieser Lichtquelle kann ein linienförmiger Bereich mit maximal 300 mm Breite beleuchtet werden.

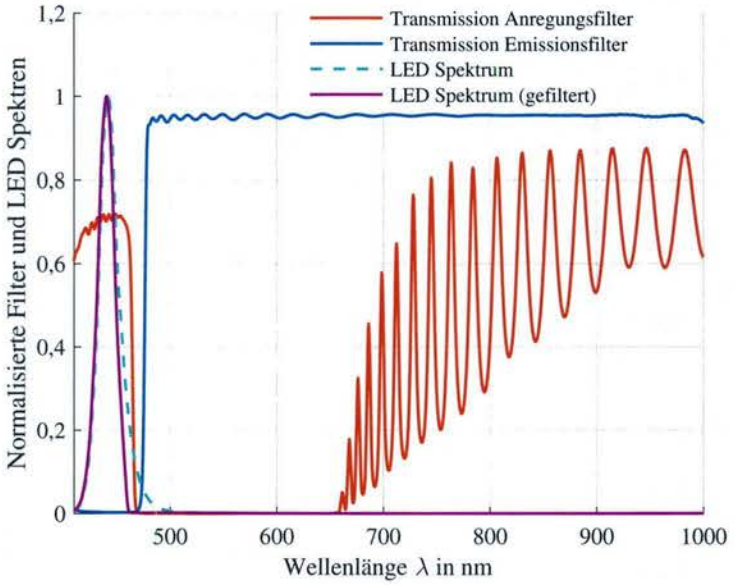


Abbildung (5.8): Transmissionskurven der optischen Anregungs- und Emissionsfilter, die im Spektral Datenaufnahmesystem des Prototyp Messsystems eingesetzt werden. Die Welligkeit ab einer Wellenlänge von 660 nm in der Transmission des Anregungsfilters hat keine Auswirkungen auf die Form der Fluoreszenzemissionsspektren, da die LED Anregungsquelle in diesem Wellenlängenbereich ohnehin keine Strahlung mehr emittiert.

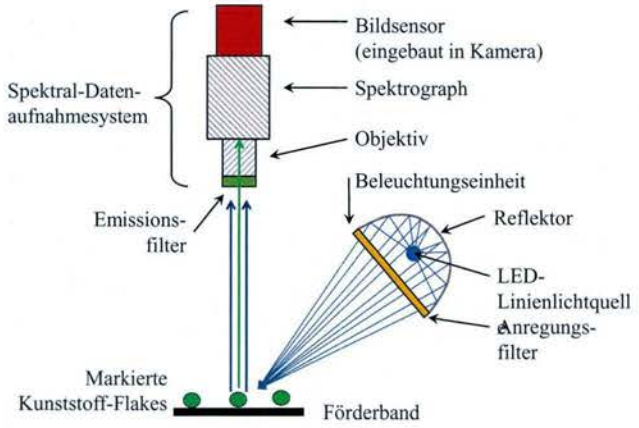
am Spektrographen, die mechanische Befestigung aller Komponenten auf einer gemeinsamen Grundplatte inklusive Wärmeableitung mittels Wärmeleitpad, sowie die anschließende spektrale und radiometrische Kalibrierung des Spektral-Datenaufnahmesystems im Wellenlängenbereich von 400 nm bis 1000 nm. Zur Durchführung der erforderlichen Kalibrierungen wurden entsprechende Messaufbauten (mit spektralen und radiometrischen Kalibrierlampen, Ulbrichtkugel, Testmuster, etc.) und eigens für diesen Zweck erstellte LabVIEW Applikationen eingesetzt.

5.4.5 Bestimmung optischer Parameter des Spektral-Datenaufnahmesystems

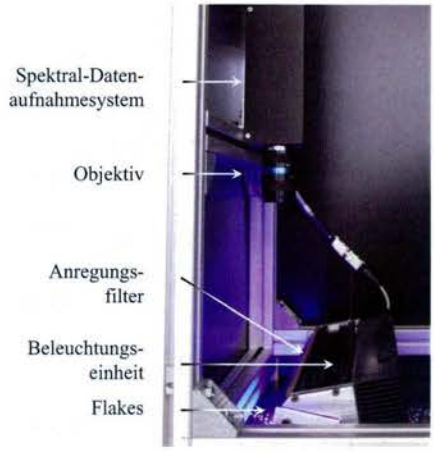
Nach dem Zusammenbau des Spektral-Datenaufnahmesystems wurden dessen Eigenschaften messtechnisch überprüft sowie eine radiometrische und spektrale Kalibrierung durchgeführt, bevor das Messsystem in die Prototypanlage integriert wurde.

Bestimmung der räumliche Auflösung

Die räumliche Auflösung legt fest, welchen Mindestabstand benachbarte Flakes am Förderband in Transportrichtung und senkrecht dazu einhalten müssen, um diese anhand der Emissionsspektren noch voneinander unterscheiden zu können. Zur Bestimmung der tatsächlichen räumlichen Auflösung wurde die in Abschnitt 2.3.7 beschriebene Vorgehensweise zur Bestimmung der Punktverwaschungsfunktionen (PSF) in x- und y- Richtung eingesetzt. Abbildung 5.11 zeigt die gemessenen PSFs senkrecht zur Förderbandrichtung, wobei sich die Zahlenangaben auf die Bildebene (Bild-Sensorebene) beziehen. Deutlich zu erkennen ist, dass die Breite der einzelnen PSFs eine Funktion der Wellenlänge und Position am Bildsensor ist. Als Lichtquellen zur Messung wurden LEDs eingesetzt mit einer FWHM-Breite von 20 nm. Im Rahmen dieser Messung wird davon ausgegangen, dass die PSF innerhalb der Bandbreite einer LED nicht signifikant wellenlängenabhängig ist. Die Bildfokussierung erfolgte bei λ=600 nm. Die totale Auflösung (vgl. Abschnitt 2.3.7) in der Mitte des Bildbereichs liegt für 450 nm und 600 nm bei ca. Δd_{AC}= 20 µm und ist damit um ca. 10 µm schlechter als jene der beugungsbegrenzten PSF. Ebenso wie beim Laborsystem ist die PSF im nahen NIR-Bereich bei 850 nm verglichen mit kleineren Wellenlängen deutlich schlechter und beträgt ca. Δd_{AC}= 62 µm. Übertragen auf das dimensionierte Prototypsystem bedeutet das, dass Flakes senkrecht zur Transportrichtung mindestens einen Abstand von $\Delta d_{AC} \cdot \beta = 62 \cdot 27,5 = 1,7$ mm besitzen müssen, um diese nach dem Kriterium der totalen Auflösung voneinander unterscheiden zu können. Während sich die Auflösung bei jeweils 450 nm und 600 nm von der Bildmitte zum Rand hin auf ca. 40 µm (Bildsensorebene) verschlechtert, verbessert sich die Auflösung bei 850 nm deutlich auf ca. 15 µm. Dieses Verhalten konnte auch beim Laborsystem beobachtet werden (siehe Abbildung 3.13), und geht konform mit vom Hersteller zur Verfügung gestellten Simulationsdaten der PSF des bildgebenden Spektrographen, welche aus Gründen der Vertraulichkeit hier nicht gezeigt werden. Die größten Abweichungen der gemessenen PSFs von den theoretischen Funktionen (Besselform gemäß Abschnitt 2.3.7) treten bei λ = 850 nm in der Bildmitte sowie für λ = 450 nm und 600 nm an den Bildrändern auf. Ebenfalls zum Bildrand hin zu erkennen sind Asymmetrien in den Verläufen der PSFs, unabhängig von der Wellenlänge. Wird der Spektrograph nicht bei λ = 600 nm sondern einer anderen Wellenlänge, z.B. λ = 850 nm fokussiert, so resultieren daraus



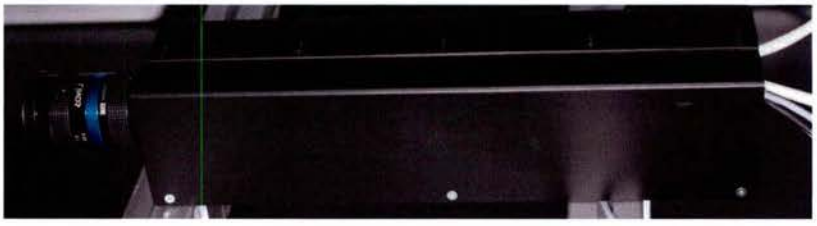
(a) Filteranordnung im spektralen Datenaufnahmesystem bestehend aus Anregungs- und Emissionsfilter



(b) Abbildung des spektralen Datenaufnahmesystems

Abbildung (5.9): Schema des Spektral-Datenaufnahmesystems sowie der zur Anregung der Fluoreszenz eingesetzten Linienlichtbeleuchtung (a). Zur spektralen Trennung von Anregungs- und Emissionslicht wird eine optische Filteranordnung eingesetzt. (b) zeigt die Integration des Spektral-Datenaufnahmesystems in eine Fremdlicht geschützten Messzelle.

(a) Komponenten des Spektral-Datenaufnahmesystems



(b) Spektral-Datenaufnahmesystem eingebaut in Gehäuse

Abbildung (5.10): Das eingesetzte Spektral-Datenaufnahmesystem besteht aus einem bildgebenden PGP Spektrographen sowie einer CCD Kamera, die auf einer gemeinsamen Basisplatte (a) fixiert sind, die auch zur Wärmeableitung dient. Zum Schutz wurden die Komponenten in ein Gehäuse aus Metall integriert (b).

deutlich schlechtere (breiteren) PSFs als bei $\lambda = 600$ nm, so dass dadurch kein Gewinn an räumlicher Auflösung erzielt werden kann.

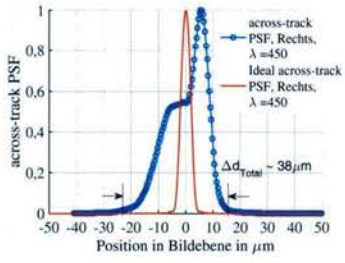
Aus den gemessenen PSFs in Transportrichtung der Flakes (siehe Abbildung 5.12) wird ersichtlich, dass diese mit Ausnahme der PSF in der Bildmitte bei $\lambda = 850$ nm deutlich breiter sind im Vergleich zu den PSFs senkrecht zur Förderbandrichtung. Die Breite der PSFs erweist sich als beinahe unabhängig von der Wellenlänge λ und weicht nur geringfügig von den theoretischen PSFs, welche der Faltung der Schlitzbreite mit den beugungsbegrenzten PSFs entsprechen, ab (siehe Kapitel 2.3.7). Die Steilheit der gemessenen PSF-Kurven bei λ=850 nm sind verglichen zu jenen bei λ=450 nm und λ=600 nm steiler. An den Bildrändern sind wiederum leichte Asymmetrien im Sinne der Präsenz zweier lokaler Maxima in den gemessenen PSF-Kurven zu erkennen. Geht man (unter Berücksichtigung des Kriteriums der totalen Auflösung gemäß Abschnitt 2.3.7) von einer Worst case PSF mit $\Delta d_{Total} = 45$ µm (bei $\lambda = 450$ nm am linken Bildrand) aus, so entspricht das gemäß Abschnitt 5.4.1 einer räumlichen Auflösung in Transportrichtung von $D_{F,min} = 2 * \Delta d_{Total} * \beta = 2 \cdot 45 \cdot 27{,}5 = 2{,}6$ mm. Der Faktor 2 berücksichtigt wiederum die durch die Bewegung der Flakes während der Integrationsperiode verursachte Unschärfe (vgl. Abschnitt 2.3.4). Wie aus Abbildung 5.12 hervorgeht ist die Abweichung der gemessenen PSF Kurven von den theoretischen (beugungsbegrenzten) Funktionen in Transportrichtung der Flakes (along-track) nur geringfügig.

Spektrale Auflösung

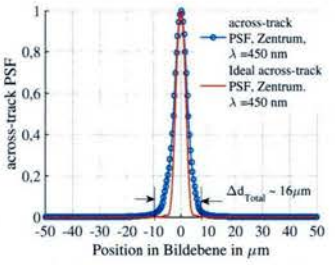
Die spektrale Auflösung des realisierten Spektral-Datenaufnahmesystems wurde im Rahmen der spektralen Kalibrierung mit Hilfe einer Hg-Ar Lampe für ausgewählte Wellenlängen bestimmt. Der exakte Vorgang der Kalibrierung richtet sich nach der in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Prozedur. In Abbildung 5.13a sind die während der Kalibrierung aufgenommenen Daten dargestellt, wobei zur Rauschunterdrückung eine Mittelung von 100 Einzelbildern durchgeführt wurde. Abbildung 5.13b zeigt das Spektrum der verwendeten Hg-Ar Lampe mit den charakteristischen Linien. Zur Bestimmung der spektralen Auflösung wurden die charakteristischen Linien bei $\lambda = 435{,}8$ nm, 546 nm, 811,5 nm und 912,3 nm ausgewählt und nochmals der Reihe nach mit anderer Skalierung in Abbildung 5.14 dargestellt. Diese können näherungsweise als δ-Dirac Funktionen betrachtet werden. Spektrale Spitzen löst das System bei 435,8 nm mit einer FWHM Auflösung von 2,8 nm auf. Mit höherer Wellenlänge verschlechtert sich die Auflösung leicht wobei diese bei 912 nm bei ca. 3,2 nm liegt. Diese Angaben entsprechen im Wesentlichen den Angaben des Herstellers und bestätigen den Korrekten Zusammenbau und die richtige Fokussierung der Linse am Ausgang des Spektrographen, welche das Spektralbild auf den Bildsensor projiziert.

Spektrale Empfindlichkeit

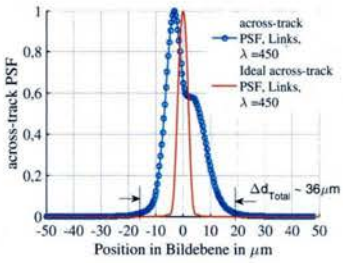
Zum Schluss dieses Abschnitts wird die spektrale Empfindlichkeit des realisierten Spektral-Datenaufnahmesystems im Rahmen dessen relativer radiometrischen Kalibrierung behandelt. Der Vorgang der radiometrischen Kalibrierung gleicht jener Prozedur, die in Abschnitt 3.2.3 im Detail beschrieben ist und auf die Spektralkamera der Laborversuchs-



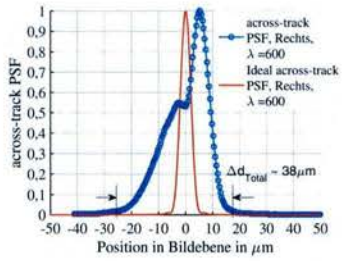
(a) Pixel Pos. 152, $\lambda = 450$ nm



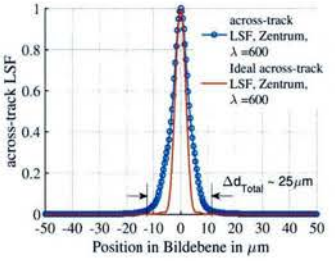
(b) Pixel Pos. 968, $\lambda = 450$ nm



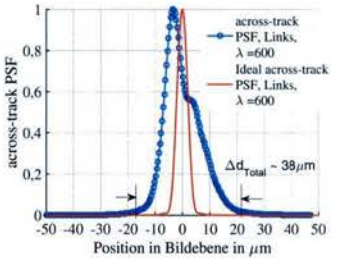
(c) Pixel Pos. 1784, $\lambda = 450$ nm



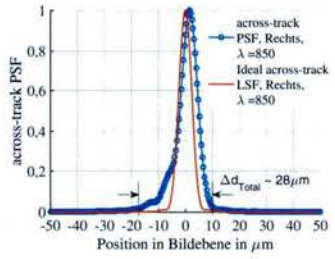
(d) Pixel Pos. 152, $\lambda = 600$ nm



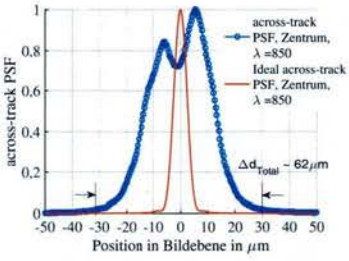
(e) Pixel Pos. 968, $\lambda = 600$ nm



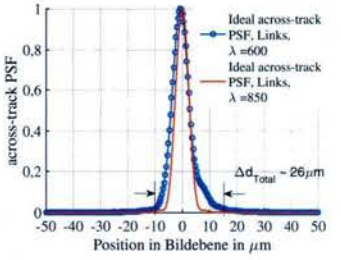
(f) Pixel Pos. 1784, $\lambda = 600$ nm



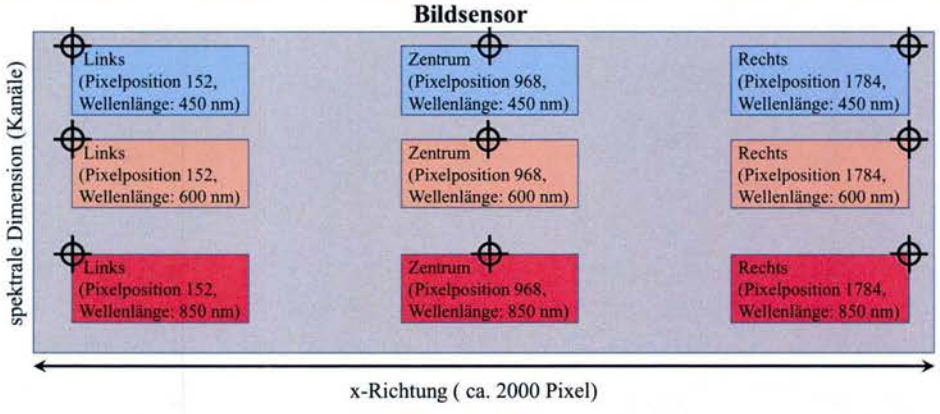
(g) Pixel Pos. 152, $\lambda = 850$ nm



(h) Pixel Pos. 968, $\lambda = 850$ nm

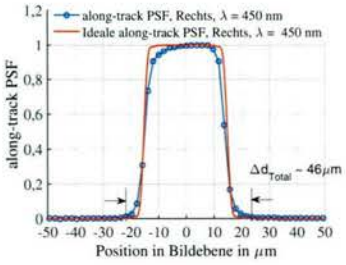


(i) Pixel Pos. 1784, $\lambda = 850$ nm

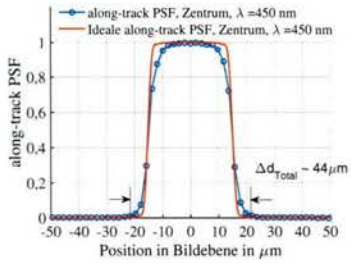


(j) Räumliche Pixelposition am Bildsensor

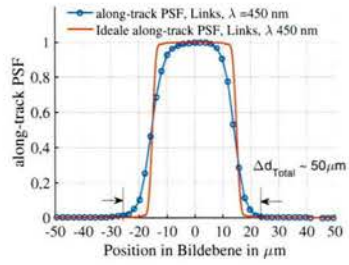
Abbildung (5.11): Messung der across-track Punktverwaschungsfunktionen (PSF(x)) der eingesetzten Spektralkamera. Diese Messung dient zur Bestimmung der räumlichen Auflösung Δd_{Total} in Abhängigkeit der Wellenlänge und räumlichen Position in der Bildsensorebene. (a), (b) und (c) zeigen jeweils die räumliche Auflösung bei $\lambda = 450$ nm, (c), (d) und (e) für 600 nm und (f), (g), sowie (h) für 850 nm. Die Kreise markieren jeweils die gemessenen Werte während die roten Kurven jeweils die Linienprofile der idealen (beugungsbegrenzten) PSFs repräsentieren. Zu erkennen ist eine leichte Asymmetrie der PSFs an den Rändern des Aufnahmebereichs.



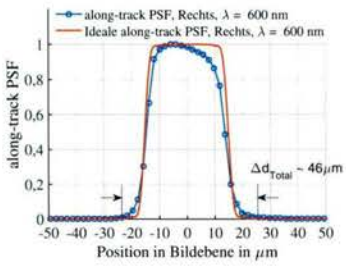
(a) Pixel Pos. 152, $\lambda = 450$ nm



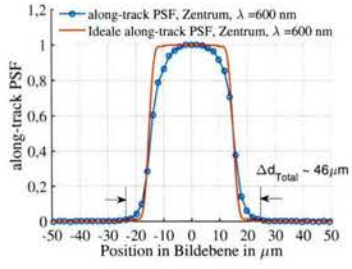
(b) Pixel Pos. 968, $\lambda = 450$ nm



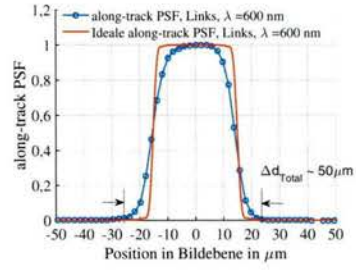
(c) Pixel Pos. 1784, $\lambda = 450$ nm



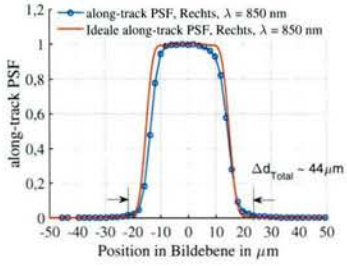
(d) Pixel Pos. 152, $\lambda = 600$ nm



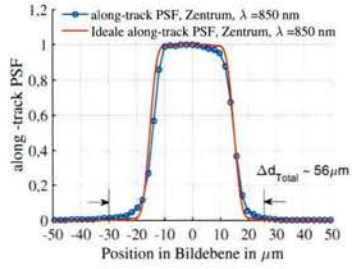
(e) Pixel Pos. 968, $\lambda = 600$ nm



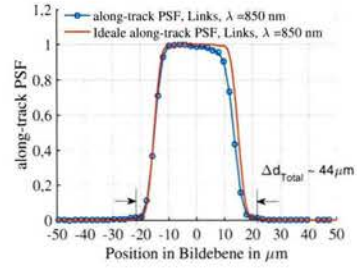
(f) Pixel Pos. 1784, $\lambda = 600$ nm



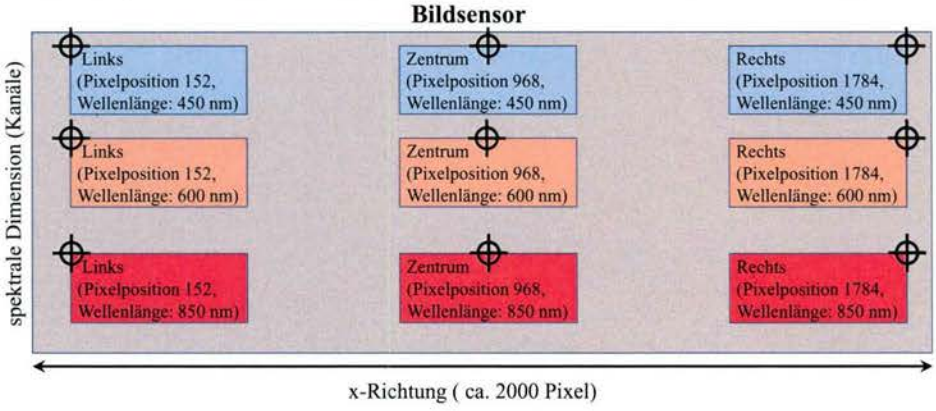
(g) Pixel Pos. 152, $\lambda = 850$ nm



(h) Pixel Pos. 968, $\lambda = 850$ nm

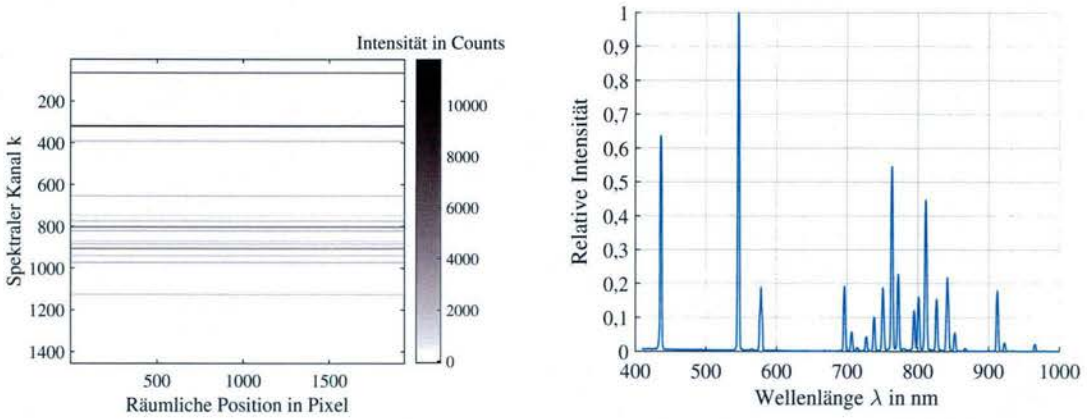


(i) Pixel Pos. 1784, $\lambda = 850$ nm



(j) Räumliche Pixelposition am Bildsensor

Abbildung (5.12): Messung der along-track Punktverwaschungsfunktionen ($PSF(y)$) der eingesetzten Spektralkamera. Diese Messung dient zur Bestimmung der räumlichen Auflösung Δd_{Total} in Abhängigkeit der Wellenlänge und räumlichen Position in der Bildsensorebene. (a), (b) und (c) zeigen jeweils die räumliche Auflösung bei $\lambda = 450$ nm, (c), (d) und (e) für 600 nm und (f), (g), sowie (h) für 850 nm. Die Kreise markieren jeweils die gemessenen Werte während die roten Kurven jeweils die Linienprofile der idealen (beugungsbegrenzten) PSFs repräsentieren, welche durch die Faltung der Schlitzhöhe mit der beugungsbegrenzten optischen PSF berechnet wurden.



(a) Spektralbild der Hg-Ar Lampe

(b) Räumlich gemitteltes Spektrum

Abbildung (5.13): Zur spektralen Kalibrierung wird das Spektrum (a) einer Hg-Ar Lampe mit bekannten Referenzwellenlängen aufgenommen. Den bekannten Referenzwellenlängen λ_{ref} der Linien im spektralen Profil (b) werden dabei die entsprechenden Pixelpositionen (Kanäle) in y Richtung am Bildsensor zugeordnet. Aus den daraus resultierenden Wertepaaren kann mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung eine analytische Funktion in Form eines Polynoms 2. Ordnung bestimmt werden, die eine im Sinne der kleinsten Fehlerquadrate optimale Zuordnung der spektralen Kanäle zu entsprechenden Wellenlängen ermöglicht.

station angewandt wurde. Das Ergebnis der radiometrischen Kalibrierung wird in Abbildung 5.15 sowohl mit Objektiv als auch ohne am Eingang des bildgebenden Spektrographen dargestellt. Die maximale Empfindlichkeit ohne Objektiv liegt im Bereich von 500 nm bis 600 nm wobei diese bei 800 nm auf ca. 30 % abgefallen ist. Wird ein Objektiv eingesetzt, so ändert sich der Verlauf der relativen spektralen Empfindlichkeit doch signifikant, wobei die vorhandene Welligkeit im Bereich des Maximums auf Interferenzeffekte an der Blende oder durch Unzulänglichkeiten in der Beschichtung der integrierten Linsen zurückzuführen sind.

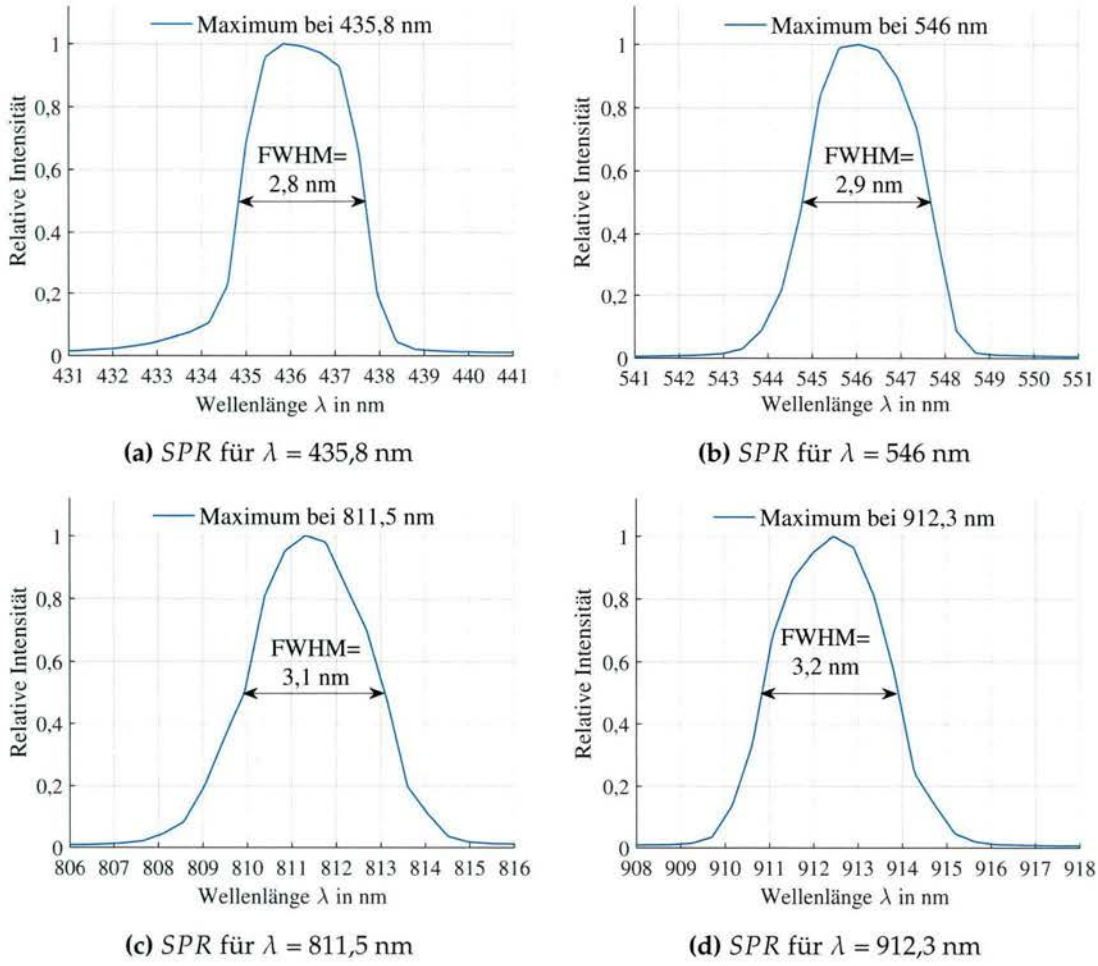
5.5 Erfassung der morphologischen Information

Die Kunststoffsortieranlage benötigt für den Sortierprozess neben der funktionellen Information (bestimmter Kunststoff) auch morphologische Information wie beispielsweise die Lage des Schwerpunktes (Position) und Größe (Abmessungen) der einzelnen zu sortierenden Kunststoff-Flakes am Förderband. Diese Information ist erforderlich, um die Absaugdüsen der Sortiereinheit korrekt ansteuern zu können.

5.5.1 Konzept

Für die vorliegende Anwendung wurde unter Berücksichtigung der speziellen Erfordernisse eine Farb-Zeilen-Digitalkamera mit geeignetem Objektiv eingesetzt.

Basierend auf dem in Abschnitt 5.1 als kleinste Abmessung sortierbarer Flakes festgelegten Wert von 3 mm, ist für ausreichend genaue morphologische Analysen eine räumliche Auflösung von etwa 100 µm bis 250 µm erforderlich. Die Zeilenkamera nimmt dabei ähnlich dem Spektral-Datenaufnahmesystem zeilenweise das von den Flakes reflektierte



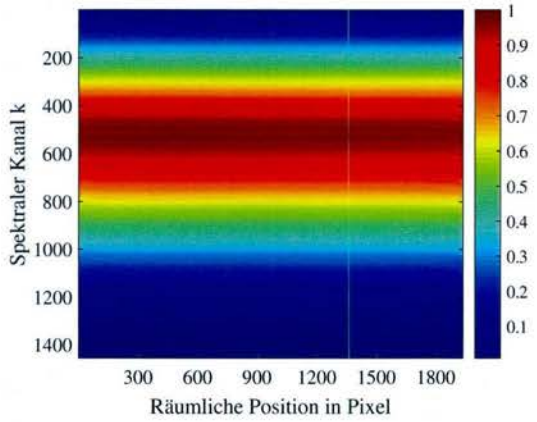
(a) SPR für $\lambda = 435{,}8$ nm **(b)** SPR für $\lambda = 546$ nm

(c) SPR für $\lambda = 811{,}5$ nm **(d)** SPR für $\lambda = 912{,}3$ nm

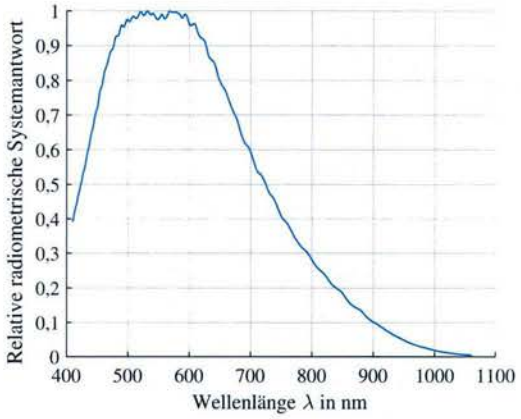
Abbildung (5.14): Bestimmung der spektralen Systemantwort SPR aus der Abbildung von 4 charakteristischen spektralen Linien einer Hg-AR Lampe. Die kleinste FWHM Auflösung ist gegeben bei 435,8 nm (a) und beträgt 2,8 nm. Bei 546 nm (b), 811,5 nm (c) und 912.3 nm (d) betragen die FWHM Auflösungen jeweils 2,9 nm, 3,1 nm und 3,2 nm.

Licht einer Linienbeleuchtung auf, wobei die Zeilensignale mit Hilfe eines Framegrabbers in den Arbeitsspeicher eines Digitalrechners weitergeleitet werden.

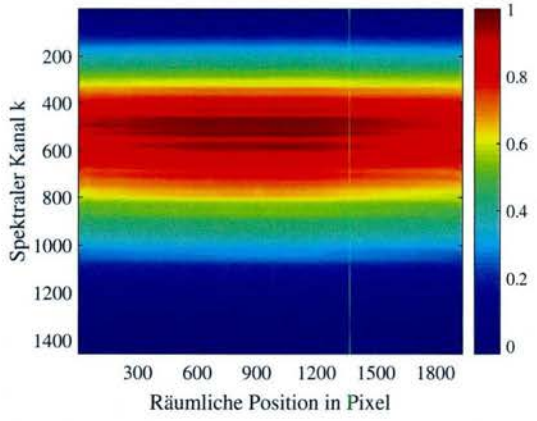
Zur Ermittlung der morphologischen Information der darauf befindlichen Kunststoff-Flakes ist eine entsprechend homogene Beleuchtung des Förderbands erforderlich. Diese besteht aus einem weißen, ausreichend intensiven LED-Linienlicht mit Fokussiervorrichtung (siehe Abbildung 5.16). In zahlreich durchgeführten Messungen mit dem Zeilenkamerasystem der Versuchsstation (vgl. Abschnitt 3.1) traten verschiedene, bei der zuverlässigen Bestimmung morphologischer Parameter, nicht unerhebliche beleuchtungsbedingte Schwierigkeiten in Form von unerwünschten Reflexionen und Schattenbildung auf. Schließlich wurde das LED-Linienlicht konstruktiv senkrecht zur optischen Achse des Zeilenkameraobjektivs angeordnet und mithilfe eines halbdurchlässigen Spiegels koaxial entlang der optischen Achse der Zeilenkamera eingekoppelt (siehe Abbildung 5.16a). Das auf diese Weise nun senkrecht auf das Förderband einfallende Licht wird von den Flakes durch den halbdurchlässigen Spiegel und ein „optisches Fenster" mit Antireflexionsbeschichtung in Richtung der optischen Achse der Zeilenkamera reflektiert (siehe



(a) Aufgenommenes und normiertes Spektralbild einer Wolfram-Halogen Lampe am Ausgang einer Ulbrichtkugel (ohne Objektiv)



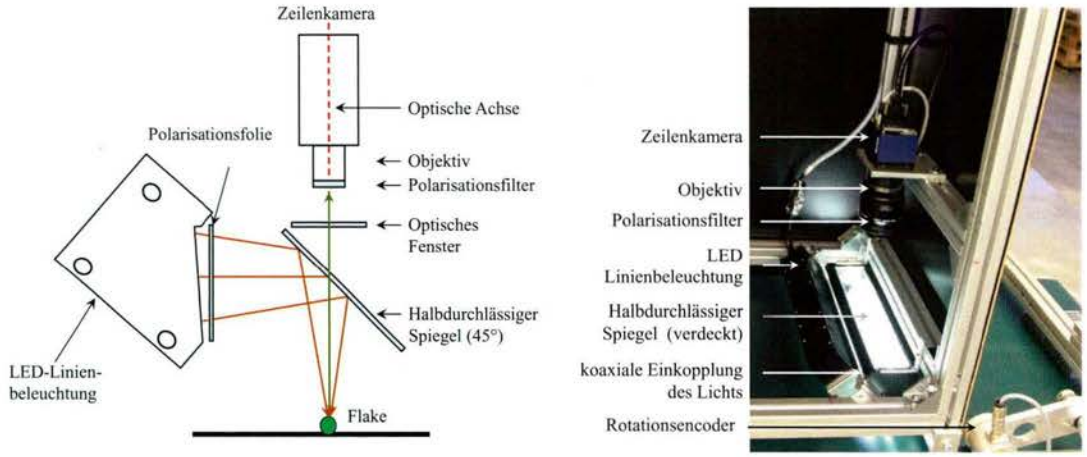
(b) Spektrum der Wolfram-Halogen Lampe laut Hersteller



(c) Aufgenommenes und normiertes Spektralbild einer Wolfram-Halogen Lampe am Ausgang einer Ulbrichtkugel (mit Objektiv)

(d) Kalibrierkoeffizienten, normalisiert auf den Wert bei 600 nm

Abbildung (5.15): Relative radiometrische Kalibrierung des im Prototyp eingebauten Spektral-Datenaufnahmesystems. (a) zeigt das aufgenommene Bild der Strahldichteverteilung am Ausgang der Ulbrichtkugel, wobei als Lichtquelle eine Wolfram-Halogen Kalibrierlichtquelle verwendet wurde. Der Quotient aus dem bekannten bzw. zur Verfügung gestellten Referenzspektrums der Kalibrierlichtquelle und dem aufgenommenen Spektrum in der Mitte des Bildsensors aus (a) beschreibt die spektrale Empfindlichkeit des Datenaufnahmesystems (b). Die höchste Empfindlichkeit zeigt das System zwischen 500 nm und 600 nm, wobei diese bei ca. 900 nm auf ca. 10 % absinkt. (c) Repräsentiert das Spektralbild der aufgenommenen Strahldichteverteilung am Ausgang der Ulbrichtkugel wobei im Gegensatz zu (a) ein Objektiv verwendet wurde. Die maximale Empfindlichkeit liegt nun bei ca. 600 nm. Außerdem ist speziell in der Nähe des Maximums eine leichte Welligkeit zu erkennen, die auf Interferenzerscheinungen an der Blende des Objektivs bzw. Unzulänglichkeiten in der Beschichtung der im Objektiv verbauten Linsen zurückzuführen sind.



(a) Koaxiale Linienbeleuchtung **(b)** Morphologie-Datenaufnahmesystem

Abbildung (5.16): (a) Schema und b) Realisierung der koaxialen Linienbeleuchtung. Der erforderliche mechanische Aufsatz für die koaxiale Einkopplung des Linienlichts beinhaltet einen halbdurchlässigen Spiegel und ein optisches Fenster. Das optische Fenster mit Antireflexbeschichtung dient zum Staubschutz des halbdurchlässigen Spiegels und lässt sich bei Bedarf auf einfache Weise reinigen.

Abbildung 5.16b). Der dazu notwendige mechanische Aufsatz (siehe Abbildung 5.16b) mit halbdurchlässigem Spiegel und optischem Fenster wurde eigens für diese spezielle Anwendung konstruiert und gebaut. Mit Hilfe dieser Beleuchtungsanordnung lassen sich die sonst mit Hinblick auf die Bestimmung der morphologischen Information im Rahmen der Signal- und Bildverarbeitung sehr störenden Schattenbildungen an den Rändern der unterschiedlich geformten Kunststoff-Flakes weitgehend vermeiden.

Nach weiteren Testmessungen wurden zur Unterdrückung störender Reflexionen von teilweise spiegelnden Kunststoff-Flakes und zur Kontrastoptimierung zusätzlich ein Polarisationsfilter vor das Objektiv und eine Polarisationsfolie vor der LED-Linienlichtquelle angebracht.

Für Testmessungen im Labor wurde das System zunächst auf einem Testförderband mit 200 mm Breite aufgebaut (siehe Abbildung 7.1).

5.5.2 Dimensionierung

Damit der gewünschte Massendurchsatz an sortiertem Mahlgut von 10 kg/h erreicht werden kann, muss sich das Förderband der Prototyp Anlage (siehe Kapitel 7) mit einer Geschwindigkeit von (mindestens) 58 mm/s bewegen (gemäß Abschnitt 5.4.1). Für die eindeutige Zuordnung der räumlichen Position zu den von der Zeilenkamera aufgenommenen Signalen wird diese mithilfe von Triggersignalen gesteuert, die ein Drehgeber direkt von der aktuellen Förderbandposition ableitet. Die Frequenz der Impulsfolge ist aufgrund der Drehgeberauflösung von 100 µm Förderbandvorschub pro Impuls linear abhängig von der Förderbandgeschwindigkeit. Bei dem erforderlichen Wert von 58 mm/s muss die eingesetzte Zeilenkamera somit über eine Zeilenaufnahmefrequenz von mindestens 580 Hz verfügen. Das räumliche Abtastintervall wurde mit 76 µm etwas kleiner

als gefordert gewählt, um die praktische PSF zu berücksichtigen. Die Brennweite wurde auf einen für Zeilenkameraobjektive typischen Wert von 34 mm festgelegt. Geht man von einer in kommerziell verfügbaren Kameras möglichen Pixelbreite von 10 µm aus, so ergibt sich durch Umformung von Gleichung 5.1 ein notwendiger Objektabstand von 293 mm, um die vollständige Breite des Förderbands von 190 mm zu erfassen. Gemäß Gl. 2.16 beträgt die optische Vergrößerung dann 0,13. Basierend auf der berechneten optischen Vergrößerung sowie dem räumliche Abtastintervall kann unter Berücksichtigung des Auflösungskriteriums nach Rayleigh (vgl. Abschnitt 2.3.7) und einer typischen Blendenzahl von 8 die beugungsbegrenzte räumliche Auflösung berechnet werden mit:

$$\Delta d_{AL} = 0{,}076 \text{ mm} + \frac{1{,}22 \cdot 8 \cdot 780 \cdot 10^{-6} \text{ mm}}{\beta} = 0{,}13 \text{ mm}. \tag{5.4}$$

Ohne Berücksichtigung von Beugungseffekten wäre eine Zeilenfrequenz des Morphologie-Datenaufnahmesystems von

$$f_{Morph} = \frac{58 \text{ mm pro Sekunde}}{76 \text{ µm}} = 763 \text{ Hz} \tag{5.5}$$

erforderlich. Aufgrund der PSF wird entsprechend Gl. 5.4 durch ein Pixel ein größerer Bereich von ca. 130 µm im Vergleich zum vorher gewählten räumlichen Abtastintervall von 76 µm erfasst. Bei der durch den Drehgeber vorgegebenen Zeilenaufnahmefrequenz ist die Strecke (100 μm), die das Förderband während einer Integrationsperiode zurücklegt, somit geringer als die beugungsbedingte räumliche Auflösung. Der erforderliche Mindestabstand zwischen zwei Flakes ergibt sich somit durch $D_{F,min} = 100\ \mu\text{m} + 130\ \mu\text{m}$

Tabelle 5.5 enthält eine Übersicht der vorgegebenen und berechneten Parameter des Morphologie-Datenaufnahmesystems. Bei der Berechnung der räumlichen Auflösung für Tabelle 5.5 wurde wie oben beschreiben ein beugungsbegrenztes optisches Abbildungssystem mit einer maximal zu erfassenden Wellenlänge von 780 nm zugrunde gelegt, wobei das Auflösungskriterium nach Rayleigh (siehe Abschnitt 2.3.7) angewandt wurde.

5.5.3 Auswahl geeigneter Komponenten

Basierend auf den Anforderungen wurden nach entsprechenden Marktrecherchen und Angebotseinholungen durch den Autor folgende Komponenten bestellt und ausführlich getestet:

- Farb-Zeilenkamera mit 4096 Pixel
- Pixelabmessungen: 10 µm × 10 µm,
- F-Mount Aufsatz für Zeilenkamera
- Weiße-LED Linienbeleuchtung mit 300 mm Länge
- Kundenspezifischer halbdurchlässiger Spiegel
- Optisches Fenster mit Antireflexbeschichtung

- Polarisationsfolie
- Polarisationsfilter
- Infrarot Sperrfilter, erforderlich für den Farbabgleich der Kamera
- Camera-Link (CL) Framegrabber

Tabelle (5.5): Übersicht der gewählten Parameter des Morphologie-Datenaufnahmesystems in Abhängigkeit verschiedener Massendurchsätze an sortiertem Kunststoffmahlgut.

Parameter	Parameter-Wert für Massendurchs. MD in kg/h			Einheit
	10	100	150	
Minimale Flake-Abmessungen d_{min}	6,5	6,5	6,5	mm
Maximale Flake-Abmessungen d_{max}	3,9	3,9	3,9	mm
FOV Zeilenbreite in Objektebene	190	430	535	mm
Pixelabmessungen	10 x 10	10 x 10	10 x 10	μm
Pixel pro Zeile	2.460	4.096	4.096	
Blendenzahl	8	8	8	
Objektiv-Brennweite	34	34	34	mm
Räumliches Abtastintervall (across-track)	0,08	0,1	0,13	mm
Räumliches Abtastintervall (along-track)	0,08	0,1	0,13	mm
Abbildungsmaßstab β	0,13	0,1	0,08	
Arbeitsabstand	293	390	480	mm
Auflösung - across-track Δd_{AC} (PSF für $\lambda = 780$ nm berücksichtigt)	0,13	0,18	0,23	mm
Auflösung - alongrack Δd_{AL} (PSF für $\lambda = 780$ nm berücksichtigt)	0,13	0,18	0,23	mm
Erforderlicher Flake Mindestabstand - along-track $D_{F,min}$ bei $\lambda = 780$ nm	0,23	0,28	0,33	mm
Förderbandgeschwindigkeit v_F (gemäß. Tab. 5.2)	58	244	317	mm/s
Zeilenkamerafrequenz (Triggerung durch Drehgeber)	580	2440	3170	Hz

KAPITEL 6

Signalverarbeitung und Klassifikation

Die Hauptaufgabe des in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Messsystems liegt in der Klassifikation von Kunststoffen anhand der Fluoreszenzemission der eingebrachten Leuchtstoffe (M1 bis M4). Während in den vorangegangenen Abschnitten der Fokus auf die Untersuchung der vorhandenen Leuchtstoffe sowie die Dimensionierung der Hardware gelegt wurde, konzentriert sich dieser Kapitel auf die Thematik der Klassifikation jener mit dem Messsystem akquirierten Fluoreszenzspektren sowie die Entwicklung einer geeigneten Signalverarbeitungskette.

6.1 Multiklassen-Klassifikation

Klassifikationsalgorithmen werden im Rahmen dieser Arbeit benötigt zur Bewertung der Ähnlichkeit zwischen den gemessenen Fluoreszenzemissionsspektren der markierten Kunststoffe und den 15 möglichen Kombinationen („Code-Wörter") der 4 individuellen Leuchtstoff-Fluoreszenzspektren (=spektrale Markersignaturen) M1 bis M4, die als Referenz dienen. Jedes pro Bildpunkt gemessene Spektrum, ist somit als „Objekt" zu betrachten, das einer bestimmten Klasse C_j zugeordnet werden soll. Mathematisch wird ein gemessenes Spektrum in Form eines spektralen Pixelvektors $\vec{s} = [s_1\, s_2 \ldots s_K]^\mathsf{T}$ mit K spektralen Kanälen dargestellt. Das Symbol $^\mathsf{T}$ kennzeichnet dabei das Transponieren einer Matrix. Jede Kombination von Leuchtstoffen wird assoziiert mit einer bestimmten Klasse. Da die Anzahl der verfügbaren Klassen für die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Applikation größer als 2 ist, spricht man in diesem Zusammenhang von einer Multiclass-Klassifikation.

6.1.1 Klassifikationsproblem

Die Aufgabe der Klassifikation besteht nun darin, jedes gemessene Spektrum $\vec{s}$ einer der mit 4 Markern insgesamt möglichen 16 Klassen (inkl. einer Klasse, die Kunststoffe ohne eingebrachte Leuchtstoffe repräsentiert) zuzuordnen. Je nachdem, ob Flake Spektren

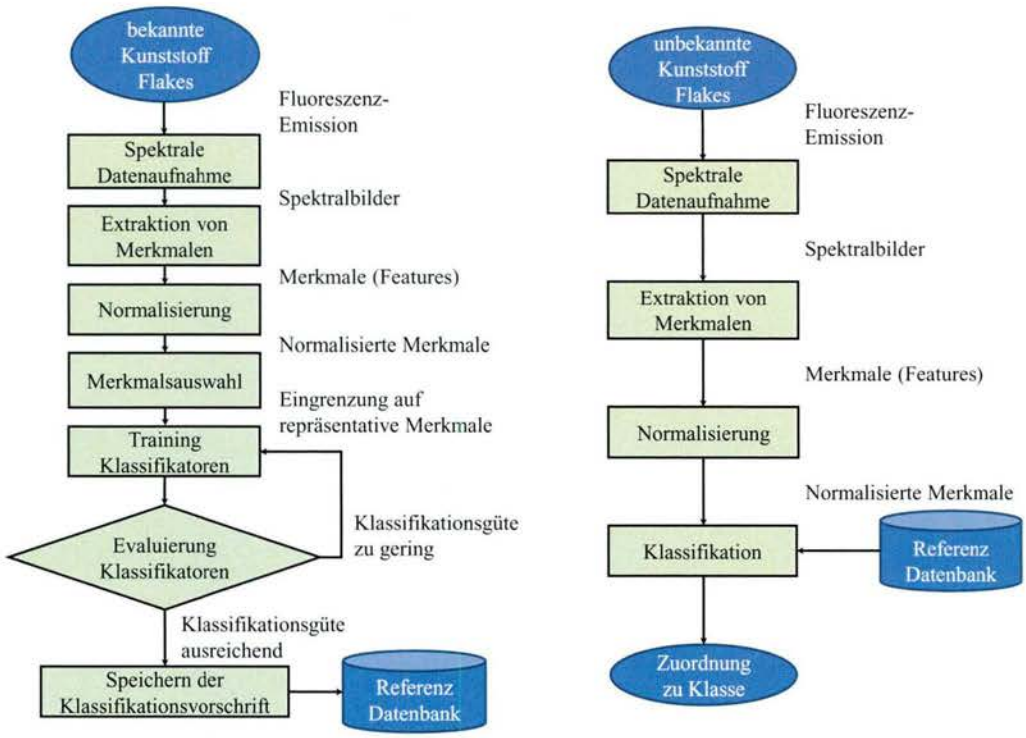
mit bekannter Klassendeklaration basierend auf „a priori" Expertenwissen existiert oder nicht, spricht man von überwachter (supervised) oder nicht-überwachter (unsupervised) Klassifikation. Da im konkreten Fall Fluoreszenzemissionsspektren[1] mit bekannter Klassenzuordnung bzw. sog. „Labels" verfügbar sind, kann hier eine überwachte Klassifikation vorteilhaft angewandt werden. Dementsprechend konzentriert sich dieser Abschnitt auch nur auf Algorithmen der überwachten Klassifikation.

Das Klassifikationsproblem lässt sich grundsätzlich in zwei Phasen unterteilen: die sog. Einlernphase (engl. Teaching - siehe Abbildung 6.1a) und die Klassifikationsphase (siehe Abbildung 6.1b) selbst, die anhand der vorliegenden Anwendung - bezogen auf die Klassenzuordnung der gemessenen Fluoreszenzemissionsspektren - erläutert werden sollen. Während der Einlernphase werden die vorhandenen Messdaten mit bekannter Klassenzuordnung jeweils gruppiert in eine Trainingsmenge und eine Evaluierungsmenge. Jedes aufgenommene Spektrum verfügt dabei über charakteristische Merkmale bzw. Attribute, mit denen es beschrieben werden kann und die entsprechend zu extrahieren sind. Da sich die Wertebereiche verschiedener Merkmale teilweise erheblich unterscheiden können, erfordern Klassifikatoren im Regelfall den Abgleich dieser, was auch als Normalisierung bezeichnet wird. Mögliche Varianten umfassen die Normalisierung auf ein Intervall [0 1] oder auf die Standardnormalverteilung (Mittelwert 0 und Standardabweichung 1). Die normalisierten Merkmale werden danach zu sogenannten Merkmalsvektoren zusammengefasst, die zum Training der Klassifikatoren während der Einlernphase der überwachten Klassifikatoren dienen. Als Ergebnis der Einlernphase wird eine Klassifikationsvorschrift bestimmt, welche entsprechend eines bestimmten Gütemaßes eine möglichst vorteilhafte Zuordnung zwischen den zu klassifizierenden Objekten und den Klassen abbildet. Das eingesetzte Gütemaß gibt somit Auskunft, wie gut oder fehlerhaft die Klassenzuordnung der Trainingsdaten erfolgt.

Die resultierende Klassifikationsvorschrift wird in einer Referenzdatenbank gespeichert, damit diese dann während des Klassifikationsvorgangs auf die zu klassifizierenden Objekte respektive Spektren angewandt werden kann. Üblicherweise wird die bestimmte Klassifikationsvorschrift im Anschluss auf Testdaten mit bekannten Labels angewandt, um die Klassentrennbarkeit objektiv (beispielsweise mittels Sensitivität oder Spezifität) bewerten zu können, wobei das bereits während des Trainings eingesetzte Gütemaß verwendet wird. Damit dieser Vergleich ein aussagekräftiges Ergebnis liefert, müssen Trainingsdaten und Testdaten für die Grundgesamtheit repräsentativ sein und sich voneinander unterscheiden.

Im Anschluss an die Einlernphase wird die gefundene Klassifikationsvorschrift in der Klassifikationsphase angewandt, um unbekannte Objekte - im konkreten Fall Fluoreszenzemissionsspektren - anhand ihrer Merkmalsvektoren den entsprechenden Klassen zuzuordnen. Die Vorschriften zur Berechnung der Merkmalsvektoren gleichen dabei jenen, die während der Einlernphase zur Anwendung kommen. Der Prozessschritt der Merkmalextraktion (vgl. Abschnitt 6.1.2) bzw. Berechnung von Merkmalen während der Einlern-

[1] Hier gilt es zu bemerken, dass die Referenzspektren der einzelnen Leuchtstoffe M1 bis M6 prinzipiell zwar bekannt sind, diese jedoch durch die Interaktion mit dem Kunststoff sowie in Abhängigkeit der Konzentration, Autofluoreszenz und fremder Farbpigmente durchaus von Kunststoff zu Kunststoff variieren können.



(a) Einlernphase **(b)** Klassifikationsphase

Abbildung (6.1): Schema einer überwachten Klassifikation, die sich in eine Einlernphase und eine Klassifikationsphase unterteilen lässt.

und Klassifikationsphase ist grundsätzlich ein optionaler Schritt [Abl13], zumal als Merkmalsvektoren auch direkt die spektralen Pixelvektoren verwendet werden können. Die Merkmalextraktion verbessert jedoch die Interpretierbarkeit der Daten und führt zudem eine Transformation des Klassifikationproblems von einem höherdimensionalen Pixelvektorraum in einen (im Allgemeinen) niedrigerdimensionalen Merkmalsvektorraum. Diese Reduzierung der Dimensionalität erscheint sowohl aus Sicht der Klassifikationsleistung als auch aus Sicht des erforderlichen Rechenaufwands sinnvoll, da benachbarte Bänder in Spektren, welche mit spektral hochauflösenden (hyperspektralen) Bildaufnahmesystemen aufgenommen wurden (siehe Abschnitt 2.3), üblicherweise stark miteinander korreliert sind [Kes02], wodurch ein Anteil der Informationen in Spektren folglich redundant ist. Im Rahmen dieser Arbeit werden Klassifikationsalgorithmen verwendet, welche zur Klassifizierung entweder die gemessenen und vorverarbeiteten (Mittelung, Filterung, Normierung, etc.) Spektren oder die daraus extrahierten Merkmale nutzen. Die Mehrheit der Klassifikatoren, wie beispielsweise der „Minimum Distance Classifier" kann sowohl direkt auf die Spektren als auch auf deren Merkmale angewandt werden.

6.1.2 Merkmale (Features)

Spektren respektive Signale, welche in digitaler Form vorliegen, können mathematisch als Vektoren eines hochdimensionalen Vektorraums aufgefasst werden. Der Fokus der Merkmalextraktion liegt nun darin, aus dem einem Objekt zugeordneten hochdimensionalen

Datenvektor repräsentative Informationen zu gewinnen [Bau07], die das Objekt eindeutig beschreiben. Sie entspricht damit folglich einer Transformation der Daten - im vorliegenden Fall der Spektren - von einem höherdimensionalen Raum in einen Merkmalsraum mit wenigen Dimensionen. Dabei wird jedem Objekt ein Merkmalsvektor[2] $\vec{f} = [f_1 f_2 ... f_M]^T$ mit M Merkmalen zugewiesen. Im Bereich der bildgebenden Spektralanalyse können zwischen morphologischen Merkmalen (Größe, minimale/maximale Abmessungen von Objekten, etc.) und spektralen Merkmalen unterschieden werden. Morphologische Merkmale bilden die räumliche Beziehung der Pixel zueinander bzw. die Form und Gestalt von Objekten ab, während sich spektrale Merkmale aus den mit den einzelnen Bildpunkten assoziierten spektralen Pixelvektors ableiten [Mic14].

Damit Objekte anhand ihrer Merkmale möglichst gut und daher eindeutig klassifiziert werden können, müssen sie einigen Forderungen genügen. Merkmale sollen informativ sein [Bau07] im Sinne, dass sie möglichst nur relevante Informationen, welche die Objekte eindeutig charakterisieren, enthalten, während irrelevante Informationen nach Möglichkeit vollständig entfernt werden. Verschiedene Merkmale eines Merkmalvektors sollten im Idealfall nicht miteinander korrelieren. Außerdem sollten Merkmale gegenüber Rauschen und anderen Unzulänglichkeiten immun sein. Damit Objekte mit verschiedenen Merkmalen möglichst gut voneinander unterschieden und in Klassen eingruppiert werden können, soll die Varianz eines Merkmals für alle Objekte innerhalb einer Klasse möglichst gering sein, während sie für verschiedene Klassen möglichst groß sein soll. In Hinblick auf einen möglichst geringen Rechenaufwand sind vor allem Merkmalvektoren mit möglichst geringer Dimension von Interesse. Soll aus einer Menge an M Merkmalen die im Sinne einer möglichst fehlerfreien Klassifikation optimale Teilmenge an Merkmalen bestimmt werden, so muss für alle möglichen Teilmengen (2^M) an Merkmalen ein Gütemaß basierend auf den Trainingsdaten verglichen werden, welches Auskunft über die Trennbarkeit der verschiedenen Klassen gibt. Da dies in der Praxis in Folge der meist hohen Anzahl an Merkmalen zu aufwendig ist, werden verschiedene Suchheuristiken wie beispielsweise „sequential floating forward selection" oder „sequential floating backward selection" eingesetzt, bei denen nach jedem Iterationsschritt Merkmale hinzugefügt oder entfernt werden, wobei auch bereits der Merkmalsmenge hinzugefügte Merkmale auch wieder entfernt werden können. Für eine detaillierte Beschreibung dieser Algorithmen wird auf [The10] verwiesen.

Zur Bestimmung von möglichst geringdimensionalen Merkmalsvektoren kommen in der spektralen Bildverarbeitung sehr häufig folgende beiden Standardverfahren zum Einsatz:

1. Spektrale Entmischung (engl. Linear Spectral Unmixing, LUM)
2. Hauptkomponentenanalyse (engl. Principle Component Analysis, PCA)

Beide Verfahren werden im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt und sollen in diesem Abschnitt kurz erläutert werden.

[2] Wird auch als Featurevektor oder Mustervektor bezeichnet

1.) Spektrale Entmischung

Die spektrale Entmischung beruht auf der Annahme, dass sich das gemessene Spektrum eines Bildpunkts aus verschiedenen Teilspektren zusammensetzt, welche mit dem im Erfassungsbereichs eines Pixels vorkommenden Materialien assoziiert sind. Diese spektrale Überlagerung wird in der Literatur ([Sch07; Kes02; Kes03]) sehr häufig als sogenannte spektrale Mischung bezeichnet, die vor allem durch zwei Umstände hervorgerufen wird. Zum einen verfügen spektrale Bildaufnahmesysteme über eine begrenzte räumliche Auflösung, sodass leicht mehrere Objekte bzw. Materialien innerhalb des begrenzten Erfassungsbereichs eines Pixels liegen können. Dieser Umstand kommt speziell bei Systemen zur Fernerkundung zum Tragen [Sch07], deren Gegenstandsweite zu den aufzunehmenden Objekten sehr groß ist, was wiederum zu Erfassungsbereichen pro Pixel führt, deren Seitenlänge im Meterbereich liegt. So beinhalten einzelne Pixel beispielsweise Subpixel-Anteile von verschiedenen Böden, Vegetationen, oder von Menschenhand erschaffenen Objekten, die alle durch individuelle spektrale Reflexionsspektren charakterisiert werden können [Sch08]. Pixel mit spektralen Misch-Signaturen können auch dann vorkommen, wenn sich die Objekte bzw. Materialien selbst aus mehreren Teilkomponenten zusammensetzen, die wiederum über eigene spektrale Signaturen verfügen [Kes02]. Die vorliegende Aufgabenstellung, nämlich die spektralen Emissionssignaturen verschiedener Leuchtstoffe im gemessenen Gesamtspektrum erkennen zu müssen, ähnelt stark der Problemstellung von Fernerkundungssystemen. Auch im Bereich der Fluoreszenzmikroskopie werden spektrale Mischmodelle eingesetzt, um beispielsweise sich stark überlagernde Emissionsspektren verschiedener Leuchtstoffe [Zim05; Zim14] separieren zu können. Damit aus den gemessenen Mischspektren einzelne spektrale Signaturen identifiziert und deren Anteilsmenge am Gesamtspektrum (= Abundanz) bestimmt wird, muss ein inverses Problem gelöst werden [Kes02] wozu spektrale Entmischungsverfahren zum Einsatz kommen, die auf verschiedenen Modellannahmen basieren. Im Wesentlichen unterscheidet man zwischen linearen und nicht-linearen Mischmodellen.

Bei linearen Mischmodellen wird davon ausgegangen, dass sich im Erfassungsbereich einige wenige räumlich voneinander getrennte Materialien befinden, sodass auftreffende Photonen stets nur mit einem einzelnen Material in Form von Absorption, Reflexion und Streuung in Wechselwirkung treten (siehe Abbildung 6.2a). Jedem Material kann dabei eine eindeutige spektrale Signatur zugeordnet werden, die entsprechend [Cha07a] als „Endmember" bezeichnet wird. Das von einem Pixel erfasste Spektrum kann damit beschrieben werden als lineare Superposition der mit den disjunkten Materialien assoziierten Endmembers im Erfassungsbereichs des Pixels, die entsprechend dem Flächenanteil des jeweiligen Endmembers an der gesamten Pixelfläche gewichtet werden [Kes02].

Im Gegensatz dazu gehen nicht-lineare Mischmodelle davon aus, das auf den Bildsensor auftreffende Photonen mehrfach durch verschiedene Materialien im Erfassungsbereichs eines Pixels absorbiert und gestreut werden (siehe Abbildung 6.2b). Diese Situation liegt dann vor, wenn die Abstände der vermischten Materialien kleiner sind als die optische Pfadlänge der Photonen innerhalb der Materialmixtur [Kes02], was beispielsweise der Situation entspricht bei der Aufnahme von Sandkörnern verschiedenen Typs, die miteinander vermischt sind. Im Gegensatz zu linearen Mischmodellen erfordert die Lösung

bei nicht-linearen Modellen im Regelfall iterative Algorithmen, die für Echtzeitanwendungen aufgrund des höheren Rechenaufwands weniger gut geeignet sind.

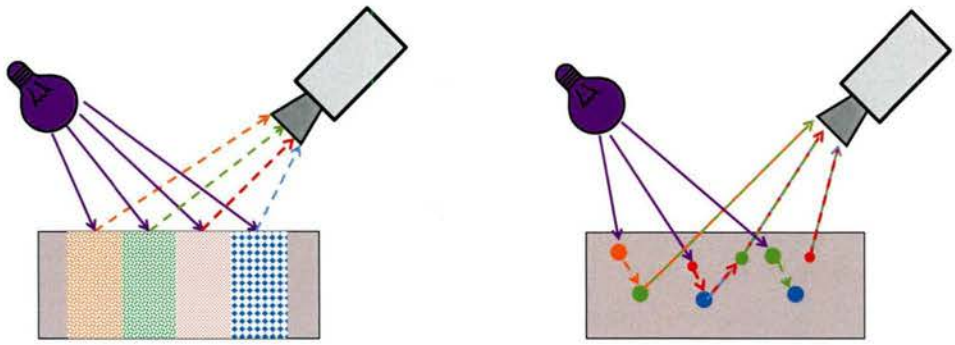
Da die Fluoreszenzmoleküle von gleichzeitig mehreren Leuchtstoffen in einem Kunststoff eng miteinander vermischt sind, muss davon ausgegangen werden, dass die von bestimmten Fluoreszenzmolekülen emittierte Strahlung von Molekülen anderer Fluorophore durch partielle Absorptionen und Streuung entsprechend modifiziert wird, wodurch folglich die Gesetzmäßigkeit für die Anwendung eines nicht-linearen Mischmodells gegeben ist. Das nicht-lineare Mischmodell ist entsprechend [Iko14] vorallem dann zu bevorzugen, wenn der innere Filtereffekt (siehe Abschnitt 4.4.1) deutlich ausgeprägt ist, was bei Verwendung von hohen Einbringungskonzentrationen der Fluorophore der Fall ist. Sind die Einbringungskonzentrationen hingegen verhältnismäßig gering, so kann auch das lineare Mischmodell in Hinblick auf die Quantifizierung von verschiedenen Fluorophoren, die sich vermischt in einem Substrat befinden, zufriedenstellende Ergebnisse liefern. Deshalb findet die lineare Entmischung beispielsweise häufig erfolgreich Anwendung in der Fluoreszenzmikroskopie und -Spektroskopie von biologischen Proben ([Zim14; Tsu00; Bre13b]), die mehrere verschiedene Fluoreszenzmarker enthalten.

Auch die Simulationsergebnisse für das in Abschnitt 4.4.3 beschriebene lineare Modell, welches die Interaktion von Fluorophoren mit kunststoffeigenen Farbpigmenten vereinfacht beschreibt, zeigt, dass die gemessenen Gesamtemissionsspektren von mehreren gleichzeitig im Messobjekt vorhandenen Fluorophoren/Marker näherungsweise durch die Summe der Emissionsspektren der individuellen Leuchtstoffe abbilden lässt. Dies kann dadurch begründet werden, dass die Fluoreszenzcodierung von Kunststoffen aus wirtschaftlichen Gründen möglichst niedrige Einbringungskonzentrationen erfordert, wodurch der innere Filtereffekt bzw. die Reabsorption nur schwach ausgeprägt ist (vgl. Tabelle 4.7 in Abschnitt 4.4.1). Aus diesem Grund kommt in dieser Arbeit das lineare Misch- bzw. Entmischungsmodell zum Einsatz. Existieren P Leuchtstoffe respektive Endmembers mit jeweils K spektralen Kanälen, so kann das gemessene Gesamtspektrum $s\,[\lambda]$ (in Vektor-/Matrixnotation $\vec{s}$) entsprechend dem linearen Mischmodell mathematisch wie folgt beschrieben werden [Cha07a]:

$$s[\lambda] = \sum_{Mx=1}^{P} \alpha_{Mx} \cdot M_{Mx}[\lambda] + \vec{w} \quad \rightarrow \quad \vec{s} = \mathbf{M}\vec{\alpha} + \vec{w}, \quad \text{mit} \tag{6.1}$$

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} & \cdots & m_{1P} \\ m_{21} & m_{22} & \cdots & m_{1P} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ m_{K1} & m_{K2} & \cdots & m_{KP} \end{bmatrix}, \quad \vec{s} = \begin{bmatrix} s_1 \\ s_2 \\ \vdots \\ s_K \end{bmatrix}, \quad \text{und} \quad \vec{\alpha} = \begin{bmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \vdots \\ \alpha_P \end{bmatrix}$$

wobei $\vec{s}$ das gemessene Gesamtspektrum in Vektornotation mit K spektralen Kanälen bzw. Elementen repräsentiert, $\mathbf{M}$ eine $K \times P$ Markermatrix darstellt, dessen $K \times 1$ Spaltenvektoren die nativen Fluoreszenzemissionsspektren (Marker-Emissionsspektren) $M_{Mx}\,[\lambda]$ der einzelnen P Leuchtstoffe für $Mx = 1,\ldots, P$ repräsentieren, und $\vec{\alpha}$ den $P \times 1$ Abundanz-Vektor definiert, der sozusagen den Mengenanteil α_{Mx} $(Mx = 1,\ldots, P)$ eines bestimmten



(a) Lineares Mischmodell **(b)** Nicht lineares Mischmodell

Abbildung (6.2): Schematische Darstellung der linearen Mischung in (a), bei der auf die Oberfläche auftreffende Photonen nur mit jeweils einem Material interagieren und sich im Erfassungsbereich eines Pixels mehrere räumlich getrennte Materialien befinden. (b) zeigt das nicht lineare Mischmodell, bei dem auftreffende Photonen auf ihrem Weg durch den Materialverbund mehrfach von verschiedenen Materialkomponenten absorbiert, reflektiert und gestreut werden. Quelle: In Anlehnung an [Mic14; Kes02]

Leuchtstoffes im Verhältnis zur Gesamtmenge an Leuchtstoffen im Substrat definiert. Mit dem Vektor $\vec{w}$ wird das die Messung beaufschlagende Rauschen berücksichtigt. Speziell im Bereich der Fernerkundung werden an das lineare Mischmodell zwei physikalisch begründete Bedingungen (Englisch: constraints) bezogen auf die Berechnung der Abundanz-Faktoren α_{Mx} gestellt. Diese umfassen die Nicht-Negativität-Bedingung (non-negativity constraint) sowie die Normierungsbedingung (sum-to-one constraint). Die erste Bedingung besagt, dass die Nicht-Negativität der einzelnen Abundanz-Faktoren $\alpha_{Mx} \geq 0$ für $Mx = 1,..., P$ gegeben sein muss, da negative Mengenanteile von Spektren physikalisch nicht realisierbar bzw. möglich sind. Die zweite Bedingung fordert, dass die Summe der Abundanz-Faktoren $\sum_p \alpha_{Mx} = 1$ sein muss. Da das lineare Modell die Entstehung von Gesamtspektren in der Praxis nur näherungsweise beschreibt und oftmals auch nicht alle Endmembers bekannt sind, unterscheidet man in der Literatur Verfahren, welche bei der Bestimmung der Abundanz-Faktoren einzelner Endmembers in den gemessenen Gesamtspektren diese beiden Bedingungen entweder nicht [Zim14], oder teilweise [Cha03] oder vollständig [Hei01] erfüllen.

Verfahren, die zur Bestimmung der Abundanz-Faktoren dienen, werden unter dem Begriff der „spektralen Entmischung" zusammengefasst. Je nachdem welches Mischmodell zugrunde gelegt wird, kommen unterschiedliche Prozeduren zum Einsatz. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Entmischung unter Vernachlässigung der zuvor beschriebenen Bedingungen angewandt. Der Grund dafür liegt darin, dass die Entmischung von gemessenen Spektren schnell und effizient durchgeführt werden kann, was speziell für die geforderte Echtzeitfähigkeit des Messsystems essentiell ist. Zudem ist eine physikalisch exakte Bestimmung der Abundanz-Faktoren einzelner Leuchtstoffe nicht erforderlich, da aus Sicht der Klassifikation die Klassentrennbarkeit bzw. Eindeutigkeit der Abundanzvektoren im Vordergrund steht. Sollen hingegen die beiden vorgenannten Bedingungen bei der linearen Entmischung berücksichtigt werden, um den Mengenanteil von Leuchtstoffen im Kunststoff exakt zu quantifizieren, so erfordert dies stets iterative Verfahren,

da eine geschlossene bzw. analytische Lösung für dieses Problem nicht existiert.

Da das lineare Mischmodell von idealen Verhältnissen ausgeht, die aufgrund von Rauschen und diversen anderen Unzulänglichkeiten (im speziellen Fall beispielsweise Interaktion von Leuchtstoffmolekülen mit den Kunststoffen) in der Praxis natürlich nicht erreichbar sind, ist stets nur eine näherungsweise Bestimmung der realen Abundanz-Faktoren möglich. Zur Lösung dieses inversen Problems der Abundanzbestimmung für ein gemessenes Gesamtspektrum muss das lineare Gleichungssystem (vgl. Gleichung 6.1) der Form

$$\vec{s} = \mathbf{M} \cdot \vec{\alpha} \tag{6.2}$$

gelöst werden, wobei wie bereits zuvor beschrieben $\vec{\alpha}$ den gesuchten Abundanzvektor repräsentiert. Bei Gl. 6.2 handelt es sich im Rahmen der hyperspektralen Bildaufnahme zumeist um ein überbestimmtes Gleichungssystem, da die Anzahl der spektralen Kanäle größer ist als die Anzahl an Endmembers, welche im gemessenen Gesamtspektrum präsent sind. Ein häufig angewandtes Verfahren zur Lösung dieses Gleichungssystems und damit zur Entmischung der gemessenen Spektren, das auch im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz kommt, richtet sich nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (engl. least squares). Dabei soll die Summe der quadratischen Abweichungen $\varepsilon\,(\vec{\alpha}) = \vec{w} \cdot \vec{w}^{\mathsf{T}}$ des mit dem Matrixprodukt von $\mathbf{M}\,\vec{\alpha}$ rekonstruierten spektralen Pixelvektors vom messtechnisch erfassten spektralen Pixelvektor $\vec{s}$, gegeben durch

$$\varepsilon(\vec{\alpha}) = ||\,\vec{s} - \mathbf{M}\vec{\alpha}\,||_2^2, \qquad ||.||_2^2 \ldots \text{Fehlerquadratsumme}^3 \tag{6.3}$$

minimiert werden, um die im Sinne der kleinsten Fehlerquadrate optimale Lösung $\vec{\hat{a}}_{LS}$ zu bestimmen. Zur Lösung dieses Problems kann die sogenannte Pseudoinverse $\mathbf{P}$ verwendet werden [Cha07a]:

$$\mathbf{P} = (\mathbf{M}^{\mathsf{T}}\,\mathbf{M})^{-1}\,\mathbf{M}^{\mathsf{T}} \tag{6.4}$$

wobei $\mathbf{M}$ der Merkmalsmatrix (im speziellen Fall auch als Markermatrix bezeichnet) entspricht, deren Spalten die Endmembers (im speziellen Fall die Emissionsspektren der einzelnen Leuchtstoffe) enthält. Die Schätzung der P Leuchtstoff-Abundanzfaktoren nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erfolgt dann durch:

$$\vec{\hat{a}}_{LS} = \arg\min_{\vec{\alpha}} \varepsilon(\vec{\alpha}) = \mathbf{P}\,\vec{s} \tag{6.5}$$

Da die Pseudoinverse $\mathbf{P}$ aus den bekannten Endmembers nur einmal berechnet werden muss, reduziert sich der Entmischungsvorgang auf eine verhältnismäßig einfache und wenig rechenaufwändige Matrixmultiplikation nach Gl. 6.24, was speziell in Hinblick auf Echtzeit erfordernde Applikationen, wie es hier der Fall ist, ganz entscheidend ist.

2.) Hauptkomponentenanalyse

Die Hauptkomponentenanalyse (Principle Component Analysis, PCA) gehört zu den Standardwerkzeugen im Bereich der multivariaten Datenanalyse und ist deshalb auch aus dem Bereich der spektralen Bildanalyse seit Jahrzehnten nicht mehr weg zu denken.

[3] Die Fehlerquadratsumme eines Vektors $\vec{z}$ ist definiert durch $||\vec{z}||_2^2 = \vec{z} \cdot \vec{z}^{\mathsf{T}}$

Ebenso wie bei der linearen Mischung liegt im Fokus der Hauptkomponentenanalyse, die relevanten Informationen hochdimensionaler Daten mit vielen Merkmalen wie z.B. Spektren mit zahlreichen Kanälen durch wenige Merkmale abzubilden und dabei redundante Informationen aus den Ausgangsdaten zu eliminieren.

Aus Sicht der PCA steckt die Information der Ausgangsdaten in der Varianz deren Ausgangsmerkmale (z.B. Kanäle im spektralen Pixelvektor). Ziel ist es, die Summe der Varianzen der Ausgangsmerkmale möglichst vollständig abzubilden. Zudem Hilft die PCA, multivariate Daten mit vielen Merkmalen (bzw. Dimensionen) in Form von sog. „score plots" darstellen zu können, um daraus beispielsweise Informationen über die Trennbarkeit verschiedener Objektklassen zu erhalten. Das Ergebnis der PCA kann somit zur Präsentation der Daten, zur Klassifikation als auch zur Reduzierung der Dimensionalität eingesetzt werden. Während jedoch die Abundanz-Faktoren bei der linearen Entmischung eine unmittelbare physikalische Bedeutung durch ihre Schätzung der Anteilsmenge eines bestimmten Materials im Erfassungsbereich haben, kann von den sog. Hauptkomponenten der PCA kein unmittelbarer physikalischer Zusammenhang abgeleitet werden.

Die PCA kann im Wesentlichen als eine Koordinatentransformation betrachtet werden. Das ursprüngliche Koordinatensystem, in dem die Merkmalsvektoren der beobachteten Objekte angeordnet sind, wird durch Multiplikation mit einer orthogonalen Matrix so gedreht, dass die Hauptachsen des gedrehten Koordinatensystems in jene Richtung zeigen, in der die Daten die größte Varianz aufweisen. Die Hauptachsen werden auch als Hauptkomponenten bezeichnet und stehen orthogonal zueinander. Sie entsprechen unkorrelierten Linearkombinationen der ursprünglichen Merkmale der beobachteten Objekte. Mit anderen Worten ausgedrückt führt die PCA eine Dekorrelation der mit den beobachten Objekten assoziierten Merkmalsvektoren durch. Die Berechnung der Hauptkomponenten (engl. principle components) erfolgt durch Bestimmung der Eigenvektoren und Eigenwerte aus der Kovarianzmatrix der ursprünglichen Daten mit Hilfe der Singulärwertzerlegung (single value decomposition, SVD). Die Eigenvektoren der Kovarianzmatrix werden nach abfallenden Eigenwerten sortiert, sodass der erste Eigenvektor in die Richtung der größten Varianz der Ausgangsdaten zeigt bzw. den größten Anteil an der Gesamtvarianz erklärt. Der zweite Eigenvektor wird so konstruiert, dass er sich orthogonal (unkorreliert und unabhängig) zum ersten verhält, und einen möglichst großen Anteil der durch den ersten Eigenvektor noch nicht beschriebenen Restvarianz abbildet. Entsprechend dieser Vorgehensweise können weitere Eigenvektoren bestimmt werden, bis im Extremfall so viele Faktoren (=Anzahl der Merkmale in den Ausgangsdaten) bestimmt wurden, welche die in den Ausgangsdaten präsente Gesamtvarianz vollständig erklärt. Oftmals reichen jedoch 3 bis 4 Hauptkomponenten aus, um den Großteil der in den Ausgangsdaten steckenden Varianz abbilden zu können, wodurch eine erhebliche Kompression der Daten stattfindet. Es gilt jedoch zu berücksichtigen, dass diese Kompression zu einem (in Abhängigkeit der Anzahl an verwendeten Eigenvektoren mehr oder weniger hohen) Informationsverlust führt, sollten nicht die maximal mögliche Anzahl an Eigenvektoren berücksichtigt werden. Da eine exakte mathematische Beschreibung der PCA sowie der SVD, die als eine Generalisierung der PCA betrachtet werden kann, den Rahmen dieser Arbeit deutlich überschreiten würde, soll für eine ausführlichere Erläuterung auf die Beschreibungen zu diesen Themen in [Sch07; Cha13] verwiesen werden.

6.1.3 Klassifikatoren

Die Unterscheidung von Objektklassen anhand ihrer Merkmale gehört zu den schwierigsten Aufgaben im Bereich der spektralen aber auch industriellen Bild- und Signalverarbeitung, so dass es nicht verwundert, dass eine Vielzahl von verschiedenen Verfahren existiert, deren Entwicklung und stetige Verbesserung Gegenstand aktiver Forschungsbemühungen ist. Aus diesem Grund können in der vorliegenden Arbeit nur eine begrenzte Anzahl an Klassifikatoren untersucht und miteinander verglichen werden.

Zunächst soll die in [Abl13] und im Kontext der spektralen Bildverarbeitung gebräuchliche Unterscheidung zwischen Per-Pixel und Per-Sub-Pixel Klassifikatoren vorgenommen werden. Die Per-Pixel Klassifikation von ganzen Pixeln wird auch als harte Klassifikation im Rahmen der spektralen Bildverarbeitung bezeichnet, während die Klassifikation von Subpixeln, zu deren Zweck verschiedene spektrale Entmischungsverfahren zum Einsatz kommen, auch weiche Klassifikation genannt wird. Dabei gilt es zu berücksichtigen, dass sowohl die aus Entmischungsverfahren resultierenden Abundanz-Faktoren als auch die Hauptkomponenten der PCA als Merkmale angesehen werden können. Entsprechend [Mic14] können Klassifikatoren auch nach ihrer Verwendung von räumlichen oder/und spektralen Merkmalen unterschieden werden. Zudem findet man in der Literatur auch häufig eine Unterscheidung nach parametrischen und nicht-parametrischen Klassifikatoren (z.B. SVM oder künstliche Neuronale Netze), je nachdem ob Daten klassifiziert werden sollen, die durch statische Parameter repräsentativ beschrieben werden können oder nicht. Aus dem Pool an Per-Pixel und Per-Sub-Pixel bzw. parametrischen Klassifikatoren wurden für die vorliegende Aufgabe der Klassifikation von Fluoreszenzemissionsspektren folgende Verfahren als vielversprechend ausgewählt, die im weiteren Verlauf dieses Abschnittes kurz beschrieben werden:

- Euclidean Distance / Minimum Distance Classifier
- Spectral Correlation Mapper
- Demixed Spectral Correlation Mapper
- Maximum-Likelihood Klassifikator
- Mahalanobis Distance Klassifikator
- Spectral Information Divergence Klassifikator

Die Beschreibung der einzelnen Klassifikatoren richtet sich nach den Ausführungen in [Abl13; Cha07a; Sch07].

Euclidean distance/Minimum Distance

Der Minimum Distance Klassifikator gehört zu den am weit verbreitetsten Klassifikatoren im Bereich der spektralen Bildverarbeitung und verwendet als Distanzmaß häufig die Euklidische Distanz (ED), welche eine geometrische Vektordifferenz repräsentiert. Zunächst soll davon ausgegangen werden, dass während des Trainings des Minimum

Distance Klassifikators, das im Rahmen der überwachten Klassifikation stets notwendig ist (vgl. Abschnitt 6.1.1), für jede Klasse C_j eine ausreichend große Anzahl $\mathcal{Z}$ an repräsentativen Trainingsspektren $\vec{s}_{j,z}$ mit $z = 1, ...\mathcal{Z}$ zur Verfügung stehen, aus denen ein mittleres Referenzspektrum $\vec{\bar{r}}_j$ berechnet werden kann. Die Euklidische Distanz ED_j im K-dimensionalen Merkmalsraum zwischen einem gemessenen und zu klassifizierenden spektralen Pixelvektor $\vec{s} = [s_1\, s_2 \ldots s_K]^\mathsf{T}$ mit insgesamt K spektralen Kanälen und dem gemittelten Referenzspektrum $\vec{\bar{r}}_j = [\bar{r}_{j,1}\, \bar{r}_{j,2} \ldots \bar{r}_{j,K}]^\mathsf{T}$ der Klasse C_j mit $j = 1, \ldots J$ Klassen ist dann definiert durch:

$$\mathrm{ED}_j\left(\vec{s}, \vec{\bar{r}}_j\right) = ||\vec{s} - \vec{\bar{r}}_j||_2 = \sqrt{\sum_{k=1}^{K} \left(s_k - \bar{r}_{j,k}\right)^2}. \tag{6.6}$$

k definiert den spektralen Kanal, dem eine diskrete Wellenlänge zugeordnet wird und $\mathcal{M}$ repräsentiert die Anzahl an spektralen Kanälen. Je kleiner die Distanz ED_j ist, desto ähnlicher sind sich das gemessene Spektrum $\vec{s}$ und das Referenzspektrum $\vec{\bar{r}}_j$. Folglich wird das gemessene Spektrum $\vec{s}$ jener Klasse C_{j^*} zugeordnet, deren Referenzspektrum $\vec{\bar{r}}_{j^*}$ den geringsten euklidischen Abstand zum gemessenen Spektrum aufweist:

$$\vec{s} \in C_{j^*} \quad \text{wenn} \quad j^* = \underset{j=1,\ldots J}{\arg\min}\, \mathrm{ED}_j\left(\vec{s}, \vec{\bar{r}}_j\right). \tag{6.7}$$

Die Euklidische Distanz kann nicht unterscheiden, ob der Abstand zwischen zwei Spektren (bzw. Spektralvektoren) durch Differenzen in der Richtung oder im Betrag verursacht wird [Swe03]. Zum Beispiel können zwei Spektren, welche stark miteinander korreliert sind aber verschiedene Beträge aufweisen den gleichen Wert für die Euklidischen Distanz liefern wie zwei Spektren, die schwach miteinander korreliert sind aber ähnliche Beträge aufweisen. Die Abhängigkeit der ED vom Betrag kann sehr einfach behoben werden, indem die zu klassifizierenden Spektren im Rahmen der Vorverarbeitung normalisiert werden. Diese Vorgehensweise wurde auch bei der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Klassifikation von gemessenen Fluoreszenzemissionsspektren angewandt (vgl. Kapitel 8).

Analog zur Verwendung der ED für die Bestimmung der Differenz von Spektren kann diese auch dazu verwendet werden, die Vektordifferenz respektive Vektornorm zwischen beliebigen Merkmalsvektoren, wie sie beispielsweise in Form von Abundanzvektoren oder Hauptkomponenten-Vektoren der PCA vorliegen können, zu berechnen. Die ED angewandt auf Merkmalsvektoren kann damit ebenso als Klassendiskriminator verwendet werden.

Spectral Correlation Angle

Der Spectral Correlation Angle SCA als verbesserte Version des Spectral Angle Mapper berechnet die spektrale Ähnlichkeit zwischen zwei spektralen Signaturvektoren durch

[Rob04; De 00]:

$$\mathrm{SCA}_j\left(\vec{s},\vec{\bar{r}}_j\right) = \arccos\left(\frac{\mathrm{SCC}_j\left(\vec{s},\vec{\bar{r}}_j\right)+1}{2}\right), \text{mit} \tag{6.8}$$

$$\mathrm{SCC}_j\left(\vec{s},\vec{\bar{r}}_j\right) = \frac{\sum_{k=1}^{K}(\vec{s}_k-\bar{s})\cdot(\vec{\bar{r}}_{j,k}-\bar{r}_j)}{\sqrt{\sum_{k=1}^{K}(\vec{s}_k-\bar{s})^2\cdot\sum_{k=1}^{K}(\vec{\bar{r}}_{j,k}-\bar{r}_j)^2}}. \tag{6.9}$$

SCC ist definiert als spektraler Kreuzkorrelationskoeffizient zwischen dem gemessenen Spektrum $\vec{s}$ und dem anhand der Trainingsspektren gemittelten Referenzspektrum $\vec{\bar{r}}_j$, dessen Wert im Intervall [-1, 1] liegt, wobei +1 einer komplett positiven Übereinstimmung in ihrer Form entspricht und -1 einer komplett negativen Korrelation. SCC = 1 bedeutet mit anderen Worten, dass sich beide Spektralvektoren $\vec{s}$ und $\vec{\bar{r}}_j$ in ihrer Form vollständig gleichen[4]. Der normalisierte Kreuzkorrelationskoeffizient ist invariant gegenüber der Skalierung und dem Ursprung der spektralen Signaturen. Zur Berechnung des Winkels zwischen zwei spektralen Signaturen wird der arccos von (SCC+1)/2 berechnet, der dem Spectral Correlation Angle in Gleichung 6.8 entspricht [Rob04]. SCA liegt im Wertebereich zwischen [0° 90°], wobei 0° einer vollkommenen Übereinstimmung beider Spektren in ihrer Form entspricht. Der Hauptvorteil von SCA gegenüber ED ist dessen Invarianz gegenüber Änderungen in der Skalierung und der Ursprünge der zu vergleichenden Spektralvektoren, im konkreten Fall beispielsweise aufgrund von Konzentrationsänderungen der Leuchtstoffe im Kunststoff.

SCA liefert entsprechend [Cha07a] vor allem dann gute Klassifikationsergebnisse, wenn die aufgenommenen Spektren keiner Mischung der gesuchten bzw. zu klassifizierenden Spektren mit unerwünschten spektralen Signaturen entsprechen. Beinhalten die zu klassifizierenden Spektren neben dem gesuchten Referenzspektrum einer bestimmten Markerkombination hingegen auch unerwünschte spektrale Anteile mit hohem Betrag (z.B. Autofluoreszenz), so wird der Winkel zwischen dem gemessenen Spektrum und dem Referenzspektrum signifikant erhöht, wodurch eine korrekte Klassifikation erschwert wird.

Demixed Spectral Angle Mapper

Damit das Prinzip des SCA auch in Fällen angewandt werden kann, in denen das gemessene Spektrum aus einer additiven Mischung von gesuchten und unerwünschten Spektren besteht, wurde von [Gil04] der sog. DSAM (Demixed Spectral Angle Mapper) entwickelt, der anstelle von Spektren die Abundanzen der darin enthaltenen Endmember zur korrelationsbasierten Klassifikation nutzt. Zu diesem Zweck muss während der erforderlichen Einlernphase des DSAM-Klassifikators für jede Klasse C_j eine ausreichend große Anzahl $\mathcal{Z}$ an repräsentativen Trainingsspektren $\vec{s}_{j,z}$ mit $z = 1, \ldots \mathcal{Z}$ zur Verfügung gestellt werden, aus denen jeweils mittels linearer Entmischung (vgl. Abschnitt 6.1.2) die Abundanzfaktoren - zusammengefasst zu Abundanzvektoren $\vec{p}_{j,z}$ - extrahiert werden. Basierend auf den pro Klasse C_j aus den Trainingsspektren extrahierten Abundanzvektoren

[4] Beide Spektralvektoren können jedoch unterschiedliche Mittelwerte bzw. Skalierungen besitzen

$\vec{\rho}_{j,z}$ werden mittlere Referenzabundanzvektoren $\vec{\bar{\rho}}_j$ berechnet. Zur Klassenzuordnung eines unbekannten Spektrums $\vec{s}$ während der Klassifikationsphase wird für jede Klasse C_j der arccos der normierten Kreuzkorrelation zwischen dem mittleren Referenzabundanzvektor $\vec{\bar{\rho}}_j$ und dem aus dem zu klassifizierenden Spektrum extrahierten Abundanzvektor $\vec{\alpha}$ berechnet:

$$\mathrm{DSAM}_j\left(\vec{\alpha}, \vec{\bar{\rho}}_j\right) = \arccos\left(\frac{\left|\sum_{Mx=1}^{P} \alpha_{Mx}\, \bar{\rho}_{j,Mx}\right|}{\sqrt{\sum_{Mx=1}^{P} \alpha_{Mx}{}^2 \sum_{Mx=1}^{P} \bar{\rho}_{j,Mx}{}^2}}\right). \tag{6.10}$$

α_{Mx} definiert die aus dem zu klassifizierenden Spektrum extrahierten Abundanz-Faktoren der Endmembers. In dieser Arbeit entsprechen die Endmembers den Fluoreszenzemissionsspektren der P=4 verwendeten Leuchtstoffe M1 bis M4. $\bar{\rho}_{j,Mx}$ repräsentiert die gemittelten Referenzabundanzfaktoren von Klasse C_j.

Maximum-Likelihood

Der Maximum-Likelihood Klassifikator gehört zu den bekanntesten parametrischen Klassifikatoren, der vor allem im Bereich Fernerkundung häufig zum Einsatz kommt. Er soll nur dann angewandt werden, wenn die Merkmalsvektoren innerhalb einer Klasse normalverteilt sind, wobei die konkreten Werte der Merkmalsvektoren deren Positionen im Merkmalsraum beschreiben. Die Zuteilung eines bestimmten, vom gemessenen Spektrum abgeleiteten, Merkmalsvektor $\vec{f}$ in Klasse C_j erfolgt basierend auf der Schätzung der bedingten a-posteriori Wahrscheinlichkeit $p(C_j \mid \vec{f})$, dass ein bestimmter Merkmalsvektor $\vec{f}$ Klasse C_j angehört. Der mit einem Pixel assoziierte Merkmalsvektor $\vec{f}$ wird als Klassifikationsergebnis jener Klasse zugeordnet, welche die höchste Wahrscheinlichkeit $p(C_j \mid \vec{f})$ besitzt. Die bedingte Wahrscheinlichkeit $p(C_j \mid \vec{f})$ kann entsprechend dem Theorem von Bayes berechnet werden aus [Ric06]:

$$p(C_j|\vec{f}) = \frac{p(\vec{f}|C_j) \cdot p(C_j)}{p(\vec{f})}, \tag{6.11}$$

wobei $p(\vec{f} \mid C_j)$ beschreibt, mit welcher Wahrscheinlichkeitsdichte die einer Klasse C_j zugeordneten Merkmalsvektoren verteilt sind. $p(\vec{f} \mid C_j)$ bezeichnet die Wahrscheinlichkeit, mit der ein bestimmter Merkmalsvektor $\vec{f}$ der Klasse C_j zugeteilt wird. $p(C_j)$ definiert die a-priori Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Merkmalsvektoren der Klasse C_j. $p(\vec{f})$ definiert die Häufigkeit von Merkmalsvektoren, und ist für alle Klassen gleich, wodurch diese nicht weiter berücksichtigt werden muss. In der praktischen Messsituation ist auch die a-priori Wahrscheinlichkeit für die Präsenz der jeweiligen Klasse C_j unbekannt und wird deshalb für alle Klassen als identisch angenommen. Somit muss im Regelfall nur $p(\vec{f} \mid C_j)$ abgeschätzt werden, wozu ein Klassifikatortraining (vgl. Abschnitt 6.1.1) mit einer genügend großen Anzahl $\mathcal{Z}$ an Trainingsdaten (im konkreten Fall Spektren $\vec{s}_{j,z}$) pro Klasse C_j durchgeführt werden muss. Aus den zur Verfügung gestellten Trainingsspektren $\vec{s}_{j,z}$ mit bekannter Klassenzuordnung werden Merkmalsvektoren $\vec{f}_{j,z}$mit $z = 1, \ldots \mathcal{Z}$ extrahiert. Dabei wird in der Praxis zumeist davon ausgegangen, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte der jeder Klasse zugeordneten Merkmalsvektoren $\vec{f}_{j,z}$ einer

multivariaten Normalverteilung folgt. Für diesen Fall lässt sich entsprechend [Ric06] die für die Maximum-Likelihood respektive Maximum a-posteriori (MAP) Klassifikation verwendete Unterscheidungsfunktion beschreiben durch:

$$\mathrm{MAP}_j(\vec{f}) = \ln p(C_j) - \frac{1}{2}\ln|\boldsymbol{\Sigma}_j| - (\vec{f} - \vec{\bar{f}}_j)^{\mathsf{T}}\boldsymbol{\Sigma}_j^{-1}(\vec{f} - \vec{\bar{f}}_j), \tag{6.12}$$

wobei $\vec{\bar{f}}_j$ den Mittelwert und $\boldsymbol{\Sigma}_j$ die Kovarianz der Merkmalsvektoren $\vec{f}_{j,z}$ definieren, welche im Rahmen des Klassifikator-Trainings der Klasse C_j zugeordnet werden und normalverteilt sein müssen. Die Kovarianz $\boldsymbol{\Sigma}_j$ beschreibt die Korrelation zwischen den einzelnen Merkmalen, die den Merkmalsraum aufspannen. Geht man davon aus, dass die Wahrscheinlichkeit $p(C_j)$ für alle Klassen identisch ist, so kann die Unterscheidungsfunktion vereinfacht werden zu:

$$\mathrm{MAP}_j(\vec{f}) = -\ln|\boldsymbol{\Sigma}_j| - (\vec{f} - \vec{\bar{f}}_j)^{\mathsf{T}}\boldsymbol{\Sigma}_j^{-1}(\vec{f} - \vec{\bar{f}}_j). \tag{6.13}$$

Wie eingangs erwähnt wird nun der aus einem gemessenen Spektrum extrahierte Merkmalsvektor $\vec{f}$ jener Klasse C_j zugeordnet, für welche $\mathrm{MAP}_j(\vec{f})$ maximal ist:

$$\vec{f} \in C_{j^*} \quad \text{wenn} \quad j^* = \underset{j=1,\ldots J}{\arg\max}\, \mathrm{MAP}_j(\vec{f}). \tag{6.14}$$

Mahalanobis distance

Der zweite Term (mit Ausnahme der fehlenden Wurzel) von Gl. 6.13 entspricht der sogenannten Mahalanobis-Distanz (engl. Mahalanobis distance), die als statistisches Distanzmaß angesehen werden kann. Die Mahalanobis-Distanz berechnet die Distanz zwischen zwei Spektren oder Merkmalsvektoren im K-dimensionalen Raum und berücksichtigt dabei die unterschiedlichen Schwankungen entlang der Koordinatenrichtungen und auch die Korrelation zwischen den Koordinatenrichtungen des K-dimensionalen Raums.

Die Mahalanobis-Distanz kann (ebenso wie ED, MAP und die Kreuzkorrelation) prinzipiell sowohl zwischen gemessenen Spektren als auch den daraus extrahierten Merkmalsvektoren (z.B. Abundanzvektoren) berechnet werden. Im Rahmen dieser Beschreibung wird davon ausgegangen, dass die Mahalanobis-Distanz zur Klassifikation der Leuchtstoff-Abundanzvektoren eingesetzt wird. Zu diesem Zweck muss während des erforderlichen Trainings des Mahalanobis-Distanz-Klassifikators für jede Klasse C_j eine ausreichend große Anzahl $\mathcal{Z}$ an repräsentativen Trainingsspektren $\vec{s}_{j,z}$mit $z = 1, \ldots \mathcal{Z}$ zur Verfügung gestellt werden, aus denen jeweils mittels linearer Entmischung (vgl. Abschnitt 6.1.2) die Abundanzfaktoren der 4 Marker M1 bis M4 - zusammengefasst zu Abundanzvektoren $\vec{\rho}_{j,z}$ - extrahiert werden. Basierend auf den pro Klasse C_j aus den Trainingsspektren extrahierten Abundanzvektoren $\vec{\rho}_{j,z}$ werden mittlere Referenzabundanzvektoren $\vec{\bar{\rho}}_j$ sowie die Kovarianzmatrix $\boldsymbol{\Sigma}_j$ berechnet. Ausgehend von Gleichung 6.14 wird dann zur Klassenzuordnung eines unbekannten Spektrums $\vec{s}$ für jede Klasse C_j die Mahalanobis Distanz zwischen dem mittleren Referenzabundanzvektor $\vec{\bar{\rho}}_j$ und dem aus dem zu klassifizierenden Spektrum extrahierten Abundanzvektor $\vec{\alpha}$ folgendermaßen berechnet:

$$\mathrm{MHD}_j\left(\vec{\alpha}, \vec{\bar{\rho}}_j\right) = \sqrt{(\vec{\alpha} - \vec{\bar{\rho}}_j)^{\mathsf{T}} \boldsymbol{\Sigma}_j^{-1} (\vec{\alpha} - \vec{\bar{\rho}}_j)}. \tag{6.15}$$

Der aus einem gemessenen Spektrum extrahierte Abundanzvektor $\vec{\alpha}$ wird jener Klasse C_j zugeordnet, für welche $\mathrm{MHD}_j(\vec{\alpha}, \vec{\bar{\rho}}_j)$ maximal ist. Für den Fall, dass die Daten in den einzelnen Kanälen innerhalb eines gemessenen Spektrums nicht miteinander korreliert sind und die gleiche Standardabweichung aufweisen, entspricht die Mahalanobis-Distanz MHD der Euklidischen Distanz ED.

Spectral Information Divergence

Die Spectral Information Divergence ist ein stochastisches Ähnlichkeitsmaß abgeleitet aus der Informationstheorie, welches die Ähnlichkeit zwischen zwei Spektralvektoren oder zwei Merkmalsvektoren anhand des Unterschiedes in deren Wahrscheinlichkeitsverteilungen berechnet [Cha00]. Zunächst wird davon ausgegangen, dass für jede Klasse C_j mit $j = 1, \ldots J$ Klassen ein Referenzspektralvektor $\vec{\bar{r}}_j$ existiert. Sowohl für den zu klassifizierenden Spektralvektor $\vec{s} = [s_1\, s_2 \ldots s_K]^{\mathsf{T}}$ als auch für den Referenzspektralvektor $\vec{\bar{r}}_j = [\bar{r}_{j,1}\, \bar{r}_{j,2} \ldots \bar{r}_{j,K}]^{\mathsf{T}}$ mit K spektralen Kanälen werden die zugehörigen Wahrscheinlichkeits-Vektoren $\vec{p} = [p_1\, p_2 \ldots p_K]^{\mathsf{T}}$ und $\vec{q}_j = [q_{j,1}\, q_{j,2} \ldots q_{j,\mathcal{M}}]^{\mathsf{T}}$, definiert durch [Du04]:

$$p_k = \frac{s_k}{\sum_{l=1}^{K} s_l} \quad \text{und} \quad q_{j,k} = \frac{\bar{r}_{j,k}}{\sum_{l=1}^{K} \bar{r}_{j,l}} \tag{6.16}$$

berechnet, wobei k den diskreten spektralen Kanal bezeichnet. Entsprechend der Informationstheorie (siehe [Cha03]) ergibt sich der Informationsgehalt $\mathcal{I}_k\,(\vec{s})$ und $\mathcal{I}_k\,(\vec{\bar{r}}_j)$ der beiden Spektren $\vec{s}$ und $\vec{\bar{r}}_j$ zu:

$$\mathcal{I}_k(\vec{s}) = -\log_{10}(p_k) \quad \text{und} \quad \mathcal{I}_k(\vec{\bar{r}}_j) = -\log_{10}(q_{j,k}). \tag{6.17}$$

In weiterer Folge kann die relative Entropie von $\vec{s}$ bezogen auf $\vec{\bar{r}}_j$ berechnet werden, welche als Maß für die Diskrepanz zwischen den Wahrscheinlichkeitsverteilungen von $\vec{p}$ und $\vec{q}_j$ der beiden Spektren $\vec{s}$ und $\vec{\bar{r}}_j$ angesehen werden kann [Cha00]:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}(\vec{s} \,||\, \vec{\bar{r}}_j) &= \sum_{k=1}^{K} p_k \cdot \mathcal{D}_k(\vec{s} \,||\, \vec{\bar{r}}_j) \\ &= \sum_{k=1}^{K} p_k \cdot \mathcal{D}_k(\mathcal{I}_k(\vec{s}) - \mathcal{I}_k(\vec{\bar{r}}_j)) \\ &= \sum_{k=1}^{K} p_k \cdot \log_{10}\left(\frac{p_k}{q_{j,k}}\right) \end{aligned} \tag{6.18}$$

$\mathcal{D}\,(\vec{s} \,||\, \vec{\bar{r}}_j)$ wird auch als Kullback-Leibler-Divergenz bezeichnet wobei gilt:

$$\mathcal{D}(\vec{s} \,||\, \vec{\bar{r}}_j) \neq \mathcal{D}(\vec{\bar{r}}_j \,||\, \vec{s}). \tag{6.19}$$

Basierend auf Gl. 6.18 kann die Spectral Information Divergence als spektrales Ähnlichkeitsmaß definiert werden durch:

$$\mathrm{SID}_j(\vec{s}, \vec{\bar{r}}_j) = \mathcal{D}(\vec{s} \,||\, \vec{\bar{r}}_j) + \mathcal{D}(\vec{\bar{r}}_j \,||\, \vec{s}). \tag{6.20}$$

SID liefert als Resultat ein Ähnlichkeitsmaß zwischen zwei Spektren, wobei der Wert der SID ≥ 0 ist und größer 1 sein kann. Ein gemessenes Spektrum $\vec{s}$ wird nun jener Klasse C_j zugewiesen, für welche der Wert der $\mathrm{SID}_j(\vec{s}, \vec{r}_j)$ am kleinsten ist.

6.2 Erweitertes Mischmodell zur Reduzierung des Einflusses von Autofluoreszenz

Die Schätzung der wahren Abundanz-Faktoren im Rahmen von linearen Entmischungsverfahren setzt stets voraus, dass alle im zu untersuchenden Spektrum vorhandenen Endmembers, also die individuellen Spektren der im Erfassungsbereich eines Pixels vorkommenden Materialien, bekannt sind. Übertragen auf die in dieser Arbeit vorliegende Problemstellung müssen die Emissionsspektren aller 4 eingesetzten Leuchtstoffe bekannt sein, was prinzipiell bei Vernachlässigung von Unzulänglichkeiten wie Reabsorption oder die Modifikation der Emissionsspektren durch fremde Farbpigmente auch der Fall ist. In Kunststoffen addiert sich jedoch zur Fluoreszenz der eingebrachten Leuchtstoffe auch die Autofluoreszenz, deren Ausprägung bereits in Abschnitt 4.4.4 erläutert wurde. Besonders problematisch wiegt dabei der Umstand, dass die Autofluoreszenz im selben Wellenlängenband wie die Fluoreszenz der Leuchtstoffe präsent ist. Dies hat hinsichtlich der linearen Entmischung zur Folge, dass die Bestimmung der Abundanz-Faktoren mit zunehmender spektraler Intensität der Autofluoreszenz deutlich schwieriger wird. Mit der schlechteren Schätzung der Abundanz-Faktoren geht auch eine Verschlechterung der Klassifikationsleistung einher, wenn die Markerabundanzen als Merkmale verwendet werden sollen. Da die Autofluoreszenzemissionen von jenen der eingesetzten Leuchtstoffe M1 bis M4 konzeptionell und messtechnisch weder durch den Einsatz zusätzlicher optischer Filter noch aufgrund der ähnlichen Fluoreszenzabklingzeiten von Autofluoreszenz und Leuchtstoff mittels Time-Gating Aufnahmemethoden (z.B. in [Fom15]) diskriminiert werden können, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein erweitertes Mischverfahren entwickelt. Dieses berücksichtigt neben den individuellen Leuchtstoffspektren auch die Autofluoreszenzemission und wird im Folgenden erläutert.

6.2.1 Mathematische Beschreibung

Die Autofluoreszenz selbst ist, wie in Abschnitt 4.4.4 bereits gezeigt wurde, als breitbandig bezogen auf die spektrale Bandbreite der Leuchtstoffspektren zu charakterisieren. Zur Modellierung der Autofluoreszenz wurde im Kontext ihrer Unterdrückung bei der Messung von Raman-Spektren gezeigt, dass ihr spektraler Verlauf mathematisch durch Polynome niedriger bis mittlerer Ordnung (<8) zufriedenstellend modelliert werden kann [Zha10; Cao07; Cad13]. Zur Unterdrückung von Hintergrundfluoreszenz in Ramanspektren kommen dabei verstärkt Algorithmen zum Einsatz, die entweder eine halbautomatische oder automatische Anpassung der Polynomordnung sowie der Polynomkoeffizienten vornehmen [Cad13]. Diese Verfahren beruhen jedoch zumeist auf einem iterativen Ansatz und machen sich zu Nutze, dass Ramanspitzen wie bereits der Name vermuten lässt im Vergleich zur Hintergrundfluoreszenz über eine deutlich geringere Bandbreite verfügen und setzen zudem häufig auch voraus, dass die Form der Hintergrundfluoreszenz zumindest näherungsweise bekannt ist. Im konkreten Fall kann die Autofluoreszenz

nicht zufriedenstellend abgeschätzt werden, da sie von Kunststoff zu Kunststoff variiert und potentiell auch von der Leuchtstoff-Fluoreszenz mit ähnlicher spektraler Bandbreite partiell oder vollständig überlagert werden kann.

Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Verfahren basiert auf dem in Abschnitt 4.4.3 gezeigten Mischmodell, wobei die Reflexionseigenschaften der Kunststoffe durch entsprechende Zuordnung der Leuchtstoffkombinationen zu passenden Kunststoffen unter Beachtung der in Abschnitt 4.7 beschriebenen Faktoren vernachlässigt werden kann (siehe Abschnitt 4.7). Das im Rahmen dieser Arbeit verbesserte Mischmodell berücksichtigt nicht nur die Fluoreszenzemissionen $M_{Mx}[\lambda]$ der Leuchtstoffe (vgl. Gl. 6.1) sondern modelliert zusätzlich auch die Autofluoreszenzemission $AF\ [\lambda]$ in Form eines Polynoms höherer Ordnung und kann für gemessene Fluoreszenzspektren $s\ [\lambda]$ (in Vektor-/Matrixnotation $\vec{s}$) mit K spektralen Kanälen wie folgt dargestellt werden:

$$\begin{aligned} s[\lambda] &= \sum_{Mx=1}^{P} \alpha_{M,Mx} \cdot M_{Mx}[\lambda] + AF[\lambda] + \vec{w} \\ &= \sum_{Mx=1}^{P} \alpha_{M,Mx} \cdot M_{Mx}[\lambda] + \sum_{q=1}^{Q} \alpha_{AF,q} \cdot [\lambda]^q + \vec{w} \end{aligned} \qquad \begin{aligned} &Q \ldots \text{Polynomordnung} \\ &P \ldots \text{Anzahl der Leuchtstoffe,} \end{aligned} \tag{6.21}$$

wobei $\alpha_{M,Mx}$ die Leuchtstoffabundanz von Marker Mx und $\alpha_{AF,q}$ den q-ten Polynomkoeffizienten des zur Modellierung der Autofluoreszenz verwendeten Polynoms Q-ter Ordnung definieren. $[\lambda]$ bezeichnet diskrete Wellenlängenwerte und repräsentiert die unabhängige Variable im Polynomfit der Autofluoreszenz. Während der erste Term in Gl. 6.21 die Fluoreszenzemission der Leuchtstoffe berücksichtigt, modelliert der zweite Term die Autofluoreszenz des Kunststoffs. Zur Schätzung der Markerabundanzen und Polynomkoeffizienten in Gl. 6.21 wird diese in die folgende Matrix-Schreibweise gebracht:

$$\vec{s} = \mathbf{M}\vec{\alpha} + \vec{w}, \quad \text{mit} \tag{6.22}$$

$$\mathbf{M} = \left[M_1[\lambda] \cdots M_P[\lambda] \ \ [\lambda]\,[\lambda]^2 \cdots [\lambda]^Q \right] = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} & \cdots & m_{1P} & \lambda_1 & \lambda_1^2 & \cdots & \lambda_1^Q \\ m_{21} & m_{22} & \cdots & m_{1P} & \lambda_2 & \lambda_2^2 & \cdots & \lambda_2^Q \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ m_{K1} & m_{K2} & \cdots & m_{KP} & \lambda_K & K^2 & \cdots & K^Q \end{bmatrix},$$

$$\vec{s} \begin{bmatrix} s_1 \\ s_2 \\ \vdots \\ s_K \end{bmatrix}, \quad \text{und} \quad \vec{\alpha} = \begin{bmatrix} \alpha_{M,1} & \cdots & \alpha_{M,P} & \alpha_{AF,1} & \cdots & \alpha_{AF,Q} \end{bmatrix}^{\mathsf{T}}$$

$\vec{w}$ entspricht einem zusätzlichen Fehlerterm, der additives Rauschen sowie die Variabilität der Endmember und weitere Modellunzulänglichkeiten berücksichtigt. Die Anzahl an Spektralkanälen K ist aufgrund der Verwendung eines hyperspektralen Datenaufnahmesystems im konkreten Fall (sehr) viel größer als die Summe aus Polynomordnung

Q und der Anzahl an Leuchtstoffen P, sodass Gleichung 6.22 überbestimmt ist. Da die Leuchtstoffemissionsspektren bekannt sind, können die entsprechenden Leuchtstoffabundanzen $\alpha_{M,Mx}$ mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate geschätzt werden. Da eine physikalisch exakte Quantifizierung der Abundanzfaktoren im Kontext dieser Arbeit nicht erforderlich ist, werden hier die Nicht-Negativität Bedingung sowie die Normierungsbedingung bei der Bestimmung der Abundanzfaktoren nicht berücksichtigt (vgl. Abschnitt 6.1.2). $\alpha_{M,Mx}(P)$ und $\alpha_{AF,q}$ (Q) können damit durch Minimierung des Rekonstruktionsfehlers:

$$\varepsilon(\vec{\alpha}) = || \vec{s} - \mathbf{M}\vec{\alpha} ||_2^2 \tag{6.23}$$

geschätzt werden, um die im Sinne der kleinsten Fehlerquadrate optimale Lösung $\vec{\hat{a}}$ zu bestimmen. Zur effizienten Lösung dieses Problems kann, wie schon in Abschnitt 6.1.2 beschrieben, die sogenannte Pseudoinverse $\mathbf{P}$ verwendet werden [Cha07a]:

$$\mathbf{P} = (\mathbf{M}^\mathsf{T}\,\mathbf{M})^{-1}\,\mathbf{M}^\mathsf{T}.$$

Basierend auf der Pseudoinversen erfolgt die Schätzung der P Abundanz-Faktoren und Q Polynomkoeffizienten durch:

$$\vec{\hat{a}} = \arg\min_{\vec{\alpha}} \varepsilon(\vec{\alpha}) = \mathbf{P}\,\vec{s} \tag{6.24}$$

Die Pseudoinverse muss nur einmal vor der eigentlichen Klassifikation berechnet und auf alle gemessenen Spektren $\vec{s}$ angewandt werden. Der Rechenaufwand zur Schätzung der Abundanzfaktoren wird damit auf nur eine Matrixmultiplikation reduziert, die auf aktuellen Rechensystemen hocheffizient ausgeführt werden kann.

6.2.2 Gütekriterium zur Bewertung der Abundanzschätzung

Zur Bestimmung der Güte des linearen Entmischungsverfahren wird entsprechend der folgenden Definition der RMSE_α (root-mean-square-error) zwischen den berechneten Leuchtstoffabundanzen $\alpha_{Mx,calc}$ und den bekannten Referenzabundanzen[5] $\alpha_{Mx,ref}$ bestimmt:

$$\mathrm{RMSE}_\alpha = \sqrt{\frac{\sum_{Mx=1}^{P} \left(\alpha_{Mx,calc} - \alpha_{Mx,ref}\right)^2}{P}}, \tag{6.25}$$

wobei $P = 4$ der Anzahl an Markern respektive zu entmischenden Leuchtstoffspektren (Endmembers) entspricht. Für die Berechnung von RMSE_α werden jeweils die aus den linearen Entmischungsverfahren resultierenden Abundanzen aller 4 Marker auf ihren Maximalwert normiert. Negative Abundanzen werden jeweils auf 0 gesetzt, da diese physikalisch nicht existieren können. Der Wertebereich der Leuchtstoff/Markerabundanzen liegt damit zwischen 0 und 1.

6.2.3 Einflussfaktoren auf die Güte der linearen Entmischung

Die Güte bei der Schätzung von Leuchtstoffabundanzen mit Hilfe der linearen Entmischung mit und ohne polynomialer Regression wird im Wesentlichen durch die Präsenz von Autofluoreszenz und Rauschen beeinflusst. Beide Einflussgrößen sind für das

[5] Für Code-Wort „0001 " beispielsweise ist die Referenzabundanz α_{M4} von Marker 4 = 1, die Referenzabundanzen der restlichen 3 Marker $\alpha_{M1} = \alpha_{M2} = \alpha_{M3} = 0$.

verbesserte Entmischungsverfahren maßgeblich, um eine geeigneten Polynomordnung auswählen zu können.

Zur Quantifizierung des Einflusses der Autofluoreszenz auf die Spektren der Leuchtstoffe bzw. Leuchtstoffkombination wurde das sog. SAF (Signal-zu-Autofluoreszenz) Verhältnis definiert:

$$\mathrm{SAF} = \frac{\hat{I}_{\mathrm{Signal}}}{\hat{I}_{AF}}, \tag{6.26}$$

wobei $\hat{I}_{\mathrm{Signal}}$ die maximale spektrale Intensität der Fluoreszenzemission eines Leuchtstoffes oder einer Leuchtstoffkombination und $\hat{I}_{AF}$ die maximale spektrale Intensität der Autofluoreszenzemission im Wellenlängenbereich der Leuchtstoffe definieren. Die Definition von SAF basierend auf maximalen spektralen Intensitäten der Leuchtstoffemissionsspektren gewährleistet deren Unabhängigkeit gegenüber der Anzahl an addierten Leuchtstoffspektren. Eine Definition basierend auf der Energie würde bedeuten, dass um einen bestimmten SAF Wert zu erreichen die Autofluoreszenz in ihrer maximalen spektralen Intensität bei der gleichzeitigen Präsenz zweier Leuchtstoffe doppelt so hoch sein müsste, wie bei der Präsenz nur eines Leuchtstoffes (bei gleicher Energie beider Leuchtstoffe). Da dies zu einer Benachteiligung von Spektren mit vielen Leuchtstoffen führen würde, wurde die Definition in Gl. 6.26 verwendet.

Neben der Autofluoreszenz wirkt sich auch Rauschen auf das Ergebnis der geschätzten Leuchtstoffabundanzen im Rahmen der linearen Entmischung aus. Der Einfluss des Rauschens im Verhältnis zum Signal ist definiert durch:

$$\mathrm{SNR} = 10 \cdot \log_{10} \frac{P_{\mathrm{Signal}}}{P_{\mathrm{Rauschen}}} = 10 \cdot \log_{10} \frac{\sum_{k=1}^{K} {s_{\mathrm{Signal},k}}^2}{\sum_{k=1}^{K} {s_{\mathrm{Rauschen},k}}^2}, \tag{6.27}$$

wobei P_{Signal} die Signalleistung additiv kombinierten Leuchtstoffemissionsspektren und P_{Rauschen} die Rauschleistung im Wellenlängenbereich der Emission der jeweiligen Leuchtstoffkombinationen bezeichnen. Damit die Güte des modifizierten Mischverfahrens möglichst realitätsnah abgeschätzt werden kann, wurden zur Modellierung des Rauschens die für den im spektralen Messsystem eingesetzten CCD Bildsensor relevanten Rauscharten (Ausleserauschen und Photonenrauschen - siehe Abschnitt 2.3.8) mit den jeweiligen Wahrscheinlichkeitsdichten berücksichtigt. Dunkelrauschen durfte aufgrund der erforderlichen kurzen Belichtungszeiten von wenigen ms vernachlässigt werden.

6.2.4 Simulationssetup zur Bewertung der Abundanzschätzung

Damit die Güte der modifizierten spektralen Entmischung realitätsnah in Abhängigkeit von Rauschen und Autofluoreszenz bewertet werden kann, wurden 2.800 Autofluoreszenzspektren verschiedener im Rahmen dieser Arbeit eingesetzter Kunststofftypen mit dem entwickelten spektralen Messsystem (siehe Kapitel 5) bei einer spektralen Auflösung von ca. 3,5 nm erfasst. Die Spektren wurden dabei direkt von Kunststoff-Flakes, die auf einem Förderband transportiert wurden, gemessen. Die in Abbildung 6.3 dargestellten Autofluoreszenzspektren, welche den 2800 erfassten Spektren entnommen wurden, zeigt die erhebliche spektrale Variabilität der Autofluoreszenz in Kunststoffen. Diese Variabilität erschwert das Training der Klassifikatoren.

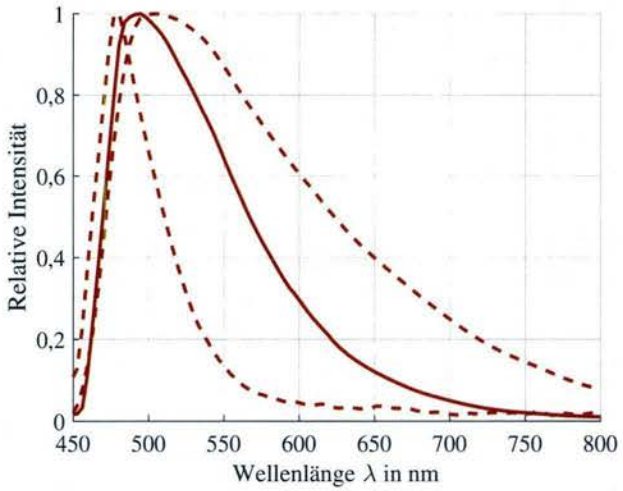


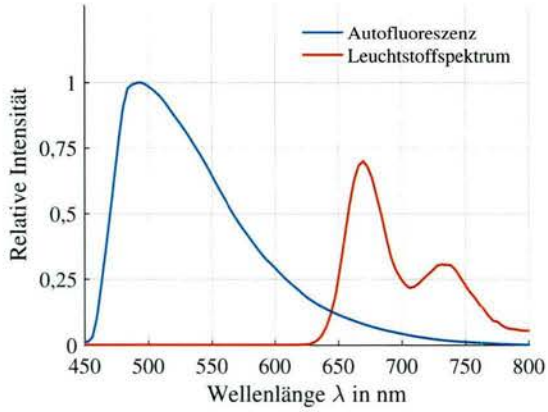
Abbildung (6.3): Darstellung dreier Autofluoreszenzemissionsspektren emittiert von verschiedenen Kunststoffen zur Demonstration der spektralen Variabilität der Autofluoreszenz (auch die Intensitäten können erheblich variieren, wurden jedoch aus Gründen der besseren Übersicht auf 1 normiert).

Zur Rauschreduktion wurden die von der Oberfläche der Flakes gemessenen Autofluoreszenz-Emissionsspektren räumlich gemittelt. Ebenso wurden die Emissionsspektren aller 4 Leuchtstoffe M1 bis M4 bei 1 ppm in Polycarbonat erfasst und durch lineare Superposition entsprechend einem binären Kodierungsschema zu $2^4 - 1 = 15$ verschiedenen Fluoreszenzspektren synthetisiert, deren Abundanzen im Rahmen der Simulationen entsprechend mit der modifizierten linearen Entmischung geschätzt wurden.

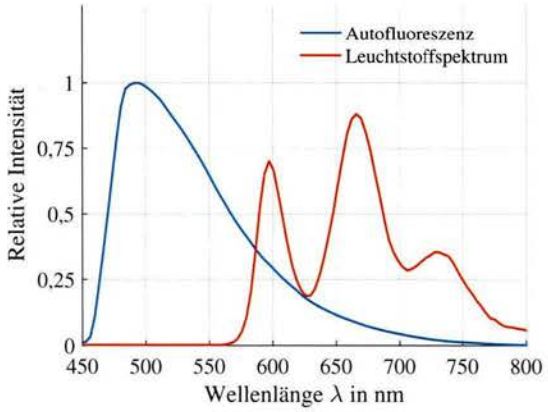
Zu jedem der 15 Emissionsspektren wurden jeweils Autofluoreszenzspektren mit unterschiedlich starker spektraler Intensität addiert (siehe Abbildung 6.4). Die Summensignale aus Leuchtstoffemissionen und Autofluoreszenz wurden anschließend mit Rauschen unterschiedlicher Leistung überlagert. Dies erlaubt die simulationstechnische Erzeugung von realistischen Messsignalen mit unterschiedlichen Signal-zu-Rausch Verhältnissen (SNR) und Autofluoreszenz-Signalanteilen. Damit können die Auswirkung unterschiedlicher Belichtungs- und Integrationszeiten sowie verschiedener Leuchtstoffkonzentrationen relativ zur Autofluoreszenz auf die Güte der spektralen Entmischung in Abhängigkeit der gewählten Polynomordnung im Detail untersucht werden. Im Rahmen der Simulation wurden jeweils Spektren-Ensembles erzeugt, welche jeweils die Überlagerung aller gemessenen Autofluoreszenz Spektren mit allen 15 Kombinationen der 4 spektralen Markersignaturen für bestimmte SNR- und SAF-Werte enthalten. Jedes Spektren-Ensemble enthält somit insgesamt $15 \cdot 2.800 = 42.000$ Spektren, wobei Ensembles für einen relevanten SNR-Bereich von 5 dB bis 40 dB sowie einen SAF-Bereich von 10^{-4} bis 10^4 erzeugt wurden.

6.2.5 Verbesserung der Abundanzschätzung durch Anwendung des Entmischungsverfahrens mit polynomialer Regression

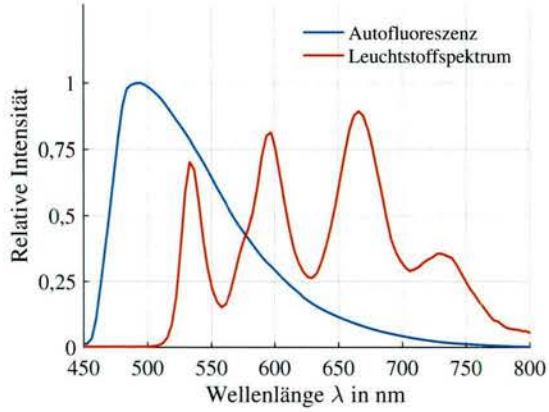
In diesem Abschnitt wird die Leistungsfähigkeit des verbesserten Entmischungsverfahrens und die Problematik der Autofluoreszenz und des Rauschens bei der Rekonstruktion



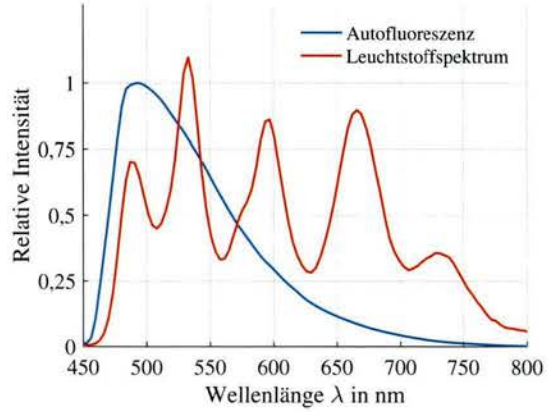
(a) AF- und Emissionsspektrum des Codes „0001"



(b) AF- und Emissionsspektrum des Codes „0011"



(c) AF- und Emissionsspektrum des Codes „0111"



(d) AF- und Emissionsspektrum des Codes „1111"

Abbildung (6.4): Autofluoreszenz- und Leuchtstoffemissionsspektren mit einem SAF von 0,7 für die Code-Wörter „0001" (a), „0011" (b), „0111" (c) und „1111" (d), erzeugt durch lineare Superposition der jeweiligen Markerspektren von M1, M2, M3 und M4 nach vorher durchgeführter (simulationstechnischer) Angleichung/Skalierung der spektralen Intensitäten. Deutlich zu erkennen ist die signifikante spektrale Überlappung eines exemplarisch ausgewählten Autofluoreszenzspektrums mit den Leuchtstoffemissionsspektren. Sowohl die Autofluoreszenz als auch die individuellen Emissionsspektren der Leuchtstoffe in Polycarbonat wurden mit dem spektralen Messsystem des konstruierten Prototyps gemessen.

von Emissionsspektren graphisch anhand ausgewählten Code-Wörtern visualisiert. Die Abbildung 6.5 bis 6.8 zeigen die anhand der exemplarisch ausgewählten Code-Wörter „0001", „0011", „0111" und „0011" kombinierte Leuchtstoffspektren für einen typischen SAF Wert von 0,7 und SNRs von jeweils 10 dB, 20 dB und 35 dB. Die gezeigten Leuchtstoffspektren sind dabei mit einem mittleren Autofluoreszenzspektrum beaufschlagt, welches aus den aufgenommenen 2.800 Autofluoreszenzspektren (vgl. Abschnitt 6.2.4) berechnet wurde. Für jedes der 4 Code-Wörter wird sowohl das ideale Spektrum (ohne Autofluoreszenz und Rauschen) als auch das mit Störungen in Form von Autofluoreszenz und Rauschen beaufschlagte Emissionsspektrum zusammen mit dem mit Hilfe der linearen Entmischung rekonstruierten Spektren gezeigt. Die rekonstruierten Spektren werden dabei jeweils für die traditionelle Entmischung ohne Reduzierung des Autofluoreszenzeinflusses sowie für das verbesserte Entmischungsverfahren mit polynomialer Regression dargestellt.

Die Signalrekonstruktion erfolgt unter Verwendung von Gl.6.1, wobei sowohl beim klassischen als auch beim Entmischungsverfahren mit Autofluoreszenz-Unterdrückung die im Rahmen der Entmischung bestimmten Leuchtstoffabundanzen mit der Matrix **M**, deren Spaltenvektoren den idealen Leuchtstoffspektren (ohne Rauschen und Autofluoreszenz) entsprechen, multipliziert werden. Im Rahmen der Autofluoreszenz-korrigierten Entmischung enthalten die Abundanz-Faktoren auch die Polynomkoeffizienten, mit dem die Autofluoreszenz unterdrückt werden soll. Da die Autofluoreszenz während der Rekonstruktion unerwünscht ist, werden diese Faktoren bei der Multiplikation mit der Endmember Matrix **M**, die ausschließlich die Leuchtstoffspektren enthält, nicht berücksichtigt. Die Abweichung der aus den simulierten Emissionsspektren (behaftet mit Autofluoreszenz und Rauschen) bestimmten Leuchtstoffabundanzen und den Referenzabundanzen[6] wurden gemäß Gl. 6.25 durch den $RMSE_\alpha$ quantifiziert. Eine detaillierte Betrachtung der $RMSE_\alpha$ Werte über alle Code-Wörter respektive Klassen und alle 2.800 Autofluoreszenzspektren in Abhängigkeit verschiedener SNRs und SAFs, welche für die Auswahl der optimalen Polynomordnung erforderlich ist, folgt in Abschnitt 6.2.6.

Aus dem Vergleich der rekonstruierten Spektren mit und ohne Autofluoreszenz-Unterdrückung in den Abbildungen 6.5 bis 6.8 wird offensichtlich, dass die konventionelle Entmischung ohne Autofluoreszenz-Unterdrückung nur unbefriedigende Ergebnisse liefert, die deutlich von den idealen Spektren abweichen und sich in entsprechend hohen $RMSE_\alpha$ Werten im Vergleich zum verbesserten Entmischungsverfahren mit polynomialer Regression resultieren. Diese Abweichung kann auch durch ein hohes SNR von 35 dB nicht verringert werden und ist für alle Code-Wörter gegeben. Die klassische lineare Entmischung sollte daher nur dann eingesetzt werden, wenn alle Endmembers im gemessenen Spektrum bekannt sind, was in diesem Fall aufgrund der Präsenz der unbekannten Autofluoreszenz nicht gilt. Dies ist grundsätzlich nur dann zulässig, wenn die Autofluoreszenz gegenüber den Leuchtstoffspektren zu vernachlässigen ist. Da die Autofluoreszenzspektren verschiedener Kunststoffe signifikant variieren (vgl. Abbildung 6.3), kann die Endmember Matrix **M** auch nicht beliebig mit entsprechenden Autofluoreszenz Spektren erweitert werden.

[6]Für Code-Wort „0001 " beispielsweise ist die Referenzabundanz α_{M4} von Marker 4 = 1, die Referenzabundanzen der restlichen 3 Marker $\alpha_{M1} = \alpha_{M2} = \alpha_{M3} = 0$.

Die Qualität der Abundanzschätzung ist stark abhängig vom Rauschen, wie bereits in Abschnitt 6.2.6 erörtert wurde. Aus dem Vergleich von $RMSE_\alpha$ für die Code-Wörter „0001", „0011", „0111" und „1111" für SNRs von 10 dB, 20 dB und 35 dB geht hervor, dass bei Verwendung von polynomialer Regression im Rahmen der Entmischung $RMSE_\alpha$ mit zunehmenden Rauschen ansteigt, was für Polynome höherer Ordnung zu erwarten ist (vgl. Abbildungen 6.5 bis 6.8). Je höher das SNR ist, desto stärker kann somit der Einfluss der Autofluoreszenz durch Anwendung der polynomialen Regression reduziert werden, wie aus den Abbildungen 6.5 bis 6.8 hervorgeht. Auch aus diesem Grund muss beim entwickelten spektralen Datenaufnahmesystem darauf geachtet werden, dass ein möglichst hohes SNR erreicht wird. Die Werte für $RMSE_\alpha$ bei der Entmischung ohne polynomiale Regression ändern sich hingegen im Rahmen der hier gewählten SNR Werte nur geringfügig, wobei die größte Änderung für Code-Wort „0111" vorliegt.

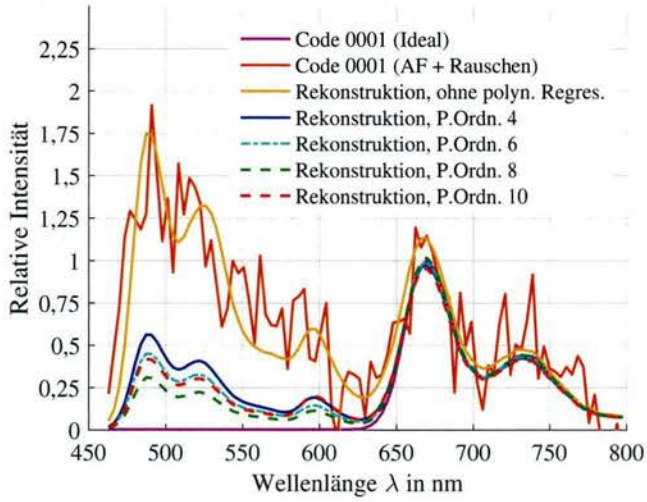
Das Potential für die Verringerung von $RMSE_\alpha$ ist abhängig vom jeweiligen Code-Wort bzw. von der jeweiligen Leuchtstoffkombination. Ist das SNR mit 35 dB hinreichend hoch, so kann entsprechend der Abbildung 6.5 bis 6.7 für die Codewörter „0001", „0011" und „0111" $RMSE_\alpha$ um ca. 80 % reduziert werden, wenn ein Polynom 8 Ordnung bei der linearen Entmischung eingesetzt wird. Bei Code-Wort „1111", dessen Spektrum vollständig mit einem repräsentativen Autofluoreszenz Spektrum überlagert ist (vgl. Abbildung 6.8), kann eine Verbesserung des $RMSE_\alpha$ von 63 % erreicht werden. Ein Polynom 4. Ordnung kann den RMSE bei der Schätzung der Abundanzen für die Code-Wörter „0001", „0011" hingegen nur um ca. 41 %, für Code-Wort „0111" um ca. 36 % und Code-Wort „1111" um ca. 20 % reduzieren.

Bei moderaten Rauschen von 20 dB kann $RMSE_\alpha$ bei Verwendung eines Polynoms 8. Ordnung für die Code-Wörter „0001" sowie „0111 " um ca. 80 %, für Code-Wort „0011" um ca. 70 % und Code-Wort „1111" um ca. 60 % reduziert werden. Die Verwendung eines Polynoms mit Ordnung > 8 sowie < 8 führt zu keiner Verbesserung bei der Schätzung der Leuchtstoffabundanzen, wie sowohl die Abbildungen 6.5 bis 6.8 als auch die zugehörigen Werte von $RMSE_\alpha$ zeigen. Dieses Verhalten gilt auch für die restlichen Code-Wörter, die hier aus Platzgründen nicht abgebildet sind.

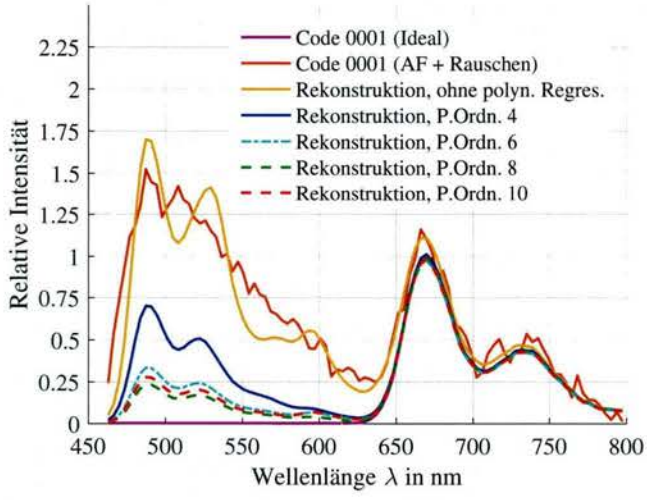
Die Abweichungen der rekonstruierten Spektren von den idealen sind im Fall der klassischen linearen Entmischung ohne polynomialer Regression und unabhängig vom SNR erheblich, was speziell das in Abbildung 6.5 dargestellte Code-Wort „0001" verdeutlicht. Trotz der mit dem erweiterten Entmischungsverfahren erzielten signifikanten Verbesserungen soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass Autofluoreszenz nicht gänzlich unterdrückt werden kann, so dass im Umkehrschluss die Leuchtstoffkonzentrationen nicht völlig unabhängig von der maximalen spektralen Intensität der Autofluoreszenz gewählt werden können.

6.2.6 Güte der Abundanzschätzung in Abhängigkeit von Rauschen und Autofluoreszenz

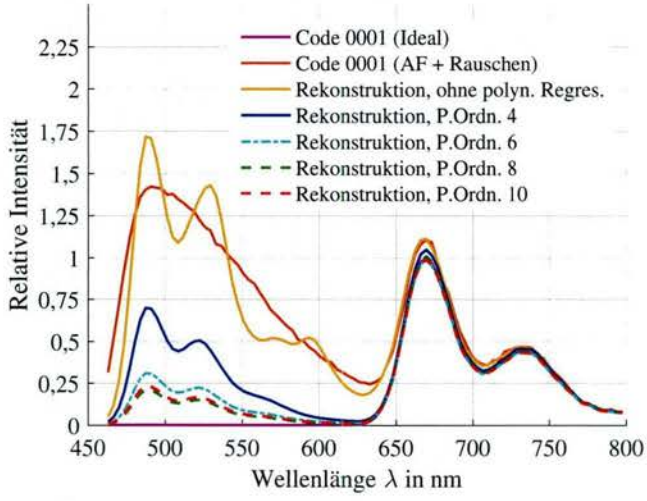
In diesem Abschnitt wird die Güte des verbesserten Entmischungsverfahrens bei der Schätzung von Leuchtstoffabundanzen in Abhängigkeit des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses (SNR) und der Präsenz von Autofluoreszenz (SAF) im Detail untersucht und



(a) Code „0001"; SNR=10 dB
$RMSE_\alpha$ (ohne Polynom) = 0,56
$RMSE_\alpha$ (4.Ordnung) = 0,31
$RMSE_\alpha$ (6.Ordnung) = 0,24
$RMSE_\alpha$ (8.Ordnung) = 0,16
$RMSE_\alpha$ (10.Ordnung) = 0,25

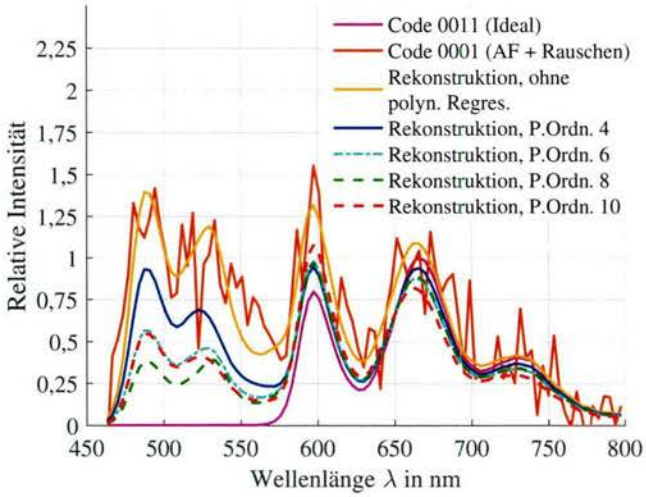


(b) Code „0001"; SNR=20 dB
$RMSE_\alpha$ (ohne Polynom) = 0,56
$RMSE_\alpha$ (4.Ordnung) = 0,35
$RMSE_\alpha$ (6.Ordnung) = 0,18
$RMSE_\alpha$ (8.Ordnung) = 0,12
$RMSE_\alpha$ (10.Ordnung) = 0,15

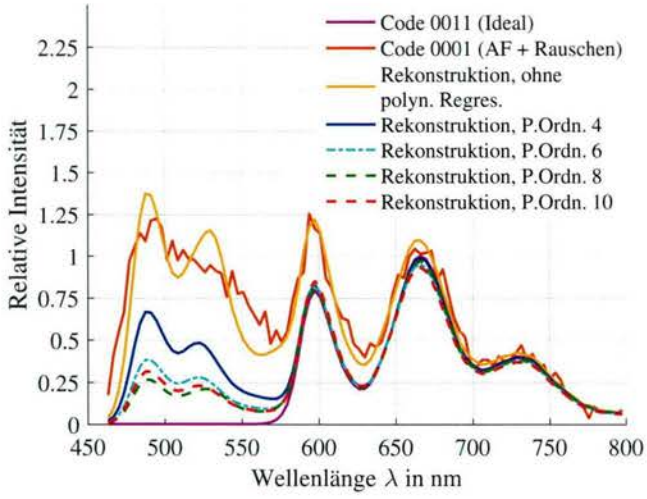


(c) Code „0001"; SNR=35 dB
$RMSE_\alpha$ (ohne Polynom) = 0,56
$RMSE_\alpha$ (4.Ordnung) = 0,33
$RMSE_\alpha$ (6.Ordnung) = 0,16
$RMSE_\alpha$ (8.Ordnung) = 0,10
$RMSE_\alpha$ (10.Ordnung) = 0,12

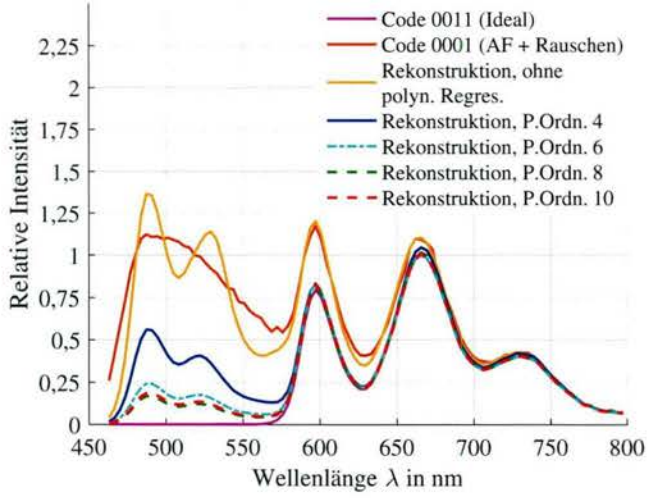
Abbildung (6.5): Simulierte und rekonstruierte Leuchtstoffemissionsspektren für Codewort „0001", überlagert mit typischen Autofluoreszenzspektren und Rauschen. Für diese Abbildung wurden jeweils ein SAF von 0,7 und SNRs von jeweils 10 dB (a), 20 dB (b), und 35 dB (c) verwendet. Als ideale Spektren werden jeweils kombinierte Leuchtstoffspektren ohne Autofluoreszenz und ohne Rauschen definiert. Die rekonstruierten Leuchtstoffspektren werden jeweils für verschieden hohe Polynomordnungen (4, 6, 8, 10) der linearen Entmischung mit polynomialer Regression abgebildet. Für die Berechnung von $RMSE_\alpha$ wurden die Markerabundanzen auf die maximale Abundanz aller 4 Marker normiert.



(a) Code „0011"; SNR=10 dB
$RMSE_\alpha$ (ohne Polynom) = 0,57
$RMSE_\alpha$ (4.Ordnung) = 0,52
$RMSE_\alpha$ (6.Ordnung) = 0,35
$RMSE_\alpha$ (8.Ordnung) = 0,28
$RMSE_\alpha$ (10.Ordnung) = 0,37

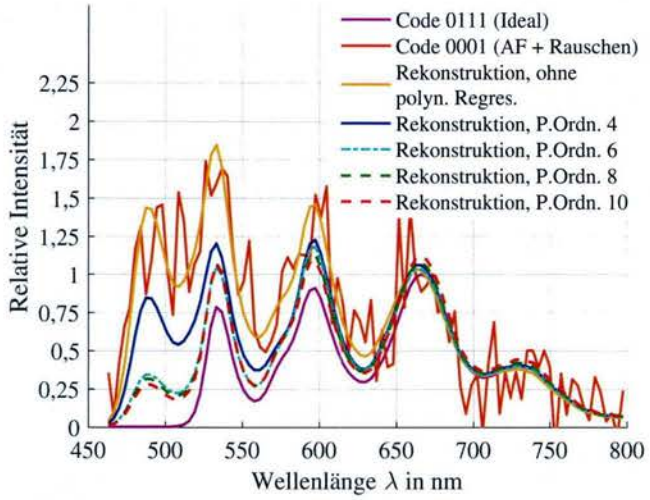


(b) Code „0011"; SNR=20 dB
$RMSE_\alpha$ (ohne Polynom) = 0,57
$RMSE_\alpha$ (4.Ordnung) = 0,43
$RMSE_\alpha$ (6.Ordnung) = 0,25
$RMSE_\alpha$ (8.Ordnung) = 0,18
$RMSE_\alpha$ (10.Ordnung) = 0,20

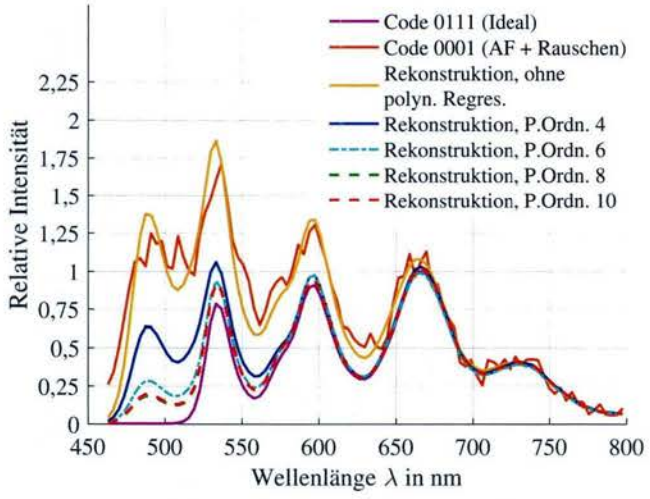


(c) Code „0011"; SNR=35 dB
$RMSE_\alpha$ (ohne Polynom) = 0,56
$RMSE_\alpha$ (4.Ordnung) = 0,34
$RMSE_\alpha$ (6.Ordnung) = 0,15
$RMSE_\alpha$ (8.Ordnung) = 0,10
$RMSE_\alpha$ (10.Ordnung) = 0,12

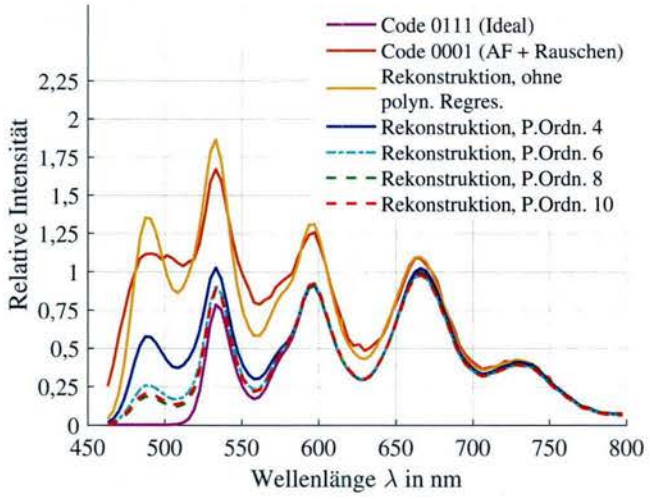
Abbildung (6.6): Simulierte und rekonstruierte Leuchtstoffemissionsspektren für Codewort „0011", überlagert mit typischen Autofluoreszenzspektren und Rauschen. Für diese Abbildung wurden jeweils ein SAF von 0,7 und SNRs von jeweils 10 dB (a), 20 dB (b), und 35 dB (c) verwendet. Als ideale Spektren werden jeweils kombinierte Leuchtstoffspektren ohne Autofluoreszenz und ohne Rauschen definiert. Die rekonstruierten Leuchtstoffspektren werden jeweils für verschieden hohe Polynomordnungen (4, 6, 8, 10) der linearen Entmischung mit polynomialer Regression abgebildet. Für die Berechnung von $RMSE_\alpha$ wurden die Markerabundanzen auf die maximale Abundanz aller 4 Marker normiert.



(a) Code „0111"; SNR=10 dB
$RMSE_\alpha$ (ohne Polynom) = 0,59
$RMSE_\alpha$ (4.Ordnung) = 0,46
$RMSE_\alpha$ (6.Ordnung) = 0,23
$RMSE_\alpha$ (8.Ordnung) = 0,19
$RMSE_\alpha$ (10.Ordnung) = 0,16

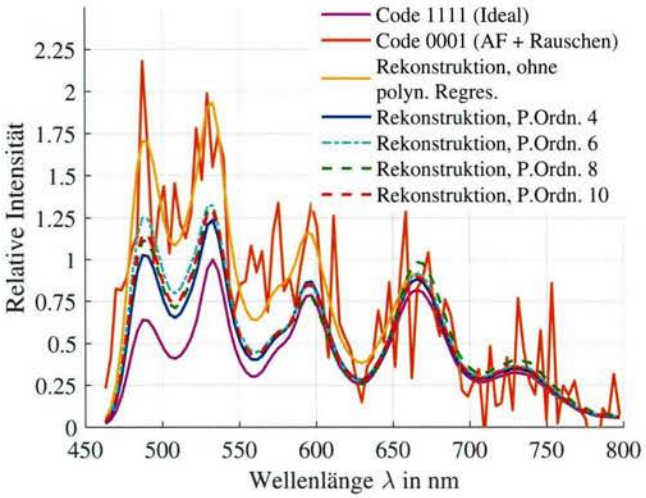


(b) Code „0111"; SNR=20 dB
$RMSE_\alpha$ (ohne Polynom) = 0,57
$RMSE_\alpha$ (4.Ordnung) = 0,40
$RMSE_\alpha$ (6.Ordnung) = 0,18
$RMSE_\alpha$ (8.Ordnung) = 0,12
$RMSE_\alpha$ (10.Ordnung) = 0,12

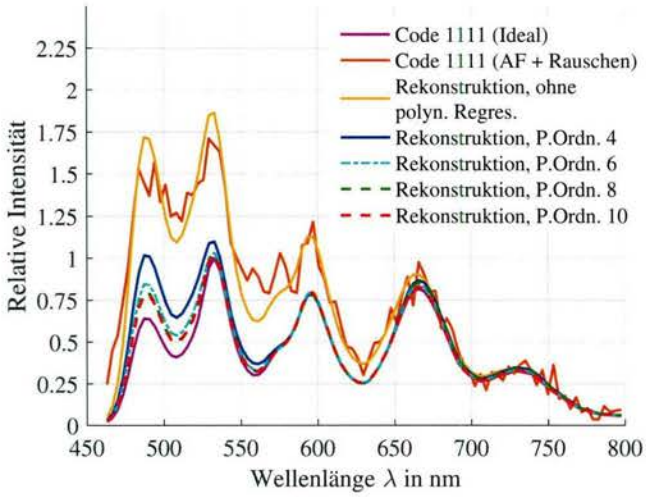


(c) Code „0111"; SNR=35 dB
$RMSE_\alpha$ (ohne Polynom) = 0,56
$RMSE_\alpha$ (4.Ordnung) = 0,36
$RMSE_\alpha$ (6.Ordnung) = 0,17
$RMSE_\alpha$ (8.Ordnung) = 0,12
$RMSE_\alpha$ (10.Ordnung) = 0,13

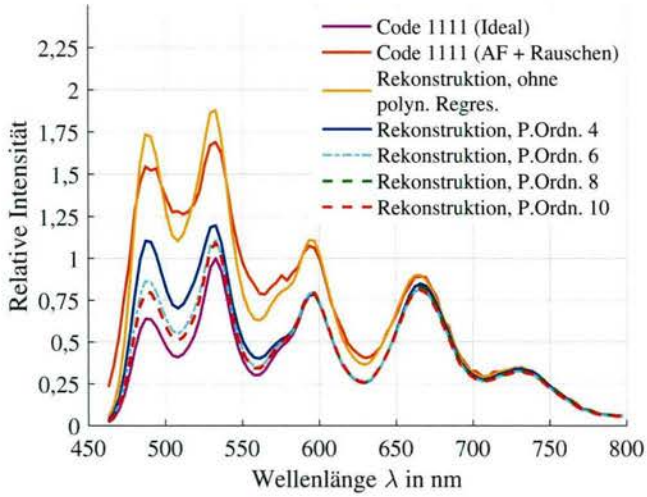
Abbildung (6.7): Simulierte und rekonstruierte Leuchtstoffemissionsspektren für Codewort „0111", überlagert mit typischen Autofluoreszenzspektren und Rauschen. Für diese Abbildung wurden jeweils ein SAF von 0,7 und SNRs von jeweils 10 dB (a), 20 dB (b), und 35 dB (c) verwendet. Als ideale Spektren werden jeweils kombinierte Leuchtstoffspektren ohne Autofluoreszenz und ohne Rauschen definiert. Die rekonstruierten Leuchtstoffspektren werden jeweils für verschieden hohe Polynomordnungen (4, 6, 8, 10) der linearen Entmischung mit polynomialer Regression abgebildet. Für die Berechnung von $RMSE_\alpha$ wurden die Markerabundanzen auf die maximale Abundanz aller 4 Marker normiert.



(a) Code „1111"; SNR=10 dB
$RMSE_\alpha$ (ohne Polynom) = 0,44
$RMSE_\alpha$ (4.Ordnung) = 0,29
$RMSE_\alpha$ (6.Ordnung) = 0,40
$RMSE_\alpha$ (8.Ordnung) = 0,33
$RMSE_\alpha$ (10.Ordnung) = 0,36



(b) Code „1111"; SNR=20 dB
$RMSE_\alpha$ (ohne Polynom) = 0,46
$RMSE_\alpha$ (4.Ordnung) = 0,34
$RMSE_\alpha$ (6.Ordnung) = 0,23
$RMSE_\alpha$ (8.Ordnung) = 0,18
$RMSE_\alpha$ (10.Ordnung) = 0,17



(c) Code „1111"; SNR=35 dB
$RMSE_\alpha$ (ohne Polynom) = 0,46
$RMSE_\alpha$ (4.Ordnung) = 0,37
$RMSE_\alpha$ (6.Ordnung) = 0,23
$RMSE_\alpha$ (8.Ordnung) = 0,17
$RMSE_\alpha$ (10.Ordnung) = 0,17

Abbildung (6.8): Simulierte und rekonstruierte Leuchtstoffemissionsspektren für Codewort „1111", überlagert mit typischen Autofluoreszenzspektren und Rauschen. Für diese Abbildung wurden jeweils ein SAF von 0,7 und SNRs von jeweils 10 dB (a), 20 dB (b), und 35 dB (c) verwendet. Als ideale Spektren werden jeweils kombinierte Leuchtstoffspektren ohne Autofluoreszenz und ohne Rauschen definiert. Die rekonstruierten Leuchtstoffspektren werden jeweils für verschieden hohe Polynomordnungen (4, 6, 8, 10) der linearen Entmischung mit polynomialer Regression abgebildet. Für die Berechnung von $RMSE_\alpha$ wurden die Markerabundanzen auf die maximale Abundanz aller 4 Marker normiert.

mit jener des traditionellen linearen Entmischung ohne polynomialer Regression verglichen. Die für die Evaluierung notwendige Simulation basiert auf dem in Abschnitt 6.2.4 beschriebenen Setup, wobei die Güte der Abundanz-Schätzung mit Hilfe von $RMSE_\alpha$ (Definition siehe Abschnitt 6.2.2) für alle 15 Code-Wörter und alle 2.800 gemessenen Autofluoreszenzspektren quantifiziert wird.

Zunächst wird die Messsituation mit hohem Rauschen betrachtet (siehe Abbildung 6.9a). Der Unterschied in $RMSE_\alpha$ ist bei einem kleineren SNR deutlich geringer im Vergleich zur Situation mit hohem SNR. Bei einem SAF von 3 kann durch Wahl eines Polynoms 8. Ordnung der $RMSE_\alpha$ verglichen mit dem traditionellen Entmischungsverfahren (ohne polynomialer Regression) praktisch nicht mehr verringert werden, was die mangelnde Robustheit der polynomialen Regression gegenüber Rauschen widerspiegelt. Ein Polynom 4. Ordnung ermöglicht hingegen noch eine Reduzierung von $RMSE_\alpha$ um ca. 60 %. Bei sehr hohen SAF > 1.000 sind die Ergebnisse für unterschiedliche Polynomordnungen praktisch identisch. Ferner ist zu erkennen, dass Polynome mit einer Ordnung ≥ 6 bei SNR = 10 dB für SAF Werte zwischen 4 und 10 schlechtere Ergebnisse bei der linearen Entmischung erzielen im Vergleich zum Verfahren ohne polynomialer Regression. Dies ist erneut dadurch zu begründen, dass Polynome höherer Ordnung zunehmend das Rauschen fitten. Für SAF Werte kleiner 0,1 ist eine lineare Entmischung ohne polynomialer Regression zu bevorzugen. Dabei gilt es jedoch zu bedenken, dass in der Praxis höhere SAF Werte vorteilhaft sind, um anderweitigen Störungen wie z.B. geringen Konzentrationen infolge einer inhomogenen Einmischung der Leuchtstoffe vorzubeugen. Liegt eine Messsituation mit einem SAF zwischen 0,1 und 1.000 bei einem gleichzeitig geringen SNR von 10 dB vor, so stellt entsprechend Abbildung 6.9b zur Reduktion des Autofluoreszenzeinflusses ein Polynom 4. Ordnung die beste Lösung dar. Der geringfügig schlechtere $RMSE_\alpha$ im Vergleich zu anderen Polynomordnungen bei einem SAF größer 100 und kleiner 0,7 kann dabei vernachlässigt werden.

Eine andere Situation zeigt sich bei nur moderatem Rauschen (SNR = 20 dB), das mit dem implementierten spektralen Messsystem unter praxisnahen Messbedingungen erreicht werden kann (vgl. Abschnitt 8.2.4). Die entsprechenden Ergebnisse sind in den Abbildungen 6.9c und 6.9d dargestellt. Zu erkennen ist zunächst, dass die Verwendung einer Polynomordnung größer als 8 zu keinen nennenswerten Verbesserungen führt. Geht man hier von einem SAF von 1 aus, so kann der $RMSE_\alpha$ der Abbundanz-Schätzung um ca. den Faktor 4 verringert werden, wenn zur Schätzung der AF ein Polynom 8. Ordnung zum Einsatz kommt. Bei einem SAF von 3 kann dieser immerhin noch um den Faktor 3 reduziert werden, was speziell im Kontext der Klassifikation der Spektren von entscheidender Relevanz ist. Für SAF Werte größer etwa 100 zeigen sowohl die herkömmliche lineare Entmischung als auch das verbesserte Entmischungsverfahren mit polynomialer Regression unabhängig von der gewählten Polynomordnung identische Ergebnisse. Dies ist nicht überraschend, da ein SAF >100 bedeutet, dass beinahe keine Autofluoreszenz im zu untersuchenden Spektrum mehr präsent ist.

Abschließend wird die Situation mit einem höheren SNR von 35 dB betrachtet. Der Vergleich der Abbildungen 6.9d und 6.9f zeigt, dass die Verläufe von $RMSE_\alpha$ als Funktion der Polynomordnung für SNRs von 20 dB und 35 dB einander sehr ähnlich sind. Ebenso

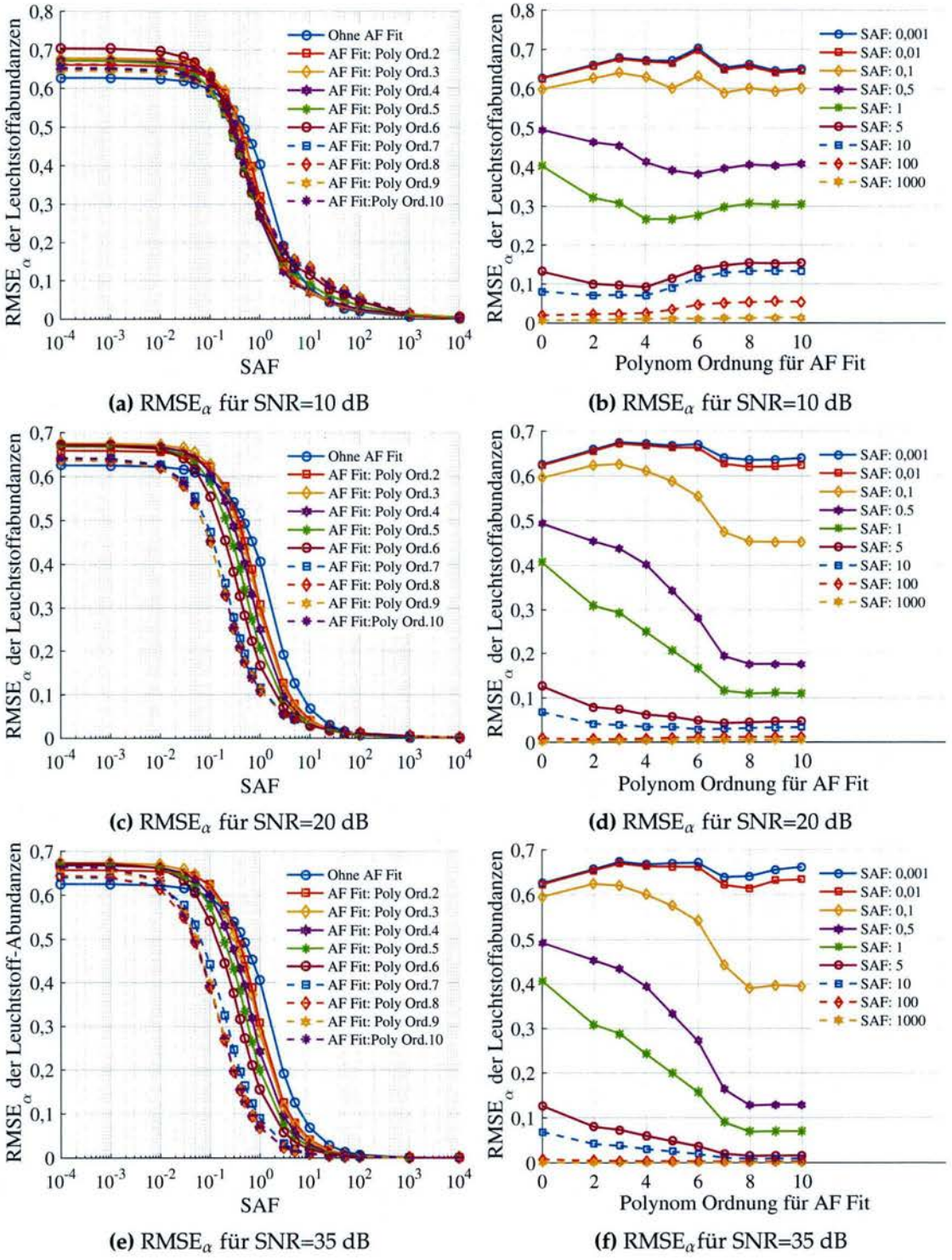
ermöglichen Polynomordnungen > 8 keine weitere Verringerung von $RMSE_\alpha$. Während die Erhöhung des SNR von 20 dB auf 35 dB bei SAF = 0,1 und Polynomordnung = 8 nur eine Verringerung des $RMSE_\alpha$ von 0,45 auf 0,39 (14 %) ermöglicht, ist die Verringerung von $RMSE_\alpha$ bei SAF = 10 von 0,03 auf 0,009 (ca. 70 %) deutlich stärker ausgeprägt. Für SAF < 10^{-2} liefert die lineare Entmischung ohne polynomialer Regression geringfügig bessere Ergebnisse.

6.2.7 Auswahl der Polynomordnung für das erweiterte Entmischungsverfahren

Die Polynomordnung ist ein kritischer Parameter bei der Anwendung des verbesserten Entmischungsverfahrens mit polynomialer Regression zur Reduzierung des Autofluoreszenzeinflusses. Wird die Ordnung zu gering gewählt, so kann das Spektrum der Autofluoreszenz nicht richtig modelliert werden. Wird die Ordnung hingegen zu hoch gewählt, so findet eine unerwünschte Überanpassung an entweder das Rauschen und/oder die Emissionsspektren der Leuchtstoffe selbst statt. Beides ist im Rahmen der Klassifikation der gemessenen Spektren unerwünscht.

Für die Auswahl der Polynomordnung wurden entsprechende Simulationen unter dem in Abschnitt 6.2.4 erläuterten Rahmenbedingungen (2.800 Autofluoreszenzspektren; 15 Code-Wörter) durchgeführt. Bei Verwendung der linearen Entmischung ohne polynomialer Regression verändert sich $RMSE_\alpha$ (siehe Abbildung 6.10a) speziell für höhere SAF Werte >10 mit zunehmendem SNR nur geringfügig. Je höher die Polynomordnung gewählt wird, desto mehr steigt auch der Einfluss des Rauschens auf $RMSE_\alpha$, da mit zunehmendem SNR verstärkt das Rauschen gefittet wird. Speziell ab Polynomordnung 6 wirkt sich dieses Verhalten (siehe Abbildung 6.10c) stark auf $RMSE_\alpha$ aus. Ab einem SNR von ca. 25 dB nimmt $RMSE_\alpha$ nur noch geringfügig ab, wie deutlich aus den Abbildungen 6.10c und 6.10d hervorgeht.

Die Wahl der Polynomordnung wird anhand von Abbildung 6.10e getroffen. Wie bereits ausgeführt, eignet sich die Polynomordnung 4 speziell bei einem niedrigen SNR von 10 dB während Polynomordnung 8 bei beispielsweise 20 dB im Vergleich zu anderen Polynomordnungen das beste Ergebnis (kleinster $RMSE_\alpha$) ermöglicht. Höhere Polynomordnungen führen zu keiner signifikanten Verbesserung und erfordern zudem einen höheren Rechenaufwand, was im Kontext der Signalverarbeitung und -klassifikation in Echtzeit, die hier erforderlich ist, sich nachteilig auswirkt. Daher werden die Polynomordnungen 4 und 8 in die nähere Wahl einbezogen. In Abbildung 6.10e werden der $RMSE_\alpha$ als Funktion des SNRs für diese beide Polynomordnungen direkt gegenübergestellt, wobei als Parameter der SAF Wert dient. Die strichlierten Rechtecke kennzeichnen die Schnittpunkte der Kurven für beide Polynomordnungen bei gleichem SAF Wert. Aus der Betrachtung von Abbildung 6.10e wird offensichtlich, dass sich die Schnittpunkte mit zunehmenden SAF nach rechts und damit zu höheren SNR-Werten verschieben. Ausgehend von einem praxisrelevanten SAF von etwa 1 ist Polynomordnung 8 bei SNR-Werten größer als etwa 12 dB gegenüber Polynomordnung 4 zu bevorzugen. Wie in Kapitel 8 noch gezeigt wird, kann ein SNR von 12 dB erreicht werden. Aus diesem Grund wird zur Verarbeitung der durch das Spektral-Datenaufnahmesystem (siehe Abschnitt 5.4) aufgenom-



(a) RMSE$_\alpha$ für SNR=10 dB

(b) RMSE$_\alpha$ für SNR=10 dB

(c) RMSE$_\alpha$ für SNR=20 dB

(d) RMSE$_\alpha$ für SNR=20 dB

(e) RMSE$_\alpha$ für SNR=35 dB

(f) RMSE$_\alpha$ für SNR=35 dB

Abbildung (6.9): RMSE$_\alpha$ der mit Hilfe der linearen Entmischung bestimmten Leuchtstoffabundanzen in Abhängigkeit des Verhältnisses SAF zwischen Leuchtstoffemission und Autofluoreszenz (a) und der Ordnung des im Rahmen der linearen Entmischung gewählten Polynoms (b). Die Abszissen in (a), (c) und (d) sind aufgrund des großen Bereichs des SAF logarithmisch skaliert. Der RMSE bezieht sich auf die Abweichung zwischen den Abundanzvektoren der mit Rauschen und Autofluoreszenz überlagerten Leuchtstoffemissionsspektren verschiedener Code-Wörter und den entsprechenden Referenzabundanzvektoren, die jeweils auf die maximale Leuchtstoffabundanz im zugehörigen Abundanzvektor normiert sind.

menen Emissionsspektren von Kunststoff-Flakes das verbesserte Entmischungsverfahren mit Polynomordnung 8 eingesetzt.

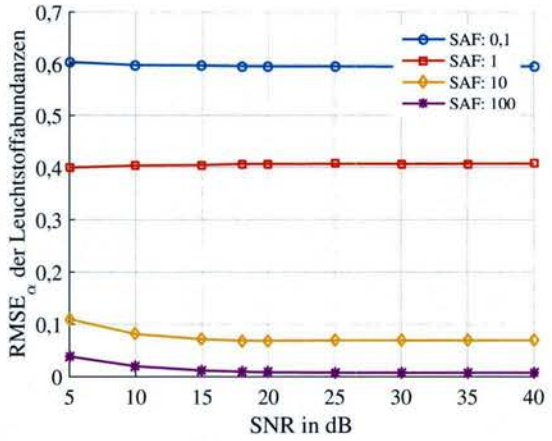
6.3 Bewertung der Leistungsfähigkeit von Klassifikatoren

Aufgrund von diversen Einflüssen, wie beispielsweise Rauschen oder stochastischen Messabweichungen, sind Klassifikationsaufgaben in der Praxis nie fehlerfrei zu lösen. Eine Möglichkeit, die auch im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wird, um die Leistung von Klassifikatoren zu validieren und graphisch abzubilden, besteht in der Verwendung von sog. Konfusionsmatrizen, die im folgenden Abschnitt näher erläutert werden sollen.

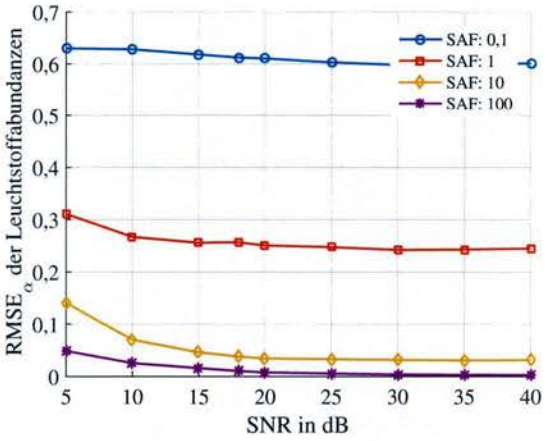
6.3.1 Konfusionsmatrix für J Klassen

Konfusionsmatrizen sind in der Praxis ein bewährtes Mittel, um die Leistungsfähigkeit von Klassifikatoren zu evaluieren. Sie beschreiben die Fähigkeit von Klassifikatoren, zwischen verschiedenen Klassen zu unterscheiden und veranschaulichen, welche Klassen miteinander verwechselt werden (daher der Name „Konfusion") bzw. zwischen welchen Klassen besonders gut unterschieden wird [Bre09]. Die Konfusionsmatrix $\boldsymbol{\mathcal{K}}$ ist eine quadratische Matrix, die aus $J \times J$ Elementen besteht, wenn J die Anzahl der Klassen ist, zwischen denen der Klassifikator unterscheiden soll. Abbildung 6.11 zeigt ein typisches Beispiel einer Konfusionsmatrix für J Klassen, welche von der Standard-Konfusionsmatrix für binäre Klassifikationsprobleme abgeleitet wurde. Damit eine Konfusionsmatrix aufgestellt werden kann, ist zunächst eine ausreichend große Menge an Testobjekten erforderlich, deren Klassenzuordnung bekannt sein muss. Übertragen auf den Bereich der spektralen Bildverarbeitung bedeutet dies, eine genügend große Menge an Testspektren oder spektralen Testbildern zu haben, die aufgrund von Expertenwissen bereits bestimmten Klassen zugeordnet sind, zwischen denen der Klassifikator unterscheiden soll. Aus der Konfusionsmatrix in Abbildung 6.11 wird deutlich, dass die Zeilen r die wahren Klassenzuordnungen (engl. ground truth) der Testdaten definieren, während die Spalten c jene durch den Klassifikator vorhergesagten Klassen beschreiben. Ein Eintrag $\kappa_{r,c}$ in der Konfusionsmatrix gibt die Anzahl an Testfällen (engl. cases) der Zielklasse bzw. wahren Klasse C_r an, welche vom Klassifikator der Klasse C_c zugeordnet wurde, wobei $r, c = 1...J$. Einträge entlang der Hauptdiagonale von $\boldsymbol{\mathcal{K}}$ ($r = c$) repräsentieren korrekte Klassifikationen, während Einträge außerhalb der Hauptdiagonale Fehlklassifikationen darstellen.

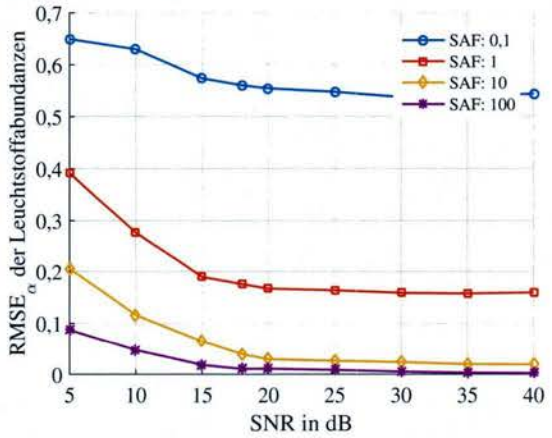
Für den Rahmen dieser Arbeit wird die Konfusionsmatrix jeweils um eine Zeile unten und eine Spalte rechts außen erweitert. Die Einträge in der untersten Zeile der Konfusionsmatrix repräsentieren jeweils die klassenbezogenen positiven Vorhersagewerte (engl. „positive predictive values") PPV_j. Der positive Vorhersagewert PPV_j einer Klasse C_j repräsentiert den relativen Anteil der vom Klassifikator korrekt klassifizierten Testobjekte von C_j bezogen auf die Gesamtanzahl an Testobjekten, welche vom Klassifikator der Klasse C_j zugeordnet wurden. Die Einträge in der rechten äußeren Spalte in $\boldsymbol{\mathcal{K}}$ entsprechen jeweils den klassenbezogenen „True Positive Rates" TPR_j (auch als Sensitivität bezeichnet - speziell im medizinischen Kontext). Die True Positive Rate TPR_j einer Klasse C_j repräsentiert den Anteil der vom Klassifikator korrekt der Klasse C_j zugeordneten



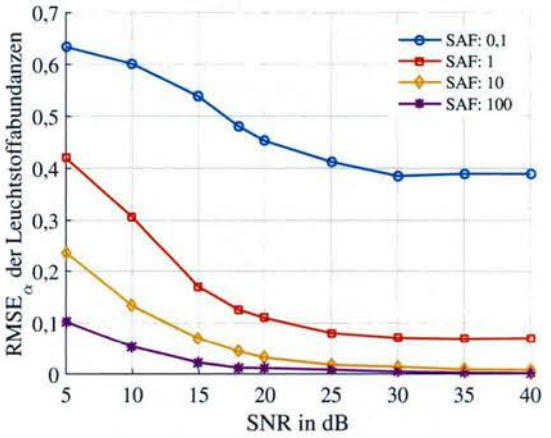
(a) RMSE$_\alpha$ bei linearer Entmischung ohne polynomialer Regression



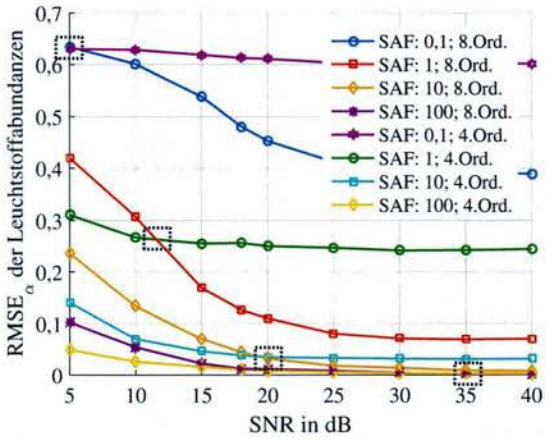
(b) RMSE$_\alpha$ bei linearer Entmischung mit Polynom 4. Ordnung



(c) RMSE$_\alpha$ bei linearer Entmischung mit Polynom 6. Ordnung



(d) RMSE$_\alpha$ bei linearer Entmischung mit Polynom 8. Ordnung



(e) Vergleich von RMSE$_\alpha$ bei linearer Entmischung mit Polynom 4. und 8. Ordnung

Abbildung (6.10): RMSE$_\alpha$ als Funktion von SNR für die Fälle, dass die Autofluoreszenz während der linearen Entmischung nicht berücksichtigt wird und wenn diese mit Hilfe von Polynomen 4. (a), 6. (b) und 8. (c) Ordnung geschätzt wird, um deren Einfluss auf die Schätzung der Abundanzen (Wertebereich 0 bis 1) zu reduzieren. (e) zeigt, dass die beste Polynomordnung zur Schätzung der Autofluoreszenz stark von dem SNR und dem SAF abhängt. Geht man von einem für die Praxis durchaus realistischen Wert des SAF von 1 aus, so ist die Polynom Ordnung 8 ab einem SNR von ca. 12 dB besser geeignet als ein Polynom 4. Ordnung, um den Einfluss der Autofluoreszenz zu unterdrücken. Für SNRs kleiner 12 dB führt die Polynomordnung 4 zu einem kleineren RMSE.

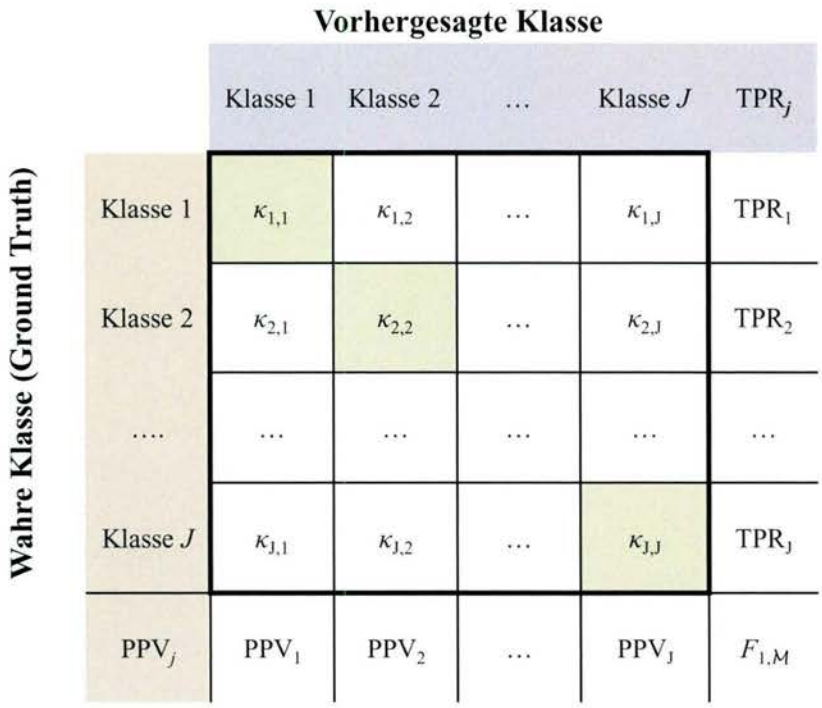


Abbildung (6.11): Konfusionsmatrix für die Klassifikation von J Klassen, welche von der Standard-Konfusionsmatrix für binäre Klassifikationsprobleme abgeleitet wurde. Die unterste Zeile enthält die klassenbezogenen positiven Vorhersagewerte (engl „positive predictive value"), dir rechte äußere Spalte beschreibt die klassenbezogenen True Positive Rates.

Testobjekte bezogen auf die Gesamtanzahl an Testobjekten, welche tatsächlich der Klasse TPR_j angehören. TPR_j und PPV_j einer Klasse C_j können durch den sog. F_1-Score $F_{1,j}$ zu einen Gütemaß miteinander verknüpft werden. Als klassenübergreifendes Gütemaß für die Leistung des Klassifikators werden alle klassenbezogenen F_1-Scores durch Mittelung zu einem klassenübergreifenden F_1-Score $F_{1,M}$ zusammengefasst, welcher in der rechten unteren Ecke der Konfusionsmatrix angegeben wird. Eine detailliertere Beschreibung des F_1-Score erfolgt im folgenden Abschnitt bzw. kann unter [Li09] nachgeschlagen werden.

6.3.2 Statistische Gütemaße

Zur Bewertung von Multiclass-Klassifikatoren werden in der Literatur, z.B. in [Sok09; Dzi10; Wan13] verschiedene Gütemaße vorgeschlagen, deren Aussagekraft jedoch stark von der jeweiligen Applikation abhängt. Tabelle 6.1 enthält eine Übersicht der zur Bewertung der Leistungsfähigkeit von Multiclass-Klassifikatoren häufig eingesetzten Gütemaße. Bevor diese näher erläutert werden, muss zunächst zwischen positiven und negativen

Ergebnissen hinsichtlich der Klassenzugehörigkeit unterschieden werden. Ein positives Ergebnis bezogen auf eine bestimmte Klasse C_j mit $j = 1...J$ (Anzahl der Klassen) tritt ein, wenn ein Testobjekt (gekennzeichnet durch ein bestimmtes Spektrum oder Merkmalsvektor) als Resultat der Klassifikation dieser Klasse zugeordnet wird. Sinngemäß bedeutet ein negativer Ergebnis bezogen auf eine bestimmte Klasse, dass das Testobjekt nicht dieser Klasse C_j zugeordnet wird. Basierend auf dieser Grunddefinition und unter Berücksichtigung des Kontexts der Klassifikation von mit Fluoreszenzleuchtstoffen markierten Kunststoffen kann das Ergebnis jeder Klassifikation in die folgenden 4 Fälle eingeordnet werden:

- **True Positives (TP_j):** Anzahl der Kunststoff-Flakes, welche anhand ihrer Spektren bzw. Merkmale korrekt jener Klasse C_j zugeordnet wurden, der sie tatsächlich angehören (Treffer).
- **True Negatives (TN_j):** Anzahl der Kunststoff-Flakes, welche anhand ihrer Spektren bzw. Merkmale korrekt als nicht zugehörig zu Klasse C_j identifiziert wurden (korrekte Ablehnung).
- **False Positives (FP_j):** Anzahl der Kunststoff-Flakes, welche anhand ihrer Spektren bzw. Merkmale fälschlicherweise Klasse C_j zugeordnet wurden.
- **False Negatives (FN_j):** Anzahl der Kunststoff-Flakes, welche anhand ihrer Spektren bzw. Merkmale fälschlicherweise nicht Klasse C_j zugeordnet wurden, obwohl sie dieser Klasse tatsächlich angehören.

Während im Kontext der binären Klassifikation eine Zuordnung dieser 4 Fälle zu den 4 Einträgen der Konfusionsmatrix trivial ist, fällt die Zuordnung im Rahmen der Multiclass-Klassifikation schon schwerer: True positives TP_j einer Klasse C_j entsprechen den Einträgen in der Hauptdiagonale der Konfusionsmatrix $\boldsymbol{\mathcal{K}}$ (siehe Abbildung 6.11):

$$TP_j = \kappa_{j,j} \qquad \text{mit} \quad j = 1...J,$$

wobei J der Anzahl der Klassen entspricht. False positives FP_j einer Klasse C_j entsprechen der Summe der Spalteneinträgen $\kappa_{r,j}$ in der Konfusionsmatrix $\boldsymbol{\mathcal{K}}$ exklusive dem Hauptdiagonaleintrag:

$$FP_j = \sum_{r=1, r\neq j}^{J} \kappa_{r,j} \tag{6.28}$$

False negatives FN_j einer Klasse C_j entsprechen der Summe der Zeileneinträge $\kappa_{j,c}$ n der Konfusionsmatrix $\boldsymbol{\mathcal{K}}$ exklusive dem Hauptdiagonaleintrag:

$$FN_j = \sum_{c=1, c\neq j}^{J} \kappa_{j,c} \tag{6.29}$$

Die true negatives TN_j sind hingegen nicht direkt in der Konfusionsmatrix $\boldsymbol{\mathcal{K}}$ zu identifizieren, sondern entsprechen vielmehr der Gesamtanzahl an Testfällen TP_j, FP_j und FN_j:

$$TN_j = \sum_{r=1}^{J} \sum_{c=1}^{J} \kappa_{r,c} \; - TP_j - FP_j - FN_j \tag{6.30}$$

Sind beim Test eines Multiclass-Klassifikators für alle Klassen jeweils gleich viel Testobjekte verfügbar, so steigt bezogen auf eine Klasse C_j die Anzahl klassenfremder bzw. nicht-klassenangehörigen Testobjekten gegenüber der Anzahl an positiven (klassenbezogenen) Testobjekten zunehmend an, was zu einem Ungleichgewicht führt. Diese Problematik soll anhand eines kleinen Beispiels veranschaulicht werden: Sind beispielsweise 15 Klassen mit jeweils 100 Testobjekten pro Klasse C_j für die Evaluierung eines Klassifikators verfügbar, so ist die Anzahl jener der Klasse C_j angehörigen Textobjekte (100) deutlich kleiner als die Anzahl an klassenfremden Testobjekten (1400). Würde der zu evaluierende Klassifikator beispielsweise alle 100 Testobjekte von Klasse C_i fälschlicherweise Klasse C_j zuordnen und sonst jedoch keinerlei Fehler begehen, so würde daraus eine True Negative Rate[7] $TNR_j = TN_j / (TN_j + FP_j) = 1300/1400 = 0{,}93$ resultieren, obwohl der Klassifikator zwei Klassen nicht unterscheiden kann und daher unbrauchbar ist. Aufgrund dieser potentiellen Problematik werden für Multiclass-Klassifikatoren häufig Gütemaße eingesetzt, welche TN nicht erfordern.

Zur Bewertung der im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingesetzten Klassifikatoren wurden die True Positive Rate (TPR), der Positiv Predictive Value (PPV) sowie der F_1-Score eingesetzt. Die TPR_j beschreibt den Anteil der korrekt positiv klassifizierten Kunststoff-Flakes TP_j einer Klasse C_j an der Gesamtanzahl an Kunststoff-Flakes, welche ein Klassifikator der Klasse C_j zugeordnet hat:

$$TPR_j = \frac{TP_j}{TP_j + FN_j} \tag{6.31}$$

Die TPR_j einer Klasse ist in der vorliegenden Applikation somit direkt verknüpft mit dem erreichbaren Durchsatz an recycelbaren Kunststoff-Flakes. Bei einem optimalen Sortiersystem, das Flakes verlustfrei von der Vereinzelungsvorrichtung weg durch das Sichtfeld des Messsystems zur Sortiervorrichtung transportiert, würde eine TPR_j von 0,5 respektive 50 % bedeuten, dass nur 50 % der in das System eingefüllten Flakes der Klasse C_j wiederverwertet werden können.

Neben der TPR_j wurde der sog. positive Vorhersagewert PPV_j für jede Klasse bestimmt:

$$PPV_j = \frac{TP_j}{TP_j + FP_j} \tag{6.32}$$

Der PPV repräsentiert den Anteil der korrekt klassifizierten Kunststoff-Flakes TP_j von Klasse C_j bezogen auf die Gesamtanzahl TP_j+FP_j an Flakes, die der Klassifikator Klasse C_j zugeordnet hat. PPV_j ist somit ein Maß für die erreichbare Reinheit der sortierten

[7] Die TNR beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Objekt welches nicht einer Klasse angehört, als klassenfremd erkannt wird.

Kunststoff-Flakes. Sämtliche Klassifikatoren, welche im Messsystem eingesetzt werden, sind so parametriert, dass PPV_j möglichst groß ist unter Einhaltung einer in der Praxis noch akzeptablen TPR_j >95 %.

Damit die Leistungsfähigkeit der Klassifikatoren anhand einer einzigen Kennzahl bewertet und verglichen werden kann, wurden PPV_j und TPR_j in Form des $F_{1,j}$-Score miteinander verknüpft:

$$F_{1,j} = 2 \cdot \frac{TPR_j + PPV_j}{TPR_j \cdot PPV_j}. \tag{6.33}$$

Der $F_{1,j}$ Score ist das harmonische Mittel von PPV_j und TPR_j. Damit dieser einen hohen Wert besitzt, müssen sowohl TPR_j als auch PPV_j hoch sein. Nimmt man beispielsweise eine TPR_j von 100 % und einen PPV_j von 10 % an, so liefert der $F_{1,j}$-Score einen Wert von (nur) 9 % während der arithmetische Mittelwert speziell in Bezug auf den niedrigen PPV mit 55 % verhältnismäßig hoch ist.

Da die aktuelle Problemstellung eine Multiclass-Klassifikation erfordert, ist eine Form der Mittelwertbildung von $F_{1,j}$, TPR_j und PPV_j über alle Klassen C_j mit j=1...J sinnvoll. Entsprechend [Sok09] kann entweder eine Makro- oder Mikro-Mittelung durchgeführt werden (Definition siehe Tabelle 6.1). Im konkreten Fall wurde eine Makro-Mittelung angewandt, um eine für die Praxis notwendige Gleichbehandlung aller Klassen unabhängig von der Anzahl an zu klassifizierenden Flakes pro Klasse C_j zu gewährleisten.

6.3.3 Kreuzvalidierung

Zur Schätzung der Klassifikationsgüte bzw. zur Parameterbestimmung von Klassifikatoren kommen im Rahmen des maschinellen Lernens häufig Kreuzvalidierungsverfahren zum Einsatz [Gör13]. Sie ermöglichen eine bessere Schätzung der Klassifikationsgüte und verbessern die Unabhängigkeit von den gewählten Trainings- und Evaluierungsmengen, die im konkreten Fall Emissionsspektren enthalten. Im Rahmen dieser Arbeit wird für die Evaluierung der Klassifikatoren die k-fache Kreuzvalidierung eingesetzt. Soll ein Klassifikationsverfahren anhand einer Beispielsmenge $\mathcal{E}$ an Fluoreszenzemissionsspektren evaluiert werden, so wird im Rahmen einer k-fachen Kreuzvalidierung die Menge $\mathcal{E}$ in k gleichgroße, disjunkte Teilmengen $\{\mathcal{E}_1, \ldots, \mathcal{E}_k\}$, deren Elemente nach einem Zufallsschema aus der Menge $\mathcal{E}$ ausgewählt wurden, partitioniert. In k-Durchläufen wird der Reihe nach jeweils die i-Teilmenge $\mathcal{E}_i$ zur Validierung des Klassifikators eingesetzt, während die verbleibenden k-1 Teilmengen $\{\mathcal{E}_1, \ldots, \mathcal{E}_k\}$ ohne $\mathcal{E}_i$ im Rahmen einer Einlernphase (vgl. Abschnitt 6.1.1) zum Training bzw. zur Parameterschätzung des Klassifikators dienen. Jede der k Teilmengen der Beispielmenge wird während der Kreuzvalidierung einmal zur Evaluierung eingesetzt, um dann aus den k Teilergebnissen durch Mittelung die Gesamtklassifikationsgüte zu berechnen. Wird als Gütemaß zur Bewertung des Klassifikators $TPR_{\mathcal{M}}$ gewählt (vgl. Tabelle 6.1), so werden im Rahmen der Validierung $TPR_{\mathcal{M},1}$,...$TPR_{\mathcal{M},k}$ berechnet, wobei $TPR_{\mathcal{M},i}$ durch Validierung des Klassifikators auf Basis der Menge $\mathcal{E}_i$ bestimmt wird und das Training des Klassifikators mit der Menge $\mathcal{E}_1, \ldots, \mathcal{E}_k$ ohne $\mathcal{E}_i$ erfolgt. Die resultierende Gesamtklassifikationsgüte eines Klassifikators $TPR_{\mathcal{M}}$ wird durch Mittelung der Teilergebnisse $TPR_{\mathcal{M},i}$ berechnet:

$$TPR_{\mathcal{M}}(\mathcal{E}) = \frac{\sum_{i=1}^{k} TPR_{\mathcal{M},i}}{k}. \tag{6.34}$$

Tabelle (6.1): Verschiedene Gütemaße für Multiclass-Klassifikatoren. Die Indizes μ und $\mathcal{M}$ repräsentieren Mikro- und Makro-Mittelung. Makro-Mittelung gewichtet alle Klassen gleich, während Mikro-Mittelung Klassen mit einer höheren Anzahl an Testobjekten bevorzugt. J definiert die Anzahl an zu unterscheidenden Klassen C_j. Der Wertebereich aller Gütemaße ist [0 1]. Die Abkürzung ACC steht für Accuracy bzw. mittlere Genauigkeit, MCR für Missclassification Rate (Missklassifikationsrate), PPV für Positiv Predictive Value, TPR für True Positive Rate und FNR für False Negative Rate. Sämtliche Gütemaße basierend auf den Definitionen von TP, TN, FP und FN in Abschnitt 6.3.2. In Anlehnung an [Sok09]

Gütekriterium	Gleichung	Beschreibung
ACC	$\mathrm{ACC} = \frac{1}{J}\sum_{j=1}^{J}\frac{\mathrm{TP}_j+\mathrm{TN}_j}{\mathrm{TP}_j+\mathrm{TN}_j+\mathrm{TP}_j+\mathrm{TN}_j}$	Mittlere Genauigkeit eines Klassifikators über alle J Klassen
MCR	$\mathrm{MCR} = 1 - \mathrm{ACC}$	Mittlere Fehlklassifikationsrate
TPR_μ	$\mathrm{TPR}_\mu = \frac{\sum_{j=1}^{J}\mathrm{TP}_j}{\sum_{j=1}^{J}(\mathrm{TP}_j+\mathrm{FN}_j)}$	Mikro-Mittelung von TPR_j über alle J Klassen
FNR_μ	$\mathrm{FNR}_\mu = \frac{\sum_{j=1}^{J}\mathrm{FN}_j}{\sum_{j=1}^{J}(\mathrm{FN}_j+\mathrm{TP}_j)}$	Mikro-Mittelung von FNR_j über alle J Klassen
PPV_μ	$\mathrm{PPV}_\mu = \frac{\sum_{j=1}^{J}\mathrm{TP}_j}{\sum_{j=1}^{J}(\mathrm{TP}_j+\mathrm{FP}_j)}$	Mikro-Mittelung von PPV_j über alle J Klassen
$\mathrm{F}_{\mathcal{B},\mu}$	$\mathrm{F}_{\mathcal{B},\mu} = \frac{(\mathcal{B}^2+1)\,\mathrm{PPV}_\mu \cdot TPR_\mu}{\mathcal{B}^2\,\mathrm{PPV}_\mu + TPR_\mu}$	Mikro-Mittelung von F-Scores über alle J Klassen
$\mathrm{TPR}_\mathcal{M}$	$\mathrm{TPR}_\mathcal{M} = \frac{\sum_{j=1}^{J}\frac{\mathrm{TP}_j}{\mathrm{TP}_j+\mathrm{FN}_j}}{J}$	Makro-Mittelung aller klassenindividuellen TPR_j
$\mathrm{FNR}_\mathcal{M}$	$\mathrm{FNR}_\mathcal{M} = \frac{\sum_{j=1}^{J}\frac{\mathrm{FN}_j}{\mathrm{FN}_j+\mathrm{TP}_j}}{J}$	Makro-Mittelung aller klassenindividuellen FNR_j
$\mathrm{PPV}_\mathcal{M}$	$\mathrm{PPV}_\mathcal{M} = \frac{\sum_{j=1}^{J}\frac{\mathrm{TP}_j}{\mathrm{TP}_j+\mathrm{FP}_j}}{J}$	Makro-Mittelung aller klassenindividuellen PPV_j
$\mathrm{F}_{\mathcal{B},\mathcal{M}}$	$\mathrm{F}_{\mathcal{B},\mathcal{M}} = \frac{(\mathcal{B}^2+1)\,\mathrm{PPV}_\mathcal{M} \cdot \mathrm{TPR}_\mathcal{M}}{\mathcal{B}^2\,\mathrm{PPV}_\mathcal{M} + \mathrm{TPR}_\mathcal{M}}$	Makro-Mittelung aller klassenindividuellen F-Scores

Durch Kreuzvalidierung kann entsprechend [Gör13] das Risiko verringert werden, im Rahmen der für die Parameterbestimmung der Klassifikatoren erforderlich Einlernphase zufällig besonders einfach oder besonders schwierig zu klassifizierende Objekte - im konkreten Fall Emissionsspektren - zu haben. Die Aussagekraft der bestimmten Klassifikationsgüte kann somit verbessert werden.

KAPITEL 7

Realisierung des Messsystems (Prototyp)

In diesem Kapitel soll auf die Realisierung des Messsystems als Prototyp näher eingegangen und das für den Betrieb des Messsystems sowie die Identifizierung von Kunststoff-Flakes implementierte Softwarekonzept der Steuerungsapplikation näher erläutert werden.

7.1 Integration des Messsystems in eine Messzelle

Sowohl das Spektral- als auch Morphologie-Datenaufnahmesystem wurden mit Hinblick auf Industrietauglichkeit und mechanische Robustheit entworfen sowie aufgebaut und in eine Messzelle integriert (siehe Abbildung 7.1). Diese Messzelle wurde zunächst zu Testzwecken und zur Evaluierung aller eingesetzten Komponenten auf einem Test-Förderband mit 200 mm Breite und ca. 1 m Länge untergebracht. Beim Design der Messzelle wurde darauf geachtet, dass diese auch mit dem für den Prototyp final verwendeten Förderband ohne umfangreiche mechanische Adaptionsarbeiten einsetzbar ist. Die Messzelle dient zur mechanischen Aufnahme aller messtechnischen Systemkomponenten und sorgt für eine Abschottung gegenüber äußeren Einflüssen (insbesondere Fremdlicht, aber auch Staub, etc.). Außerdem wird auf diese Weise auch für die Augensicherheit mit Blick auf die intensive LED-Beleuchtungen Sorge getragen.

7.2 Aufbau des Prototyps

Das im Labor assemblierte und erprobte Messsystem wurde samt Messzelle (siehe Abbildung 7.1) auf einem 3,5 m langen Förderband mit einer Breite von 500 mm installiert, das sich, um praxisrelevante Einflüsse zu berücksichtigen, in einer industriellen Umgebung befindet (siehe Abbildung 7.2). Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Förderbandbreite von 190 mm genutzt, die zur Erreichung des geforderten Massendurchsatzes ausreichend ist. Am Förderband sind auch die Vereinzelungsvorrichtung sowie das Düsensystem

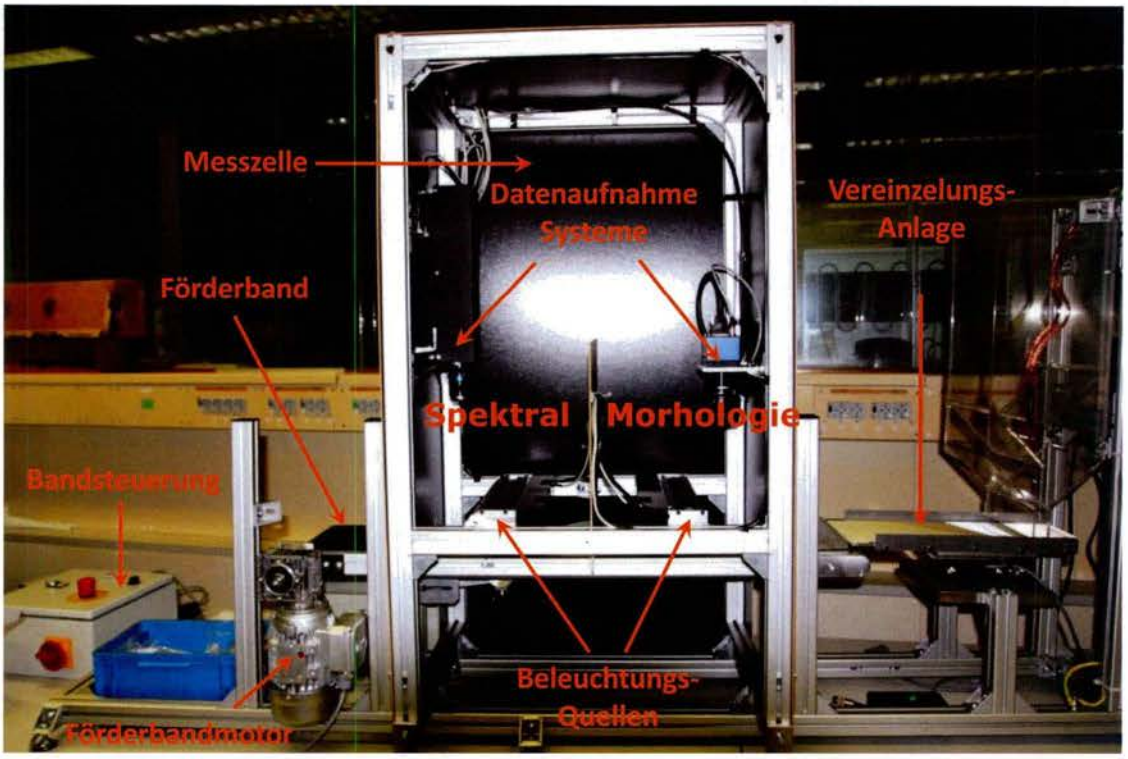


Abbildung (7.1): Messzelle zur Erkennung, Lokalisierung und Klassifizierung von markierten Kunststoff-Flakes (aufgebaut und getestet im Labor).

zur Absaugung der Kunststoff-Flakes installiert. Das Messsystem als zentrale Systemkomponente der Gesamtanlage übernimmt nicht nur die Klassifikation der Kunststoffe, sondern auch die Koordination und zum Teil Steuerung der weiteren Subsysteme der Gesamtanlage: Förderband, Vereinzelungsvorrichtung, Steuereinheit der Absaugdüsen. Als Interface zwischen Messsystem, Steuerrechner und den weiteren Anlagenkomponenten wurde deshalb eine eigenständige Steuereinheit entwickelt, die in Abbildung 7.3 dargestellt ist. Die erforderlichen Daten-, Steuer- und Versorgungsleitungen (für Datenaufnahmesysteme, Beleuchtungseinheiten, Drehgeber, etc.) wurden geeignet verlegt und mit der Steuereinheit, dem Steuerrechner sowie den Steuerungen des Förderbandes und der Vereinzelungsvorrichtung verbunden. Im Anschluss an den Einbau aller Komponenten wurden diese getestet und die korrekte Funktionsweise sichergestellt.

7.3 Steuerung und Synchronisation

Die entwickelte Steuereinheit stellt die zuverlässige Stromversorgung der erforderlichen Beleuchtungseinheiten und Kameras (alleine die Beleuchtungsquellen benötigen bis zu 15 A @ 24 VDC) sowie für die richtige Signalkonditionierung (Pegel, Signalform und Signaltyp, etc.) zur Verfügung und ermöglicht die Synchronisation und Kommunikation mit den anderen Systemkomponenten. Sie beherbergt zudem die Steuereinheit zur Steuerung beider LED-Beleuchtungseinheiten (für Fluoreszenzanregung und Morphologie-Datenaufnahmesystem) und verfügt über eine entsprechende Anzahl an analogen sowie digitalen Schnittstellen zur Beleuchtungssteuereinheit und der Datenerfassungskarte

(DAQ-Karte), welche im Steuerrechner eingebaut ist. Über potentialfreie Relais-Kontakte, die mit entsprechenden Digitalsignalen der DAQ-Karte geöffnet und geschlossen werden können, erfolgt die Aktivierung und Deaktivierung des Förderbands und der Vereinzelungsvorrichtung. Die Geschwindigkeit des Förderbands wird über ein analoges Spannungssignal gesteuert. Die Position des Förderbands wird mit Hilfe eines inkrementellen Drehgebers erfasst, dessen Impulse mit Hilfe eines Zählers auf der DAQ-Karte gezählt und im Steuerrechner weiterverarbeitet werden. Auf diese Weise kann die aktuelle Position des Förderbands mit einer räumlichen Auflösung von 100 μm bezogen auf einen Referenzpunkt bestimmt werden. Durch Verknüpfung der gezählten Impulse mit den jeweils vom Morphologie- und Spektral-Datenaufnahmesystem erfassten Daten können die Ergebnisse der funktionellen/spektralen und morphologischen Auswertung (relative Positionen der Kunststoff-Flakes am Förderband sowie Klassenzuordnung) miteinander verknüpft werden. Die Positionsangaben und Klassenzuordnungen der einzelnen Kunststoff-Flakes werden über ein TCP/IP-Interface an die Software-Applikation der Sortiereinheit weitergeleitet. Das TCP/IP-Interface bietet eine hohe Flexibilität und Bandbreite. Unter Berücksichtigung dieser Schnittstelle wurde ein Protokoll definiert, welches den Austausch der Informationen für jedes einzelne Kunststoff-Flake sowie die Aktivierung und Deaktivierung des Sortierprozesses und die zeitliche Synchronisation des Gesamtsystems beinhaltet. Damit eine räumliche Zuordnung der Kunststoff-Flakes zwischen Messsystem und Sortiereinheit gewährleistet werden kann, erfasst auch die Steuerapplikation der Sortiereinheit die Impulse des Drehgebers. Die zeitliche Synchronisation der beiden Zähler (Messsystem und Sortiereinheit) wird durch ein gemeinsames vom Steuerrechner erzeugtes Resetsignal bewerkstelligt, mit dem beide Zähler zum exakt gleichen Zeitpunkt zurückgesetzt werden können.

7.4 Systemkalibrierung

Nach der Integration beider optischer Messsysteme (Spektral- und Morphologie-Datenaufnahmesystem) mussten sowohl die beiden Kamerasysteme (Zeilenkamera und Spektralkamera) als auch die Beleuchtungseinheiten mit Hinblick auf Fokussierung, Blende und Arbeitsabstand justiert werden. Selbst bei einer nach Anregung vollkommen homogen fluoreszierenden Oberfläche, welche das gesamte Field of View (FOV) des Spektral-Datenaufnahmesystems ausfüllt, führen die unvermeidbare Beleuchtungsinhomogenitäten dieser Oberfläche insbesondere durch Vignettierung zu räumlich inhomogenen Fluoreszenzemissionsintensitäten. Diese wurden im FOV des Spektral-Datenaufnahmesystems mittels eines homogenen Weißstandard entsprechend quantifiziert (siehe Abbildung 7.4), um daraus entsprechend Korrekturkoeffizienten für die sogenannte „Shading-Korrektur" (Helligkeitsausgleich) abzuleiten. Ziel ist die Herstellung einer über das gesamte Förderband gleichförmigen Fluoreszenzemissionsintensität.

Im Anschluss an die Shading Korrektur wurde für die notwendige räumliche Zuordnung von funktioneller zu morphologischer Information für jedes einzelne Kunststoff-Flake senkrecht zur Transportrichtung des Förderbands eine räumliche Kalibrierung durchgeführt. Diese ermöglicht eine Transformation der Flakekoordinaten bzw. Abmessungen vom Bildkoordinatensystem in das Weltkoordinatensystem des Förderbands. Zu

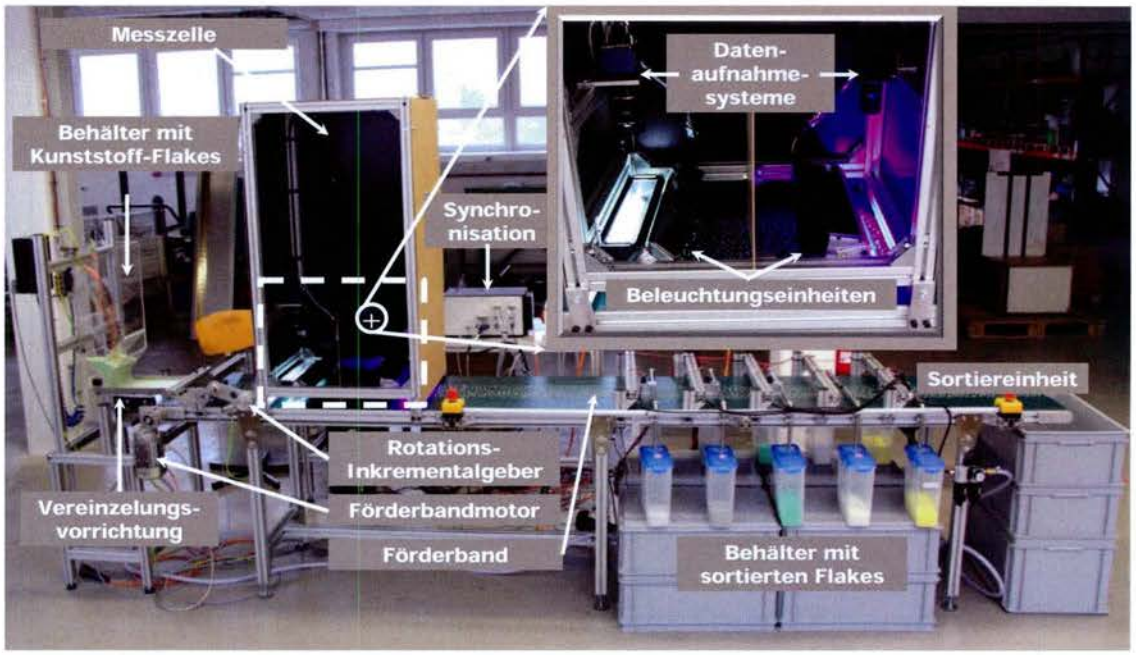


Abbildung (7.2): Prototyp für die Sortierung von mit Fluoreszenzleuchtstoffen markierten Kunststoff-Flakes, die geradlinig in Bahnen auf einem Förderband transportiert werden. Die Vereinzelungseinheit erzeugt einen parallelen Strom von Kunststoff-Flakes, die von einem Behälter zugeführt werden. Die Messzelle, in der sich die Spektral- und Morphologie-Datenaufnahmesysteme befinden (zusätzlich vergrößert dargestellt) ist zu Demonstrationszwecken im geöffneten Zustand abgebildet. Basierend auf den ermittelten funktionalen/spektralen und morphologischen Informationen werden die Kunststoff-Flakes klassifiziert und von der Sortiereinheit mittels Düsen im Unterdruckverfahren dem Typ nach in die entsprechenden Auffangbehälter sortiert.

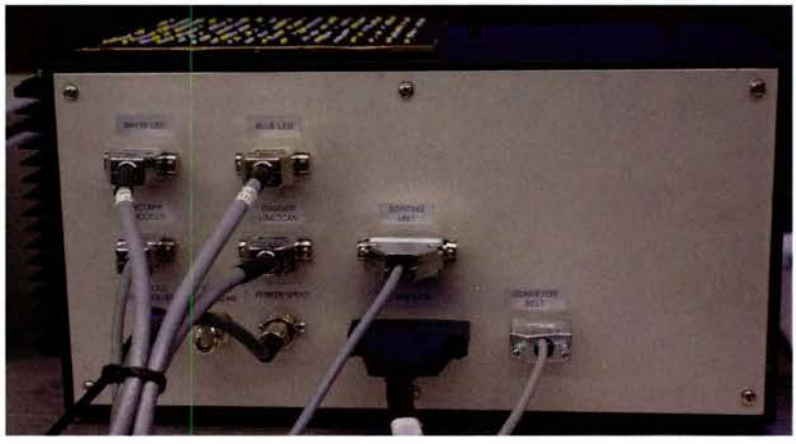


Abbildung (7.3): Bild der Steuereinheit zur Steuerung, Versorgung, Synchronisation und Integration der einzelnen Systemkomponenten zu einem Gesamtsystem.

diesem Zweck wurde eine mechanische Vorrichtung mit einem Liniengitter verwendet, welches eine Gitterkonstante von 0,2 mm^{-1} besitzt. Dieses Gitter wurde jeweils ortsfest im Sichtbereich von Spektral- und Morphologie-Aufnahmesystem platziert. Mit Hilfe einer für die räumliche Kalibrierung konstruierten mechanischen Vorrichtung wurde das Linienmuster bei beiden Datenaufnahmesystemen im gleichen Abstand bezogen auf

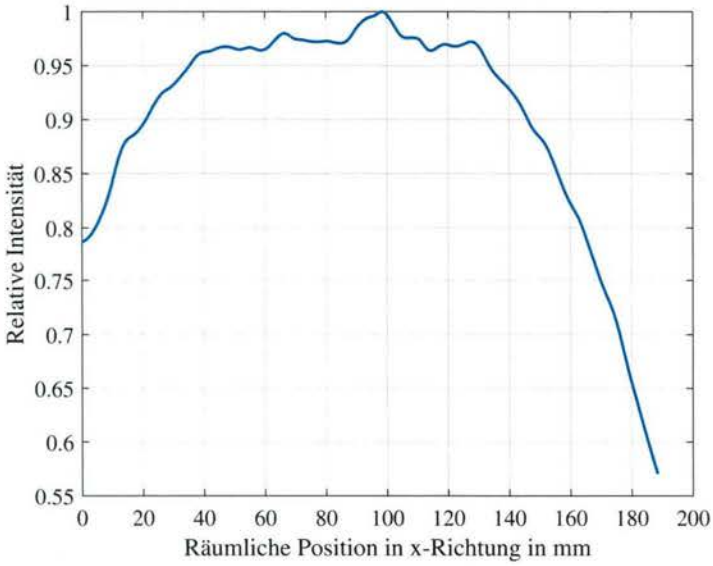
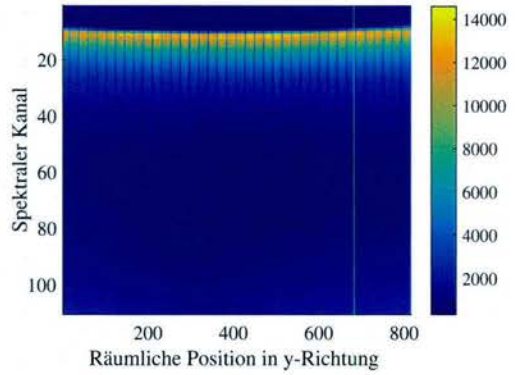


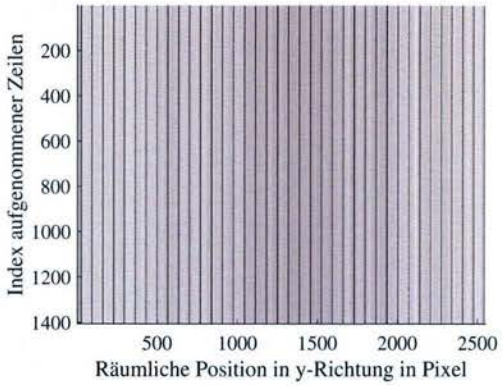
Abbildung (7.4): Räumliches Fluoreszenzintensitätsprofil bei LED-Anregung mit $\lambda = 445$ nm, welches vom Spektral-Datenaufnahmesystem senkrecht zur Transportrichtung des Förderbands von der Oberfläche eines Weißstandards erfasst wurde. Die Breite des am Förderband erfassten Bereichs beträgt ca. 190 mm. Der räumliche Verlauf ist durch Vignettierung sowie eine räumlich ungleichförmige Beleuchtung durch das LED-Anregungslicht gegeben.

die Rahmenkonstruktion der Messzelle platziert, um einen identischen Koordinatenursprung und die Deckung der beiden Koordinatensysteme zu gewährleisten.

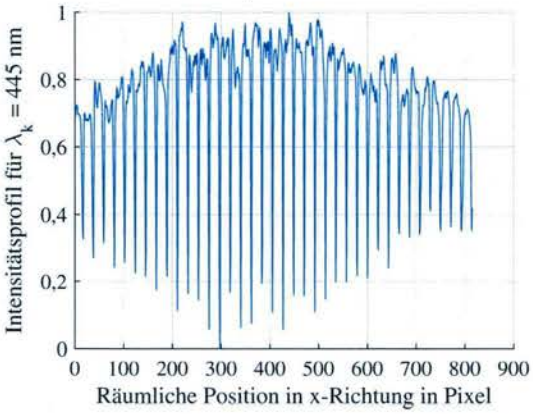
Zur Rauschunterdrückung wurden vom Spektral-Datenaufnahmesystem 100 Spektralbilder und vom Morphologie-Datenaufnahmesystem 1.400 Objektzeilen des stationären Linienmusters erfasst und gemittelt (siehe Abbildungen 7.5a und 7.5b). Aus dem gemittelten Spektralbild wurde ein horizontales Linienprofil (entspricht einer Zeile des Spektralbildes) des spektralen Kanals $k = 11$ ($\lambda_{11} = 445$ nm) extrahiert (siehe Abbildung 7.5c) und entlang der x-Richtung (across-track) der Gradient gebildet (siehe Abbildung 7.5e). Ebenso wurde aus der zeitlichen Abfolge aufgenommener Objektlinien des Morphologie-Datenaufnahmesystems ein mittleres Linienprofil berechnet (siehe Abbildung 7.5d) und der Gradient gebildet (siehe Abbildung 7.5f). Die exakten Positionen der Gitterlinien des Linienmusters wurden anhand der Nulldurchgänge der Gradienten der mit beiden optischen Aufnahmesystemen erfassten Linienprofile des stationären Linienmusters bestimmt. Basierend auf den Positionen der detektierten Nulldurchgänge und den bekannten Abständen zwischen aufeinanderfolgenden Gitterlinien wurde eine entsprechende Zuordnungstabelle von Bild- und Objektkoordinaten für beide Datenaufnahmesysteme berechnet. Diese wurde in Form von Lookup-Tabellen im Steuerprogramm hinterlegt.



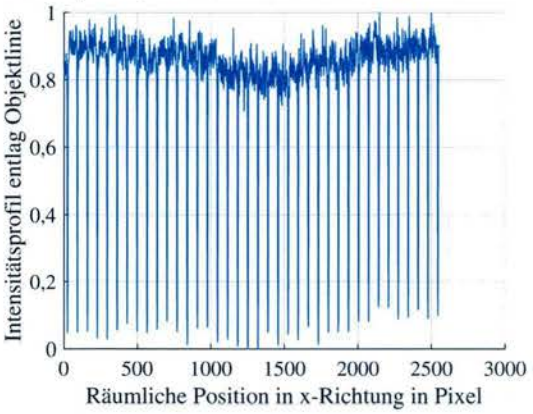
(a) Spektralbild eines Liniengitters (gemittelt über 100 Einzelbilder)



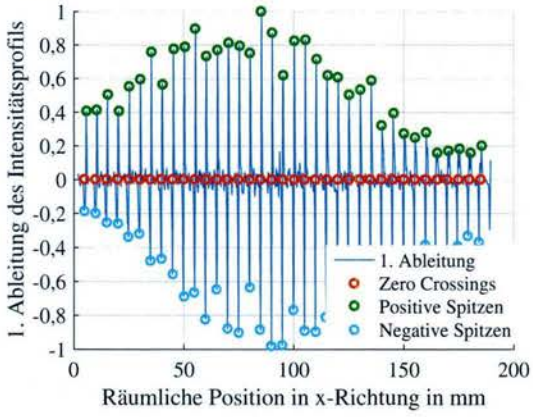
(b) Zeitliche Abfolge aufgenommener Objektzeilen (1400) mit der Zeilenkamera



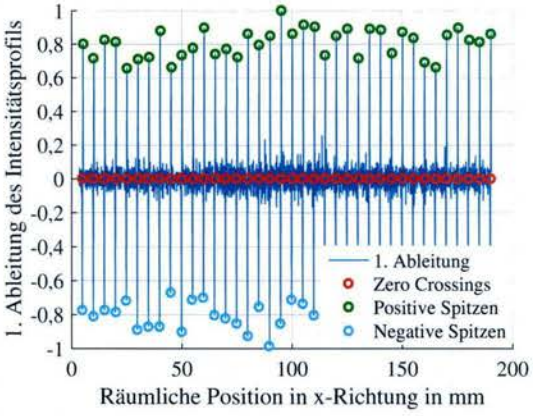
(c) Linienprofil aus (a) für Kanal k= 11 bzw. λ_k = 445 nm



(d) Mittelung der 1.400 aufgenommenen Objektzeilen aus (b)



(e) Gradient des Linienprofils aus (c)



(f) Gradient des Linienprofils aus (d)

Abbildung (7.5): Damit die Resultate der morphologischen als auch funktionellen Auswertung miteinander verknüpft werden können, wurden sowohl das Morphologie- als auch Spektral-Datenaufnahmesystem mit Hilfe eines geeigneten Liniengitters räumlich kalibriert. (a) zeigt das zeitlich gemittelte Spektralbild eines ortsfesten Liniengitters. (b) repräsentiert eine zeitliche Abfolge von 1400 Objektzeilen des identischen stationären Linienmusters, welche durch das Morphologie-Datenaufnahmesystem akquiriert wurden. (c) entspricht dem Linienprofil des Spektralbildes in (a) für Kanal k= 11; (d) repräsentiert das durch Mittelung aller Objektzeilen aus (b) erzeugte Linienprofil der Zeilenkamera. (e) und (f) zeigen jeweils die Gradienten der in (c) und (d) dargestellten across-track Linienprofile, wobei der Abstand zwischen 2 aufeinanderfolgenden Maxima mit 5 mm bekannt ist. Basierend auf den detektierten Nulldurchgängen der in (e) und (f) und den bekannten Abständen wurde für beide optischen Datenaufnahmesysteme jeweils Lookup-Tabellen erzeugt, die eine Zuordnung von Bild- zu Weltkoordinaten ermöglichen.

7.5 Softwarekonzept der für das Messsystem implementierten Applikationssoftware

In diesem Unterabschnitt wird das Konzept der am Steuerrechner ausgeführten Applikationssoftware beschrieben, welche sowohl für die Steuerung der Datenaufnahme verantwortlich ist, als auch die Signal- und Bildverarbeitung durchführt.

7.5.1 Aufgaben

Die Applikationssoftware des Messsystems überwacht und steuert den Betrieb des Kunststoff-Sortiersystems. Sie muss im Detail folgende Aufgaben erfüllen:

- Ein- und Ausschalten von Förderband und Vereinzelungsvorrichtung
- Messung und Steuerung der Förderbandgeschwindigkeit
- Steuerung der Beleuchtungsquellen (Ein/Aus, Stromstärke des Beleuchtungsstroms)
- Zur Verfügungsstellung einer graphischen Benutzeroberfläche GUI
- Erfassung von morphologischen und funktionellen Informationen bzw. Daten und Anpassung von prozessrelevanten Größen wie Geschwindigkeit, Auflösung, Aufnahmeparameter, etc.
- Kalibrierung der optischen Komponenten
- Vorverarbeitung aller aufgenommenen Daten beider Datenaufnahmesysteme
- Durchführung der morphologischen Signal- und Bildverarbeitung (Online und Offline)
- Berechnung der Flake-Positionen und Abmessungen
- Durchführung der spektralen Signal- und Bildverarbeitung sowie der Klassifikation der Flakes anhand ihrer Fluoreszenzemissionsspektren
- Kommunikation mit der Sortiereinheit sowie Datenweitergabe via Ethernet-Schnittstelle unter Verwendung des TCP/IP Protokolls
- Zeitliche Synchronisation aller System-Komponenten
- Visualisierung der akquirierten morphologischen und spektralen Bilddaten sowie Darstellung der Ergebnisse (Kunststoffsorte und Position der Flakes)
- Speicherung der aufgenommenen Daten (für offline Auswertung)

Die umfangreiche Applikation für den Steuerrechner, welche die zuvor aufgelisteten Anforderungen erfüllt, wurde mit LabVIEW©(National Instruments) unter Nutzung des NI-Vision Development Moduls entwickelt und implementiert. Zur Erhöhung der Geschwindigkeit von Signalverarbeitung und Klassifikation mit Hinblick auf die notwendige Online-Verarbeitung wurde zusätzlich das NI LabVIEW© Multicore Analysis and Sparse Matrix Toolkit eingesetzt, welches die Intel® Math Kernel Library verwendet.

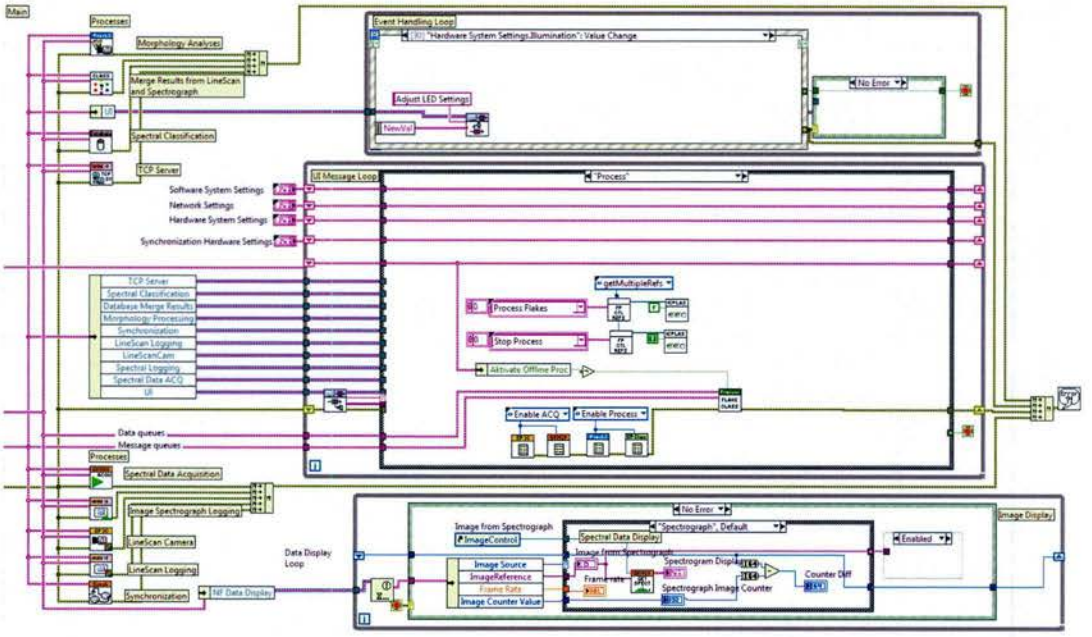


Abbildung (7.6): Blockdiagramm der entwickelten LabVIEW© Steuerungsapplikation (hier gezeigt: nur die oberste Schicht der Programm-Hierarchie. Die vertikal angeordneten Blöcke am linken Bildrand repräsentieren die einzelnen Prozessmodule, welche über Queue-Mechanismen kommunizieren und Daten austauschen.)

7.5.2 Prozessmodule

Die in LabVIEW entwickelte Software-Applikation umfasst insgesamt 9 Prozessmodule, welche parallel ausgeführt werden und durch sogenannte Queue-Operatoren (Warteschlagen - [Geo15]) miteinander kommunizieren sowie Daten austauschen (siehe Abbildung 7.6). Diese Architektur ist erforderlich, um die beträchtliche Anzahl an Aufgaben in Echtzeit abarbeiten zu können, möglichst hohe Modularität und damit Flexibilität bei der Weiterentwicklung und Optimierung zu erreichen und eine einfache Wartbarkeit und gegebenenfalls Erweiterung zu gewährleisten. Da von den Herstellern der Datenaufnahmesysteme sowie der Beleuchtungseinheiten leider keine vollständigen Hardware-Treiber für LabVIEW© zur Verfügung gestellt wurden, mussten diese eigenständig implementiert und evaluiert werden. Die programmierten Treiber setzen die für die automatische Ansteuerung der Hardwarekomponenten erforderlichen Steuerkommandos um. Folgende Prozessmodule wurden implementiert:

- Das *Morphologie-Datenerfassungsmodul* dient zur zeilenweisen Bilderfassung und Kalibrierung der eingesetzten Zeilenkamera, die zur Aufnahme von morphologischen Informationen der Flakes eingesetzt wird. Zur Optimierung der Verarbeitungsgeschwindigkeit werden die aufgenommenen Bilder in einem Ringbuffer nach dem **f**irst **i**n - **f**irst **o**ut Speicherverfahren (FIFO) erfasst und durch Bildsegmentierung (siehe [Gon08]) in binäre Bilder (Flakes auf Hintergrund) umgewandelt.

- Das *Spektral-Datenerfassungsmodul* dient zur Datenerfassung und Kalibrierung der eingesetzten Spektralkamera, die zur Aufnahme der von den Flakes emittierten

Fluoreszenzspektren (funktionelle Informationen) eingesetzt wird. Ebenso beinhaltet dieses Modul Prozessroutinen zur räumlichen Kalibrierung sowie zum Helligkeitsausgleich (vgl. Abschnitt 7.4) und zur relativen radiometrischen Kalibrierung (vgl. Abschnitt 5.4.5) .

- Zur Speicherung der mit der Zeilenkamera erfassten Bilder auf der Festplatte des Steuerrechners wurde ein *Morphologie-Speichermodul* umgesetzt, das die Daten im sogenannten Environment for Visualizing Images - Datenformat (ENVI) abspeichert, welches neben den binären Bildinformationen auch Metadaten wie beispielsweise diverse Kameraeinstellungen in lesbarer Textform erfasst. Dies erfordert nicht zuletzt im Vergleich zum ASCCI-Textformat deutlich weniger Speicherplatz und ermöglicht gleichzeitig noch direkte Auslesen von Metadaten durch den Anwender.

- Zur Speicherung der mit dem Spektral-Datenaufnahmesystem erfassten Spektralbilder wurde analog zum *Morphologie-Speichermodul* ein *Spektraldaten-Speichermodul* umgesetzt, das die Daten ebenso im ENVI Format abspeichert. Da beide Datenspeichermodule Ressourcen (CPU, Festplatte, etc.) reservieren, welche die Signal- und Bildverarbeitung einbremsen, lassen sich diese im laufenden Betrieb der Flake-Klassifikation deaktivieren.

- Segmentierte Bilder der Zeilenkamera werden zum *Morphologie-Analysemodul* weitergeleitet, welches mehrere Bildvorverarbeitungsschritte ausführt und mittels Partikelanalyse die morphologischen Informationen der am Förderband transportierten Flakes erfasst. Die Resultate werden an das *Datenbank-Modul* weitergeleitet.

- Spektralbilder vom *Spektral-Datenerfassungsmodul* werden zum *Spektral-Klassifikationsmodul* weitergeleitet, welches neben Bildsegmentierung und weiteren Bildvorverarbeitungsschritten die Extraktion von Merkmalen (Abundanzen der Leuchtstoffe, Hauptkomponenten der PCA) und final die Klassifikation respektive Klassenzuordnung der Kunststoff-Flakes durchführt. Die Resultate werden an das *Datenbank-Modul* weitergeleitet, wo sie mit den morphologischen Informationen zusammengeführt werden.

- Im *Datenbank-Modul* werden die morphologischen Informationen sowie die funktionellen Informationen für jedes einzelne Kunststoff-Flake zusammengeführt und an das *Kommunikations-Modul* weitergeleitet.

- Das *Kommunikations-Modul* implementiert die Schnittstelle zur Sortiereinheit und leitet die notwendigen Informationen (Klassenzuordnung und Position am Förderband) über die Flakes an diese weiter. Die Kommunikation basierend auf dem TCP-Protokoll ermöglicht eine hohe Flexibilität hinsichtlich zukünftiger Modifikationen und Erweiterungen.

- Alle messtechnischen Hardwarekomponenten sowie das Förderband und die Sortiereinheit müssen zeitlich entsprechend synchronisiert werden. Zu diesem Zweck wurde das *HW-Synchronisierungs-Modul* implementiert.

Damit die verfügbare Rechenleistung und der vorhandene Arbeitsspeicher des Steuerrechners optimal ausgenutzt werden und die zahlreichen Aufgaben in Echtzeit ausgeführt werden können, wurden sämtliche Module in Form einer hoch-parallelisierten Programmarchitektur umgesetzt.

7.5.3 Programmarchitektur

Die gesamte Steuerungsapplikation wurde mit NI LabVIEW© 2014 in der 64 Bit Version umgesetzt. Diese Entwicklungsumgebung wurde insbesondere aufgrund des guten Hardwaresupports als auch der Vorzüge im Bereich Rapid Prototyping und der Unterstützung für industrielle Bildverarbeitungsapplikationen ausgewählt. Die 64 Bit Unterstützung wurde genutzt, da die Applikation speicherintensiv ist. Als Ausgangspunkt zur Umsetzung wurde das von LabVIEW mit der Version 2012 eingeführte *Continuous Measurement and Logging Framework* verwendet.

Die oberste Schicht der Programm-Hierarchie ist in Abbildung 7.6 dargestellt. Sie beinhaltet neben der Steuerung und Verwaltung der oben beschriebenen Prozessmodule Methoden zur Interaktion mit dem Anwender (event-basierte), zur Darstellung erfasster Bildinformationen sowie zur Ausgabe von Statusinformationen und Fehlermeldungen. Bei der Entwicklung der Software wurde auf eine hohe Modularität geachtet. Auf der rechten Seite in Abbildung 7.6 sind drei while-Schleifen zu erkennen. Die oberste Schleife ist zuständig für die Verarbeitung von Anwender-Ereignissen (engl. events), beispielsweise die Betätigung eines Buttons und wird als **E**vent **H**andling **L**oop (EHL) bezeichnet. Die mittlere Schleife wird als Nachrichten-Schleife (**M**essage **H**andling **L**oop - MHL) deklariert, die den Austausch von Informationen und Nachrichten von der EHL und den einzelnen Prozessen ermöglicht. Sie kann daher als zentraler Kommunikationsknoten im Programm bezeichnet werden. Die unterste Schleife empfängt Daten von den einzelnen Prozessen und stellt diese im Frontpanel dar. An dieser Stelle ist zu beachten, dass eine mit hoher Frequenz zu aktualisierende Bilddarstellung zu Leistungseinbußen führt, da LabVIEW© zusätzliche Prozessorzyklen anfordert, welche für die erforderliche Signal- und Bildverarbeitung nicht mehr zur Verfügung stehen. An der linken Seite im Blockdiagramm befinden sich die in Abschnitt 7.5.2 beschriebenen Prozessmodule, welche durch vertikal angeordnete Blöcke (sog. SubVIs oder Unterprogramme) symbolisiert werden. Die Kommunikation zwischen den Prozessmodulen wird durch sog. Message Queues bewerkstelligt, welche FIFO-Speicher begrenzter Größe sind. Damit Überläufe vermieden werden, wurde die Verarbeitungsgeschwindigkeit in den Prozessmodulen so optimiert, dass es zu keinen Verzögerungen (beispielsweise aufgrund häufiger Speicherallokationen) im Programmablauf kommt. Obwohl die Prozesse miteinander kommunizieren und auch Daten austauschen (z.B. von den Aufnahmemodulen zu den Analysemodulen), besteht keine unmittelbare Datenabhängigkeit in LabVIEW©. Aus diesem Grund führt LabVIEW© entsprechend seiner Natur die einzelnen Prozesse parallel aus, was zu einer deutlich besseren Systemauslastung und gesteigerten Effizienz führt.

LabVIEW© ist eine datenflussorientierte Programmiersprache. Dementsprechend wurde auch auf einen durchgängigen Datenfluss ohne Verwendung von lokalen Variablen geachtet. Abbildung 7.7 zeigt eine schematische Darstellung des Datenflusses in der

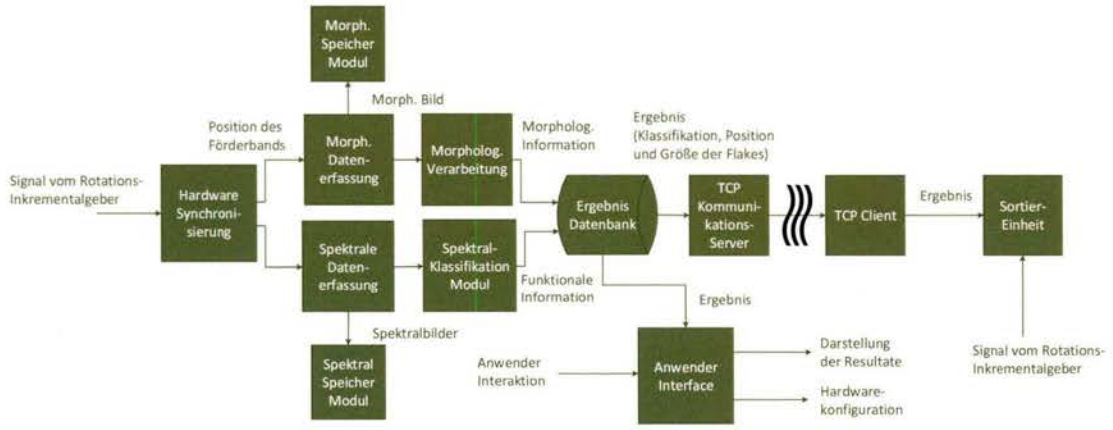


Abbildung (7.7): Datenfluss-Schema des Softwarekonzepts sowie der implementierten Prozessmodule der Steuerungs- und Analyseapplikation. Die Applikation steuert die gesamte Hardware des Messsystems und führt sämtliche Datenerfassungs-, verarbeitungs-, und -analyseaufgaben in paralleler Weise durch. Hardware- und benutzerbezogene Kommunikationspfade werden durch hervorgehobene durchgehende Linien repräsentiert. Intra- und Interkommunikationspfade zum Datenaustausch und zur Kommunikation zwischen den Modulen sind durch strichlierte Linien gekennzeichnet und in Form von LabVIEW© Queue Mechanismen programmiertechnisch umgesetzt. Die Kommunikation mit der Sortiereinheit wird in Form einer TCP-IP-Schnittstelle durchgeführt.

entwickelten Applikation, wobei dieser entsprechend der LabVIEW Konventionen von links nach rechts stattfindet. Sowohl beide Bildaufnahmesysteme als auch die Sortiereinheit werden mit Hilfe eines Taktsignals, das von dem am Förderband angebrachten Rotations-Inkrementalgeber generiert und vom *HW-Synchronisierungsmodul* verarbeitet wird, zeitlich synchronisiert. Das *Morphologie-Datenerfassungsmodul* leitet die Daten, welche von der Zeilenkamera geliefert wurden, an das *Morphologie-Analysemodul* weiter, das aus den zeilenweise aufgenommenen Bilddaten morphologische Informationen der Flakes am Förderband extrahiert. Parallel dazu werden die Daten von der Spektralkamera vom *Spektral-Datenerfassungsmodul* erfasst und an das *Spektral-Klassifikationsmodul* weitergeleitet, welches die Flakes den Klassen zuordnet. An beide Datenerfassungsmodule sind auch sog. logging module in Form des *Morphologie-Speichermoduls* und des *Spektral-Speichermoduls* angekoppelt, welche zur Aufzeichnung der Daten auf der Festplatte aktiviert werden können. Die Ergebnisse beider Datenverarbeitungsmodule werden im *Datenbank-Modul* zusammengeführt und über ein TCP-Interface an die Applikation der Sortiereinheit, welche als TCP-Client betrachtet werden kann, weitergeleitet. An dieser Stelle soll auch erwähnt werden, dass der Austausch von Daten und Steuerbefehlen mithilfe eigenständigen Queues stattfindet, um wiederum Speicherüberläufen und Deadlocks[1] vorzubeugen.

Zusätzlich zur Online-Verarbeitung wurde auch die Möglichkeit zur Offline-Verarbeitung der aufgenommenen morphologischen und funktionellen Informationen bzw. Daten geschaffen. Wegen der zahlreich vorzunehmenden Testmessungen, Evaluationen

[1] In der Informatik bezeichnet ein „Deadlock" den Zustand einer Gruppe von Prozessen, in dem jeder beteiligte Prozess auf ein Ereignis (z.B. Betriebsmittel- oder Ressourcenzuteilung) wartet, das nur durch einen anderen Prozess dieser Gruppe ausgelöst werden kann [Pag13].

und Optimierungsschritte ist diese Option extrem hilfreich und ermöglicht darüber hinaus nach Übersendung der aufgenommenen Daten auch eine Systemdiagnose aus der Ferne.

7.5.4 Graphische Benutzeroberfläche (GUI)

Die graphische Benutzeroberfläche (engl. graphical user interface, GUI) dient der Interaktion mit dem Anwender und wird in LabVIEW als sog. Frontpanel bezeichnet. Aufgrund der zahlreichen Hardware- und Software-Parameter beider Bildaufnahmesysteme sowie der erforderlichen Anpassungsmöglichkeit hinsichtlich der Algorithmen wurde die Benutzeroberfläche mit Hilfe eines Karteireiter-Elements entsprechend Abbildung 7.8 in mehrere Bereiche unterteilt:

- Im Segment (Reiter) *Live Image* (siehe Abbildung 7.8) werden die Livebilder der Spektralkamera sowie der Zeilenkamera in Echtzeit dargestellt. Zusätzlich werden auch die Spektren (entsprechend der auswählbaren Position im Spektralbild) sowie das segmentierte Bild der Zeilenkamera dargestellt.
- Das Segment *Hardware Setup I* beinhaltet verschiedenste Einstellmöglichkeiten für die Spektralkamera (z.B. Bildgröße, Binning, Trigger Optionen, etc...) und Zeilenkamera (z.B. Bildbuffer, Verstärkung, Triggerung, Zeilenfrequenz, etc...). Ferner bietet dieses Segment Möglichkeiten zur Aktivierung und Einstellung beider Beleuchtungssysteme sowie zur Durchführung verschiedener Hardware-Kalibrierungen (z.B. fixed pattern noise (FPN), Beleuchtungsprofil, etc.).
- Das Segment *Hardsare Setup II* stellt die Option hinsichtlich der zeitlichen Synchronisierung der Systemkomponenten sowie Einstellmöglichkeiten hinsichtlich der offline Verarbeitung und der TCP-Schnittstelle zum Sortiersystem zur Verfügung.
- Im Segment *Software Setup* können Einstellungen und Parameter der Algorithmen zur Segmentierung der Zeilenkamera-Bilder sowie zur Klassifikation der Spektren im Spektralbild durchgeführt werden.
- Segment *Spectral Classification Results* stellt die Ergebnisse der spektralen Klassifikation sowie der Bildsegmentierung graphisch dar.

7.5.5 Implementierung der Klassifikation in der Applikationssoftware

Aufgabe des Spektral-Datenaufnahmesystems ist es, von jedem markierten Flake am Förderband die spektrale Emission zeilenweise zu erfassen um daraus die Kunststoffklasse (Code) zu bestimmen. Das Flussdiagramm der implementierten Bildverarbeitung und Klassifikation ist in Abbildung 7.9 im Detail dargestellt. Der Ablauf der Klassifikation kann grob in die folgenden Phasen untergliedert werden, die im Anschluss an diese Auflistung im Detail beschrieben werden:

- Bildvorverarbeitung der Spektralbilder zur Korrektur von Unzulänglichkeiten

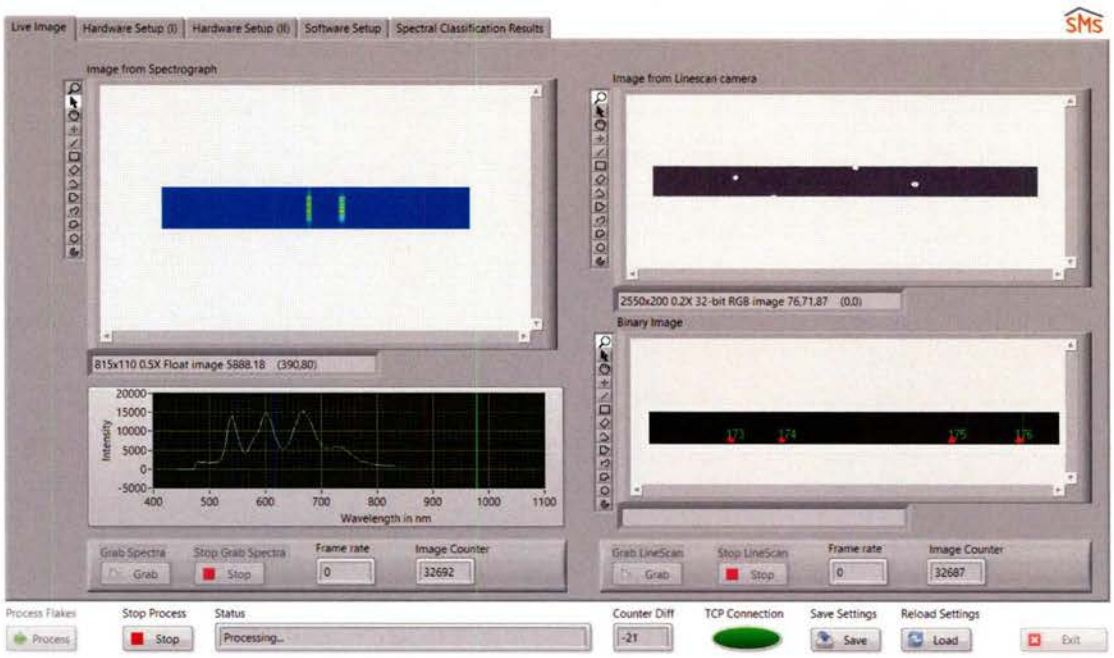


Abbildung (7.8): Graphische Benutzeroberfläche (GUI) der Steuerapplikation (hier gezeigt: Hauptmenüpunkt „Live Image")

- Schwellwertbestimmung zur Selektion von zu klassifizierenden Emissionsspektren
- Segmentierung und morphologische Bildverarbeitung der Spektralbilder zur Auswahl und Unterscheidung der Flake-Spektren vom Hintergrund (Autofluoreszenz) des Förderbands
- Extraktion von Merkmalen aus den ausgewählten Spektren
- Klassifikation der Flakes anhand ihrer Merkmale

Bildvorverarbeitung

Nach dem Systemstart der Sortieranlage werden mehrere (1000) Dunkelbilder mit der Spektralkamera erfasst, welche die im Bildsensor vorhandenen Dunkelströme im Betriebszustand repräsentieren. Während der Aufnahme der Dunkelbilder müssen beide in der Messzelle (vgl. Abbildung 7.1) integrierten Beleuchtungseinheiten deaktiviert sein. Die Aufnahmebedingungen (z.B. Belichtungszeit, Binning, etc.) entsprechen jenen, mit denen auch die Spektralbilder der Flakes erfasst werden. Die erfassten Dunkelbilder werden zeitlich zu einem Ensemblemittelwert gemittelt und von jedem weiteren aufgenommenen Spektralbild abgezogen. Dieser Vorgang wird auch als Dunkelbildkorrektur bezeichnet. Im Anschluss daran werden räumliche Inhomogenitäten der spektralen Intensität in den aufgenommenen und Dunkelbild-korrigierten Spektralbilder ausgeglichen, welche einerseits durch ungleichmäßige Beleuchtung seitens der Fluoreszenzanregungslichtquelle sowie andererseits durch Vignettierung und variierende Empfindlichkeit verschiedener Pixel des Bildsensors hervorgerufen werden. Während dieses Vorverarbeitungsschritts erfolgt auch eine radiometrische Systemkalibrierung, bei der die

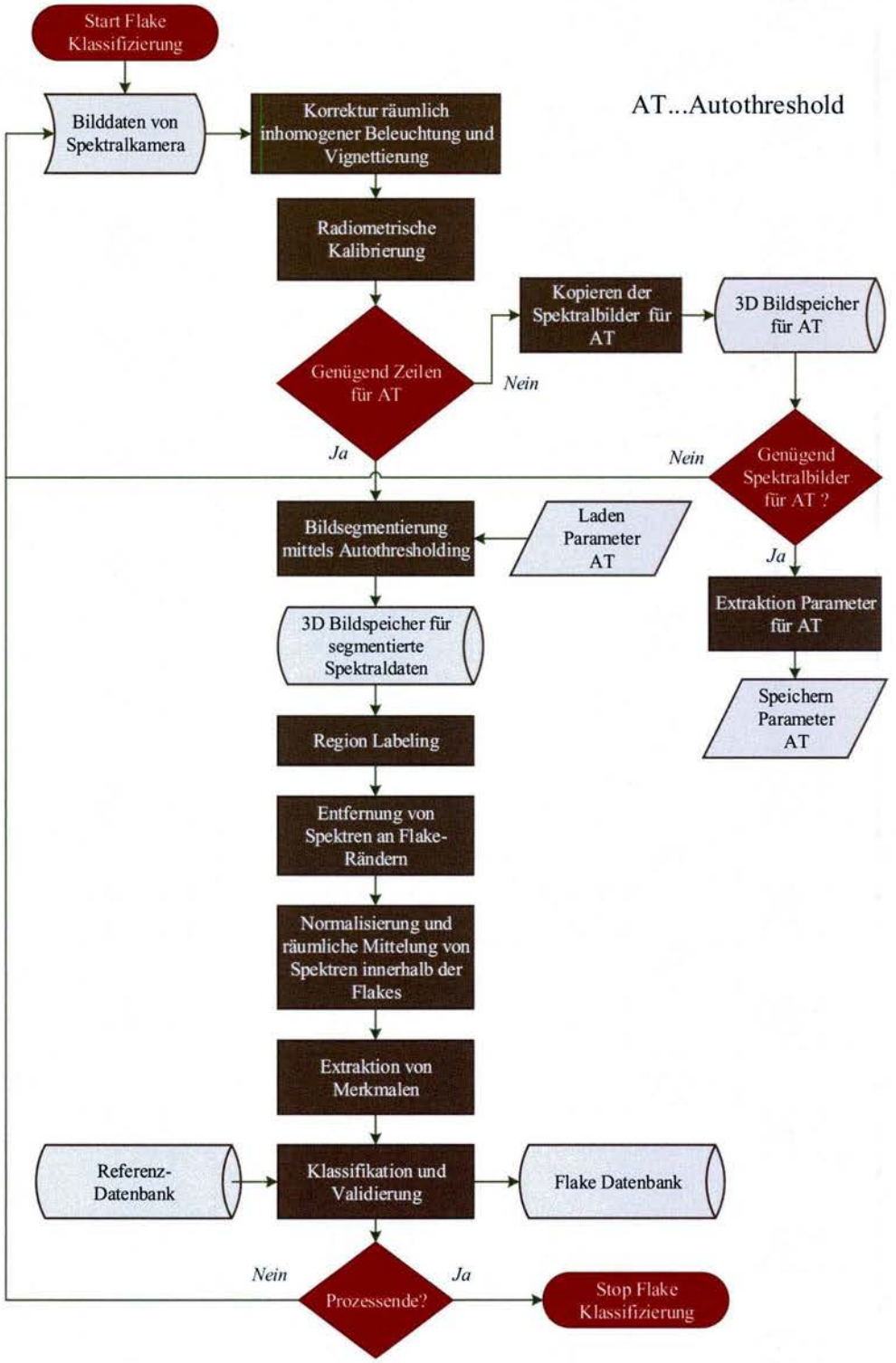


Abbildung (7.9): Flussdiagramm zur Klassifizierung von Kunststoff-Flakes anhand der Fluoreszenzspektren eingebrachter Leuchtstoffe respektive Leuchtstoffkombinationen. Die Abkürzung „AT" steht für Autothreshold. AT dient der automatischen Bestimmung der Intensitätsschwelle, anhand welcher Flakes vom Förderband unterschieden werden. Die zu verarbeitenden Spektralbilder werden vom *Spektral-Datenerfassungsmodul* zeilenweise zur Verfügung gestellt. Zu Beginn des Prozesses wird nur das Förderband ohne Flakes mit dem spektralen Datenerfassungssystem erfasst. Die Klassifikation basiert auf den während der Einlernphase bestimmten Parameter der Klassifikatoren und Referenzmerkmalvektoren der zu unterscheidenden Klassen.

wellenlängenabhängige Empfindlichkeit von Bildsensor, Optik und Spektrograph des Spektral-Datenaufnahmesystems ausgeglichen wird. Im Wesentlichen erfolgt diese Korrektur durch Multiplikation der zeilenweise erfassten Spektralbilder gx, λ mit einer Matrix, welche die räumlichen und radiometrischen Korrekturkoeffizienten vereint. Die Bestimmung der radiometrischen Koeffizienten wird in Abschnitt 5.4.5 thematisiert. Der Ausgleich von räumlichen Inhomogenitäten wird in Abschnitten 7.4 behandelt.

Schwellwertbestimmung zur Selektion von zu klassifizierenden Emissionsspektren

Die korrigierten Spektralbilder werden der Reihe nach in einen hyperspektralen „Datenwürfel" bzw. einen dreidimensionalen Datenbuffer eingefügt. Abbildung 7.10 zeigt exemplarisch horizontale und vertikale Schnitte durch einen dreidimensionalen hyperspektralen Datenwürfel, der einen räumlich eingeschränkten Ausschnitt (100 Pixel x 130 Pixel) des Förderbands mit 11 markierten Kunststoff-Flakes (Code-Wort 7 - vgl. Leuchtstoffkombinationen in Tabelle 4.10) abbildet. Während die ersten beiden Dimensionen räumliche Informationen beinhalten, beschreibt die dritte Dimension die spektrale Informationen (dargestellt im Bereich von 400 nm bis 700 nm in Abbildung 7.10). Der horizontale Schnitt durch den Datenwürfel entspricht dem spektralen Kanalbild (vgl. Abschnitt 2.3.1) für die Wellenlänge $\lambda = 594$ nm, bei welcher die Fluoreszenzemission von Codewort 7 ihr Maximum besitzt (siehe Abbildung 7.13b). Die drei dargestellten vertikalen Schnittebenen sind räumlich so angeordnet, dass sie jeweils die Positionen von Flakes im hyperspektralen Datenwürfel durchqueren. Sie zeigen daher räumlich aufgelöst (in Transportrichtung des Förderbands) spektrale Intensitätsverläufe von Flake-Spektren (in Falschfarbendarstellung). Tatsächlich enthält nur ein verhältnismäßig geringer Anteil der aufgenommenen Emissionsspektren am Förderband funktionelle Information von Flakes, während die Mehrheit an Spektren nur die Autofluoreszenz des Förderbands zeigen. Damit nur jene aufgenommenen Spektren vom Förderband verarbeitet werden, welche tatsächlich funktionelle Information beinhalten, erfolgt eine Bildsegmentierung, mit der Flake-Emissionsspektren von Autofluoreszenzspektren des Förderbands getrennt werden. Diese Segmentierung erfolgt im Anschluss an die Vorverarbeitung und wird mit einer Schwelle vorgenommen, die anhand der maximalen spektralen Emissionsintensitäten des Förderbands bestimmt wird. Die maximalen spektralen Intensitäten (Maximalwerte der Spektren) sind dargestellt als Histogramm in Abbildung 7.11.

Als vorteilhafte Schwelle AT zur Trennung von Vordergrund (Flake-Emissionsspektren) und Hintergrund (Förderbandemissionen) wird das 99,9 %-Quantil der maximalen spektralen Intensitäten des leeren Förderbands bestimmt. Für den Dauerbetrieb kann die Schwelle AT an sich ändernde Betriebsbedingungen (Alterung der Lichtquellen, Verschmutzung der Optik, etc.) angepasst werden.

Segmentierung und morphologische Bildverarbeitung der Spektralbilder

Die Selektion von zu klassifizierenden Spektren anhand der Schwelle AT wird mithilfe des folgenden Beispiels beschrieben. Ausgangspunkt stellt der in Abbildung 7.10 anhand von Schnittebenen dargestellte Datenwürfel $g(x,y,\lambda)$ dar. Aus diesem Würfel kann ein Bild (horizontale Ebene) der maximalen spektralen Intensitäten $I_{e,max}(x,y)$ (Maximalwerte

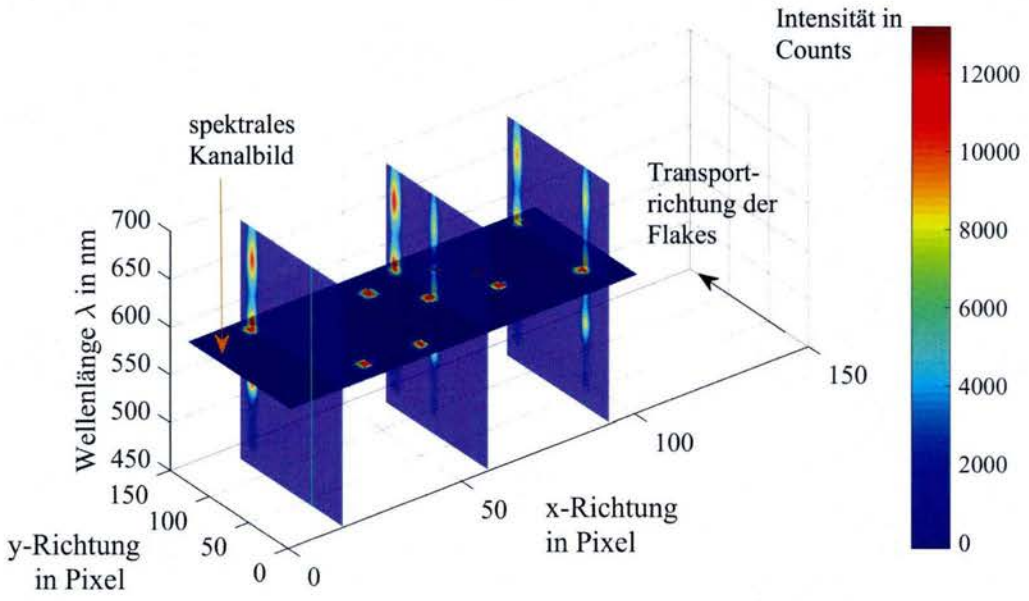


Abbildung (7.10): Exemplarische Darstellung von horizontalen und vertikalen Schnittebenen durch einen hyperspektralen „Datenwürfel", der vom Förderband mithilfe des Spektral-Datenaufnahmesystems erfasst wurde. Der Datenwürfel beinhaltet Flake-Emissionsspektren assoziiert mit Codewort 7 (vgl. Leuchtstoffkombinationen in Tabelle 4.10). Die horizontale Schnittebene entspricht einem spektralen Kanalbild bei $\lambda = 594$ nm. Die vertikalen Schnittebenen zeigen räumlich aufgelöste Emissionsspektren entlang der Transportrichtung des Förderbands, dargestellt in Falschfarben.

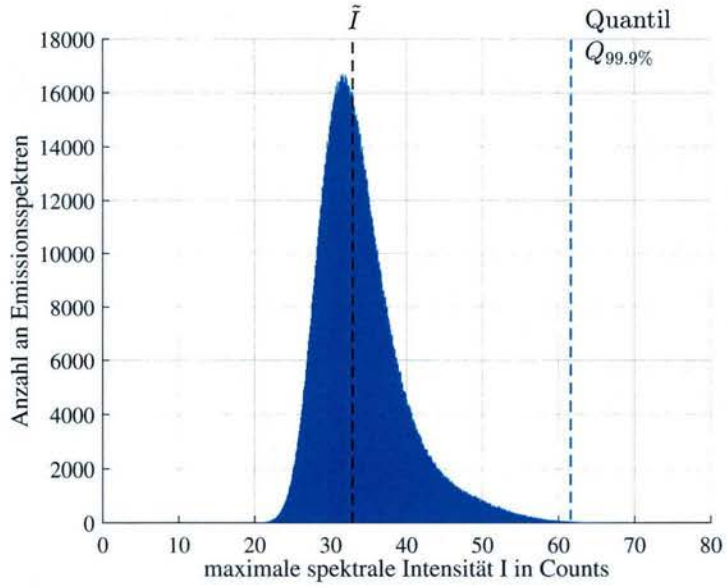


Abbildung (7.11): Histogramm der maximalen spektralen Intensitäten der Emissionsspektren, die mit dem Spektral-Datenaufnahmesystem des Prototyps (vgl. Abbildung 7.1) vom Förderband (ohne Flakes) erfasst wurden. $\tilde{I}$ zeigt den Medianwert der maximalen spektralen Intensitäten an. Als vorteilhafte Schwelle AT zur Segmentierung der Flakes vom Hintergrund wurde das 99,9 % Quantil $Q_{99,9\%}$ gewählt.

der Emissionsspektren, welche durch den Index e gekennzeichnet sind) aus $g(x,y,\lambda)$ extrahiert werden, das in Abbildung 7.12a dargestellt ist:

$$I_{e,max}(x,y) = \arg\max_{\lambda} g(x,y,\lambda) \tag{7.1}$$

Durch Anwendung der Schwelle AT auf $I_{e,max}(x,y)$ (vgl. Abbildung 7.12a) gemäß:

$$I_{bin}(x,y) \begin{cases} 1 & \text{wenn } I_{e,max}(x,y) > AT \\ 0 & \text{wenn } I_{e,max}(x,y) \leq AT \end{cases}, \tag{7.2}$$

wird das in Abbildung 7.12b ersichtliche Binärbild $I_{bin}(x,y)$ erzeugt, wobei Hintergrundpixeln eine logische „0" zugeordnet wird und Vordergrundpixeln (Leuchtstoffemission) eine logische „1". Das segmentierte Binärbild wird anschließend erodiert[2], um kleine Störpartikel (vgl. Abbildung 7.12b) bei der Klassifikation nicht miteinzubeziehen (siehe Abbildung 7.12c). Durch Region-Labeling (siehe [Gon08]) werden zusammenhängende Regionen identifiziert, welche Kunststoff-Flakes repräsentieren. Abbildung 7.12d zeigt das Ergebnis des Region-Labelings für Abbildung 7.12c, wobei jedes Flake mit einer unterschiedlichen Farbe gekennzeichnet ist. Anhand der mittels Region-Labeling erzeugten Maske können Spektren zusammengehöriger Regionen (Flakes) im Datenwürfel selektiert werden (vgl. Abbildung 7.13a). Die Anzahl der Spektren pro Flake ist dabei abhängig von der Flakegröße und liegt für die zur Systemevaluierung eingesetzten Flakes der Klassen 1 bis 15 (siehe Kapitel 8) im Bereich von 4 bis 20 Spektren. Die aufgenommenen Spektren pro Flake werden im Rahmen dieser Arbeit gemittelt, so dass jedem Flake ein gemitteltes Spektrum mit größeren SNR zugeordnet ist (siehe Abbildung 7.13b), welches es zu klassifizieren gilt. Durch die Erosion werden Spektren an den äußeren Rändern von Flakes, die häufig nicht repräsentativ sind, aus der räumlichen Mittelung ausgeschlossen. Durch Anwendung einer Partikelanalyse (vgl. [Gon08]) auf die im Rahmen des Region-Labelings identifizierten Flakes werden ergänzend deren Positionsinformationen und Abmessungen bestimmt.

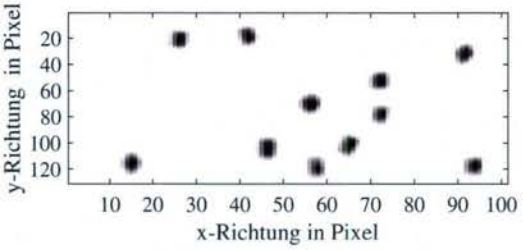
Extraktion von Merkmalen

Aus den gemittelten Spektren werden im Anschluss entsprechend der im Abschnitt 6.1.2 vorgestellten Verfahren Merkmale extrahiert. Als Merkmale werden die Hauptkomponenten der PCA oder die mit Hilfe der linearen Entmischung bestimmten Abundanzen einzelner Leuchtstoffe verwendet. Während dieses Schrittes kommt auch das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Entmischungsverfahren mit Autofluoreszenz-Unterdrückung (siehe Abschnitt 6.2) zur Anwendung. Für die Untersuchung der Klassentrennbarkeit (Klassen 1 bis 16) anhand verschiedener Merkmale wird an dieser Stelle auf Abschnitt 8.1.4 verwiesen.

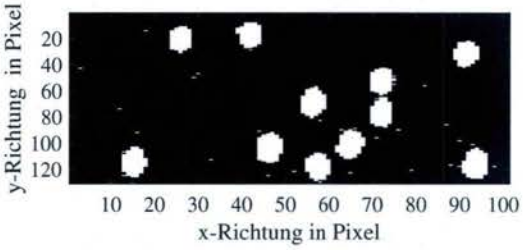
Klassifikation

Im Anschluss an die Merkmalsextraktion folgt die eigentliche Klassifikation, wobei jeweils die in Abschnitt 6.1.3 beschriebenen Klassifikatoren angewendet werden, welche

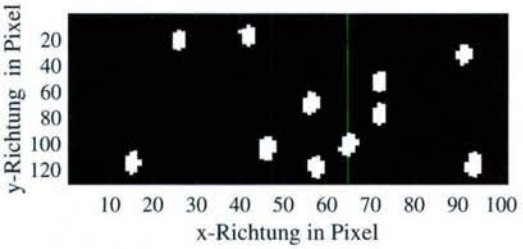
[2]Nähere Informationen hinsichtlich des Prozesses der morphologischen Erosion im Rahmen der digitalen Bildverarbeitung können beispielsweise in [Gon08] nachgelesen werden.



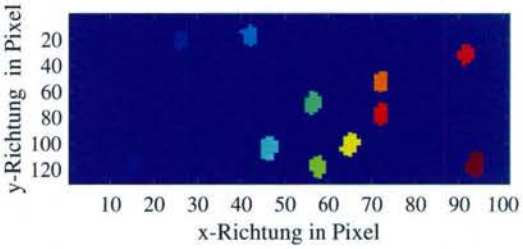
(a) Maximale spektrale Intensitäten $I_{e,max}(x,y)$ aus dem Datenwürfel in Abbildung 7.10



(b) Segmentierung von (a) mithilfe der Schwelle AT

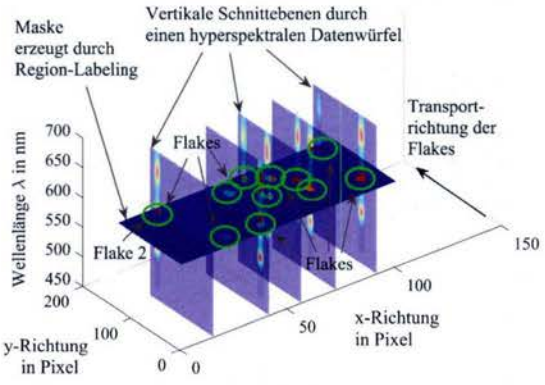


(c) Erosion von (b) hier mit einem 3×3 Strukturelement

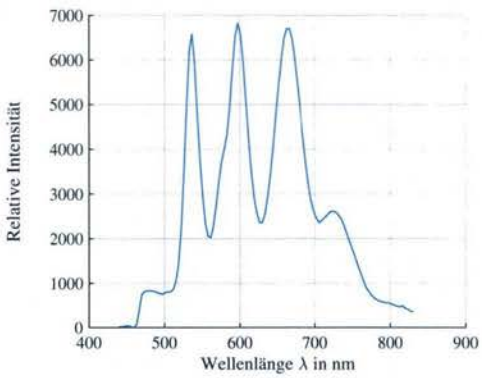


(d) Falschfarbendarstellung segmentierter Kunststoff-Flakes aus (c)

Abbildung (7.12): Zur Selektion von zu klassifizierenden Spektren wird ein Bild $I_{e,max}(x,y)$ der maximalen spektralen Intensitäten (a) aus dem in Abbildung 7.10 dargestellten Datenwürfel erzeugt. Das Bild in (a) wird mit Hilfe einer Schwelle AT segmentiert, wodurch das in (b) abgebildete Binärbild $I_{bin}(x,y)$ erzeugt wird. Durch Erosion werden die in (b) vorhandenen kleinen Störpartikel entfernt (siehe (c)). Durch Anwendung von Region-Labeling werden einzelne Flakes identifiziert und als Falschfarbendarstellung präsentiert (d).

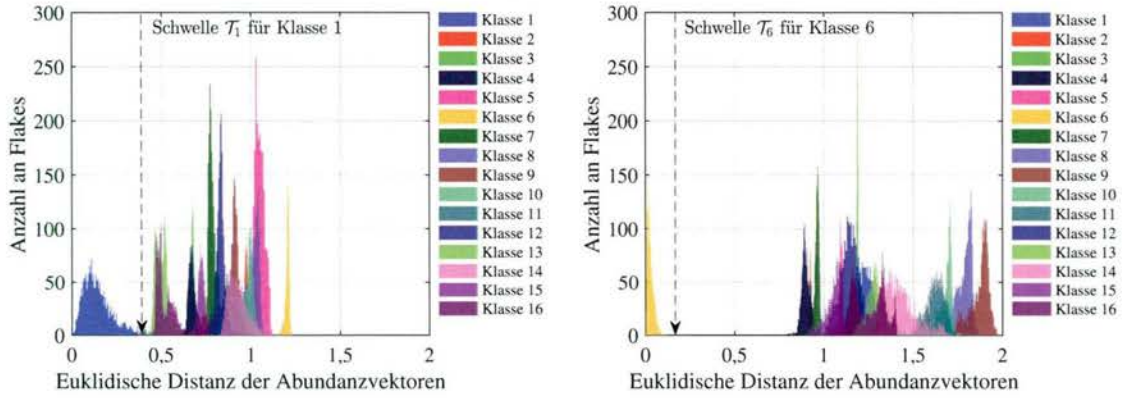


(a) Lokalisation von Flakepixeln



(b) Gemitteltes Spektrum von Flake 2 in (a) (entspricht Code „0111").

Abbildung (7.13): Die Auswahl von Flake-Spektren, exemplarisch für den Datenwürfel aus Abbildung 7.10 dargestellt (a), erfolgt mit Hilfe einer Maske (vgl. Abb. 7.12d). In die pro Flake durchgeführte räumliche Mittelung werden nur jene Spektren miteinbezogen, deren zugeordnete Pixel in der Maske aus Abbildung 7.12d den identischen Pixelwert bzw. Label besitzen. Abbildung (b) zeigt das für Flake Nr. 2 gemittelte Spektrum, dem Code-Wort 7 zugeordnet ist.



(a) Euklidische Distanz zwischen den Abundanzvektoren von Referenz- und Testspektren für Klasse 1 (Code-Wort „0001")

(b) Euklidische Distanz zwischen den Abundanzvektoren von Referenz- und Testspektren für Klasse 6 (Code-Wort „0110")

Abbildung (7.14): Histogramm der Euklidischen Distanzen zwischen den Referenzabundanzvektoren der exemplarisch ausgewählten Klassen 1 (a) sowie 6 (b) (ermittelt während der Einlernphase) und jenen Abundanzvektoren, die von ca. 32.000 zu klassifizierenden Spektren der Klassen 1 bis 16 (15 Klassen enthalten Spektren von markierten Kunststoff-Flakes, Klasse 16 Spektren von nicht markierten Flakes) im Rahmen der Validierung bestimmt wurden. Zur Merkmalsextraktion wurde das in Abschnitt 6.2 vorgestellte Verfahren der linearen Entmischung mit polynomialer Regression zur Autofluoreszenz-Unterdrückung eingesetzt. Die Referenzabundanzvektoren wurden durch Mittelung der Abundanzvektoren von ca. 8.000 Spektren pro Klasse bestimmt. Während die Streuung der Abundanzvektoren für Klasse 6 verhältnismäßig gering ist, zeigt Klasse 1 eine erheblich höhere Streuung. Aus diesem Grund erfordern beide Klassen bei Verwendung der Euklidischen Distanz ED als Klassifikator und der linearen Entmischung zur Merkmalsextraktion unterschiedliche Schwellen zur Festlegung, ob ein zu klassifizierendes Spektrum einer der bekannten Klassen 1 bis 15 angehört oder nicht.

die Flakes entweder anhand ihrer vollständigen Spektren oder der Merkmale einer der Klassen 1 bis 15 mit markierten bzw. der Klasse 16 mit nicht markierten Kunststoffen zuordnen. Die hier eingesetzten Klassifikatoren erfordern stets einen entsprechenden Einlernvorgang (vgl. Abschnitt 6.1.2), während dem die relevanten Parameter sowie die Referenzdaten (Spektren und Merkmale) einzelner Klassen anhand einer ausreichenden Menge (vgl. Abschnitt 8.2.2) an markierten Kunststoff-Flakes für jede Klasse zu schätzen sind.

Für die Einlernphase werden Trainingsspektren mit bekannter Klassenzuordnung verwendet. In dieser Arbeit werden pro Durchlauf der Kreuzvalidierung jeweils 8000 Trainingsspektren mit bekannter Klassenzuordnung und 2000 zu klassifizierende Spektren zur Validierung des jeweiligen Klassifikators bereitgestellt (vgl. Kapitel 8). Aus den bekannten Trainingsspektren werden entsprechende Merkmalsvektoren extrahiert, aus denen für jede Klasse durch Mittelung Referenzmerkmalsvektoren berechnet werden.

Die Klassifikatoren bestimmen unter Verwendung eines bestimmten Ähnlichkeitsmaßes (z.B. Euklidische Distanz oder Korrelation - siehe Abschnitt 6.1.3) die Ähnlichkeit der Merkmalsvektoren oder vollständigen Spektren von zu klassifizierenden Flakes mit jenen der Referenzen. Grundsätzlich sind dabei Merkmale zu bevorzugen, die einer kleinen Schwankung innerhalb einer Klasse unterliegen, jedoch klassenübergreifend nach Möglichkeit deutlich unterschiedlich sind. Für jedes Trainingsspektrum $\vec{s}_{i,j}$ der Klasse C_j

wird im Rahmen des Einlernvorganges der entsprechende Merkmalsvektor $\vec{f}_{i,j}$ und dessen Distanz zum jeweiligen der Klasse C_j zugeordneten Referenzmerkmalsvektor $\vec{f}_{ref,j}$ bestimmt. Basierend auf Mittelwert und Schwankung der berechneten Distanzen pro Klasse werden während des Einlernvorganges für jede Klasse eine Schwelle $\mathcal{T}_j$ definiert, anhand der eine Klassifikationen als gültig oder ungültig gewertet wird. Ein Spektrum (d.h. Flake) mit „gültiger" Klassifikation wird entsprechend dem Klassifikationsergebnis einer der Klassen 1 bis 15 zugeordnet. Ein als „ungültig" deklariertes Spektrum (Flake) hingegen wird Klasse 16 zugeordnet.

Prinzipiell wird davon ausgegangen, dass die Wahrscheinlichkeit der korrekten Klassifikation mit zunehmender Distanz der Merkmalsvektoren zum Klassenmittelwert (Referenzmerkmalsvektor) abnimmt. Wird beispielsweise die Euklidische Distanz ED (siehe Abschnitt 6.1.3) als Klassifikator eingesetzt, so wird die Schwelle $\mathcal{T}_j$ für eine bestimmte Klasse C_j berechnet durch:

$$\mathcal{T}_j = \overline{\mathrm{ED}}_j + n \cdot \mathrm{SD}_{\mathrm{ED},j}, \tag{7.3}$$

wobei $\overline{\mathrm{ED}}_j$ den Mittelwert und $n \cdot \mathrm{SD}_{\mathrm{ED},j}$ die erweiterte Unsicherheit der Euklidische Distanzen zwischen dem Referenzmerkmalsvektor einer bestimmten Klasse und allen klassenzugehörigen Merkmalsvektoren, die aus den Trainingsspektren extrahiert wurden, definieren. Der Faktor n wurde in dieser Arbeit für alle 15 Klassen gleich groß gewählt und im Rahmen der Kreuzvalidierung für die einzelnen Klassifikatoren iterativ so angepasst, dass der über alle Klassen gemittelte F1-Score möglichst hoch ist. Abbildung 7.14 zeigt exemplarisch für die Klassen 1 (Abbildung 7.14a) und 6 (Abbildung 7.14b) die Streuung der Euklidischen Distanzen zwischen den klassenbezogenen Referenzabundanzvektoren der ausgewählten Klassen und 32.000 zu klassifizierenden Abundanzvektoren (bestimmt durch die lineare Entmischung mit polynomialer Regression) der Klassen 1 bis 16. Die mittleren Referenzabundanzvektoren wurden im Rahmen der Einlernphase mit 8.000 Spektren pro Klasse ermittelt. Während die Abundanzvektoren der Klasse 1 deutlich um den mittleren Referenzabundanzvektor streuen, liegt bei Klasse 6 eine deutlich geringere Streuung vor. Dementsprechend wurden auch die Schwellen für die Klassen 1 und 6 gemäß Gl 7.3 angepasst, wobei für n im konkreten Beispiel der Faktor 3,6 gewählt wurde, um den F1-Score (über alle Klassen) zu maximieren.

Überschreitet das ermittelte Distanzmaß für Klasse C_j die Schwelle $\mathcal{T}_j$, so wird die Klassifikation als nicht gültig gewertet. Die Bestimmung der Gültigkeit der Klassenzuordnung während der Klassifikation ist nicht zuletzt auch deshalb wichtig, um Spektren markierter Kunststoff-Flakes von jenen nicht markierter Flakes, die aufgrund ihrer gegenüber dem Förderband höheren maximalen spektralen Intensität nicht während der Segmentierungsphase ausgeschlossenen wurden und während der Einlernphase unbekannt sind, zu unterscheiden. An dieser Stelle gilt es zu berücksichtigen, dass der Klassifikator prinzipiell jedem aufgenommenen Flake eine der Klassen 1 bis 15 entsprechend dem verwendeten Ähnlichkeitskriterium zuweist, also auch den unmarkierten Flakes. Die Wahl der Schwelle erfordert einen Kompromiss zwischen einem möglichst hohen PPV oder TPR. Der F1-Score hängt von beiden Werten PPV und TPR ab.

Für jedes Flake wird im Rahmen des Klassifikationsschrittes die Klassenzuordnung bestimmt und zusammen mit den Positionsinformationen an das *Datenbank-Modul* weitergeleitet.

7.5.6 Implementierung der morphologischen Parameterbestimmung in der Applikationssoftware

Aufgabe der morphologischen Parameterbestimmung ist es, die Lage und Abmessungen der Flakes am Förderband zu bestimmen, wobei im Vergleich zum Spektral-Datenaufnahmesystem räumlich höher aufgelöste Daten der Zeilenkamera zur Verfügung stehen. Das entsprechende Flussdiagramm des Prozesses der morphologischen Parameterbestimmung ist in Abbildung 7.15 dargestellt, wobei der Prozessablauf grundsätzlich in die folgenden Punkte untergliedert werden kann:

- Bildvorverarbeitung
- Segmentierung der Bilddaten
- Morphologische Bildverarbeitung
- Partikelanalyse der Flakes

Bildvorverarbeitung

Ausgangspunkt der Verarbeitung stellen die von der Zeilenkamera zeilenweise zur Verfügung gestellten Farbbilddaten (vgl. exemplarisch Abbildung 7.18a) dar. Zur Beschleunigung des Einlesevorganges werden mehrere Zeilen (im Rahmen dieser Arbeit 10) im Speicher des Framegrabbers (vgl. Abschnitt 5.4.2) zwischengespeichert und in Form eines Farbbildes **C** eingelesen und weiterverarbeitet. Jedes Pixel $\vec{c}(x,y)$ des Farbbildes **C** enthält Informationen (Intensitätswerte) der drei Farbkanäle Rot (R), Grün (G) und Blau (B). Damit können Objekte nicht nur ausschließlich anhand ihrer Helligkeit im Bild, sondern auch anhand ihrer Farbe unterschieden werden. Jedes RGB Farbpixel $\vec{c}(x,y)$ kann daher durch einen Vektor mit drei Komponenten beschrieben werden:

$$\vec{c}(x,y) = \begin{bmatrix} c_R(x,y) \\ c_G(x,y) \\ c_B(x,y) \end{bmatrix} \tag{7.4}$$

Vergleichbar mit der spektralen Bildverarbeitung in Abschnitt 7.5.5 müssen auch die Bilddaten der Zeilenkamera zunächst im Rahmen der Bildvorverarbeitung korrigiert werden. Diese Korrekturen umfassen im Wesentlichen die Subtraktion des Dunkelbilds[3] (Dunkelbildkorrektur) sowie den Ausgleich der räumlichen Inhomogenitäten aller drei Farbkanäle im aufgenommen Bild der Zeilenkamera (PRNU) (siehe Abbildung 7.16).

[3]Der dem Dunkelbild zu Grunde liegende Dunkelstrom ist temperaturabhängig und variiert von Pixel zu Pixel - vgl. Abschnitt 2.3.8

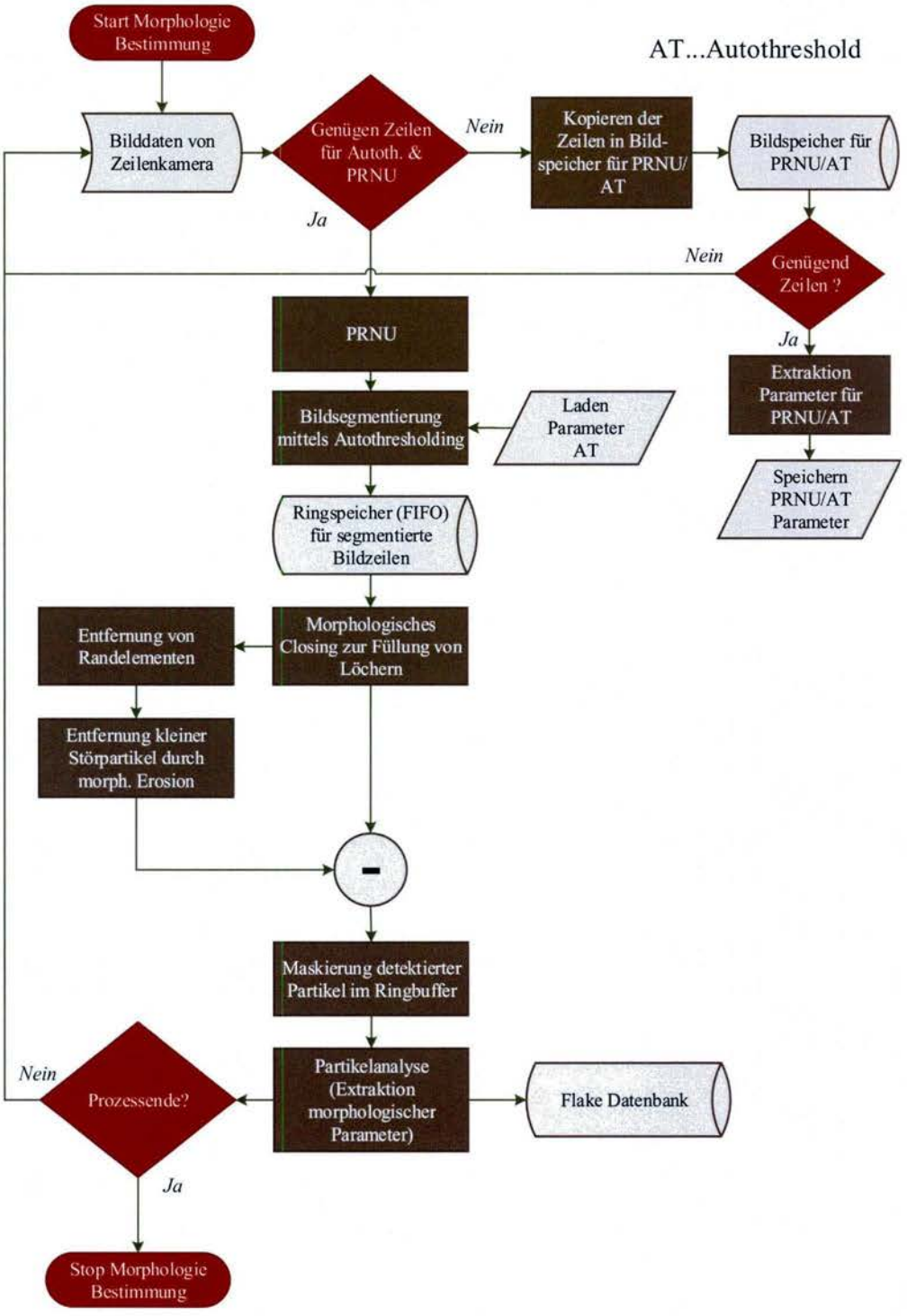
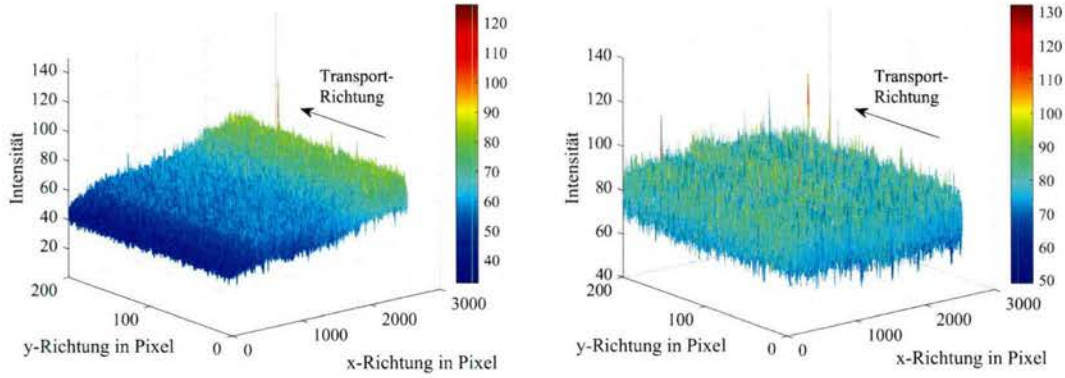


Abbildung (7.15): Flussdiagramm des Vorgangs zur Bestimmung der Morphologie (Position und Abmessung am Förderband) von Kunststoff-Flakes am Förderband. Die Abkürzung *AT* steht für Autothreshold (automatische Schnellwertbestimmung zur Bildsegmentierung). Die mit der Zeilenkamera zeilenweise erfassten Bildinformationen werden vom *Morphologie-Datenerfassungsmodul* zur Verfügung gestellt. Die Bestimmung der Segmentierungsschwelle *AT* setzt voraus, dass zu Beginn des Prozesses der Morphologie-Bestimmung nur das Förderband ohne Flakes mit der Zeilenkamera erfasst wird.



(a) Räumlicher Intensitätsverlauf des Förderbands ohne Helligkeitsausgleich

(b) Räumlicher Intensitätsverlauf des Förderbands mit Helligkeitsausgleich

Abbildung (7.16): (a) zeigt den vom leeren Förderband erfassten räumlichen Intensitätsverlauf mit 200 Zeilen (entspricht eine Breite von 20 mm in Transportrichtung des Förderbands) mit (a) und ohne (b) Helligkeitskorrektur des Morphologie-Datenaufnahmesystems. Aus Platzgründen wird hier auf eine separate Darstellung der einzelnen Farbkanäle verzichtet. Die Umrechnung zwischen den RGB Farbwerten und den Grauwerten I der einzelnen Pixel erfolgt mit $I = 0,2989 \cdot R + 0,5870 \cdot G + 0,1140 \cdot B$. Ohne Helligkeitskorrektur ist eine deutliche Zunahme der Intensität in x-Richtung zu erkennen (vgl. a). Die Helligkeitskorrektur des Morphologie-Datenaufnahmesystems gewährleistet einen annähernd homogenen räumlichen Intensitätsverlauf (vgl. b).

Segmentierung der Bilddaten

Damit die Flake-Morphologie erfasst werden kann, müssen zunächst die einzelnen Flakes segmentiert werden. Zu diesem Zweck kommt ein Schwellwert-basierendes Verfahren zum Einsatz, welches für jeden der drei Farbkanäle (R, G, B) einzelne Schwellwerte benutzt. Diese Schwellen werden unmittelbar nach dem Start der Sortieranlage anhand der vom leeren Förderband (vgl. Abbildung 7.16b) erfassten Bilddaten bestimmt. Abbildung 7.17 zeigt das Histogramm der Helligkeitsverteilungen der drei Farbkanäle R, G, B, aufgenommen vom leeren Förderband. Entsprechend Abbildung 7.17 sind die Intensitätswerte einzelner Farbkanäle (R, G, B) annähernd normalverteilt und können daher durch Mittelwert und Standardabweichung ausreichend gut beschrieben werden. Basierend auf dem pro Farbkanal ermittelten Mittelwert und der Standardabweichung der Intensitätswerte vom leeren Förderband wird in dieser Arbeit die folgende Segmentierungsvorschrift für die drei Farbkanäle R, G, und B eingesetzt:

$$\vec{c}(x,y)\begin{cases}1 & \text{wenn } \exists i \in [R,G,B] : c_i(x,y) \notin [AT_{i,L}, AT_{i,H}] \\ 0 & \text{wenn } c_i(x,y) \in [AT_{i,L}, AT_{i,H}] \quad \forall \quad i \in [R,G,B]\end{cases}, \tag{7.5}$$

wobei der Index i den Farbkanal (R, G, B) kennzeichnet und die Indizes L und H jeweils die oberen und unteren Schwellwerte $AT_{i,L}$ und $AT_{i,H}$ jenes Bereichs definieren, in dem die dem Förderband zugeordneten Intensitätswerte der einzelnen Farbkanäle liegen. Damit ein Farbpixel dem Förderband zugeordnet wird, müssen die Intensitätswerte alle drei Farbkanäle R, G, B eines Pixels gleichzeitig innerhalb der Intervalle $[AT_{R,L}, AT_{R,H}]$, $[AT_{G,L}, AT_{G,H}]$ und $[AT_{B,L}, AT_{B,H}]$ liegen. Befindet sich einer der drei Grundfarbwerte nicht innerhalb des entsprechenden Intervalls, wird der Pixel einem Flake zugeordnet. Als

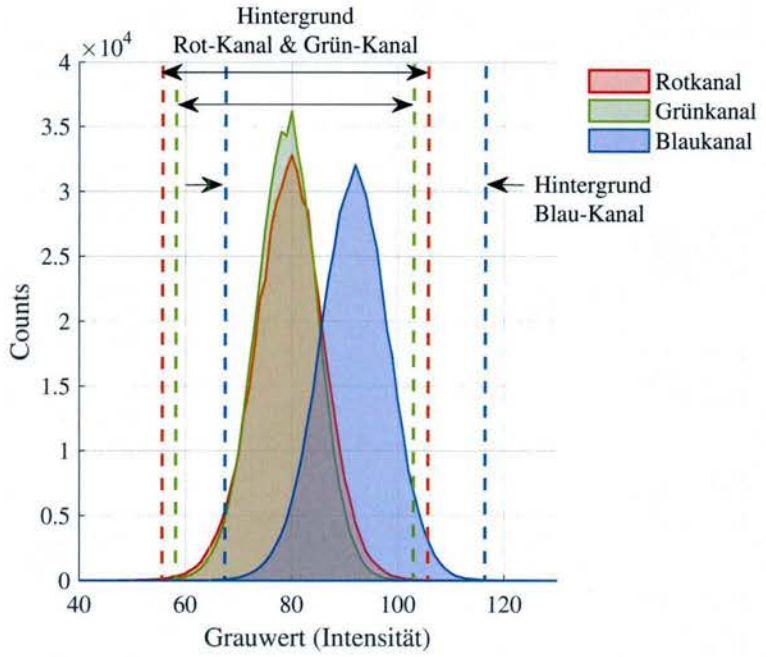


Abbildung (7.17): Histogramme der Intensitäten einzelner Farbkanäle im Farbbild des leeren Förderbands, dass mit der Zeilenkamera entlang einer Länge von 800 mm aufgenommen wurde. Aufgrund der geringeren räumlichen Abtastintervalls in Transportrichtung des Förderbands, wurde eine im Vergleich zum Spektral-Datenaufnahmesystem geringere Länge gewählt. Die Verteilungen der Intensitätswerte in den einzelnen Farbkanälen des Hintergrunds (Background BG) sind als annähernd normalverteilt zu betrachten. Die vertikal-strichlierten Linien kennzeichnen für jeden Farbkanal die 4 · SD, innerhalb der die Intensitätswerte einzelner Farbkanäle des leeren Förderbands liegen. SD bezeichnet die Standardabweichung.

Resultat der Segmentierung des Farbbilds des Förderbands entsteht ein Binärbild (siehe Abbildung 7.18b), das zur weiteren Verarbeitung in den Ringspeicher $\mathbf{C}_{seg}$ geladen wird. Der Ringspeicher $\mathbf{C}_{seg}$ umfasst eine bestimmte Anzahl an bereits segmentierten Zeilen, die sich nach der Größe der zu verarbeitenden Objekte richtet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Größe des Ringspeichers auf 200 Zeilen festgelegt, sodass entsprechend dem durch den verwendeten Rotationsinkrementalgeber vorgegebenen räumlichen Triggerintervall von 0,1 mm (vgl. Abschnitte 5.5 7.2 und) Objekte (Flakes) mit einer maximalen Länge von 200 * 0,1 mm = 20 mm in Transportrichtung verarbeitet werden können. Mit jedem neuen Bild werden die ältesten Zeilen im Ringbuffer überschrieben (FIFO-Prinzip). Da das segmentierte Bild in Ringbuffer $\mathbf{C}_{seg}$ stetig aktualisiert wird, muss für die morphologischen Weiterverarbeitung das Binärbild in $\mathbf{C}_{seg}$ zunächst in eine weiteren Variable $\mathbf{C}_{morph}$ kopiert werden.

Morphologische Bildverarbeitung

Im praktischen Betrieb des Prototyps des Messsystems können häufig „Fehlstellen" an der Förderbandoberfläche (z.B. durch Beschädigungen oder Verunreinigungen) oder Mahlstaub zu unerwünschten Störpartikeln im Binärbild $\mathbf{C}_{morph}$ führen, die fälschlicherweise als Flakes identifiziert werden. Im Rahmen der morphologischen Bildverarbeitung werden zunächst mithilfe einer morphologischen Closing-Operation ([Jäh05]) Löcher in den

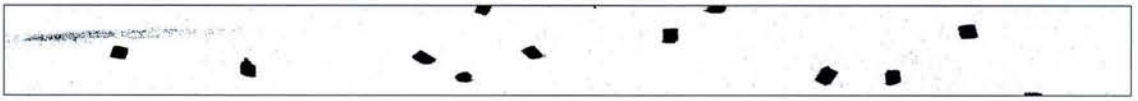
segmentierten Flakes in $\mathbf{C}_{morph}$ geschlossen, die beispielsweise durch Verschmutzungen auf der Flakeoberfläche entstehen können. Als Folge von Rauschen können kleine Störpartikel im Binärbild auftreten, die durch eine Abfolge von morphologischen Erosionen entfernt werden (siehe Abbildung 7.18c). Danach werden Flakes, die den Bildrand berühren (und somit keine korrekte Schätzung der Größe zulassen) sowie unerwünschte große Objekte (z.B. Risse) aus der weiteren Verarbeitung ausgeschlossen (siehe Abbildung 7.18d).

Partikelanalye der Flakes

Die morphologische Bildverarbeitung wird zyklisch für jede Aktualisierung von $\mathbf{C}_{seg}$ bzw. $\mathbf{C}_{morph}$ wiederholt. Im Anschluss an die morphologischen Bildverarbeitung wird eine Partikelanalyse durchgeführt, die als Resultat die Lage und Abmessungen der einzelnen Flakes liefert (siehe Abbildung 7.18e). Diese Informationen werden final an das *Datenbank-Modul* weitergeleitet, wo sie mit dem Ergebnis der spektralen Klassifikation zusammengeführt werden. Damit ein bereits erkanntes Flake nicht erneut nach der Aktualisierung von $\mathbf{C}_{seg}$ verarbeitet wird, muss der entsprechend Bildbereich in $\mathbf{C}_{seg}$ maskiert bzw. die Pixel dieses Bereichs auf den Wert „0" gesetzt werden.

Wurden alle Flakes verarbeitet, wird je nach Anwender-Interaktion gemäß Abbildung 7.15 entweder auf das Eintreffen des nächsten respektive auf die Aktualisierung von $\mathbf{C}_{seg}$ gewartet, oder der Prozess der morphologischen Analyse beendet.

(a) Farbbild der Zeilenkamera



(b) Segmentiertes Bild der Zeilenkamera

(c) Elimination von unerwünschten zu kleinen Objekten

(d) Elimination von unerwünschten zu großen Objekten sowie Objekten, welche den Bildrand berühren

(e) Identifikation und morphologische Analyse von segmentierten Flakes während der Partikelanalyse

Abbildung (7.18): (a) Farbbild der am Förderband in Vereinzelungsbahnen angelieferten und mittels dem Morphologie-Datenerfassungssystem erfassten Kunststoff-Flakes; (b) Segmentierung des Farbbilds in (a); (c) Anwendung von morphologischen Bildverarbeitungsmethoden (Closing und Erosion - siehe aktuellen Abschnitt 7.5.6) zur Elimination von unerwünschten kleinen Objekten; (d) Elimination von unerwünschten großen Objekten (z.B. Rissen) sowie Randobjekten; (e) Anwendung einer Partikelanalyse zur Bestimmung von Position und Abmessungen der Flakes am Förderband.

KAPITEL 8

Systemevaluierung

Ziel dieses Kapitels ist es, die Klassifikationsgüte des Messsystems basierend auf den in Abschnitt 6.3 vorgestellten Gütekriterien zu evaluieren und die Leistungsfähigkeit verschiedener Kombinationen an Musterextraktion und Klassifikatoren zu bewerten.

8.1 Messtechnische Experimente

Zur messtechnischen Evaluierung beider Datenaufnahmesysteme (vgl. Kapitel 5) wurde eine praxisrelevante Auswahl an technischen Kunststoffen, bevorzugt POM Kunststofftypen, mit den 15 verfügbaren Kombinationen an Leuchtstoffen markiert (siehe Tabelle 4.10). Dabei wurden sowohl nicht gefärbte als auch farbige und schwarze Kunststoffe verwendet. Die Einbringung der Leuchtstoffkombinationen in die Kunststoffe („Markierung") wurde von einem externen Dienstleister gemäß Tab. 4.10 vorgenommen, wobei pro Kombination mithilfe eines Extruders kleine Kunststoffzylinder in Mengen von jeweils 6 kg erzeugt wurden.

Zur Systemevaluierung des in Abschnitt 7.2 beschriebenen Messsystems 7.2) wurden zwei Mess-Kampagnen durchgeführt. In Kampagne 1 wurden Kunststoff-Flakes aller 16 Klassen (15 mit Leuchtstoffen markierte Kunststofftypen sowie eine Klasse unmarkierter Kunststofftypen) unter vorteilhaften Aufnahme- und Beleuchtungsparameter für alle individuellen Kunststoff-Leuchtstoff-Kombinationen erfasst. Für jede Leuchtstoffkombination wurde die Bestrahlungsstärke des Fluoreszenz-Anregungslichts entsprechend adaptiert, so dass im Rahmen des Dynamikumfangs des Bildsensors im Spektral-Datenaufnahmesystem und der maximal möglichen Bestrahlungsstärke des Anregungslichts eine möglichst hohe Intensität der von einzelnen Kunststoff-Flakes emittierten Fluoreszenz erzielt wird, die aber gerade noch keine Sättigung des Spektral-Datenaufnahmesystems herbeiführt. Diese Maßnahme wurde durchgeführt, da die Emissionsintensitäten von Kunststoff-Flakes mit unterschiedlichen Leuchtstoffkombinationen erheblich schwanken können (vgl. Tabelle 4.8 in Abschnitt 4.4.1). Zur Einstellung der maximal möglichen Bestrahlungsstärke wurden jeweils Kunststoffplättchen mit einem Durchmesser von 20 mm verwendet, welche mit den verschiedenen Leuchtstoffkombinationen markiert wurden (vgl. Abbildung 4.10).

Abbildung (8.1): Typische Kunststoff-Flakes der Klassen 1 bis 15, gemäß Tabelle 4.10, welche Kombinationen der 4 Leuchtstoffe M1 bis M4 beinhalten, während Klasse 16 nicht markierte Flakes verschiedener Kunststofftypen enthält.

In Messkampagne 2 wurden Kunststoff-Flakes der Klassen 2 bis 16 messtechnisch unter gleichen, für alle eingesetzten Kunststoff-Leuchtstoff-Kombinationen im Mittel vorteilhaften, Aufnahmebedingungen erfasst. Messkampagne 2 spiegelt somit den in der Praxis im industriellen Betrieb vorliegenden Fall wider. Um eine Übersteuerung bzw. Sättigung des Spektral-Datenaufnahmesystems zu vermeiden, wurde der Strom der LED-Anregungslichtquelle gegenüber dem in Messkampagne 1 für Klasse 12 erforderlichen Maximalwert (1500 mA - siehe Tabelle 8.3) um den Faktor 6 auf den für Klasse 7 zulässigen Maximalwert (250 mA) reduziert. Spektren der unter diesen Bedingungen schwach fluoreszierenden Kunststoff-Flakes der Klasse 1 zeigten kein ausreichend großes SNR mehr, so dass diese aus der Evaluierung von Kampagne 2 ausgeschlossen werden mussten.

8.1.1 Ablauf der Datenaufnahme

Beide Datenaufnahmesysteme (Spektral- und Morphologiesystem), welche von der Messzelle beherbergt werden (vgl. Abbildung 7.1), wurden, wie in Abschnitt 7.2 beschrieben, installiert. Zum Zeitpunkt der Durchführung von Messkampagne 1 und 2 war die me-

chanische Sortiereinrichtung aufgrund von Unregelmäßigkeiten der Absaugdüsen nicht vollständig einsatzfähig. Deshalb konnten in den Zuführbehälter jeweils nur Kunststoff-Flakes einer Sorte eingefüllt und der messtechnischen Verarbeitung über die Vereinzelungsvorrichtung mithilfe des Förderbandes konzeptgetreu zugeführt werden (vgl. Abschnitt 5.2). Ebenso zeigte zum Zeitpunkt beider Messkampagnen die Vereinzelungsvorrichtung Unregelmäßigkeiten bei der Separierung der vorliegenden (zylinderförmigen) Kunststoff-Flakes, die nicht fehlerfrei vonstattenging. Daher war es erforderlich, das Ergebnis der Vereinzelung zusätzlich visuell zu überprüfen und nicht ordnungsgemäß vereinzelte Kunststoff-Flakes entweder händisch voneinander zu trennen oder gänzlich vom Förderband zu entfernen. Um Leuchtstoff-Querkontaminationen, Staubablagerungen und ähnliches in der Evaluierungsphase bestmöglich zu vermeiden, wurde vor Beginn jedes Testdurchlaufs innerhalb er Messkampagnen das Förderband händisch mit Tüchern gereinigt und von etwaig vereinzelt liegen gebliebenen Kunststoff-Flakes gesäubert.

8.1.2 Erfassung von Messdaten

Während der beiden Messkampagnen wurden die von beiden Datenaufnahmesystemen erfassten Messdaten von den Datenaufnahmemodulen der Steuerapplikation (vgl. Abschnitt 7.5.2) online auf Festplatten gespeichert. Anhand dieser Messdaten wurden die Signal- und Bildverarbeitungsmethoden sowie die Klassifikationsalgorithmen (vgl. Abschnitt 6.1.1) offline weiter optimiert. Diese Vorgehensweise ermöglicht die Evaluierung verschiedenster Klassifikatoren anhand der realen Daten, die vom Messsystem erfasst werden. Zudem besteht so die Möglichkeit, im Rahmen der offline Datenauswertung eine Kreuzvalidierung durchzuführen. Durch diese kann eine Überschätzung der Klassifikationsgüte vermieden und eine unvoreingenommene Auswahl hinsichtlich möglicherweise besonders einfach oder besonders schwierig zu klassifizierender Objekte in den Test- und Trainingsdaten gewährleistet werden. Für eine detailliertere Beschreibung der durchgeführten Kreuzvalidierung wird an dieser Stelle auf Abschnitt 6.3.3 verwiesen.

8.1.3 Vergleich der Referenzspektren

In Abbildung 8.2 sind die Referenzspektren aller 15 Kombinationen der untersuchten Kunststoff-Leuchtstoffkombinationen abgebildet. Die Referenzspektren wurden jeweils durch Mittelung jener Spektren der tatsächlich klassenzugehörigen Kunststoff-Flakes berechnet, welche im Rahmen der Kreuzvalidierung (vgl. Abschnitt 6.3.3) der Trainingsgruppe angehören. Da eine Kreuzvalidierung auf mehreren Iterationen beruht und die Spektren markierter Flakes nicht vollkommen identisch sind, können die Referenzspektren von Iteration zu Iteration leicht voneinander abweichen. Wie aus Abbildung 8.2a hervorgeht, ist speziell im Fall von Klasse 1 das Verhältnis der Intensitäten der Autofluoriszenz (AF) (Maximum bei ca. $\lambda = 490$ nm) und der Leuchtstoff-Fluoreszenz (Maximum bei ca. $\lambda = 660$ nm) mit einem Wert von ca. SAF = 0,6 bis 0,8 (SAF - Definition siehe Gl. 6.26) verhältnismäßig gering. An dieser Stelle ist zu bemerken, dass eine exakte Bestimmung des SAF aufgrund der spektralen Überlagerung der Autofluoreszenz mit der Leuchtstoffemission von Marker M1 nicht möglich ist, und nur näherungsweise anhand

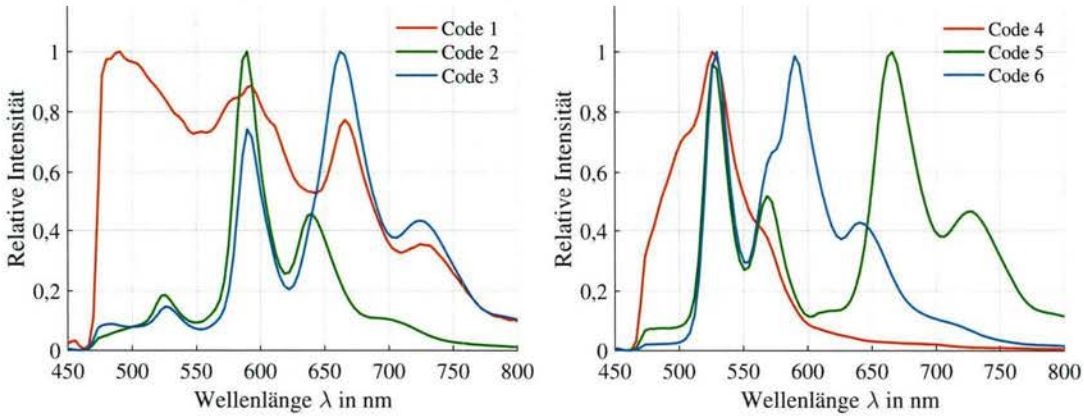
der bekannten Autofluoreszenz Spektren in Abbildung 8.2f geschätzt werden kann. Neben dem niedrigen SAF zeigen Emissionsspektren der Klasse 1 neben der gewünschten Präsenz von M4 (Maximum ca. bei λ = 660 nm) noch eine Restsignatur eines weiteren Markers (Maximum ca. bei λ = 590 nm), was auf Unzulänglichkeiten bei der hintereinander durchgeführten Herstellung der markierten Kunststoffe zurückzuführen ist. Ebenso zeigt das Referenzspektrum von Klasse 4 (siehe 8.2b) ein verhältnismäßig geringes SAF wie auch eine Absorption durch die kunststoffeigenen grünen Farbpigmente des Kunststoffs für Wellenlängen > 530 nm (vgl. Abbildung 4.14a). Letzteres gilt auch für Kunststoff-Flakes der Klasse 14, in dessen Fluoreszenzemissionsspektrum ein Teil von M1 durch rote Farbpigmente im Kunststoff absorbiert wird. Das Phänomen der Absorption von Leuchtstoff-Fluoreszenz durch kunststoffeigene Farbpartikel wird im Detail in Abschnitt 4.4.3 erläutert.

Neben den Spektren der Kunststoff-Leuchtstoff-Kombinationen zeigt Abbildung 8.2f exemplarisch eine Auswahl von 100 typischen Autofluoreszenzspektren, die von den in dieser Arbeit untersuchten 15 Kunststoffen bzw. vom Messsystem erfasst werden. Deutlich zu erkennen sind die unterschiedlichen spektralen Verläufen der Autofluoreszenzspektren sowie die unterschiedlichen Positionen ihrer Maxima, welche bereits in Abschnitt 4.4.4 thematisiert wurden. Die Autofluoreszenzspektren werden auch in die Evaluierung des Messsystems miteinbezogen, da dieses in der Lage sein muss, Kunststoffe ohne eingebrachte Leuchtstoffe (als auch Kunststoffe mit „fremden" Leuchtstoffen, die nicht dem Kontingent der Marker 1 bis 4 angehören) als solche zu identifizieren respektive zwischen Leuchtstoffspektren und für das Klassifikationsverfahren nutzlosen Autofluoreszenzspektren unterscheiden zu können.

8.1.4 Untersuchung der Klassentrennbarkeit

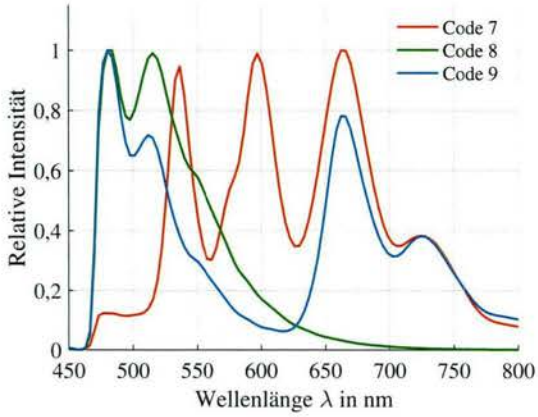
Ein wesentliches Kriterium für den Erfolg oder Misserfolg jeder Klassifikation ist die Trennbarkeit der zu klassifizierenden Objekte verschiedener Klassen. Die Trennbarkeit soll hier durch Abbildung von Streudiagrammen der den Spektren zugeordneten Merkmalsvektoren veranschaulicht werden, wobei zur Erzeugung der Merkmalsvektoren jeweils die Hauptkomponentenanalyse (vgl. Abschnitt 6.1.2) sowie die lineare Entmischung (siehe Kapitel 6.1.2) verwendet wurden. Beide Verfahren wurden dabei auf Emissionsspektren angewandt, die unter vorteilhaften Aufnahmebedingungen für alle Kunststoff-Leuchtstoff-Kombinationen (angepassten Bestrahlungsstärken der LED-Anregungslichtquelle) aufgenommen wurden, um ein möglichst hohes SNR zu erzielen. Die von der Anregungslichtquelle ausgehende Strahldichte wurde dabei so angepasst, dass die Intensität der Leuchtstoffemissionen in allen Klassen individuell maximiert wurde, ohne jedoch das Messsystem dabei zu sättigen.

In Abbildung 8.3 werden die Streudiagramme für das Ergebnis der linearen Entmischung gezeigt, welche jeweils für jedes Kunststoff-Flake einen Abundanz-Vektor liefert, der den relativen Anteil der einzelnen Marker/Leuchtstoffe an der Gesamtmenge von Leuchtstoffen quantifiziert. Da 4 Marker zum Einsatz kommen, wurden jeweils 3D-Diagramme für die Wertetripel der Abundanzen α_{M1}, α_{M2} und α_{M3} sowie α_{M2}, α_{M3} und α_{M4} erzeugt, da eine 4D Darstellung nicht möglich ist. Pro Klasse wurden aus dem Datensatz von mehr als 10.000 Kunststoff-Flakes aus Gründen der übersichtlichen Darstellung

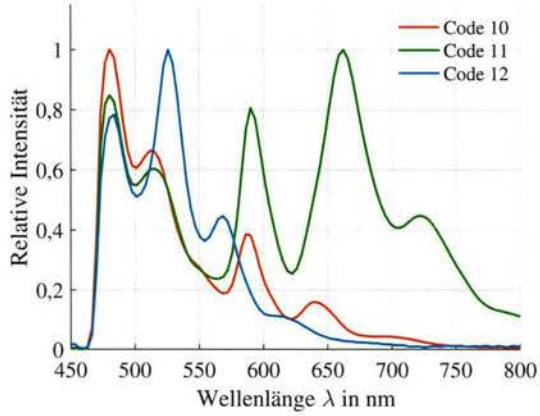


(a) Emissionsspektren der Klassen 1 bis 3

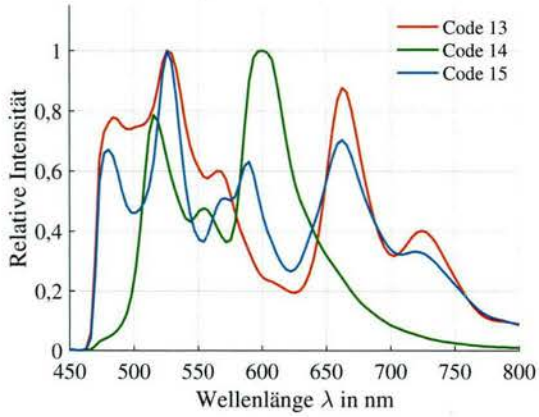
(b) Emissionsspektren der Klassen 4 bis 6



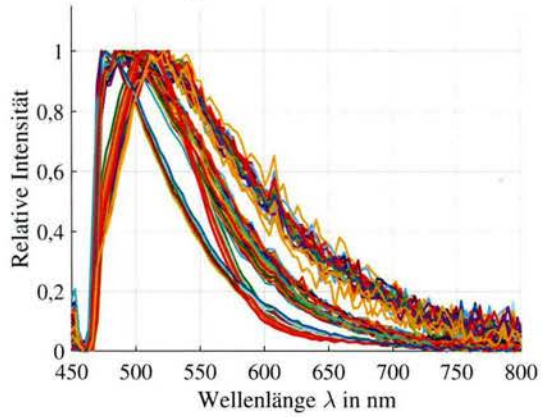
(c) Emissionsspektren der Klassen 7 bis 9



(d) Emissionsspektren der Klassen 10 bis 12



(e) Emissionsspektren der Klassen 13 bis 15



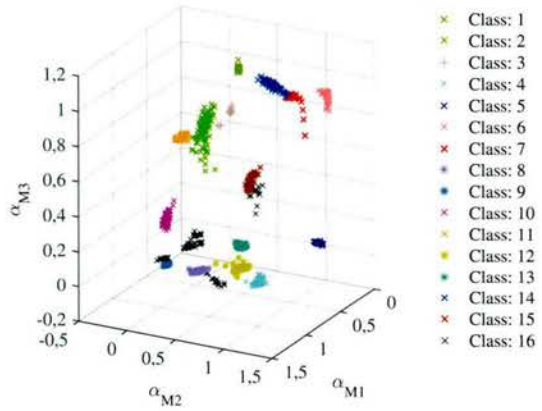
(f) Exemplarische Autofluoreszenzspektren

Abbildung (8.2): Fluoreszenz-Referenzemissionsspektren der untersuchten 15 Kunststoff-Leuchtstoff-Kombinationen (Code resp. Klassen 1 bis 15). (a) bis (e) zeigen die Emissionsspektren der mit Leuchtstoffen markierten Kunststoffe. (f) zeigt exemplarisch 100 zufällig aus den aufgenommenen Datensätzen nicht markierter Kunststoffe entnommene Autofluoreszenzspektren (normiert), die sich deutlich in ihrer spektralen Ausprägung unterscheiden

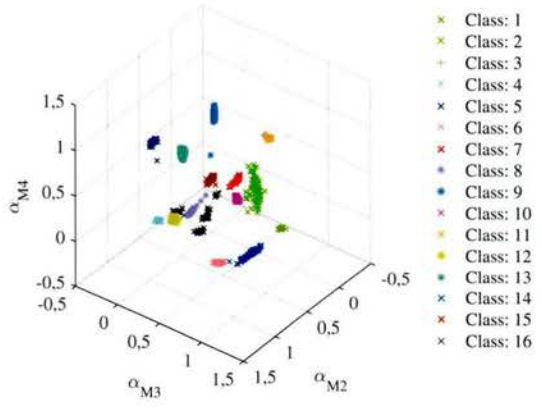
jeweils 100 Kunststoff-Flakes zufällig ausgewählt, deren zugeordnete Leuchtstoffabundanzen berechnet wurden. Die Abundanzen wurden dabei sowohl mit der konventionellen linearen Entmischung als auch mit dem neu entwickelten Entmischungsverfahren (vgl. Abschnitt 6.2) bestimmt, das den Autofluoreszenzeinfluss reduziert. Aus Gründen der besseren Übersicht der Klassentrennbarkeit markierter Kunststoffe werden dabei die Streudiagramme der Leuchtstoffabundanzen jeweils mit (siehe Abbildung 8.3 a,b,e,f) und ohne Klasse 16 (8.3 c, d) gezeigt. Anhand der Abbildungen 8.3 a bis f wird ersichtlich, dass die der Klasse 16 (unmarkierte Flakes, ausschließlich Autofluoreszenz) zugeordneten Abundanzen erheblich streuen und mehrere im Merkmalsraum separierte Cluster formieren, was durch die spektrale Variation der Autofluoreszenz in beiden verschiedenen Kunststofftypen zu begründen ist (siehe. Abbildung 8.2f). Wie aus den Vergleichen der Abbildungen 8.3a mit 8.3e sowie 8.3b mit 8.3f hervorgeht, ist die Streuung der Autofluoreszenzabundanzen bei der Autofluoreszenz unterdrückenden Entmischung offensichtlich geringer. Ebenso unterliegen die der Klasse 1 zugeordneten Abundanzen einer höheren Streuung (siehe Abbildung 8.3e) verglichen mit den restlichen Klassen, was auf schlechte Werte für SNR und SAF im Vergleich zu den restlichen Klassen zurückzuführen ist. Die niedrige SNR ist vor allem durch die hohe Absorption der Fluoreszenzemission von M4 durch den Kunststoff (siehe Abschnitt 4.4.3) sowie die niedrige Quanteneffizienz von Marker M4 (siehe Abschnitt 4.2) zu begründen. Aufgrund der limitierten Leuchtstoffmenge des Markers M4 konnte wegen der kostspieligen Herstellung eine erneute Herstellung markierten Kunststoffs mit höherer Leuchtstoffkonzentration beim externen Dienstleister nicht in Auftrag gegeben werden.

Mit Ausnahme weniger Ausreißer sind die Abundanzen der Klassen 2 bis 15 in Clustern gruppiert, was sowohl für die Autofluoreszenz-unterdrückende als auch konventionelle Entmischung gilt. Dies ermöglicht eine gute Trennbarkeit der Klassen mit verhältnismäßig wenig komplexen Klassifikatoren. Wie aus den Abbildungen 8.3a und 8.3b für die konventionelle lineare Entmischung respektive 8.3e und 8.3f für die lineare Entmischung mit Autofluoreszenz-Unterdrückung hervorgeht, ist die Unterscheidung von Abundanzvektoren verschiedener Klassen eindeutig möglich. Diese sehr gute Klassentrennbarkeit bestätigt damit sowohl die geeignete Zuordnung der Leuchtstoffkombinationen zu den Kunststoffen als auch die Auswahl der linearen Entmischungsverfahren mit und ohne Autofluoreszenz-Unterdrückung als Musterextraktionsverfahren. Die Zielvorgabe, Kunststoffe anhand eingebrachter Leuchtstoffkombinationen identifizieren zu können, wurde damit erreicht.

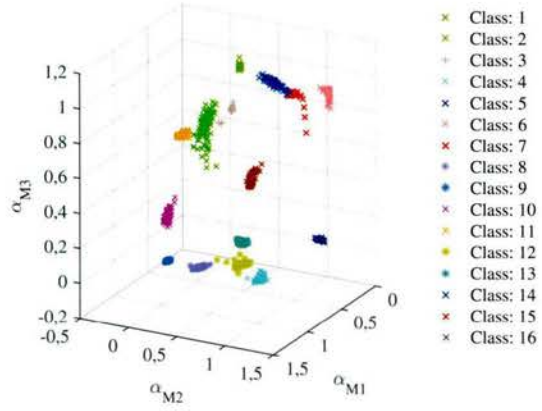
Anhand der Größe der einzelnen Cluster wird auch ersichtlich, dass die Streuung der Merkmalsvektoren von Klasse zu Klasse variiert. Das Entmischungsverfahren mit Autofluoreszenz-Unterdrückung kann, wie aus Abbildung 8.3 hervorgeht, keine wesentlich bessere Klassentrennbarkeit gewährleisten. Der Grund dafür liegt darin, dass für die Evaluierung des Prototypen die Konzentrationen der Leuchtstoffe unter der Prämisse eines möglichst hohen SAF schon hoch gewählt wurden, um zusätzliche kostenintensive Einbringungsprozesse zu vermeiden. Die Autofluoreszenz-Unterdrückung ist nicht mehr zur Verbesserung der Klassentrennbarkeit in der Lage. Wie sich die hier lediglich graphisch veranschaulichte Klassentrennbarkeit beider Entmischungsverfahren auf die Klassifikationsleistung auswirkt, wird in den Abschnitten 2.1 und 8.2.3 beantwortet.



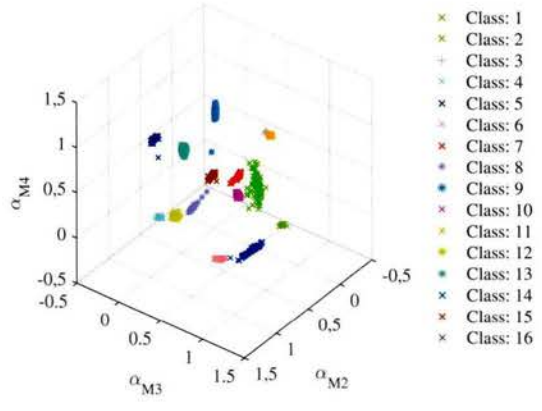
(a) Abundanzen α_{M1} bis α_{M3} der linearen Entmischung ohne Autofluoreszenz-Unterdrückung



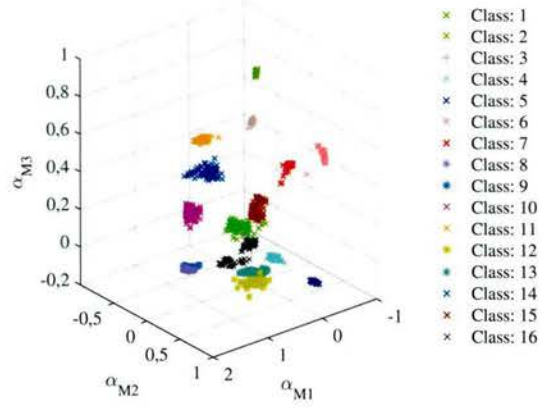
(b) Abundanzen α_{M2} bis α_{M4} der linearen Entmischung ohne Autofluoreszenz-Unterdrückung



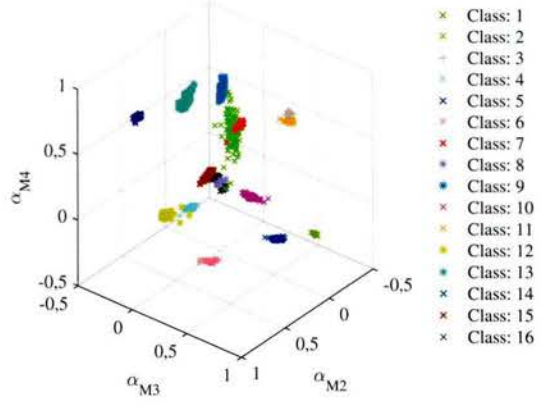
(c) Abundanzen α_{M1} bis α_{M3} der linearen Entmischung ohne Autofluoreszenz-Unterdrückung und Klasse 16



(d) Abundanzen α_{M2} bis α_{M4} der linearen Entmischung ohne Autofluoreszenz-Unterdrückung und Klasse 16



(e) Abundanzen α_{M1} bis α_{M3} der linearen Entmischung mit Autofluoreszenz-Unterdrückung



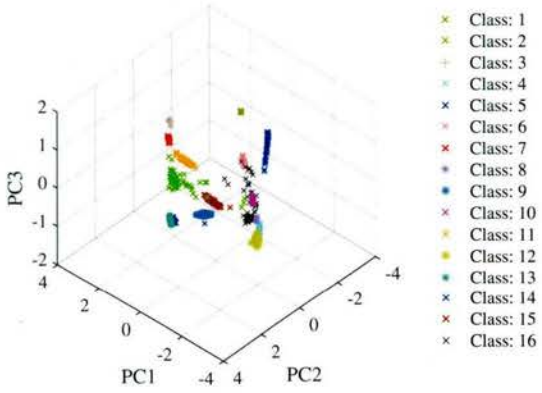
(f) Abundanzen α_{M2} bis α_{M4} der linearen Entmischung mit Autofluoreszenz-Unterdrückung

Abbildung (8.3): Streudiagramme der Leuchtstoffabundanzen der linearen Entmischung mit (a - d) und ohne (e - f) Reduzierung des Autofluoreszenzeinflusses. Aus Gründen der übersichtlicheren Darstellung wurden pro Klasse jeweils die berechneten Abundanzvektoren (bestehend aus den 4 Marker Abundanzen) von je 100 Kunststoff-Flakes zufällig ausgewählt und in 3D Streudiagrammen dargestellt. Für die lineare Entmischung mit reduziertem Autofluoreszenzeinfluss werden jeweils Plots mit (a und b) und ohne (c und d) Abundanzen von Klasse 16 (unmarkierte Flakes) dargestellt.

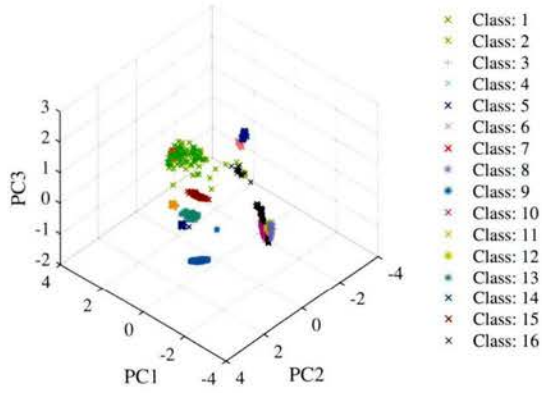
Neben der Merkmalsextraktion mittels linearer Entmischung soll zusätzlich die Trennbarkeit von Klassen anhand jener Merkmalsvektoren visualisiert werden, die mittels der Hauptkomponentenanalyse (Hauptkomponentenanalyse (engl. principle component analysis) (PCA)) aus den Daten extrahiert wurden. Im Detail wurden die Hauptkomponenten (Principle Componets, PC) zum einen aus jenen Spektren der Kunststoff-Flakes bestimmt, welche sowohl Komponenten der Leuchtstoffe als auch der Autofluoreszenz enthalten. Zum anderen wurden die Hauptkomponenten von Spektren der Kunststoff-Flakes extrahiert, von denen die Autofluoreszenzspektren subtrahiert wurden, die mit Hilfe der linearen Entmischung mit polynomialer Regression geschätzt wurden. Emissionsspektren mit Autofluoreszenz-Unterdrückung. Die Unterdrückung des Autofluoreszenzeinflusses wurde mit Hilfe der in Abschnitt 6.2 beschriebenen linearen Entmischung durchgeführt, die mittels einer polynomialen Regression den Anteil der Autofluoreszenz im Mischsignal von Leuchtstoffemission und Autofluoreszenz schätzt. Für jedes aufgenommene Spektrum wird mit Hilfe dieses Entmischungsverfahrens die Autofluoreszenz geschätzt und im Anschluss subtrahiert. Abbildung 8.4 zeigt die Streudiagramme der PCA-Hauptkomponenten 1 bis 3, die aus Emissionsspektren mit und ohne Autofluoreszenz-Unterdrückung berechnet wurden. Ebenso wie die Abundanzvektoren der linearen Entmischung (vgl. Streudiagrammen in Abbildung 8.3) unterliegen auch die auf den PCA-Komponenten basierenden Merkmalsvektoren aus Klasse 1 und 16 aus den oben beschriebenen Gründen einer erheblichen Streuung. Vergleicht man nun jeweils die Abbildungen 8.4c und 8.4e mit den Abbildungen 8.4d und 8.4f, so fällt auf, dass ohne Autofluoreszenz-Unterdrückung bei der linearen Entmischung (siehe Abschnitt 6.2) speziell die Klassen 4, 10 und 12 im Streudiagramm sehr eng benachbart sind bzw. teilweise überlappen, während diese in den Streudiagrammen der PCA mit Autofluoreszenz-Unterdrückung deutlich besser getrennt sind. Zudem sind die Cluster der Klassen 2, 3, 8, 7 ohne Autofluoreszenz-Unterdrückung im Merkmalsraum deutlich komprimierter. Die Hauptkomponentenanalyse in Kombination mit AF-Unterdrückung zeigt somit erhebliche Vorteile im Vergleich zur Hauptkomponentenanalyse direkt angewandt auf die gemessenen Emissionsspektren (d.h. ohne Autofluoreszenz-Unterdrückung). Wie sich diese hier bereits visuell bessere Klassentrennbarkeit auf die Klassifikationsleistung konkret auswirkt, wird in den Abschnitten 2.1 und 8.2.3 beantwortet.

8.2 Evaluierung der Klassifikationsgüte

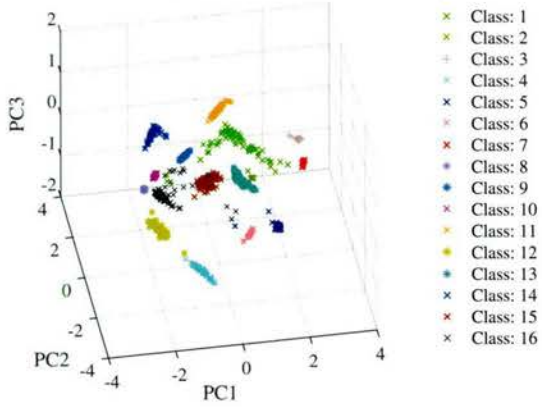
Dieser Abschnitt thematisiert die in der Praxis erreichten Klassifikationsgüten der eingesetzten Algorithmen und gibt zusätzlich Informationen über die Flake-Abmessungen und erreichten SNR-Werte der erfassten Emissionsspektren. Die Klassifikationsleistung wird jeweils für alle Algorithmen einerseits mit für die einzelnen Klassen angepassten Bestrahlungsstärken (zur Maximierung des SNR für alle Klassen einzeln) sowie andererseits mit identischen Aufnahmeparametern für alle Klassen ermittelt. Ersteres spiegelt den erreichbaren besten Fall für die Untersuchung einzelner Klassen wider, bezogen auf die zur Verfügung stehenden markierten Kunststoff-Flakes und die vorhandenen Rahmenbedingungen (siehe 8.1.1). Letzteres bildet den für die praktische Anwendung realistischen Fall der Anlieferung von unbekannten Kunststoff-Flakes aller Klassen auf dem Förderband



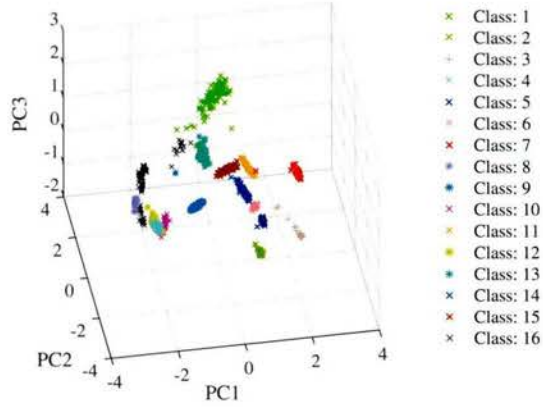
(a) Principle Components PC1 bis PC3 von Emissionsspektren mit Autofluoreszenz-Unterdrückung



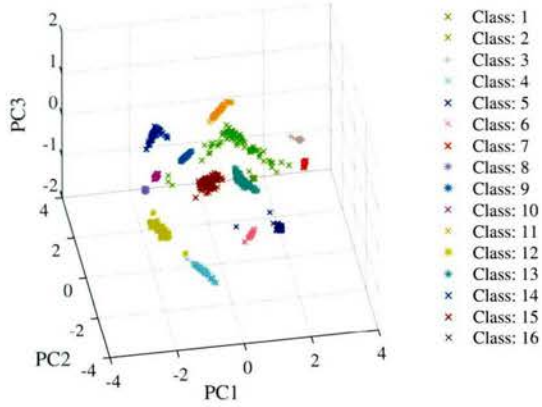
(b) Principle Components PC1 bis PC3 von Emissionsspektren ohne Autofluoreszenz-Unterdrückung



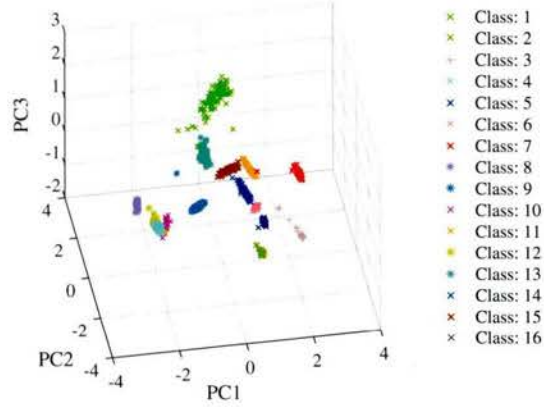
(c) Principle Components PC1 bis PC3 von Emissionsspektren mit Autofluoreszenz-Unterdrückung (veränderter Darstellungswinkel zu (a))



(d) Principle Components PC1 bis PC3 von Emissionsspektren ohne Autofluoreszenz-Unterdrückung (veränderter Darstellungswinkel zu (b))



(e) Principle Components PC1 bis PC3 von Emissionsspektren mit Autofluoreszenz-Unterdrückung und ohne Klasse 16



(f) Principle Components PC1 bis PC3 von Emissionsspektren ohne Autofluoreszenz-Unterdrückung und Klasse 16

Abbildung (8.4): Streudiagramme der aus jeweils den ersten drei Principle Components bestehenden Mustervektoren, welche den 16 Klassen zugeordnet sind. Die Hauptkomponenten wurde dabei für (b), (d) und (f) aus den gemessenen Emissionsspektren der Flakes extrahiert. Bei (a), (c) und (e) wurden die Hauptkomponenten aus Emissionsspektren extrahiert, bei denen der AF Einfluss reduziert wurde. Zur Reduktion des AF Einflusses wurde das neu entwickelte und in Abschnitt 6.2 beschriebene Verfahren basierend auf der linearen Entmischung angewandt.

ab. Als Gütemaße für die Klassifikationsleistung werden dabei PPV, TPR und der F-Score gemäß der Definitionen in Abschnitt 6.3.2 angegeben. Zur graphischen Darstellung der Klassifikationsergebnisse werden für ausgewählte Algorithmen die zugehörigen Konfusionsmatrizen (siehe Abschnitt 6.3.1) dargestellt. Zusätzlich zu den Klassifikationsergebnissen wird quantifiziert, wie gut die Ergebnisse der getrennten Auswertungen beider Aufnahmesysteme (Spektral- und Morphologie-Aufnahmesysteme) miteinander übereinstimmen. Dies ist hilfreich zur Überprüfung, ob jeweils die implementierten Verfahren zur Segmentierung der Flakes aus dem Hintergrund des Förderbands in beiden Aufnahmesystemen richtig parametrisiert sind und auch die Unterdrückung von Störpartikeln im Rahmen der Bildverarbeitung bei beiden Datenaufnahmesystemen zufriedenstellend arbeitet.

8.2.1 Übersicht verwendeter Klassifikatoren

In Abschnitt 6.1.1 wurde dargelegt, das im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Verfahren der Merkmalsextraktion mit verschiedenen Distanzmaßen respektive Klassifikatoren kombiniert werden. Die nachfolgende Tabelle 8.1 zeigt eine Übersicht der hier eingesetzten und untersuchten Kombinationen. Die in Tabelle 8.1 verwendete Nomenklatur richtet sich nach den in den Abschnitten 6.1.2 und 6.1.3 verwendeten Terminologien. Diese werden anhand der erfassten Daten beider Messkampagnen wie nachfolgend beschrieben evaluiert.

8.2.2 Bestimmung des notwendigen Stichprobenumfangs für die Evaluierung der Klassifikationsgüte

Zur Erzielung aussagekräftiger Ergebnisse hinsichtlich der Klassifikationsgüte ist ein entsprechender Stichprobenumfang notwendig. Zur Bestimmung der erforderlichen Anzahl an Kunststoff-Flakes für eine statistisch aussagekräftige Bestimmung der Klassifikationsgüte wurde als Zielvorgabe ein zu erreichendes Signifikanzniveau von 0,95 für die Schätzung der Klassifikationsgüte (TPR, PPV und F_1) festgelegt. Geht man von einem stabilen Klassifikator aus, der für jeweils alle k Zusammenstellungen der Test- und Trainingsmengen an Kunststoff-Flakes während der einzelnen Iterationen der k-fachen Kreuzvalidierung gemäß Abschnitt 6.3.3 ähnliche Werte für PPV und TPR liefert, so folgen die Schätzwerte von PPV und TPR einer Binomialverteilung [Koh95]. Für einen hinreichend großen Strichprobenumfang konvergiert die Binomialverteilung gegen die Normalverteilung. Diese Bedingung ist entsprechend [Koh13] erfüllt, wenn

$$n \cdot \hat{\Theta} \cdot (1 - \hat{\Theta}) \geq 9 \tag{8.1}$$

ist, wobei n dem Stichprobenumfang entspricht und $\hat{\Theta}$ die anhand der Stichprobe geschätzten Werte von TPR und PPV definiert. Das approximative Konfidenzintervall für Θ einer Binomialverteilung kann entsprechend [Koh95] konstruiert werden durch

$$\underbrace{\hat{\Theta} - z_{1-\frac{\alpha}{2}} \cdot \sqrt{\frac{\hat{\Theta}(1-\hat{\Theta})}{n}}}_{\text{untere Grenze}} \leq \Theta \leq \underbrace{\hat{\Theta} + z_{1-\frac{\alpha}{2}} \cdot \sqrt{\frac{\hat{\Theta}(1-\hat{\Theta})}{n}}}_{\text{obere Grenze}}, \tag{8.2}$$

Tabelle (8.1): Übersicht der verschiedenen Kombinationen an Merkmalsextraktionsverfahren (PCA, lineare Entmischung) sowie Distanzmaßen respektive Klassifikatoren. Die verwendeten Abkürzungen richtet sich nach den in den Abschnitten 6.1.2 und 6.1.3 und der Literatur verwendeten Terminologien. Die Abkürzung PCA (Principle Components Analysis) steht für Hauptkomponentenanalyse, LUM steht für die Lineare Entmischung (engl. Linear Unmixing); EC steht für Euklidische Distanz; XCOR steht für Kreuzkorrelation; MAH bezeichnet die Mahalanobis Distanz, MAP definiert den Maximum Likelihood Klassifikator; DSAM bezeichnet den Decorrelated Spectral Angle Mapper; SID bezeichnet die spektrale Informationsdivergenz; Die Abkürzung SPEC in der Spalte „Merkmalsextraktion" weist darauf hin, dass der Merkmalsvektor dem spektralen Pixelvektor (Definition siehe Abschnitt 6.1.3) eines Kunststoff-Flakes selbst entspricht. Die Abkürzung AFC steht für Autofluoreszenz-Unterdrückung mit Hilfe des entwickelten linearen Entmischungsverfahrens mit polynomialer Regression (siehe Abschnitt 6.2).

Abkürzung	Merkmalsextraktion	Distanzmaß	AFC
EC_SPEC	SPEC	Euklidische Distanz	☐
EC_SPEC_AFC	SPEC	Euklidische Distanz	☑
EC_LUM	LUM	Euklidische Distanz	☐
EC_LUM_AFC	LUM	Euklidische Distanz	☑
EC_PCA	PCA	Euklidische Distanz	☐
EC_PCA_AFC	PCA	Euklidische Distanz	☑
DSAM	LUM	Decor.Spectral Angle Mapper	☐
DSAM_AFC	LUM	Decor.Spectral Angle Mapper	☑
XCOR_SPEC	SPEC	Kreuzkorrelation	☐
XCOR_SPEC_AFC	SPEC	Kreuzkorrelation	☑
XCOR_LUM	LUM	Kreuzkorrelation	☐
XCOR_LUM_AFC	LUM	Kreuzkorrelation	☑
MAH_LUM	LUM	Mahalanobis Distanz	☐
MAH_LUM_AFC	LUM	Mahalanobis Distanz	☑
MAH_PCA	PCA	Mahalanobis Distanz	☐
MAH_PCA_AFC	PCA	Mahalanobis Distanz	☑
MAP_LUM	LUM	Maximum Likelihood	☐
MAP_LUM_AFC	LUM	Maximum Likelihood	☑
MAP_PCA	PCA	Maximum Likelihood	☐
MAP_PCA_AFC	PCA	Maximum Likelihood	☑
SID_SPEC	SPEC	Spektrale Informationsdiv.	☐
SID_SPEC_AFC	SPEC	Spektrale Informationsdiv.	☑

wobei Θ den Anteilswert der Grundgesamtheit bezeichnet, $z_{1-\frac{\alpha}{2}}$ das $(1-\alpha/2)$ Fraktil der Standardnormalverteilung definiert und α die Überschreitungswahrscheinlichkeit repräsentiert. z für eine bestimmte Überschreitungswahrscheinlichkeit α kann beispielsweise der Tabelle in[Han13] entnommen werden. Für das im konkreten Fall gewählte $(1-\alpha/2)$ Fraktil der Standardnormalverteilung mit $\alpha = 0{,}05$ beträgt $z_{1-\frac{\alpha}{2}}$ =1,96. Geht man von einem Stichprobenumfang von beispielsweise N=10.000 Kunststoff-Flakes pro Klasse sowie einem gewünschten/geforderten TPR und PPV von $\hat{\Theta}$=0,999 pro Klasse aus, so ist die Bedingung für die Konvergenz in Gl. 8.1 erfüllt. Der wahre Wert von TPR und PPV liegt dann entsprechend Gl. 8.2 mit einer statistischen Sicherheit von 95 % im Konfidenzintervall [0,9984 0,9996]. Die damit erzielte statistische Signifikanz wird als hinreichend

für die vorliegende Evaluierung betrachtet, so dass aus der aufgenommenen Anzahl an Kunststoff-Flakes pro Klasse jeweils 10.000 Kunststoff-Flakes zufällig ausgewählt und in die statistische Auswertung einbezogen wurden. Die Reduzierung auf 10.000 wurde durchgeführt, um den Rechenaufwand während der Kreuzvalidierung zu begrenzen.

Bei der Auswahl der Flakes wurde auch darauf geachtet, dass die räumliche Verteilung der ausgewählten Flakes aller Klassen über die gesamte Breite des Förderbands konstant ist. Damit wird gewährleistet, dass die Auswirkungen der zu den Rändern des Förderbands abnehmende Fluoreszenz (bzw. SNR) auf die Klassifikation für alle Klassen annähernd gleich sind. Die Abnahme der Fluoreszenzintensitäten sind auf die unvermeidliche Apodisation des eingesetzten Objektives des Spektral-Datenaufnahmesystems sowie der zu den Rändern des Förderbands hin abnehmenden Bestrahlungsstärke der Fluoreszenzanregung zurückzuführen.

8.2.3 Evaluierung von Messkampagne 1

Ziel von Messkampagne 1 ist es, Flake-Emissionsspektren mit möglichst hohem SNR unter Berücksichtigung der vorliegenden Rahmenbedingungen (vgl. Abschnitt 8.1.1) für die anschließende Klassifikation zu erfassen. Zu diesem Zweck wurde der Beleuchtungsstrom für die Fluoreszenzanregungslichtquelle (siehe Abschnitt 5.4.3) für jede untersuchte Klasse getrennt maximiert. Der Beleuchtungsstrom wurde so eingestellt, dass die Emissionsspektren mit maximal möglichem SNR aufgenommen wurden, ohne das Spektral-Datenaufnahmesystem zu übersteuern. Insgesamt wurden während dieser Mess-Kampagne ca. 420.000 mit Leuchtstoffen bzw. Leuchtstoffkombinationen markierte Flakes (Klassen 1 bis 15 - siehe Tabelle 4.10 und Klasse 16 ohne Marker) erfasst, wovon $16 \cdot 10.000 = 160.000$ in die Evaluierung der Klassifikatoren miteinbezogen wurden (für die Zuordnung von Leuchtstoffkombinationen zu Kunststoffen ist in Tabelle 4.10 zu entnehmen) welche für statistisch repräsentative Ergebnisse ausreichend sind. Die Aufnahme von spektralen Bilddaten für Kunststoff-Flakes der Klasse 1 gestaltete sich im Vergleich zu den anderen Klassen schwieriger, da während des Einbringungsprozesses durch den externen Dienstleister die strukturelle Integrität des Kunststoffes der Klasse 1 und die emittierte Fluoreszenzintensität negativ beeinträchtigt wurden, was sich auch in porösen Kunststoff-Flakes manifestierte, welche das Förderband erheblich verunreinigten.

Zudem wurden insgesamt ca. 180.000 Autofluoreszenzspektren unmarkierter Kunststoff-Flakes (Klasse 16) messtechnisch mit dem Prototyp aufgenommen, wovon ebenfalls 10.000 nach dem Zufallsprinzip ausgewählt und mit Hinblick auf ein gleichförmiges Positionshistogramm (siehe Abschnitt 8.2.2) in die Bewertung der Klassifikatoren einbezogen wurden (vgl. Abbildung 8.2f). Klasse 16 umfasst Autofluoreszenzemissionsspektren (vgl. Abbildung 8.2f) der Kunststoff-Typen „Delrin Natur ", „Delrin Gelb", „Delrin Grau", „Hostaform Grün", „Tenac Natur"und „Ultraform". Für jeden der vorgenannten Kunststoffe wurden spektrale sowie morphologische Bilddaten von ca. 30.000 Kunststoff-Flakes akquiriert.

Verwendete Systemparameter

Bei der Aufnahme der Flake-Emissionsspektren wurden folgende Systemparameter eingestellt:

- Förderbandgeschwindigkeit: 80 mm/s;
- Morphologie-Datenaufnahmesystem: Aufnahmerate 800 1/s; Belichtungszeit 1,2 ms; Beleuchtungsstrom: 1400 mA;
- Spektral-Datenaufnahmesystem: Aufnahmerate 100 1/s; Belichtungszeit: 8 ms; spektrales Abtastintervall: ca. 3,5 nm; Beleuchtungsstrom der Fluoreszenzanregungslichtquelle: 280 mA bis 1500 mA je nach untersuchter Klasse; spektrales Binning: 8, räumliches Binning: 2.

Bestimmung der Flake-Morphologie

Zusätzlich zur Bestimmung der Klassenzugehörigkeit (Klassifikation) ist es für die dem Messsystem folgende mechanische Sortierung notwendig, die Positionen und Abmessungen (Morphologie) der Flakes am Förderband zu bestimmen. Grundsätzlich werden sowohl durch Auswertung der Messdaten des Spektral-Datenaufnahmesystems als auch des Morphologie-Datenaufnahmesystems mittels der in den Abschnitten 7.5.5 und 7.5.6 beschriebenen Algorithmen die Flake-Morphologie bestimmt. Wie bereits in Abschnitt 5.5 beschrieben, liefert jedoch das Morphologie-Datenaufnahmesystem aufgrund der besseren räumlichen Auflösung genauere Positionsdaten und Abmessungen der Flakes, die mit den Klassifikationsresultaten aus der spektralen Datenverarbeitung (vgl. Abschnitt 7.5.5) verknüpft und an die Sortiereinheit weitergeleitet werden.

Die Größe der Flakes ist nicht nur aus Sicht der mechanischen Sortierung ein wichtiger Parameter, sondern beeinflusst indirekt auch die Klassifikationsgüte. Je größer die Flakes sind, desto mehr Emissionsspektren pro Flake können aufgenommen und im Rahmen der Signalverarbeitung gemittelt werden, was zu einer Verbesserung des SNR führt (siehe Abschnitt 7.5.5). Sind die Flakes beispielsweise kleiner als $3 \cdot \Delta d_{AL}$[1], so kommt es zu einer Verringerung der erfassten spektralen Fluoreszenzintensität, da die spektrale Bildaufnahme während der Bewegung der Kunststoff-Flakes stattfindet und das Flake nicht vollständig den Sichtbereich des Spektral-Datenaufnahmesystems ausfüllt. (vgl. Abbildung 5.6).

Tabelle 8.2 zeigt das Ergebnis der morphologischen Auswertung, die auf den in Messkampagne 1 erfassten Daten des Morphologie-Datenaufnahmesystems basiert. Jede Tabellenzeile enthält die Anzahl der erfassten Kunststoff-Flakes pro Klasse sowie die entsprechenden Abmessungen der die Kunststoff-Flakes umgebenden minimalen Rechtecke. Die Kunststoff-Flakes sind im Vergleich zu den im Rahmen der Systemdimensionierung festgelegten maximalen und minimalen Abmessungen von 6,5 mm und 3,9 mm deutlich kleiner (vgl. Abschnitt 5.3). Die geringsten Abmessungen weisen Flakes der Klassen 4, 8, 10, 12 und 15 auf, die in Transportrichtung der Flakes mittlere Werte von nur 3,0 mm bis 3,2 mm aufweisen. Die geringeren Abmessungen der Flakes aller Klassen sind auf den Umstand zurückzuführen, dass aus Kostengründen anstelle gemahlener Kunststoff-Flakes direkt das im Rahmen der Leuchtstoffeinbringung am Ausgang des verwendeten Extruders erzeugte Kunststoffgranulat verwendet

[1] Δd_{AL} entspricht der räumlichen Auflösung des Morphologie-Datenaufnahmesystems in Transportrichtung des Förderbands (vgl. Abschnitt 5.5) = 3,3 mm

wurde. Um den kleineren Abmessungen der Flakes Rechnung zu tragen, wurde eine höhere Aufnahmefrequenz für das Spektral-Datenaufnahmesystem bei gleichbleibender Förderbandgeschwindigkeit gewählt (damit erhöht sich die räumliche Auflösung in Förderbandrichtung). Aufgrund der vorhandenen besseren räumlichen Auflösung des Morphologie-Datenaufnahmesystems wurde diese Vorgehensweise nur für das Spektroskopie-Datenaufnahmesystem durchgeführt.

Flakes der Klassen 5, 7 und 11 besitzen die größten Abmessungen. Die ungleichmäßigen Größen in den Klassen werden auf verschiedene Einstellungen des Extruders zurückgeführt.

Tabelle (8.2): Ergebnisse der morphologischen Testmessungen für die 15 vorliegenden Kunststoff-Leuchtstoff-Compounds in Messkampagne 1. d_{AL} und d_{AC} (5 % Perzentil $\leq$ Median $\leq$ 95 % Perzentil) entsprechen jeweils den along-track und across-track Abmessungen der Kunststoff-Flakes. Die kleinsten Abmessungen im Mittel besitzen Flakes der Klassen 4, 8, 10, 12, 15. Flakes der Klassen 5, 7, und 11 besitzen im Mittel die größten Abmessungen.

Klasse	Flakeanzahl	d_{AL} in mm	d_{AC} in mm
1	11.763	2,3 $\leq$ 3,8 $\leq$ 5,9	2,5 $\leq$ 4.1 $\leq$ 6,1
2	27.724	2,9 $\leq$ 3,6 $\leq$ 6,2	3,3 $\leq$ 4,1 $\leq$ 6,6
3	27.537	2,8 $\leq$ 3,5 $\leq$ 5,0	3,1 $\leq$ 3,9 $\leq$ 5,1
4	27.781	2,1 $\leq$ 3,2 $\leq$ 4,6	2,3 $\leq$ 3,7 $\leq$ 5,0
5	28.822	3,2 $\leq$ 4,1 $\leq$ 5,3	3,6 $\leq$ 4,5 $\leq$ 5,7
6	32.473	1,8 $\leq$ 3,5 $\leq$ 5,2	2,1 $\leq$ 3,8 $\leq$ 5,3
7	26.620	3,2 $\leq$ 4,4 $\leq$ 6,9	3,5 $\leq$ 4,4 $\leq$ 6,7
8	29.328	2,2 $\leq$ 3,2 $\leq$ 4,0	2,3 $\leq$ 3,6 $\leq$ 4,9
9	29.433	3,1 $\leq$ 3,9 $\leq$ 4,8	3,5 $\leq$ 4,3 $\leq$ 5,5
10	27.808	2,1 $\leq$ 3,1 $\leq$ 3,9	2,1 $\leq$ 3,4 $\leq$ 4,5
11	25.744	3,1 $\leq$ 4,1 $\leq$ 5,8	3,3 $\leq$ 4,3 $\leq$ 6,0
12	38.671	1,1 $\leq$ 3,0 $\leq$ 4,9	1,1 $\leq$ 3,4 $\leq$ 5,2
13	28.624	2,8 $\leq$ 3,6 $\leq$ 5,6	3,2 $\leq$ 4,3 $\leq$ 5,7
14	26.773	2,5 $\leq$ 3,5 $\leq$ 4,4	2,9 $\leq$ 3,8 $\leq$ 5,2
15	29.052	2,4 $\leq$ 3,2 $\leq$ 4,2	2,6 $\leq$ 3,5 $\leq$ 4,5

Bestimmung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses (SNR)

Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (signal-to-noise ratio - SNR) ist einer der wesentlichen Faktoren neben der Autofluoreszenz, der sich auf die Klassifikationsgüte auswirkt. Zur Quantifizierung der Signalqualität der aufgenommenen Fluoreszenzspektren wurde das SNR gemäß Gl. 6.27 für alle Kunststoff-Flakes am Förderband erfasst und statistisch ausgewertet (vgl. Abschnitt 2.3.8). Dabei wurde pro Klasse das mittlere Spektrum über alle aufgenommenen Kunststoff-Flakes als Referenzspektrum definiert, wobei in die Mittelung nur jene Spektren einbezogen wurden, deren maximale Intensität über der adaptiven

Segmentierungsschwelle lag (vgl. Abschnitt 7.5.5). Danach wurden sowohl die Referenzspektren als auch die individuellen Flake-Spektren bezogen auf ihre jeweilige maximale spektrale Intensität normiert. Gemäß Gleichung 6.27 bzw. Abschnitt 2.3.8 repräsentieren die normierten Referenzspektren die zu verarbeitenden Signale. Zur Bestimmung des Rauschens in den normierten Flake-Spektren wird von diesen jeweils das mit der entsprechenden Klasse assoziierte Referenzspektrum von den aufgenommenen Spektren abgezogen. Die verbliebene Referenz entspricht dem Rauschen. An dieser Stelle gilt zu beachten, das sowohl die Referenzspektren als auch die Flake-Spektren Anteile von Autofluoreszenz enthalten. Zur Ermittlung des Rauschens muss jedoch die AF als Signal betrachtet werden, da deren Einfluss selbst unter Verwendung des in Abschnitt 6.2 beschriebenen Entmischungsverfahrens mit polynomialer Regression nicht vollständig eliminiert werden kann.

Wie aus Tabelle 8.3 hervorgeht, ist das SNR keinesfalls als konstant über den gesamten Sichtbereich des Spektral-Aufnahmesystems (als auch des Morphologie-Aufnahmesystems) zu betrachten. Zu begründen ist dies durch den Abfall der Bestrahlungsstärke durch die Anregungslichtquelle zum Rand hin sowie durch die Vignettierung hervorgerufen durch das Objektiv des Spektral-Datenaufnahmesystems. Zur Untersuchung der räumlichen Veränderung wurde das SNR in Abhängigkeit der räumlichen Position der Flakes am Förderband bestimmt. SNR_{zen} in Tabelle 8.3 bezeichnet dabei das mittlere SNR von Emissionsspektren aller Flakes, deren Positionen innerhalb einer Bahn mit 25 mm Breite im Zentrum des FOV (Förderbandmitte) der Spektralkamera lagen. Ebenso wurde mit SNR_{Neben} das mittlere SNR von Emissionsspektren aller Flakes berechnet, deren Positionen innerhalb von 25 mm breiten Bahnen an den Rändern des FOV der Spektralkamera lagen. $\overline{SNR}_{zen}$ und SNR^{avg}_{Neben} wurden wie zuvor beschrieben berechnet, wobei noch alle Emissionsspektren jedes einzelnen Flakes gemittelt wurden. Aufgrund der unterschiedlichen Größe der Flakes variiert die Anzahl an Spektren, die pro Flake in die Mittelung einbezogen werden.

Tabelle 8.3 zeigt das Ergebnis der SNR-Untersuchungen für die in Messkampagne 1 erfassten Flake-Emissionsspektren. Deutlich zu erkennen ist für alle Klassen der SNR-Abfall von der Förderbandmitte hin zu den Förderbandrändern, wobei dieser im Durchschnitt über alle Klassen bei ca. 3 dB liegt. Der maximale SNR Abfall $\overline{SNR}_{zen}$ auf $\overline{SNR}_{Neben}$ liegt für Klasse 5 mit ca. 35,2 dB- 30 dB = 5,2 dB vor. Der maximale SNR Abfall von SNR_{zen} auf SNR_{Neben} liegt für Klasse 12 mit 11,8 dB - 8 dB = 3,8 dB vor. Das kleinste $\overline{SNR}_{zen}$ liegt ebenso bei Klasse 12 (11,8 dB) und bei Klasse 1 (15,4 dB) vor, was sich in der erheblich schlechteren Merkmalsextraktion manifestiert (Abundanz-Faktoren und Hauptkomponenten, vgl. Streudiagramme in den Abbildungen 8.3 und 8.4). Der Grund für diese geringen SNR-Werte liegt darin, dass Kunststoff-Flakes dieser Klassen eine dunkle Färbung besitzen, was zu einer verhältnismäßig starken Absorption von sowohl Anregungslicht als auch der Fluoreszenzemission durch den Kunststoff führt. Abhilfe schafft in diesem Fall entweder die Verwendung von Leuchtstoffen mit höherer Quanteneffizienz oder die Einbringung der verwendeten Leuchtstoffe mit höheren Einbringungskonzentrationen.

Tabelle (8.3): Messkampagne 1: Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR) in den gemessenen Fluoreszenzemissionsspektren der verschiedenen Kunststoff-Klassen 1 bis 15. I_x bezeichnet den eingestellten Strom der Fluoreszenzanregungslichtquelle. SNR_{zen} repräsentiert das SNR (5 % Perzentil ≤ Median ≤ 95 % Perzentil) von jenen Fluoreszenzemissionsspektren, die innerhalb einer 25 mm breiten Bahn (entspricht der Breite von ca. 2 Vereinzelungsbahnen) im Zentrum des FOV der Spektralkamera von den Kunststoff-Flakes erfasst wurden. SNR_{Neben} repräsentiert das SNR (5 % Perzentil ≤ Median ≤ 95 % Perzentil) jener Emissionsspektren, die jeweils innerhalb 25 mm breiter Bahnen an den beiden Rändern des FOV der Spektralkamera von den Flakes aufgenommen wurden. $\overline{SNR}_{zen}$ und $\overline{SNR}_{Neben}$ bezeichnet das SNR (5 % Perzentil ≤ Median ≤ 95 % Perzentil) der pro Flake gemittelten Fluoreszenzemissionsspektren, die jeweils entlang von 25 mm breiten Bahnen im Zentrum und an den Rändern des FOV der Spektralkamera gemessen wurden. Aufgrund der unterschiedlichen Größe der Flakes variiert auch die Anzahl an Spektren, die pro Flake erfasst und gemittelt werden. Die rot unterlegte Zeile hebt die Klasse mit dem schlechtesten SNR_{zen} hervor.

Klasse	I_x in mA	SNR_{zen} in dB	$\overline{SNR}_{zen}$ in dB	SNR_{Neben} in dB	$\overline{SNR}_{Neben}$ in dB
1	1500	10,0 ≤ 15,4 ≤ 19,6	14,8 ≤ 22,1 ≤ 27,0	7,4 ≤ 12,5 ≤ 17,3	14,0 ≤ 20,6 ≤ 25,3
2	800	14,5 ≤ 26,0 ≤ 31,7	31,8 ≤ 37,5 ≤ 43,1	10,9 ≤ 22,7 ≤ 30,3	31,1 ≤ 35,3 ≤ 40,1
3	480	8,7 ≤ 24,2 ≤ 30,2	30,3 ≤ 35,5 ≤ 40,6	4,5 ≤ 21,3 ≤ 29,2	26,8 ≤ 31,7 ≤ 37,0
4	1.200	6,4 ≤ 20,7 ≤ 28,8	22,6 ≤ 30,5 ≤ 39,1	3,5 ≤ 17,1 ≤ 26,6	22,5 ≤ 30,0 ≤ 37,7
5	380	12,3 ≤ 25,1 ≤ 30,9	30,7 ≤ 35,2 ≤ 39,6	7,5 ≤ 21,7 ≤ 29,1	24,5 ≤ 30,0 ≤ 36,4
6	1.200	8,5 ≤ 24,6 ≤ 33,3	24,4 ≤ 31,9 ≤ 39,2	5,3 ≤ 21,5 ≤ 31,9	21,6 ≤ 27,9 ≤ 35,2
7	450	20,5 ≤ 27,5 ≤ 33,2	24,8 ≤ 33,3 ≤ 39,7	17,0 ≤ 25,9 ≤ 32,0	23,7 ≤ 33,1 ≤ 39,1
8	1.200	6,9 ≤ 20,8 ≤ 27,3	23,4 ≤ 29,2 ≤ 32,5	4,2 ≤ 18,1 ≤ 26,9	22,1 ≤ 26,0 ≤ 30,2
9	1.200	16,3 ≤ 22,9 ≤ 26,9	22,6 ≤ 27,1 ≤ 29,7	12,9 ≤ 20,5 ≤ 27,6	21,3 ≤ 25,0 ≤ 29,9
10	280	7,5 ≤ 19,5 ≤ 24,6	20,9 ≤ 25,8 ≤ 28,3	3,1 ≤ 15,8 ≤ 24,1	18,8 ≤ 22,7 ≤ 26,9
11	900	20,8 ≤ 26,0 ≤ 29,4	23,6 ≤ 28,8 ≤ 32,2	18,0 ≤ 23,2 ≤ 28,8	22,0 ≤ 26,5 ≤ 31,3
12	1.500	3,8 ≤ 11,8 ≤ 17,7	15,2 ≤ 24,8 ≤ 29,7	0,7 ≤ 8,0 ≤ 14,5	11,6 ≤ 21,4 ≤ 27,8
13	600	16,2 ≤ 24,1 ≤ 28,2	25,4 ≤ 28,4 ≤ 31,3	12,1 ≤ 20,8 ≤ 27,3	21,8 ≤ 25,4 ≤ 30,5
14	1.200	8,6 ≤ 16,3 ≤ 24,2	16,3 ≤ 25,8 ≤ 35,5	6,7 ≤ 14,6 ≤ 21,9	15,8 ≤ 25,0 ≤ 34,0
15	400	16,6 ≤ 23,2 ≤ 27,5	22,3 ≤ 27,1 ≤ 31,5	12,7 ≤ 20,4 ≤ 26,1	20,9 ≤ 25,1 ≤ 29,5

Zuordnungsrate von Positionsdaten beider Datenaufnahmesystem

Wie aus der Beschreibung der Algorithmen in den Abschnitten 7.5.5 und 7.5.6 hervorgeht, liefern sowohl das Morphologie- als auch das Spektral-Datenaufnahmesystem Positionsdaten (Schwerpunkte) der Flakes am Förderband. Aufgrund der geringeren räumlichen Auflösung, speziell in Transportrichtung, sind die Positionsdaten des Spektral-Datenaufnahmesystems ungenauer und nicht für die Absaugung der Flakes bzw. die hierzu notwendige Absaugdüsensteuerung geeignet. Aus diesem Grund ist der Einsatz des Morphologie-Datenaufnahmesystems unerlässlich. Aus den technischen Parametern der beiden Aufnahmesysteme resultiert die Notwendigkeit, Positionsdaten beider Datenaufnahmesysteme einander zuzuordnen. Nur so kann ein bestimmtes Flake morphologische und funktionelle Informationen eindeutig aufweisen. Bezeichnet man das (genauere) Morphologie-Datenaufnahmesystem als System MD und das Spektral-Datenaufnahmesystem als System SD, so ist die Zuordnung der Klasse eines bestimmten Flakes aus Sicht von System MD richtig, wenn die Position des durch das System MD

bestimmten Schwerpunktes um weniger als eine räumliche Distanz von ± 2,5 mm vom Schwerpunkt dieses Flakes bestimmt durch System SD entfernt ist.

Tabelle 8.4 zeigt die Raten der erfolgreichen Zuordnungen von Positionsdaten, die im weiteren Verlauf dieser Arbeit als Zuordnungsrate $\mathcal{G}$ bezeichnet wird. So entspricht beispielsweise die Zuordnungsrate $\mathcal{G}_{MD \rightarrow SD}$ aus Sicht des Morphologie-Datenaufnahmesystems dem Anteil an erfolgreich zugeordneten Flakes, gemessen an der Gesamtanzahl von Flakes erfasst durch das Morphologie-Datenaufnahmesystem. Im Detail wurden diese sowohl ausgehend von den Positionsdaten des Morphologie-Datenaufnahmesystems ($\mathcal{G}_{MD \rightarrow SD}$) als auch von den Positionsdaten des Spektral-Datenaufnahmesystems ($\mathcal{G}_{SD \rightarrow MD}$) bestimmt. $\mathcal{G}_{MD \rightarrow SD}$ ist definiert als der Anteil der durch das Morphologie-Datenaufnahmesystem erfassten Flakes, deren Positionsdaten erfolgreich den Positionsdaten der vom Spektral-Datenaufnahmesystem erfassten Flakes zugeordnet wurden. $\mathcal{G}_{SD \rightarrow MD}$ definiert die Güte der Zuordnung bezogen auf die vom Spektral-Datenaufnahmesystem erfassten Flakes.

Im Idealfall würden beide Datenaufnahmesysteme die exakt gleiche Anzahl an Flakes an den exakt gleichen Positionen am Förderband erfassen, sodass $\mathcal{G}_{MD \rightarrow SD} = \mathcal{G}_{SD \rightarrow MD} = 100$ % sind. Dieser Fall wird jedoch in der Praxis, wie Tabelle 8.4 zeigt, nicht erreicht, wobei dafür im Wesentlichen zwei Gründe verantwortlich sind. Zum einen werden durch die Auswertealgorithmik des Spektral-Datenaufnahmesystem (vgl. 7.5.5) keine Flakes erkannt, die entweder zu klein sind, zu schwache Fluoreszenz emittieren, oder nicht mit Leuchtstoffen markiert wurden. Diese Eigenschaften treffen vor allem auf die schwarzen Flakes der Klasse 12 zu. Werden Flakes aufgrund der spektralen Datenverarbeitung nicht erkannt, so resultiert daraus ein $\mathcal{G}_{MD \rightarrow SD} < 100$ %. Während also das Spektral-Datenaufnahmesystem Flakes unter den genannten Umständen bestimmte Flakes nicht erfasst, kann der Falle eintreten, dass die morphologische Datenverarbeitung (vgl. 7.5.6) als Folge des Vorkommens von Rissen, Nahtstellen und Staub am Förderband fälschlicherweise zu viele Flakes detektiert, die aufgrund fehlender funktionaler Information natürlich nicht mehr zugeordnet werden können.

Damit möglichen Unzulänglichkeiten (beispielsweise die Bewegung der Flakes am Förderband infolge von Erschütterungen oder die laterale Bewegung des Förderbands infolge einer nachlassenden Spannung des Förderbands) bei der Positionsbestimmung Rechnung getragen wird, wurde eine räumliche Toleranz von ± 2,5 mm bei Zuordnung der Kunststoff-Flakes anhand ihrer Schwerpunkte zugelassen.

Im Durchschnitt über alle Klassen und Flakes (ca. 500.000) wird ein $\mathcal{G}_{MD \rightarrow SD}$ von 93,9 % erzielt. Vernachlässigt man die entsprechend Tabelle 8.4 offensichtlich schlechte Zuordnung von Kunststoff-Flakes der Klasse 12, so wird eine gemittelter $\mathcal{G}_{MD \rightarrow SD}$ von 95,8 % erreicht. Die schlechte Zuordnung der Positionsdaten respektive Schwerpunkte der Flakes in Klasse 12 ist auf den Umstand zurückzuführen, dass Klasse 12 sehr viel sogenanntes Carbon Black [2] für die schwarze Einfärbung der Flakes beinhaltet, die entweder als Staubpartikel verworfen werden, oder aufgrund des schlechten Kontrastes nicht ausreichend gut segmentiert werden können (vgl. Abschnitte 7.5.5 und 7.5.6). Abhilfe

[2] Diese kleinen Partikel resultieren aus der schlechten räumlichen Integrität der markierten schwarzen Kunststoff-Flakes nach dem Einbringungsprozess der Leuchtstoffe.

Tabelle (8.4): Messkampagne 1: Quantifizierung der Zuordnungsrate bezogen auf die mittels beider Datenaufnahmesysteme bestimmten Schwerpunkt-Positionen der Kunststoff-Flakes am Förderband. $\mathcal{G}_{MD \rightarrow SD}$ bezeichnet die Zuordnungsrate aus Sicht des Morphologie-Datenaufnahmesystem, $\mathcal{G}_{SD \rightarrow MD}$ jene aus Sicht des Spektral-Aufnahmesystems. Die rot unterlegte Zeile hebt die Klasse mit den schlechtesten Zuordnungsraten hervor, wogegen grün unterlegt die Klasse mit den im Mittel besten Zuordnungsraten kennzeichnet.

Klasse	Anzahl untersuchter Flakes	$\mathcal{G}_{MD \rightarrow SD}$ in %	$\mathcal{G}_{SD \rightarrow MD}$ in %
1	11.763	96,1	95,3
2	27.724	96,9	97,5
3	27.537	95,7	99,4
4	27.781	95,5	98,9
5	28.822	96,5	99,6
6	32.473	92,1	99,2
7	26.620	94,0	99,5
8	29.328	95,9	98,7
9	29.433	97,1	99,4
10	27.808	94,7	99,1
11	25.744	97,8	98,0
12	38.671	68,1	94,1
13	28.624	95,2	99,7
14	26.773	97,2	98,7
15	29.052	96,1	99,5

bietet hier eine Reinigung der zu sortierenden Kunststoff-Flakes, bevor diese untersucht werden.

Im Vergleich zum Morphologie-Datenaufnahmesystem liefert das Spektral-Datenaufnahmesystem hingegen im Mittel eine deutlich höhere Zuordnungsrate von $\mathcal{G}_{SD \rightarrow MD}$ = 98,5 % , wobei die schlechteste Zuordnung $\mathcal{G}_{SD \rightarrow MD}$ = 95,3 % für Kunststoff-Flakes der Klasse 1 erzielt wurde. Diese ist vornehmlich dadurch zu begründen, dass die Emissionsintensität von Kunststoff-Flakes dieser Klasse sehr gering ist. Abhilfe schafft hier die Verwendung von höheren Einbringungskonzentrationen der Leuchtstoffe. Eine Modifikation des mechanischen Spannsystems und der Führung des Förderbands gewährleistet ebenso eine weitere Verbesserung der Zuordnung von Positionsdaten.

Im industriellen Betrieb dürfen Flakes mit fehlgeschlagener Positionszuordnung nicht berücksichtigt werden, da diese mit Hilfe der Sortiereinheit in Folge nicht zuverlässiger Positionsdaten nicht zuverlässig erfasst werden könnten und eventuell zu einer Beschädigung der Absaugdüsen führen könnten. Im Rahmen dieser Systemevaluierung werden bei der Bewertung verschiedener Klassifikatoren hingegen auch Spektren von Flakes berücksichtigt, die nicht zu den Positionsdaten des Morphologie-Datenaufnahmesystem zugeordnet werden.

Klassifikationsgüte des Spektroskopie-Datenaufnahmesystems

Aus Sicht einer erfolgreichen und sortenreinen Sortierung besonders wichtig ist die Klassifikationsgüte des Spektral-Datenaufnahmesystems. Zur Quantifizierung dieser wurden das Spektral-Datenaufnahmesystem sowie die implementierte Signalverarbeitung und Klassifikation (vgl. Abschnitt 7.5.5) in Verbindung mit verschiedenen Kombinationen von Merkmalsextraktionsverfahren sowie Distanzmaßen/Klassifikatoren anhand von ca. 160.000 Kunststoff-Flakes evaluiert, deren Klassenzuordnung bekannt ist und deren maximale spektrale Intensität über jener des Förderbands liegt. Diese bekannte Klassenzuordnung der Flakes wird im Rahmen dieser Arbeit als „Ground Truth" betrachtet.

Damit eine möglichst aussagekräftige Systemevaluierung durchgeführt werden kann, wurde eine 10-fache Kreuzvalidierung gemäß Abschnitt 6.3.3 angewandt, wobei pro Klasse eine annähernd gleiche Zahl an Flakes untersucht wurde. Geringe Abweichungen in der Anzahl an ausgewerteten Kunststoff-Flakes ergaben sich durch den Umstand, dass die aufgenommenen Daten aufgrund von fehlerhaft markierten Kunststoff-Flakes oder Kontaminationen als Folge von Verschmutzungen oder aus vorangegangen Durchläufen in der Vereinzelungsvorrichtung zurück gebliebenen Kunststoff-Flakes bereinigt werden mussten. Insgesamt mussten so 1.422 aus den ursprünglich 160.000 Flakes ausgeschlossen werden. In die Evaluierung wurden entsprechend dem Algorithmus in Abbildung 7.4 räumlich über die einzelnen Flakes gemittelte Fluoreszenzemissionsspektren einbezogen. Die Ergebnisse der statistischen Auswertung der Klassifikationsgüte in Messkampagne 1 werden in Tabelle 8.5 zusammengefasst, wobei für jeden in Tabelle 8.1 angeführten Klassifizieralgorithmus die über alle 16 Klassen makro-gemittelte $TPR_{\mathcal{M}}$, $PPV_{\mathcal{M}}$ und $F_{1\mathcal{M}}$ gemäß der Definition in Tabelle 6.1 aus Abschnitt 6.3.2 berechnet wurden. Für jeden dieser Parameter wurde zusätzlich der für jede Klasse individuelle maximale und minimale Wert bestimmt.

Das Ergebnis der Klassifikation eines gemessenen Emissionsspektrums ist immer die Zuordnung des assoziierten Flakes zu einer der 15 Klassen an Leuchtstoffkombinationen, ober bei nicht gültiger Klassifikation zu Klasse 16 (Kunststoffe mit unbekannten Emissionsspektren). Werden nun dem Klassifikationsalgorithmus gemäß Abschnitt 7.5.5 Autofluoreszenzspektren (8.2f) oder Spektren mit spektralen Signaturen dem System unbekannter Leuchtstoffe zugeführt, so ist eine Entscheidung erforderlich, ob es sich bei der zu klassifizierenden Signatur um eine dem System bekannte spektrale Signatur der Klassen 1 bis 15 handelt (wird als gültige Klassifikation bezeichnet) oder nicht (wird als nicht gültige Klassifikation definiert). Die Unterscheidung, ob eine Klassifikation als gültig oder ungültig gewertet wird, erfolgt für jede untersuchte Kombination von Merkmalsextraktionsverfahren und Klassifikator anhand einer automatisiert festgelegten Schwelle gemäß dem entwickelten Algorithmus in Abschnitt 7.5.5. Diese wird basierend auf den während des Trainings (vgl. Abschnitt 6.1.1) bestimmten Distanzmaßen individueller Kunststoff-Flakes so angepasst, dass $F_{1\mathcal{M}}$ maximal ist. Wird eine Klassifikation als ungültig gewertet, so wird das betroffene Flake der Klasse 16 zugeordnet.

Der Vergleich von $F_{1\mathcal{M}}$ für verschiedene Klassifikatoren und Merkmalsextraktionsverfahren (siehe Tabelle 8.1) in Tabelle 8.5 zeigt, dass mit Ausnahme der Spektralen Informationsdivergenz (SID_SPEC und SID_SPEC_AFC) alle restlichen Kombinationen zumindest

Tabelle (8.5): Messkampagne 1: Evaluierungsergebnisse für verschiedene Kombinationen an Merkmalsextraktionsverfahren und Klassifikatoren gemäß Tabelle 8.1 in Abschnitt 8.2.1 für Emissionspektren aus allen 16 Klassen. Für die Evaluierung jedes Klassifikationsalgorithmus wurden ca. 160.000 Spektren verwendet. $\mathrm{TPR}_{\mathcal{M}}$ ($\arg\min_j(\mathrm{TPR}_j) \leq \mathrm{TPR}_{\mathcal{M}} \leq \arg\max_j(\mathrm{TPR}_j)$) bezeichnet die True Positive Rate, $\mathrm{PPV}_{\mathcal{M}}$ ($\arg\min_j(\mathrm{PPV}_j) \leq \mathrm{PPV}_{\mathcal{M}} \leq \arg\max_j(\mathrm{PPV}_j)$) definiert den Positive Predictive Value. $\mathrm{F1}_{\mathcal{M}}$ ($\arg\min_j(\mathrm{F1}_j) \leq \mathrm{F1}_{\mathcal{M}} \leq \arg\max_j(\mathrm{F1}_j)$) deklariert den $\mathrm{F_1}$-Score. Sämtliche dieser Gütemaße wurden gemäß Tabelle 6.1 über alle Klassen (gekennzeichnet durch den Index j) makro-gemittelt (gekennzeichnet durch den Index $\mathcal{M}$). Für alle Gütemaß werden jeweils die niedrigsten und höchsten Werte, die für bestimmte Klassen C_j erzielt wurden, angegeben. Die höchsten F_1-Scores liefern MAH_LUM_AFC und MAP_LUM_AFC (die entsprechenden Zeilen sind grün gekennzeichnet). Zudem zeigen MAH_LUM_AFC und MAP_LUM_AFC identische Werte, was darauf hindeutet, dass gemäß Abschnitt 6.1.3 die Kovarianzen aller Klassen identisch sind und kein zusätzliches Unterscheidungsmerkmal darstellen. Die schlechtesten F_1-Scores $\mathrm{F1}_{\mathcal{M}}$ resultieren aus der Anwendung von SID_SPEC und SID_SPEC_AFC.

Index	Algorithmus	$\mathrm{TPR}_{\mathcal{M}}$ in %	$\mathrm{PPV}_{\mathcal{M}}$ in %	$\mathrm{F1}_{\mathcal{M}}$ in %
1	EC_SPEC	98,7 ≤ 99,47 ≤ 99,9	93,0 ≤ 99,50 ≤ 100,0	95,9 ≤ 99,48 ≤ 100,0
2	EC_SPEC_AFC	85,7 ≤ 99,04 ≤ 100,0	90,1 ≤ 99,13 ≤ 100,0	92,2 ≤ 99,03 ≤ 100,0
3	EC_LUM	94,8 ≤ 99,13 ≤ 99,9	92,1 ≤ 99,17 ≤ 100,0	93,4 ≤ 99,14 ≤ 100,0
4	EC_LUM_AFC	98,3 ≤ 99,41 ≤ 99,9	92,0 ≤ 99,45 ≤ 100,0	95,6 ≤ 99,42 ≤ 99,9
5	EC_PCA	95,6 ≤ 99,08 ≤ 99,9	90,4 ≤ 99,13 ≤ 100,0	92,9 ≤ 99,10 ≤ 100,0
6	EC_PCA_AFC	89,2 ≤ 99,23 ≤ 100,0	95,1 ≤ 99,27 ≤ 100,0	94,2 ≤ 99,23 ≤ 100,0
7	DSAM	97,2 ≤ 99,28 ≤ 99,9	92,4 ≤ 99,32 ≤ 100,0	94,7 ≤ 99,29 ≤ 100,0
8	DSAM_AFC	81,0 ≤ 98,49 ≤ 100,0	82,4 ≤ 98,73 ≤ 100,0	89,4 ≤ 98,51 ≤ 100,0
9	XCOR_SPEC	92,9 ≤ 99,17 ≤ 100,0	93,4 ≤ 99,19 ≤ 100,0	93,4 ≤ 99,17 ≤ 100,0
10	XCOR_SPEC_AFC	81,5 ≤ 98,78 ≤ 100,0	84,9 ≤ 98,97 ≤ 100,0	89,8 ≤ 98,78 ≤ 100,0
11	XCOR_LUM	96,6 ≤ 99,19 ≤ 99,9	91,5 ≤ 99,23 ≤ 100,0	94,0 ≤ 99,20 ≤ 100,0
12	XCOR_LUM_AFC	81,0 ≤ 98,58 ≤ 100,0	84,7 ≤ 98,76 ≤ 100,0	89,4 ≤ 98,58 ≤ 100,0
15	MAH_LUM	98,5 ≤ 99,39 ≤ 99,9	91,6 ≤ 99,44 ≤ 100,0	95,4 ≤ 99,40 ≤ 99,9
16	MAH_LUM_AFC	99,6 ≤ 99,87 ≤ 99,9	98,3 ≤ 99,87 ≤ 100,0	99,0 ≤ 99,87 ≤ 100,0
17	MAH_PCA	99,1 ≤ 99,56 ≤ 99,9	94,0 ≤ 99,59 ≤ 100,0	96,6 ≤ 99,57 ≤ 99,9
18	MAH_PCA_AFC	98,4 ≤ 99,46 ≤ 100,0	94,7 ≤ 99,47 ≤ 100,0	96,5 ≤ 99,46 ≤ 100,0
19	MAP_LUM	98,5 ≤ 99,39 ≤ 99,9	91,6 ≤ 99,44 ≤ 100,0	95,4 ≤ 99,40 ≤ 99,9
20	MAP_LUM_AFC	99,6 ≤ 99,87 ≤ 99,9	98,3 ≤ 99,87 ≤ 100,0	99,0 ≤ 99,87 ≤ 100,0
21	MAP_PCA	99,1 ≤ 99,56 ≤ 99,9	94,0 ≤ 99,59 ≤ 100,0	96,6 ≤ 99,57 ≤ 99,9
22	MAP_PCA_AFC	99,3 ≤ 99,66 ≤ 100,0	96,6 ≤ 99,66 ≤ 100,0	97,9 ≤ 99,66 ≤ 100,0
23	SID_SPEC	81,7 ≤ 95,66 ≤ 99,7	61,7 ≤ 96,47 ≤ 100,0	70,3 ≤ 95,95 ≤ 99,9
24	SID_SPEC_AFC	38,0 ≤ 93,73 ≤ 100,0	51,7 ≤ 93,42 ≤ 100,0	43,8 ≤ 93,35 ≤ 100,0

einen $F_{1\mathcal{M}} \geq 98{,}58\ \%$ erreichen. Für die Kombinationen EC_LUM, EC_PCA, MAH_LUM, MAP_LUM, MAP_PCA ermöglicht die lineare Entmischung mit polynomialer Regression zur Autofluoreszenz-Unterdrückung eine Verbesserung des $F_{1\mathcal{M}}$ von ca. 0,5 %. Die höchste Klassifikationsgüte wird bei Anwendung der Kombination MAP_LUM_AFC erreicht, die einen außerordentlich hohen $F_{1\mathcal{M}}$ von 99,87 % ± 0,02 % erzielt, wobei sowohl $TPR_{\mathcal{M}}$ als auch $PPV_{\mathcal{M}}$ bei jeweils 99,87 % liegen. Abbildung 8.6 zeigt die zu MAP_LUM_AFC zugehörige Konfusionsmatrix, die gemäß Abschnitt 6.3.1 erstellt wurde. Entsprechend dieser ist die Mehrzahl an falsch klassifizierten Kunststoff-Flakes (34) mit Klasse 1 assoziiert.

Tabelle (8.6): Messkampagne 1: Konfusionsmatrix gemäß Abschnitt 6.3.1 für die Kombination MAH_LUM_AFC (Nomenklatur siehe Tabelle 8.1), abgeleitet aus den Ergebnissen der Klassifikation von Fluoreszenzemissionsspektren der 16 Klassen von markierten (Klassen 1 bis 15) und nicht markierten (Klasse 16) Kunststoffen. Die Fluoreszenzspektren wurden unter vorteilhaften Aufnahmebedingungen (zur klassenindividuellen SNR-Maximierung) erfasst. Die blau markierten Felder entlang der Hauptdiagonale enthalten jeweils die klassenbezogene Anzahl der richtig klassifizierten Kunststoff-Flakes. Die rot hervorgehobenen Felder quantifizieren jeweils die bezogen auf bestimmte Klassen fehlerhaft klassifizierten Kunststoff-Flakes. Die rechte untere Ecke enthält jeweils die makro-gemittelten Werte für $TPR_{\mathcal{M}}$ (99,87 %) und $PPV_{\mathcal{M}}$ (99,87 %). Unter Verwendung der Kombination von MAH_LUM_AFC können mit Fluoreszenzleuchtstoffen markierte Kunststoffe hier insgesamt mit einem $F_{1\mathcal{M}}$ von 99,87 % klassifiziert werden.

Wahre Klasse \ Vorhergesagte Klasse	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	TPR_j
1	9.748	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	99,95
2	0	9.987	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9	99,91
3	0	0	9.764	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	14	99,86
4	0	0	0	9.860	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	99,95
5	0	0	0	0	9.951	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	21	99,77
6	0	0	0	0	0	9.957	0	0	0	0	0	0	0	0	0	12	99,88
7	0	0	0	0	0	0	9.977	0	0	0	0	0	0	0	0	8	99,92
8	1	0	0	0	0	0	0	9.941	0	3	0	0	0	0	0	31	99,65
9	0	0	0	0	0	0	0	0	9.961	0	0	0	0	0	0	9	99,91
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9.961	0	0	0	0	0	19	99,81
11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9.992	0	0	0	0	10	99,90
12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9.895	0	0	0	4	99,96
13	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9.938	0	0	5	99,93
14	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9.990	0	7	99,92
15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9.988	12	99,88
16	25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9.977	99,75
PPV_i	99,70	100	100	100	100	100	100	100	100	99,97	100	100	99,98	100	100	98,31	99,87 / 99,87

Der Grund dafür liegt in der im Vergleich zu anderen Klassen höheren Streuung der Merkmalsvektoren in Klasse 1, wie bereits in den Abbildung 8.3 und 8.4 gezeigt wurde. Die größere Streuung in Klasse 1 ist bedingt durch die Kombination eines niedrigen SAF <0,7 mit einem niedrigen SNR zwischen nur 12 dB und 15 dB. Speziell die nied-

rige SNR ist problematisch für die lineare Entmischung mit zusätzlicher polynomialer Regression, da diese zunehmend versucht, das Rauschen und die Leuchtstoffspektren anstelle der Autofluoreszenz zu fitten. Außerdem zeigt die gemittelte Referenzsignatur der Klasse 1 (vgl. Abbildung 8.2a) auch Spuren einer unerwünschten Fluoreszenzsignatur, was eine Konfusion mit den Spektren der Klassen 10, 11 und 13 zusätzlich begünstigt. Diese Problematik dokumentieren die Ergebnisse von DSAM_AFC, welche mit Hilfe der Konfusionsmatrix in Tabelle 8.7 dargestellt sind. Ein nicht unerheblicher Anteil von 1.787 Kunststoff-Flakes der Klasse 1 werden dabei fälschlicherweise Klasse 16 zugeordnet. Wird die Schwelle zur Unterscheidung zwischen gültigen (Klasse 1 bis 15) oder nicht gültigen (Klasse 16) Klassifikationen erhöht, so werden zwar weniger Flakes der Klasse 1 als zu Klasse 16 zugehörig deklariert, jedoch steigt die Anzahl an Flakes der Klasse 1, die fälschlicherweise zu Klasse 11 zugeordnet werden. Der Grund dafür liegt in der Ähnlichkeit der Referenzspektren der beiden Klassen 1 und 11, wie aus dem Vergleich der entsprechenden Spektren in den Abbildungen 8.2a und 8.2d hervorgeht. Dieses Problem verschärft sich durch das niedrige SNR in Klasse 1. Außerdem führt eine Erhöhung der Schwelle für die Zuordnung von Spektren zu Klasse 16 zu einer Verschlechterung der klassenbezogenen PPV_j, da zunehmend Autofluoreszenzspektren fälschlicherweise den Klassen 1 bis 15 zugewiesen werden.

Aufgrund dieser evidenten Verwechslung von Flakes der Klassen 1 und 11 wurde die Evaluierung der Klassifikationsalgorithmen anhand der Emissionsspektren von Flakes von Messkampagne 1 wiederholt, wobei Klasse 1 diesmal ausgeschlossen wurde. Tabelle 8.8 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchung. Mit Ausnahme der Spektralen Informationsdivergenz (SID_SPEC und SID_SPEC_AFC) führt die Autofluoreszenz-Unterdrückung mit Hilfe der linearen Entmischung mit polynomialer Regression bei allen restlichen Algorithmen (mit der Kennzeichnung „_AFC" im Namen) zu einer Verbesserung der Klassifikationsgüte gegenüber den Algorithmen ohne Autofluoreszenz-Unterdrückung. Den höchsten F_{1M} zeigt EC_SPECT_AFC mit einem F_{1M} von 99,94 % ± 0,02 % knapp gefolgt vom MAH_LUM_AFC mit einem F_{1M} von 99,93 % ± 0,02 %. Vergleicht man die zugehörigen Konfusionsmatrizen in den Abbildungen 8.9 und 8.10, so wird offensichtlich, dass trotz der geringfügig schlechteren Klassifikationsgüte MAH_LUM_AFC im Vergleich zu EC_SPECT_AFC weniger häufig verschiedene markierte Kunststoff-Flakes (Klassen 2 bis 15) miteinander verwechselt, was sich letztendlich in einer höheren Reinheit der recycelten Kunststoffe manifestiert, was die höchste Priorität beim Kunststoff Recycling hat. Diese höhere Reinheit geht jedoch zu Lasten einer geringfügig niedrigeren TPR_M, die jedoch ohne Zweifel noch im akzeptablen Bereich liegt. Ein wesentlicher Grund, dass überhaupt Fehlklassifikationen stattfinden, liegt in der Variation der Fluoreszenzintensitäten eingebrachter Marker im Verhältnis zur Intensität der Autofluoreszenz in verschiedenen Flakes. So wurden von Flakes emittierte Fluoreszenzemissionsspektren gemessen, die wesentlich geringere spektrale Intensitäten besitzen als jene von anderen Flakes derselben Klasse. Wie schon in Abschnitt 4.4.1 thematisiert wurde, ist die Schwankung der Fluoreszenzintensitäten von Flake zu Flake entsprechend Tabelle 4.5 teils erheblich. Aufgrund dieser Tatsache wirken sich Rauscheinflüsse und Autofluoreszenzemissionen der Kunststoffe relativ gesehen stärker aus, was zu Klassifikationsfehlern führt. Die Anzahl der Fehler (vgl. Konfusionsmatrix bzw. Tab. 8.10) wird in Hinblick auf die industrielle

Tabelle (8.7): Messkampagne 1: Konfusionsmatrix gemäß Abschnitt 6.3.1 für die Kombination DSAM_AFC (Nomenklatur siehe Tabelle 8.1), abgeleitet aus den Ergebnissen der Klassifikation von Fluoreszenzemissionsspektren aller 16 Klassen von markierten (1 bis 15) und nicht markierten Kunststoffen (Klasse 16). Die Fluoreszenzspektren wurden unter vorteilhaften Aufnahmebedingungen (zur klassenindividuellen SNR-Maximierung) erfasst. Die TPR_M beträgt 98,49 %, der PPV_M erreicht einen Wert von 98,73 % (rechtes unteres Feld). Deutlich zu erkennen ist die Problematik der fehlerhaften Klassifikation (gekennzeichnet durch rote Felder) von Spektren der Klasse 1. Emissionsspektren der Klasse 1 werden mit Spektren der Klassen 7, 9, 10, 11, 14 und insbesondere 16 (1.787 Spektren) verwechselt, was bei Klasse 1 zu einem geringeren Wert von TPR_1 von ca. 81 % führt. Eine Erhöhung jener automatisiert während des Trainings eingestellten Schwelle, welche über die Zuordnung von Flakes zur Klasse 16 (nicht markierte Flakes) entscheidet, verringert die Anzahl an Klasse 1 - Emissionsspektren, die Klasse 16 zugeordnet werden. Jedoch ist die Verbesserung zu Lasten einer Erhöhung von Autofluoreszenzspektren, die fälschlicherweise den Klassen 1 bis 15 zugeordnet werden. Insgesamt resultiert aus der Anwendung von DSAM_AFC ein mittlerer F_{1M} von 98,51 %.

Wahre Klasse \ Vorhergesagte Klasse	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	TPR_j
1	7.903	0	0	0	0	0	6	0	5	15	24	0	13	0	0	1.787	81,03
2	0	9.967	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	29	99,71
3	0	0	9.666	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	112	98,85
4	0	0	0	9.859	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	99,94
5	0	0	0	0	9.953	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	18	99,79
6	0	0	0	0	0	9.942	0	0	0	0	0	0	0	0	0	27	99,73
7	0	0	0	0	0	0	9.951	0	0	0	0	0	0	0	3	31	99,66
8	0	0	0	0	0	0	0	9.952	0	0	0	0	0	0	0	24	99,76
9	0	0	0	0	0	0	0	0	9.961	0	0	0	0	0	0	9	99,91
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9.963	0	0	0	0	0	17	99,83
11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9.990	0	0	0	0	12	99,88
12	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	9.883	0	0	0	11	99,84
13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9.943	0	0	2	99,98
14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9.996	0	2	99,98
15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9.996	4	99,96
16	18	0	0	7	2	1	1	6	1	7	1	8	6	135	1	9.808	98,06
PPV_i	99,77	100	100	99,88	99,98	99,99	99,93	99,94	99,94	99,78	99,75	99,92	99,78	98,67	99,96	82,43	98,49 / 98,73

Anwendung und das Kunststoff-Recycling als nicht kritisch beurteilt, zumal trotz der Intensitätsschwankungen eine Reinheit bzw. ein PPV von über 99,9 % erreicht wird.

8.2.4 Evaluierung von Messkampagne 2

Der Fokus von Messkampagne 2 liegt auf der Quantifizierung der Klassifikationsgüte anhand von Fluoreszenzemissionsspektren der verschiedenen Klassen, die unter identischen Aufnahmebedingungen akquiriert wurden. Die Verwendung identischer Systemparameter ist speziell im Kontext der industriellen Anwendung, bei der eine Modifizierung der Aufnahmeparameter in Abhängigkeit des am Förderband gerade angelieferten Kunststofftyps unmöglich ist, von besonderer Relevanz.

Tabelle (8.8): Messkampagne 1: Evaluierungsergebnisse für verschiedene Kombinationen von Merkmalsextraktionsverfahren und Klassifikatoren gemäß Tabelle 8.1 in Abschnitt 8.2.1, die auf Emissionspektren aus 15 Klassen angewandt wurden. Im Vergleich zu den Ergebnissen in Tab. 8.5 wurden Flakes der Klasse 1 aufgrund der hohen Streuung der Merkmalsvektoren (siehe Abbildung 8.3a) nicht berücksichtigt. Für die Evaluierung jeder zu untersuchenden Kombination von Merkmalsextraktionsverfahren und Klassifikator wurden insgesamt ca. 150.000 Spektren verwendet. $\mathrm{TPR}_{\mathcal{M}}$ ($\arg\min_j(\mathrm{TPR}_j) \leq \mathrm{TPR}_{\mathcal{M}} \leq \arg\max_j(\mathrm{TPR}_j)$) bezeichnet die True Positive Rate, $\mathrm{PPV}_{\mathcal{M}}$ ($\arg\min_j(\mathrm{PPV}_j) \leq \mathrm{PPV}_{\mathcal{M}} \leq \arg\max_j(\mathrm{PPV}_j)$) definiert den Positive Predictive Value. $\mathrm{F1}_{\mathcal{M}}$ ($\arg\min_j(\mathrm{F1}_j) \leq \mathrm{F1}_{\mathcal{M}} \leq \arg\max_j(\mathrm{F1}_j)$) deklariert den $\mathrm{F_1}$-score. Sämtliche dieser Gütemaße wurden gemäß Tabelle 6.1 über alle Klassen (gekennzeichnet durch den Index j) makro-gemittelt (gekennzeichnet durch den Index $\mathcal{M}$). Für alle Gütemaß werden jeweils die niedrigsten und höchsten Werte, die für bestimmte Klassen C_j erzielt wurden, angegeben. Die höchsten Fscores liefern EC_SPEC_AFC (99,94 %) sowie MAH_LUM_AFC und MAP_LUM_AFC (jeweils 99,93 %) (die entsprechenden Zeilen sind durch die Farbe Grün gekennzeichnet). Die schlechtesten $\mathrm{F_1}$-Scores $\mathrm{F1}_{\mathcal{M}}$ resultieren aus der Anwendung von SID_SPEC und SID_SPEC_AFC (95,98 % und 94,32 %).

Index	Algorithmus	$\mathrm{TPR}_{\mathcal{M}}$ in %	$\mathrm{PPV}_{\mathcal{M}}$ in %	$\mathrm{F1}_{\mathcal{M}}$ in %
1	EC_SPEC	98,7 ≤ 99,47 ≤ 99,9	93,6 ≤ 99,50 ≤ 100,0	96,2 ≤ 99,48 ≤ 100,0
2	EC_SPEC_AFC	99,8 ≤ 99,94 ≤ 100,0	99,4 ≤ 99,94 ≤ 100,0	99,7 ≤ 99,94 ≤ 100,0
3	EC_LUM	95,9 ≤ 99,18 ≤ 99,9	92,6 ≤ 99,21 ≤ 100,0	94,2 ≤ 99,19 ≤ 99,9
4	EC_LUM_AFC	99,1 ≤ 99,84 ≤ 100,0	97,9 ≤ 99,85 ≤ 100,0	98,9 ≤ 99,85 ≤ 100,0
5	EC_PCA	95,6 ≤ 98,92 ≤ 99,9	89,1 ≤ 98,99 ≤ 100,0	92,2 ≤ 98,94 ≤ 100,0
6	EC_PCA_AFC	99,7 ≤ 99,91 ≤ 100,0	99,7 ≤ 99,91 ≤ 100,0	99,7 ≤ 99,91 ≤ 100,0
7	DSAM	97,2 ≤ 99,25 ≤ 99,9	92,6 ≤ 99,28 ≤ 100,0	94,9 ≤ 99,26 ≤ 100,0
8	DSAM_AFC	98,1 ≤ 99,67 ≤ 100,0	97,2 ≤ 99,68 ≤ 100,0	97,6 ≤ 99,68 ≤ 100,0
9	XCOR_SPEC	93,3 ≤ 99,12 ≤ 100,0	93,6 ≤ 99,15 ≤ 100,0	93,5 ≤ 99,13 ≤ 100,0
10	XCOR_SPEC_AFC	99,8 ≤ 99,93 ≤ 100,0	99,1 ≤ 99,93 ≤ 100,0	99,5 ≤ 99,93 ≤ 100,0
11	XCOR_LUM	96,6 ≤ 99,25 ≤ 99,9	93,0 ≤ 99,28 ≤ 100,0	94,8 ≤ 99,26 ≤ 99,9
12	XCOR_LUM_AFC	98,3 ≤ 99,77 ≤ 100,0	98,3 ≤ 99,77 ≤ 100,0	98,3 ≤ 99,77 ≤ 100,0
13	MAH_LUM	98,5 ≤ 99,43 ≤ 99,9	92,7 ≤ 99,47 ≤ 100,0	95,9 ≤ 99,44 ≤ 99,9
14	MAH_LUM_AFC	99,8 ≤ 99,93 ≤ 100,0	99,1 ≤ 99,93 ≤ 100,0	99,6 ≤ 99,93 ≤ 100,0
15	MAH_PCA	99,0 ≤ 99,58 ≤ 99,9	94,5 ≤ 99,61 ≤ 100,0	97,0 ≤ 99,59 ≤ 99,9
16	MAH_PCA_AFC	99,5 ≤ 99,76 ≤ 100,0	96,7 ≤ 99,77 ≤ 100,0	98,3 ≤ 99,76 ≤ 100,0
17	MAP_LUM	98,5 ≤ 99,43 ≤ 99,9	92,7 ≤ 99,47 ≤ 100,0	95,9 ≤ 99,44 ≤ 99,9
18	MAP_LUM_AFC	99,8 ≤ 99,93 ≤ 100,0	99,1 ≤ 99,93 ≤ 100,0	99,6 ≤ 99,93 ≤ 100,0
19	MAP_PCA	99,0 ≤ 99,58 ≤ 99,9	94,5 ≤ 99,61 ≤ 100,0	97,0 ≤ 99,59 ≤ 99,9
20	MAP_PCA_AFC	99,8 ≤ 99,92 ≤ 100,0	99,2 ≤ 99,92 ≤ 100,0	99,6 ≤ 99,92 ≤ 100,0
21	SID_SPEC	81,6 ≤ 95,73 ≤ 99,7	64,3 ≤ 96,40 ≤ 100,0	72,0 ≤ 95,98 ≤ 99,9
22	SID_SPEC_AFC	53,7 ≤ 94,43 ≤ 100,0	60,9 ≤ 94,52 ≤ 100,0	57,1 ≤ 94,32 ≤ 100,0

Eingestellte Systemparameter

Damit keine Sättigung der im Spektral-Datenaufnahmesystem eingebauten CCD-Kamera eintritt, wurde für die Anregungslichtquelle ein Strom von 280 mA für die Aufnahme von Emissionsspektren aller Klassen benutzt. Die Belichtungszeit von 8 ms wurde nicht

Tabelle (8.9): Messkampagne 1: Konfusionsmatrix gemäß Abschnitt 6.3.1 für die Kombination EC_SPECT_AFC (Nomenklatur siehe Tabelle 8.1), abgeleitet aus den Ergebnissen der Klassifikation von Fluoreszenzemissionsspektren aus 15 Klassen an markierten und nicht markierten Kunststoffen (Spektren von Klasse 1 wurden hier nicht miteinbezogen). Zusammen mit MAP_LUM_AFC und MAH_LUM_AFC zeigt EC_SPECT_AFC von allen Kombinationen an Klassifikatoren und Merkmalsextraktionsverfahren (vgl. Tabelle 8.1) unter den gegebenen Rahmenbedingungen von Messkampagne 1 die höchste Klassifikationsgüte. Die TPR_M beträgt 99,94 %, der PPV_M beträgt ebenso 99,94 % (siehe rechtes unteres Feld).

Wahre Klasse \ Vorhergesagte Klasse	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	TPR_j
2	9.988	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8	99,92
3	0	9.766	0	0	0	0	0	0	0	9	0	0	0	0	3	99,88
4	0	0	9.862	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	1	99,97
5	0	0	0	9.953	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	17	99,79
6	0	0	0	0	9.964	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	99,95
7	0	0	0	0	0	9.970	0	0	0	0	0	0	0	6	9	99,85
8	0	0	0	0	0	0	9.965	0	0	0	0	0	0	0	11	99,89
9	0	0	0	0	0	0	0	9.970	0	0	0	0	0	0	0	100
10	0	0	0	0	0	0	0	0	9.978	0	0	0	0	0	2	99,98
11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10.002	0	0	0	0	0	100
12	0	0	6	0	0	0	0	0	0	0	9.892	0	0	0	1	99,93
13	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	9.944	0	0	0	99,99
14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9.997	0	1	99,99
15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	9.997	2	99,97
16	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	2	0	0	0	9.996	99,94
PPV_j	100	100	99,94	100	100	100	99,96	99,99	100	99,91	99,95	99,96	100	99,94	99,40	99,94 / 99,94

verändert.

Zur Aufnahme von Emissionsspektren der Kunststoff-Flakes wurden die folgende Systemparameter eingesetzt:

- Förderbandgeschwindigkeit: 80 mm/s;
- Morphologie-Datenaufnahmesystem: Aufnahmerate 800 1/s. Belichtungszeit 1,2 ms; Beleuchtungsstrom: 1.400 mA.
- Spektrales-Datenaufnahmesystem: Aufnahmerate 100 1/s. Belichtungszeit: 8 ms; spektrales Abtastintervall: ca. 3,5 nm; Beleuchtungsstrom der Fluoreszenzanregungslichtquelle: 280 mA; spektrales Binning: 8, räumliches Binning: 2.

Bestimmung des Signal-zu-Rausch Verhältnisses (SNR)

Mit Ausnahme der Klassen 7 und 10 wurden für alle restlichen Klassen der Beleuchtungsstrom gegenüber Messkampagne 1 reduziert, was zu einer dem Beleuchtungsstrom

Tabelle (8.10): Messkampagne 1: Konfusionsmatrix gemäß Abschnitt 6.3.1 für die Kombination MAH_LUM_AFC (Nomenklatur siehe Tabelle 8.1), abgeleitet aus den Ergebnissen der Klassifikation von Fluoreszenzemissionsspektren aus 15 Klassen an markierten und nicht markierten Kunststoffen (Spektren von Klasse 1 wurden hier nicht miteinbezogen). Unter den gegebenen Rahmenbedingungen in Messkampagne 1 wird gegenüber der Anwendung von EC_SPECT_AFC eine nur unwesentlich geringere Klassifikationsgüte erzielt. Die $TPR_{\mathcal{M}}$ beträgt 99,94 %, ebenso wird ein hoher Wert für den $PPV_{\mathcal{M}}$ von 99,94 % erreicht (siehe rechtes unteres Feld). Außerdem geht aus dieser Konfusionsmatrix hervor, dass kein einziges Autofluoreszenzspektrum falsch zu einer der Klassen 2 bis 15 zugeordnet wird.

Wahre Klasse	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	TPR_j
2	9.988	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8	99,92
3	0	9.772	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	99,94
4	0	0	9864	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	99,99
5	0	0	0	9.951	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	20	99,77
6	0	0	0	0	9.959	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	99,90
7	0	0	0	0	0	9.978	0	0	0	0	0	0	0	0	7	99,93
8	0	0	0	0	0	0	9.955	0	10	0	0	0	0	0	11	99,79
9	0	0	0	0	0	0	0	9.963	0	0	0	0	0	0	7	99,93
10	0	0	0	0	0	0	0	0	9.969	0	0	0	0	0	11	99,89
11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9.994	0	0	0	0	8	99,92
12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9.897	0	0	0	2	99,98
13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9.939	0	0	6	99,94
14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9.991	0	7	99,93
15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9.990	10	99,90
16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10.002	100
PPV_j	100	100	100	100	100	100	100	100	99,90	100	100	99,97	100	100	98,87	99,92 / 99,92

Vorhergesagte Klasse

proportionalen Verringerung der SNR-Werte in den aufgenommenen Emissionsspektren führt. Diese klassenbezogene Verschlechterung der SNR-Werte wird durch den Vergleich der Tabellen 8.3 und 8.11 offensichtlich. Wie aus Tabelle 8.11 hervorgeht, führt der verhältnismäßig niedrige Strom der Fluoreszenzanregungslichtquelle speziell bei dunklen Kunststoffen sowie bei Kunststoff-Flakes der Klasse 1 zu besonders niedrigen SNR Werten. Beim Vergleich der mittleren SNRs beider Messkampagnen in den Tabellen 8.3 und 8.11, so zählen offensichtlich Kunststoff-Flakes der Klassen 1 und 12 zu jenen, bei denen das SNR der Fluoreszenzemissionsspektren gegenüber Messkampagne 1 am deutlichsten verringert wird. Bei Klasse 1 verringert sich das mittlere SNR in der Förderbandmitte ($\overline{\text{SNR}}_{zen}$) um 4,8 dB und an den Förderbandrändern ($\overline{\text{SNR}}_{Neben}$) um 5,2 dB. Das SNR nicht gemittelter Spektren von Klasse 1 verringert sich um 5,8 dB in der Förderbandmitte (SNR_{zen}) und 4,8 dB an den Rändern (SNR_{Neben}). Bei Klasse 12 ist die Verschlechterung der SNR-Werte noch deutlicher ausgeprägt. Das SNR gemittelter Spektren in der Förderbandmitte ($\overline{\text{SNR}}_{zen}$) und an den Rändern ($\overline{\text{SNR}}_{Neben}$) fällt um 6,8 dB und 6,3 dB ab. Für nicht gemittelte Spektren von Klasse 12 sinkt das SNR in der Förderbandmitte (SNR_{zen})

und an den Rändern (SNR_{Neben}) um 7,7 dB und 6 dB. Speziell bei der Klassifikation von Klasse 1 stellt dies ein erhebliches Problem dar, da die Merkmalsvektoren dieser Klasse ohnedies einer erheblichen Streuung unterliegen. An dieser Stelle muss daran erinnert werden, dass aufgrund von zu geringen verfügbaren Leuchtstoffmengen des Markers M4 und hohen Einbringungskosten der Leuchtstoffe in die Kunststoffe die notwendige iterative, weil nicht vorhersagbare, Festlegung der Leuchtstoffkonzentration im Fall von Klasse 1, wie bereits in Abschnitt 4.5 angemerkt wurde, nicht durchführbar war. Spektren der Klasse 1 wurden deshalb bei der Evaluierung in Messkampagne 2 nicht berücksichtigt. Zusätzlich zu Klasse 1 wurden auch Spektren respektive Kunststoff-Flakes von der Evaluierung ausgeschlossen (wie auch in Messkampagne 2), welche entweder aufgrund Schwierigkeiten während des Einbringungsprozesses der Leuchtstoffe in Kunststoffe gar nicht markiert wurden, oder aus vorhergehenden Testläufen im System verblieben.

Zuordnungsrate von Positionsdaten beider Datenaufnahmesystem

Aufgrund der gegenüber Messkampagne 1 veränderten Aufnahmeeinstellungen wurden auch im Rahmen von Messkampagne 2 bewertet, wie gut die von beiden Datenaufnahmesystemen berechneten Positionsdaten einander zugeordnet werden können. Im Detail wurden diese Zuordnungsraten der Positionsdaten sowohl ausgehend vom Morphologie-Datenaufnahmesystem ($\mathcal{G}_{MD\rightarrow SD}$) als auch vom Spektral-Datenaufnahmesystem ($\mathcal{G}_{SD\rightarrow MD}$) bestimmt. Tabelle 8.12 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchung, wobei bei der Zuordnung der Schwerpunkte, die mit beiden Datenaufnahmesystemen bestimmt wurden, wieder die für MK1 festgelegte räumliche Toleranz von ± 2,5 mm angewandt wurde. Im Durchschnitt können die mit dem Morphologie-Datenaufnahmesystem bestimmten Schwerpunkte jenen durch das Spektral-Datenaufnahmesystem bestimmten Schwerpunkte mit einer Zuordnungsrate $\mathcal{G}_{MD\rightarrow SD}$ = 89,59 % zugeordnet werden. Wird die schlechte Zuordnungsrate der Klasse 12 vernachlässigt, die als Folge der verringerten Emissionsintensität zu begründen ist, so wird eine über alle Klassen gemittelte Zuordnungsrate $\mathcal{G}_{SD\rightarrow MD}$ von 93,5 % erzielt. Bezogen auf das Spektral-Datenaufnahmesystem wird im Vergleich dazu eine deutlich höhere mittlere Zuordnungsrate von 97,5 % erreicht, wobei die minimale Rate von 90,6 % für Kunststoff-Flakes der Klasse 1 erzielt wurde. Diese ist vornehmlich dadurch zu begründen, dass die Emissionsintensität von Kunststoff-Flakes dieser Klasse sehr gering ist, und im Vergleich zu Messkampagne 1 nochmals deutlich verringert wurde.

Klassifikationsgüte des Spektroskopie-Datenaufnahmesystems

Dieser Abschnitt betrachtet die Klassifikationsgüte der in Abschnitt 8.2.1 vorgestellten Klassifikationsalgorithmen anhand der in Messkampagne 2 erfassten Flake-Emissionsspektren. Sämtliche Klassifikationsalgorithmen basieren auf den in den Abschnitten 6.1.3 und 6.1.2 vorgestellten Klassifikatoren und Merkmalsextraktionsverfahren. Tabelle 8.13 fasst die Ergebnisse dieser Untersuchung zusammen. Mit Ausnahme von SID_SPECT (vorletzte Zeile in Tab. 8.13) sowie SID_SPECT_AFC (letzte Zeile in Tab. 8.13) zeigen alle Klassifikationsalgorithmen einen durchschnittlichen $F_{1\mathcal{M}} \geq 97{,}05\ \% \pm 0{,}02\ \%$. Klassifikatoren auf Basis der Spektralen Informationsdivergenz zeigen in allen durchgeführten Untersuchungen die schlechtesten Klassifikationsgüten und können daher für

Tabelle (8.11): Messkampagne 2: Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR) der gemessenen Fluoreszenzemissionsspektren der verschiedenen Kunststoff Klassen. Die spektrale Datenaufnahme erfolgte für alle Klassen mit identischen Systemeinstellungen, wobei zur Vermeidung der Sättigung des Spektral-Datenaufnahmesystems ein verhältnismäßig geringer Strom $I_x = 280$ mA der Anregungslichtquelle eingestellt wurde. SNR_{zen} repräsentiert das SNR (5 % Perzentil ≤ Median ≤ 95 % Perzentil) von jenen Fluoreszenzemissionsspektren, die innerhalb einer 25 mm breiten Bahn (entspricht der Breite von ca. 2 Vereinzelungsbahnen) im Zentrum des FOV der Spektralkamera von den Kunststoff-Flakes erfasst wurden. SNR_{Neben} repräsentiert das SNR (5 % Perzentil ≤ Median ≤ 95 % Perzentil) jener Emissionsspektren, die jeweils innerhalb 25 mm breiter Bahnen an den beiden Rändern des FOV der Spektralkamera von den Flakes aufgenommen wurden. $\overline{SNR}_{zen}$ und $\overline{SNR}_{Neben}$ bezeichnet die SNR (5 % Perzentil ≤ Median ≤ 95 % Perzentil) der pro Flake gemittelten Fluoreszenzemissionsspektren, die jeweils von Flakes entlang von 25 mm breiten Bahnen im Zentrum und an den Rändern des FOV der Spektralkamera gemessen wurden. Die in Tabelle 4.5 dargestellten Intensitätsunterschiede aufgrund unterschiedlicher Quanteneffizienz der Marker führt trotz der durchgeführten iterativen Anpassung und Schätzung der Einbringungskonzentrationen zu erheblichen Differenzen in der SNR von Emissionsspektren verschiedener Klassen. Die mit der Farbe Rot unterlegten Zeilen markieren jene beiden Klassen (1 und 12), deren Emissionsspektren über das im Durchschnitt geringste $\overline{SNR}_{zen}$ verfügen. Durch die Farbe Grün werden hingegen jene beiden Klassen (5 und 7) hervorgehoben, deren Emissionsspektren das höchste $\overline{SNR}_{zen}$ besitzen. Der größte Abfall der SNR, verglichen mit Tabelle 8.3, tritt bei den Klassen 1, 2 und 8 auf.

Klasse	SNR_{zen} in dB	$\overline{SNR}_{zen}$ in dB	SNR_{Neben} in dB	$\overline{SNR}_{Neben}$ in dB
1	7,0 ≤ 9,6 ≤ 12,3	12,2 ≤ 17,3 ≤ 22,4	5,5 ≤ 7,7 ≤ 10,1	10,9 ≤ 15,4 ≤ 19,9
2	5,8 ≤ 17,6 ≤ 25,5	29,7 ≤ 35,6 ≤ 40,9	2,4 ≤ 13,4 ≤ 22,0	25,6 ≤ 31,1 ≤ 36,5
3	8,5 ≤ 24,1 ≤ 30,2	30,2 ≤ 35,5 ≤ 40,6	4,7 ≤ 21,4 ≤ 29,2	27,0 ≤ 31,9 ≤ 37,2
4	6,2 ≤ 15,1 ≤ 21,9	19,8 ≤ 29,1 ≤ 37,4	3,5 ≤ 11,6 ≤ 18,7	19,1 ≤ 27,7 ≤ 35,9
5	12,5 ≤ 24,5 ≤ 29,9	30,9 ≤ 35,2 ≤ 39,9	8,0 ≤ 21,3 ≤ 28,1	25,8 ≤ 31,1 ≤ 36,9
6	12,1 ≤ 21,3 ≤ 27,3	26,6 ≤ 32,9 ≤ 38,2	9,2 ≤ 17,7 ≤ 24,8	25,6 ≤ 31,3 ≤ 36,5
7	9,6 ≤ 25,2 ≤ 33,3	24,2 ≤ 33,3 ≤ 37,8	6,8 ≤ 22,4 ≤ 31,9	21,6 ≤ 28,7 ≤ 35,9
8	7,6 ≤ 17,5 ≤ 23,4	23,2 ≤ 28,4 ≤ 31,6	4,7 ≤ 14,2 ≤ 21,4	21,7 ≤ 25,4 ≤ 30,0
9	11,0 ≤ 20,6 ≤ 25,2	22,6 ≤ 27,1 ≤ 29,8	6,9 ≤ 17,6 ≤ 24,7	21,2 ≤ 24,6 ≤ 29,7
10	7,4 ≤ 19,5 ≤ 24,6	20,8 ≤ 25,8 ≤ 28,3	3,3 ≤ 16,1 ≤ 24,9	18,7 ≤ 22,9 ≤ 28,2
11	14,4 ≤ 23,1 ≤ 27,6	24,2 ≤ 29,3 ≤ 32,6	9,9 ≤ 19,7 ≤ 26,2	20,5 ≤ 25,3 ≤ 30,9
12	0,8 ≤ 4,1 ≤ 7,5	12,1 ≤ 18,0 ≤ 23,7	-1,2 ≤ 2,0 ≤ 5,3	9,7 ≤ 15,1 ≤ 20,6
13	8,5 ≤ 20,5 ≤ 28,5	21,3 ≤ 24,4 ≤ 28,8	7,0 ≤ 18,7 ≤ 27,6	18,1 ≤ 21,0 ≤ 24,7
14	8,6 ≤ 16,3 ≤ 24,2	16,3 ≤ 25,8 ≤ 35,4	6,8 ≤ 14,8 ≤ 22,0	15,9 ≤ 25,0 ≤ 34,0
15	11,3 ≤ 22,3 ≤ 28,3	22,5 ≤ 27,4 ≤ 32,0	8,3 ≤ 18,8 ≤ 26,2	19,3 ≤ 24,2 ≤ 28,8

die vorliegende Anwendung nicht empfohlen werden. Der Einsatz des entwickelten linearen Entmischungsverfahrens mit polynomialer Regression zur Autofluoreszenz-Unterdrückung führt mit Ausnahme der Spektralen Informationsdivergenz bei allen Kombinationen an Distanzmaßen und Merkmalsextraktionsverfahren zu einer Verbesserung des $F_{1\mathcal{M}}$ um 0,2 % bis 3,5 %. Der höchste F_1-Score wird bei Anwendung des

Tabelle (8.12): Messkampagne 2: Quantifizierung der Zuordnungsrate bezogen auf die mittels beider Datenaufnahmesystemen bestimmten Schwerpunkt-Positionen der Kunststoff-Flakes am Förderband. $\mathcal{G}_{MD \rightarrow SD}$ bezeichnet die Zuordnungsrate aus Sicht des Morphologie-Datenaufnahmesystem, $\mathcal{G}_{SD \rightarrow MD}$ jene aus Sicht des Spektralaufnahmesystems. Die mit der Farbe Rot markierte Zeile hebt die Klasse mit den schlechtesten Zuordnungsraten hervor. Die Farbe Grün kennzeichnet die Klasse mit den besten Zuordnungsraten. Diese Tabelle offenbart indirekt auch die Klassifikationsproblematik bezogen auf Klasse 1. Da die Emissionsintensität (und damit verbunden die SNR), von Spektren der Klasse 1 sehr gering ist, wird ein großer Teil der Flakes aus dieser Klasse vom Spektral-Datenaufnahmesystem nicht erfasst. Daher können den Positionsdaten der Flakes, welche mit dem Morphologie-Datenaufnahmesystem erfasst wurden, auch keine hinsichtlich ihres Schwerpunktes passenden Flakes des Spektral-Datenaufnahmesystems zugeordnet werden. Für Flakes der Klasse 1 gilt die gleiche Ursache für die schlechte Zuordnungsrate.

Klasse	Anzahl	$\mathcal{G}_{MD \rightarrow SD}$ in %	$\mathcal{G}_{SD \rightarrow MD}$ in %
1	12.769	55,9	90,6
2	28.862	97,7	98,0
3	27.794	95,2	99,8
4	26.193	96,0	95,0
5	26.817	95,8	99,2
6	30.844	97,2	98,1
7	13.220	94,7	96,4
8	26.843	97,1	96,6
9	28.726	96,9	99,2
10	27.808	94,7	99,1
11	27.609	97,1	99,3
12	38.352	31,9	93,8
13	29.649	96,5	99,5
14	26.773	97,2	98,7
15	28.874	97,4	99,0

Klassifikationsalgorithmus MAH_LUM_AFC (siehe Zeile 14 in Tab. 8.13) erzielt, mit der $\mathrm{TPR}_{\mathcal{M}} = 99{,}82\ \% \pm 0{,}02\ \%$, $\mathrm{PPV}_{\mathcal{M}} = 99{,}93\ \% \pm 0{,}02\ \%$ und basierend auf diesen beiden Werten $\mathrm{F1}_{\mathcal{M}} = 99{,}87\ \% \pm 0{,}02\ \%$ erreicht wird. Zur Feststellung, ob und wie viel sich die Klassifikationsgüte durch die Verwendung des linearen Entmischungsverfahrens mit polynomialer Regression verbessert, werden die aus der Klassifikation mit MAH_LUM_AFC und MAH_LUM resultierenden Konfusionsmatrizen in Tab. 8.14 und Tab. 8.15 gegenübergestellt. Aus dem Vergleich dieser beiden Matrizen geht hervor, dass im Fall von MAH_LUM eine Konfusion bzw. Verwechslung der Klasse 12 mit Klasse 4 und 16 stattfindet, welche durch die rot hinterlegten Einträge in Spalte 12 (abseits der Hauptdiagonale) von Tabelle 8.15 dargestellt sind. Diese auf Klasse 4 bezogene Verwechslung liegt bei MAH_LUM_AFC nicht vor, wie aus Tabelle 8.14 hervorgeht. Zudem werden im Fall von MAH_LUM_AFC im Vergleich zu MAH_LUM weniger Flakes fälschlicherweise der Klasse 16 zugeordnet.

Tabelle (8.13): Messkampagne 2: Evaluierungsergebnisse für verschiedene Kombinationen von Merkmalsextraktionsverfahren und Klassifikatoren gemäß Tabelle 8.1 in Abschnitt 8.2.1, die auf Emissionsspektren aus 15 Klassen angewandt wurden (Klassen 2 bis 16). Für die Evaluierung jeder zu untersuchenden Kombination von Merkmalsextraktionsverfahren und Klassifikator wurden insgesamt ca. 150.000 Spektren verwendet. $TPR_{\mathcal{M}}$ ($\arg\min_j(TPR_j) \leq TPR_{\mathcal{M}} \leq \arg\max_j(TPR_j)$) bezeichnet die True Positive Rate, $PPV_{\mathcal{M}}$ ($\arg\min_j(PPV_j) \leq PPV_{\mathcal{M}} \leq \arg\max_j(PPV_j)$) definiert den Positive Predictive Value. $F_{1\mathcal{M}}$ ($\arg\min_j(F_{1j}) \leq F_{1\mathcal{M}} \leq \arg\max_j(F_{1j})$) deklariert den F_1-Score. Sämtliche dieser Gütemaße wurden gemäß Tabelle 6.1 über alle Klassen (gekennzeichnet durch den Index j) makro-gemittelt (gekennzeichnet durch den Index $\mathcal{M}$). Für alle Gütemaß werden jeweils die niedrigsten und höchsten Werte, die für bestimmte Klassen C_j erzielt wurden, angegeben. Die höchsten F_1-Score liefern MAH_LUM_AFC und MAP_LUM_AFC (jeweils 99,87 %) (die entsprechenden Zeilen sind durch die Farbe Grün gekennzeichnet). Die schlechtesten F_1-Score. $F_{1\mathcal{M}}$ resultieren aus der Anwendung von SID_SPEC und SID_SPEC_AFC (91,8 % und 91,78 %). Im Vergleich zu den unter vorteilhaften Aufnahmebedingungen bzw. angepasster Bestrahlungsstärke (zur klassenindividuellen Maximierung der Emissionsintensitäten) erzielten Resultaten in Tabelle 8.9 ist nur ein äußerst geringer Unterschiede von 0,06 % bezogen auf F_1-Score von MAH_LUM_AFC zu erkennen.

Index	Algorithmus	$TPR_{\mathcal{M}}$ in %	$PPV_{\mathcal{M}}$ in %	$F_{1\mathcal{M}}$ in %
1	EC_SPEC	98,1 ≤ 99,10 ≤ 99,8	96,0 ≤ 99,57 ≤ 100,0	97,6 ≤ 99,33 ≤ 99,9
2	EC_SPEC_AFC	98,6 ≤ 99,70 ≤ 100,0	98,7 ≤ 99,79 ≤ 100,0	99,0 ≤ 99,75 ≤ 100,0
3	EC_LUM	97,8 ≤ 98,86 ≤ 99,7	94,3 ≤ 99,20 ≤ 100,0	96,3 ≤ 99,02 ≤ 99,9
4	EC_LUM_AFC	99,0 ≤ 99,76 ≤ 100,0	99,0 ≤ 99,90 ≤ 100,0	99,5 ≤ 99,83 ≤ 100,0
5	EC_PCA	97,1 ≤ 98,59 ≤ 99,7	92,1 ≤ 99,04 ≤ 100,0	95,1 ≤ 98,80 ≤ 99,9
6	EC_PCA_AFC	98,9 ≤ 99,75 ≤ 100,0	99,0 ≤ 99,80 ≤ 100,0	99,2 ≤ 99,78 ≤ 100,0
7	DSAM	96,3 ≤ 98,95 ≤ 100,0	91,6 ≤ 98,92 ≤ 100,0	94,8 ≤ 98,92 ≤ 100,0
8	DSAM_AFC	98,8 ≤ 99,53 ≤ 100,0	98,5 ≤ 99,59 ≤ 100,0	98,8 ≤ 99,56 ≤ 99,9
9	XCOR_SPEC	76,6 ≤ 97,99 ≤ 100,0	58,8 ≤ 97,00 ≤ 100,0	74,0 ≤ 97,05 ≤ 100,0
10	XCOR_SPEC_AFC	98,9 ≤ 99,71 ≤ 100,0	99,2 ≤ 99,81 ≤ 100,0	99,1 ≤ 99,76 ≤ 100,0
11	XCOR_LUM	97,6 ≤ 99,01 ≤ 99,8	93,9 ≤ 99,20 ≤ 100,0	96,3 ≤ 99,10 ≤ 99,9
12	XCOR_LUM_AFC	98,8 ≤ 99,59 ≤ 99,9	98,6 ≤ 99,58 ≤ 100,0	98,8 ≤ 99,59 ≤ 100,0
13	MAH_LUM	98,5 ≤ 99,40 ≤ 99,8	97,4 ≤ 99,71 ≤ 100,0	98,5 ≤ 99,56 ≤ 99,9
14	MAH_LUM_AFC	99,6 ≤ 99,82 ≤ 100,0	99,2 ≤ 99,93 ≤ 100,0	99,6 ≤ 99,87 ≤ 100,0
15	MAH_PCA	98,5 ≤ 99,30 ≤ 99,9	96,8 ≤ 99,74 ≤ 100,0	98,3 ≤ 99,52 ≤ 99,9
16	MAH_PCA_AFC	98,4 ≤ 99,68 ≤ 100,0	98,6 ≤ 99,82 ≤ 100,0	99,2 ≤ 99,75 ≤ 100,0
17	MAP_LUM	98,5 ≤ 99,41 ≤ 99,8	97,4 ≤ 99,71 ≤ 100,0	98,5 ≤ 99,56 ≤ 99,9
18	MAP_LUM_AFC	99,6 ≤ 99,82 ≤ 100,0	99,2 ≤ 99,93 ≤ 100,0	99,6 ≤ 99,87 ≤ 100,0
19	MAP_PCA	98,5 ≤ 99,30 ≤ 99,9	96,8 ≤ 99,74 ≤ 100,0	98,3 ≤ 99,52 ≤ 99,9
20	MAP_PCA_AFC	98,4 ≤ 99,65 ≤ 100,0	98,7 ≤ 99,83 ≤ 100,0	99,2 ≤ 99,74 ≤ 100,0
21	SID_SPEC	66,2 ≤ 91,70 ≤ 99,7	66,6 ≤ 92,63 ≤ 100,0	67,5 ≤ 91,80 ≤ 99,8
22	SID_SPEC_AFC	39,5 ≤ 94,22 ≤ 99,9	43,7 ≤ 92,16 ≤ 100,0	53,6 ≤ 91,78 ≤ 99,9

Um abschließend zu untersuchen, ob und inwieweit die Verwendung von konstanten Aufnahmeparameter für alle Klassen gegenüber der Anwendung klassenindividuell angepasster Aufnahmeparameter (für die individuelle SNR Verbesserung) zu einer

schlechteren Klassifikationsgüte führt, werden exemplarisch die Evaluierungsergebnisse (siehe Tabellen 8.8 und 8.13) des besten Klassifikationsalgorithmus (im Sinne des erreichten F_1-Scores) MAH_LUM_AFC von beiden Messkampagnen gegenüber gestellt. Der Vergleich von Zeile 14 in Tabelle 8.8 und 8.13 zeigt, dass $F_{1\mathcal{M}}$ für MAH_LUM_AFC bei Verwendung gleicher Aufnahmeparameter nur um ca. 0,06 % verringert wird gegenüber den aus Sicht der Klassifikatoren günstigeren Fall von Fluoreszenzemissionsspektren mit höherer spektraler Intensität (mit Ausnahme von Flakes der Klasse 10). Ein wesentlicher Grund für diesen im ersten Moment unerwartet geringen Unterschied von $F_{1\mathcal{M}}$ liegt darin, dass für die Klassifikation gemäß dem Algorithmus in Abschnitt 7.5.5 über die gesamte Flake-Fläche räumlich gemittelte Spektren verwendet werden. Das auf diese Weise verbesserte SNR ist offensichtlich ausreichend hoch (wenn Klasse 1 ausgeschlossen wird) und liegt über jener Grenze, ab der die Klassifikationsgüte der verwendeten Klassifikationsalgorithmen beginnt signifikant abzufallen. Die Möglichkeit, praxisnahe sehr hohe Klassifikationsgüte zu erzielen, besteht darin, wenn darauf geachtet wird, nicht in einen kritisch geringen SNR-Bereich (für jede einzelne Klasse) zu gelangen.

8.3 Schätzung des erreichbaren Massendurchsatzes

Zusätzlich zur Bestimmung Klassifikationsgüte wurde die für den beabsichtigten Massendurchsatz des Prototyps von 10 kg pro Stunde klassifizierter Kunststoff-Flakes erforderliche Verarbeitungsgeschwindigkeit bestimmt. Zu diesem Zweck wurden die morphologischen Parameter der Kunststoff-Flakes mit Hilfe des in Abschnitt 7.5.6 beschriebenen morphologischen Bildverarbeitungsalgorithmus aus den vom Morphologie-Datenaufnahmesystem erfassten Bilddaten der Flakes bestimmt. Nach der messtechnischen Verarbeitung am Förderband wurden die Kunststoff-Flakes in einem Behälter aufgefangen und deren Masse mit einer Feinmesswaage bestimmt. Für diese Messung wurde eine Förderbandgeschwindigkeit von 60 mm/s gewählt. Diese ermöglicht es, mit dem Prototyp (Förderband mit 18 parallelen Vereinzelungsbahnen) und den auf diese Förderbandgeschwindigkeit abgestimmten Systemparametern, bis zu maximal 300 Kunststoff-Flakes pro Sekunde mit dem Messsystem zu verarbeiten.

Bei mittleren Flakeabmessungen von ca. 3,3 mm x 3,8 mm (vgl. Tab. 8.16) über alle Klassen in along-track und across-track Richtung sowie einen über alle Klassen gemittelten Flake Gewicht von ca. 14,7 mg pro Flake müssen entsprechend Tabelle 8.16 für einen Massendurchsatz von 10 kg pro Stunde ca. 10.000 g/14,7 mg/3.600 = 190 Kunststoff-Flakes pro Sekunde klassifiziert - und in weiterer Folge von der Sortieranlage entsprechend sortiert - werden. Der Grund für die Erhöhung der Sortierrate von ursprünglich 110 Kunststoff-Flakes/s gemäß Abschnitt 5.3 auf 190 Kunststoff-Flakes/s besteht im Vorliegen von einer nicht unerheblichen Anzahl von Kunststoff-Flakes im Testmaterial, die wesentlich geringer sind als die in den Anforderungen an das Systemkonzept (vgl. Abschnitt 5.4.1) fixierten minimalen Abmessungen von ca. 4 mm. Zu begründen ist dies durch die Verwendung von Granulat Material, das - um Kosten einzusparen - anstelle von Mahlgut verwendet wird.

Als generelle Handlungsmaxime zur Maximierung des Massendurchsatzes in der Praxis sollten 1.) die einzelnen Kunststoff-Flakes (Mahlgut) nicht zu klein gewählt und

Tabelle (8.14): Messkampagne 2: Konfusionsmatrix gemäß Abschnitt 6.3.1 für die Kombination MAH_LUM_AFC (Nomenklatur siehe Tabelle 8.1), abgeleitet aus den Ergebnissen der Klassifikation von Fluoreszenzemissionsspektren aus 15 Klassen an markierten und nicht markierten Kunststoffen (Spektren von Klasse 1 wurden hier nicht miteinbezogen). Die TPR_M beträgt 99,82 %, ebenso wird ein hoher Wert für den PPV_M von 99,83 % erreicht (siehe rechtes unteres Feld). Außerdem geht aus dieser Konfusionsmatrix hervor, dass nur 12 Autofluoreszenzspektren falsch der Klasse 4 zugeordnet wurden. Aus den Vergleich mit der Konfusionsmatrix für MAH_LUM_AFC aus Messkampagne 1 (vgl. Abbildung 8.10) geht hervor, dass eine erhöhte Anzahl von Emissionsspektren der Klassen 2 bis 15 (markierte Kunststoffe) Klasse 16 zugeordnet werden. Trotz der im Mittel geringeren SNR-Werte im Vergleich zu Messkampagne 1, erfolgt dennoch nur eine geringe Verschlechterung der Klassifikationsgüte, was im Wesentlichen auf die räumliche Mittelung von Flake-Emissionsspektren (vgl. Kapitel 7.5.5) zurückzuführen ist.

Wahre Klasse	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	TPR_j
2	9.989	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	99,90
3	0	9.784	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	36	99,63
4	0	0	9866	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	26	99,74
5	0	0	0	9.970	0	0	0	0	0	9	0	0	0	0	8	99,83
6	0	0	0	0	9.984	0	0	0	0	0	0	0	0	0	18	99,82
7	0	0	0	0	0	9.921	0	0	0	0	0	0	0	0	27	99,73
8	0	0	0	0	0	0	9.964	0	4	0	0	0	0	0	14	99,82
9	0	0	0	0	0	0	0	9.965	0	0	0	0	0	0	18	99,82
10	0	0	0	0	0	0	0	0	9.974	0	0	0	0	0	19	99,81
11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9.984	0	0	0	0	15	99,85
12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9.968	0	0	0	5	99,95
13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9.951	0	0	10	99,90
14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9.942	0	23	99,77
15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9.994	8	99,92
16	0	0	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9.990	99,88
PPV_j	100	100	99,88	100	100	100	100	100	99,96	99,91	100	100	100	100	97,68	99,82 / 99,83
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	

Vorhergesagte Klasse

2.) die möglichst optimale Funktionsweise der Vereinzelungsvorrichtung – insbesondere mit Hinblick auf die Vereinzelungsabstände (Lücken) zwischen benachbarten Kunststoff-Flakes – sichergestellt werden. Die Einhaltung der beiden vorgenannten Bedingungen ist nicht nur aus messtechnischer Sicht relevant, sondern auch mit Hinblick auf die auszuführende mechanische Sortierung der Kunststoff-Flakes.

8.4 Limitierende Faktoren bezogen auf die industrielle Anwendbarkeit des Systemkonzepts

Aus Sicht der Signalverarbeitung ist ein Kriterium für eine erfolgreiche Unterscheidung verschiedener Leuchtstoffkombinationen die Intensität der Autofluoreszenz im Vergleich zur Leuchtstoffintensität. Obwohl der Einfluss der Autofluoreszenz mit Hilfe des modi-

Tabelle (8.15): Messkampagne 2: Konfusionsmatrix gemäß Abschnitt 6.3.1 für die Kombination MAH_LUM (Nomenklatur siehe Tabelle 8.1), abgeleitet aus den Ergebnissen der Klassifikation von Fluoreszenzemissionsspektren aus 15 Klassen an markierten und nicht markierten Kunststoffen (Spektren von Klasse 1 wurden hier nicht miteinbezogen). Die TPR_M beträgt 99,42 %, ebenso wird ein hoher Wert für den PPV_M von 99,46 % erreicht (siehe rechtes unteres Feld). Der Vergleich mit der Konfusionsmatrix in Tab. 8.14 zeigt, dass bei Anwendung des gleichen Klassifikators (Maximum-Likelihood) und der linearen Entmischung, jedoch ohne polynomialer Regression, sowohl ein erhöhte Anzahl an Spektren der Klasse 4 fälschlicherweise Klasse 12 zugeordnet wurden. Außerdem steigt die Anzahl an Spektren bzw. Flakes, die fälschlicherweise Klasse 16 zugeordnet wurden.

Wahre Klasse	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	TPR_j
2	9.927	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	72	99,28
3	0	9.773	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	47	99,52
4	0	0	9.740	0	0	0	0	0	0	0	59	0	0	0	93	98,46
5	0	0	0	9.965	0	0	0	0	0	9	0	0	0	0	13	99,78
6	0	0	0	0	9.971	0	0	0	0	0	0	0	0	0	31	99,69
7	0	0	0	0	0	9.899	0	0	0	0	0	0	0	0	49	99,51
8	0	0	0	0	0	0	9.911	0	0	0	0	0	0	0	71	99,29
9	0	0	0	0	0	0	0	9.953	0	0	0	0	0	0	30	99,70
10	0	0	0	0	0	0	0	0	9.941	0	0	0	0	0	52	99,48
11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9.945	0	0	0	0	54	99,46
12	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	9.875	0	0	0	97	99,02
13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	.9944	0	0	17	99,83
14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9.875	0	90	99,10
15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9.984	18	99,82
16	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	52	0	0	0	9.945	99,43
PPV_j	100	100	99,99	100	100	100	99,95	100	100	99,91	98,89	100	100	100	93,13	99,42 / 99,46

Vorhergesagte Klasse

fizierten Entmischungsverfahren reduziert wird, kann eine zu hohe Autofluoreszenzintensität zur Sättigung des Bildsensors des spektralen Datenaufnahmesystems führen. Da eine Reduzierung der Autofluoreszenz durch Maßnahmen wie Time Gating (vgl. [Fom15] aufgrund der vorliegenden ähnlichen Zeitkonstanten von Autofluoreszenz und Leuchtstoffen-Fluoreszenz nicht möglich ist, und auch photo-chemische Maßnahmen wie Pre-bleaching (vgl. [Neu02]) nicht in Frage kommen, kann nur die Intensität der Anregungslichtquelle oder die Integrationszeit verringert werden. Alternativ dazu besteht die Möglichkeit, SCMOS Kameras mit höherer Signaldynamik verglichen mit CCDs einzusetzen, die jedoch ca. um den Faktor 5 bis 10 höhere Kosten im Vergleich zu industriellen CCD Kameras verursachen.

Ein limitierender Faktor bezogen auf die Messrate stellt der Spektral-Bildsensor dar. Gewöhnlich ist die Geschwindigkeit von CCD Kameras zwischen 30 Hz und ca. 200 Hz bis 300 Hz limitiert, abhängig von der Pixelanzahl. Um diese Limitierung zu umgehen besteht die Möglichkeit, CMOS Sensoren einzusetzen, deren aufgenommene Bilddaten zwar

Tabelle (8.16): Untersuchung des mit der Prototypenanlage erzielbaren Massendurchsatzes. Die dieser Tabelle zugrunde liegenden Daten der Flake-Abmessungen d_{AL} und d_{AC} wurden mit Hilfe des in Abschnitt 7.5.6 beschriebenen morphologischen Bildverarbeitungsalgorithmus aus jenen mit dem Morphologie-Datenaufnahmesystem erfassten Bilddaten bestimmt. Die über alle Klassen gemittelten Flake-Abmessungen betragen $d_{AL} = 3{,}3$ mm und $d_{AC} = 3{,}8$ mm. Nach der messtechnischen Erfassung wurde das Summengewicht aller erfassten Flakes pro Klasse mit Hilfe einer Feinmesswaage bestimmt.

C.Nr.	Anzahl	Masse in g	d_{AL} in mm	d_{AC} in mm
2	5.462	86,9	$2{,}7 \leq 3{,}4 \leq 4{,}1$	$3{,}2 \leq 4{,}0 \leq 4{,}9$
5	5.339	104,4	$2{,}9 \leq 3{,}8 \leq 4{,}6$	$3{,}3 \leq 4{,}2 \leq 5{,}3$
6	11.006	183,6	$2{,}0 \leq 3{,}2 \leq 3{,}9$	$2{,}8 \leq 3{,}7 \leq 4{,}8$
7	5.372	104,6	$2{,}5 \leq 3{,}6 \leq 4{,}3$	$3{,}3 \leq 4{,}1 \leq 5{,}1$
8	5.889	54,2	$2{,}0 \leq 3{,}1 \leq 3{,}8$	$2{,}4 \leq 3{,}4 \leq 4{,}7$
9	6.609	120,1	$2{,}8 \leq 3{,}7 \leq 4{,}5$	$3{,}3 \leq 4{,}2 \leq 5{,}3$
10	5.458	53,7	$2{,}0 \leq 2{,}9 \leq 3{,}5$	$2{,}4 \leq 3{,}3 \leq 4{,}3$
11	6.381	119,8	$2{,}9 \leq 3{,}6 \leq 4{,}5$	$3{,}3 \leq 4{,}1 \leq 5{,}1$
12	6.618	64,6	$1{,}4 \leq 3{,}0 \leq 4{,}0$	$1{,}5 \leq 3{,}5 \leq 5{,}1$
13	6.519	82,4	$1{,}8 \leq 3{,}1 \leq 3{,}8$	$2{,}4 \leq 3{,}7 \leq 4{,}7$
15	6.198	72,1	$2{,}3 \leq 3{,}0 \leq 3{,}6$	$2{,}6 \leq 3{,}5 \leq 4{,}3$

zumeist mit mehr Rauschen behaftet sind, die jedoch einer kontinuierlichen Entwicklung unterliegen, so dass auch Messrate im Bereich von 1 kHz durchaus machbar erscheinen, unter der Prämisse einer limitierten Pixelzahl.

Bezüglich der Leuchtstoffe stellt eine wesentliche Limitierung zum einen die Quanteneffizienz und deren Interaktion mit den Kunststoffen selbst dar. Speziell letztere ist kaum vorhersehbar. Häufig werden die Fluoreszenzemissionen der Leuchtstoffe auch von den Farbpigmenten des Kunststoffs absorbiert. Trotzdem zeigen speziell die hier erreichten Ergebnisse mit Fluoreszenzleuchtstoffen markierten schwarzen Kunststoffen, dass eine Identifikation der mit im Vergleich zu hellen Kunststoffen etwas höheren Konzentrationen im Bereich von 100 ppm bis 200 ppm, abhängig von deren Quanteneffizienz, möglich ist.

Mit Hinblick auf den potentiellen Erfolg des im Rahmen dieser Arbeit erstellten Systemkonzepts sind nicht nur die Eigenschaften der Leuchtstoffe und die Leistungsfähigkeit der eingesetzten Sensorik und der erforschten Algorithmen verantwortlich. Auch die Automatisierung von Vereinzelung und Sortierung stellen einen kritischen Erfolgsfaktor dar. Die Qualität der Vereinzelung, welche nicht im Einflussbereich des Autors liegt, ist für einen industriellen Betrieb zum gegenwärtigen Zeitpunkt (2016) noch nicht vollständig ausreichend, kann jedoch durch mechanische Anpassungen sicherlich verbessert werden. Im Vergleich dazu repräsentiert die mechanische Sortiereinheit eine deutlich größere Herausforderung, da viele Kunststoff-Flakes verschiedener Typen parallel abgesaugt werden

müssen, was zu einem erheblich mechanischen Aufwand führt. Insgesamt ist die zeitgenaue Absaugung von Kunststoff-Flakes, die erheblich in ihrer Größe schwanken, mit erheblichen Herausforderungen verbunden. Trotzdem kann dieses Problem durch Anpassungsmaßnahmen oder die potentielle Verwendung anderer Sortierkonzepte als das gegenständlich eingesetzte wie beispielsweise die parallele Verwendung mehrerer Roboterarme, die u.a. zur Bestückung von Platinen erfolgreich verwendet werden, sicherlich bewältigt werden.

KAPITEL 9

Zusammenfassung

Kunststoffe gehören zu den wichtigsten Materialien, die heute aus dem industriellen und privaten Alltag nicht mehr wegzudenken sind. Ihre Produktion erfordert jedoch signifikante Mengen an Rohöl und große Mengen an Energie, was wiederum mit einem erhöhten CO_2-Ausstoß einher geht. Da der Kunststoffbedarf stetig ansteigt (Verpackungsindustrie, Automobilindustrie, Unterhaltungsriaelektronik, etc.), nimmt die Problematik hinsichtlich der Entsorgung von Kunststoffen auch immer mehr zu. Dabei verursachen speziell die langwierigen Zersetzungsprozesse von Kunststoffen in Kombination mit immer kürzeren Produktlebenszyklen drastische und nachhaltige Belastungen des Ökosystems. Kunststoff-Recycling stellt daher sowohl aus ökologischer als auch wirtschaftlicher und politischer Sicht eine absolute Notwendigkeit dar, um natürliche Ressourcen einzusparen und den Strom von Kunststoff-Abfällen in Richtung Müllhalden, der Weltmeere und in letzter Konsequenz in Form von Mikro-Fragmenten am Ende der Nahrungskette auch in die menschliche Nahrung zu verhindern.

So einfach die Idee des Kunststoff-Recycling auch erscheinen mag, so schwierig ist dessen praktische und industrielle Umsetzung. Damit hochqualitative Recycling-Kunststoffe, die in ihrer Beschaffenheit und strukturellen Integrität mit neu produzierten Kunststoffen vergleichbar sein müssen, erzeugt werden können, ist eine hoch-sortenreine Sortierung der Kunststoffe unumgänglich (Reinheit >99 %). Trotz zahlreicher Fortschritte im Bereich der optischen Sensorik und Messtechnik sowie Automatisierungstechnik werden auch heute noch Kunststoffe weltweit zum Großteil manuell, d. h. von Menschenhand, sortiert, was mit den bekannten Nachteilen verbunden ist. Stand der Technik im Bereich der berührungslosen und zerstörungsfreien Identifikation und Sortierung von Objekten aus Kunststoff (sowohl Makro-Objekte wie z.B. Flaschen, als auch Mikro-Objekte wie beispielsweise zerkleinerte Kunststoff-Flakes) sind optisch spektroskopische Systeme, wobei bevorzugt der NIR (nahes Infrarot) Wellenlängenbereich zum Einsatz kommt. Das Hauptproblem von optischen und im speziellen NIR-basierten Systemen ist die Erkennung bzw. Unterscheidung von dunklen und schwarzen Kunststoffen, die verstärkt im Automobilbereich und der Unterhaltungselektronik zum Einsatz gebracht werden. Schwarze Kunststoffe absorbieren den Großteil der auf sie auftreffenden optischen Strahlung, was in Reflexionsspektren resultiert, die schwierig erfasst werden können und aus

denen keine signifikanten Unterscheidungsmerkmale extrahiert werden können. Deshalb wird verstärkt versucht, Systeme basierend auf MIR (mittleres Infrarot) Spektroskopie einzusetzen, die jedoch wiederum mit anderen Nachteilen wie stark erhöhten Systemkosten und geringeren optischen Auflösungen verbunden sind.

Ein zukunftsweisender Sortieransatz, der seinen Ursprung in den 1990 Jahren hat und in dieser Arbeit aufgegriffen wurde, besteht in der Verwendung von optischen Fluoreszenzleuchtstoffen („Markern"), welche während der Produktion in die Kunststoffe eingebracht werden. Anhand der spektralen Ausprägung ihrer Emissionsspektren sollen diese eindeutig unterschieden werden können. Die praktische Umsetzung scheiterte stets an verschiedenen technischen Hürden und wurde bislang nur im Laborstatus und zur Sortierung von Makro-Objekten eingesetzt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Machbarkeit eines industriell einsetzbaren spektroskopischen Messsystems zur Identifikation und Mikro-Sortierung von zermahlenen Kunststoff-Partikeln („Flakes") anhand von in die Kunststoffe eingebrachten Fluoreszenzleuchtstoffen mittels eines entwickelten Prototyp-Messsystems evaluiert. Die konkrete Anforderung an den Prototyp bestand darin, Flakes von 15 verschiedenen Kunststoffen anhand der Emissionen von eingebrachten Leuchtstoffen messtechnisch zu erfassen und zu klassifizieren, wobei mindestens ein Massendurchsatz von 10 kg pro Stunde erreicht werden sollte.

Für die vorliegende Arbeit wurden zur Markierung der Kunststoffe Kombinationen organischer Fluoreszenzleuchtstoffe, die in einem Wellenlängenbereich zwischen 450 nm und 800 nm nach entsprechender optischer Anregung fluoreszieren, verwendet. Diese werden entsprechend einem binären Codierschema in die verschiedenen Kunststofftypen eingebracht, wobei die Präsenz einer leuchtstoffspezifischen spektralen Emissionssignatur („Spektrum") dem logischen Zustand „1"entspricht und die Absenz den logischen Zustand „0"definiert. Die Einschränkung auf den vorgenannten sichtbaren Wellenlängenbereich ist durch die Forderung von kostengünstigen optischen Sensoren zurückzuführen, die zumeist auf Silizium basieren und daher im nahen Infrarot keine oder nur äußerst geringe Empfindlichkeit besitzen. Zudem sinkt die Quanteneffizienz von Leuchtstoffen mit steigender Wellenlänge.

Organische Leuchtstoffe besitzen gegenüber anorganischen Leuchtstoffen (zumeist basierend auf Seltenen Erden) den Vorteil einer verhältnismäßig hohen und spektral breitbandigen Absorption, welche entsprechend stärkere Fluoreszenzemissionen bei gleicher Bestrahlungsstärke seitens der Anregungslichtquelle liefern und damit in wirtschaftlich günstigere Applikation geringerer Einbringungskonzentrationen ermöglicht. Durch vielfältige spektroskopische Untersuchungen wurden gemeinsam mit dem Entwickler bzw. Hersteller der Leuchtstoffe 6 grundsätzlich geeignete organische Leuchtstoffe hinsichtlich Fluoreszenzemissionsintensität und Absorptionseigenschaften untersucht und miteinander verglichen. Für die vorliegende Arbeit wurden aus den 6 Leuchtstoffen schließlich 4 Leuchtstoffe ausgewählt, mit denen mittels binärer Codierung die 15 zu unterscheidenden bzw. zu identifizierenden Kunststofftypen markiert werden konnten.

Die Verwendung von organischen Leuchtstoffen für die Markierung von Kunststoffen ist nicht ohne weitere Untersuchungen möglich und bringt einige Herausforderungen mit

sich. Einerseits besitzen organische Fluoreszenzleuchtstoffe nicht nur eine spektral breitbandige Absorption, sondern emittieren auch breitbandig (die FWHM-Bandbreite liegt zwischen 150 nm und 200 nm). Sollen wie hier erforderlich mehrere Leuchtstoffe in Kombinationen eingesetzt werden, so überlappen sich deren emittierten Fluoreszenzspektren spektral, was eine einfache und zuverlässige Identifikation von Leuchtstoffen basierend auf der Präsenz oder Absenz bestimmter spektraler Bänder erschwert oder sogar verhindert. Andererseits liegt die kunststoffeigene, zumeist breitbandige Fluoreszenz im selben Wellenlängenbereich wie die Fluoreszenzemissionen der Leuchtstoffe. Die Autofluoreszenz ist insbesondere aufgrund von diversen Additiven (z.B. optische Aufheller oder UV Protektoren) gemäß den durchgeführten Messungen in verschiedenen Kunststofftypen unterschiedlich stark ausgeprägt und lässt sich nicht vorhersagen.

Neben der Autofluoreszenz beeinflusst auch die Interaktion der Leuchtstoffe mit den Kunststoffen und den darin enthaltenen Additiven und Farbpigmenten die spektrale Form der von den Kunststoffen emittierten Emissionsspektren. Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass speziell dunkle Kunststoffe einen Großteil der von den Fluoreszenzmolekülen der eingebrachten Leuchtstoffe emittierten Strahlung absorbieren. Vergleichsmessungen haben gezeigt, dass die Fluoreszenz in schwarzen Kunststoffen, die mit dem heute überwiegend eingesetzten Carbon-Black gefärbt sind, um den Faktor 100 oder mehr geringer sein kann, verglichen mit nicht gefärbten Kunststoffen. Beinhaltet der zu markierende Kunststoff eigene Farbpigmente, so besteht auch die Möglichkeit, dass die emittierte Fluoreszenzstrahlung nicht nur wie bei dunklen Kunststoffen wellenlängenunabhängig geschwächt, sondern darüber hinaus auch in Abhängigkeit der Emissionswellenlänge absorbiert wird, was speziell in Hinblick auf die für eine sortenreine Sortierung erforderliche hohe Klassifikationsgüte aufgrund der spektralen Veränderung der Fluoreszenzemission ein Problem darstellt. Dieser Aspekt muss bei der Zuordnung von Leuchtstoff-Kombinationen zu bestimmten Kunststoffen berücksichtigt werden. Da auch nach eingehender Literatursuche und Befragung von Leuchtstoffentwicklern und -herstellern in Industrie und Forschung entsprechend dem Kenntnisstand des Autors bislang KEIN chemisches Modell existiert, welches die Interaktion von Leuchtstoffen mit Kunststoffen bzw. den darin enthaltenen Farbpigmenten beschreibt, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein empirisches Modell basierend auf dem Reflexionsverhalten der Kunststoffe eingesetzt, das diese Interaktion näherungsweise vorhergesagt. Mithilfe dieses Modells wurden unter Berücksichtigung von Autofluoreszenz und Eigenfärbung der Kunststoffe entsprechend der Aufgabenstellung 15 Kunststoffsorten nach dem binären Codierschema mit den 4 ausgewählten Leuchtstoffen markiert. Für helle und nicht gefärbte Kunststofftypen wurden dabei Einbringungskonzentrationen im ppm (parts per million) Bereich, eingesetzt. Dunkle Kunststoffe erforderten entsprechend höhere Einbringungskonzentrationen im Bereich von 100 ppm.

Zur Identifikation bzw. Klassifikation der 15 unterschiedlich fluoreszenzmarkierten Kunststofftypen für die sortenreine Trennung wurde ein Messverfahren und ein Messsystem konzipiert sowie in Form eines Prototyps umgesetzt. Das entwickelte Messverfahren beruht auf der Verwendung von zwei optischen Aufnahmesystemen mit entsprechender digitaler Signal- und Bildverarbeitung: einem bildgebenden Spektroskopie-Aufnahmesystem und einem Morphologie-Aufnahmesystem. Die Aufgabe dieses Ge-

samtsystems besteht darin, die in geradlinigen parallelen Bahnen auf einem Förderband transportierten Kunststoff-Flakes mit Abmessungen im Bereich von ca. 4 mm bis 8 mm anhand ihrer Fluoreszenzemissionsspektren zu klassifizieren und deren Lage am Förderband sowie deren Abmessungen zu bestimmen. Das entwickelte Spektroskopie-Aufnahmesystem besteht aus einem Hyperspektralsensor, einer auf LED-Technologie basierenden linienförmigen Lichtquelle zur Anregung der Leuchtstoff-Fluoreszenz sowie einer optischen Filteranordnung zur Trennung von Fluoreszenzemission und Anregungsstrahlung. Die von den auf dem Förderband transportierten Flakes emittierte Fluoreszenzstrahlung wurde spektroskopisch mit einem spektralen Abtastintervall von ca. 3,5 nm und einem räumlichen Abtastintervall von ca. 0,2 mm zeilenweise erfasst und ausgewertet. Der Hyperspektralsensor basiert insbesondere unter Kostengesichtspunkten auf einem kommerziell verfügbaren bildgebenden Spektrographen sowie einer nicht gekühlten industriellen CCD-Kamera. Die Wellenlänge des Anregungslichts wurde unter Berücksichtigung der am Markt verfügbaren Hochleistungs-LEDs und der Absorptionsspektren der Leuchtstoffe auf 450 nm festgelegt. Mit dieser Wellenlänge können gleichzeitig alle Leuchtstoffe zur Emission messbarer Fluoreszenzstrahlung angeregt werden. Die Wahl der zur Trennung von Anregungs- und Fluoreszenzlicht erforderlichen optischen Anregungs- und Emissionsfilter, die jeweils auf der LED-Lichtquelle und der Spektraloptik befestigt wurden, erfolgte unter Berücksichtigung der Anregungswellenlänge und dem Wellenlängenbereich der Fluoreszenzemissionen der verwendeten Leuchtstoffe. Aufgrund der begrenzten Messrate (ca. 150 s^{-1}) des bildgebenden Spektroskopie-Aufnahmesystems und seiner räumlich begrenzten Auflösung in Transportrichtung der Flakes (ca. 2,2 mm FWHM bei der für die Untersuchung verwendeten Förderbandgeschwindigkeit), wurde zusätzlich ein Morphologie-Aufnahmesystem basierend auf einer schnellen Farbzeilenkamera (mit Zeilenrate bis 9000 s^{-1}) mit einer Weißlichtbeleuchtung eingesetzt. Dieses System ist in der Lage, die Flakes mit einer räumlichen Auflösung von 300 µm in Transportrichtung optisch zu erfassen. Mithilfe der implementierten Bildverarbeitungsalgorithmen kann so die räumliche Position die Abmessungen jedes einzelnen Flakes am Förderband präzise bestimmt werden.

Beide Aufnahmesysteme wurden in einer lichtdichten Messzelle assembliert, welche zum Zweck der Evaluierung in einer industriellen Sortieranlage integriert wurde. Diese Sortieranlage besteht im Wesentlichen aus einer Vereinzelungsvorrichtung, welche die Kunststoff-Flakes in parallele Bahnen separiert, aus einem Förderband zum Transport der Flakes, aus der Messzelle selbst und aus einer Anordnung von Absaugdüsen, mit denen die Flakes entsprechend der vom Messsystem gelieferten funktionellen und morphologischen Informationen in entsprechende Behälter mittels Unterdruck abgesaugt werden. Die Steuerung und Synchronisation des Messsystems sowie des Förderbands und der Vereinzelungsvorrichtung erfolgt mit Hilfe einer in NI LabVIEW entwickelten Applikation, in der auch die entwickelte digitale Signal- und Bildverarbeitung sowie die Klassifikationsalgorithmen implementiert wurden.

Zur Klassifikation der von den einzelnen Flakes emittierten und vom Spektroskopie-Aufnahmesystem erfassten Fluoreszenzspektren müssen aus diesen charakteristische Merkmale extrahiert werden, welche die verschiedenen Klassen möglichst eindeutig beschreiben. Ein Hauptproblem bei der Merkmalsextraktion bestand darin, dass sich die

spektrale Fluoreszenzemission eines der verwendeten Leuchtstoffe (Marker M1, der im Vergleich zu den restlichen Markern über die kleinsten Zentralwellenlänge verfügt) mit der Autofluoreszenz der Kunststoffe spektral vollständig überlagert und Marker- und Autofluoreszenz ähnliches spektrales Aussehen haben. Dies erschwert die Unterscheidung von unmarkierten (nur Autofluoreszenz) und mit Marker M1 markierten Kunststoffen ganz erheblich. Aus diesem Grund wurden in weiterer Folge verschiedene Möglichkeiten untersucht, um den Einfluss der Autofluoreszenz auf die Klassifikation zu reduzieren. Da sowohl die Autofluoreszenz als auch die Fluoreszenz organischer Fluoreszenzleuchtstoffe ähnliche Abklingzeitkonstanten im Nanosekundenbereich besitzen, ist eine Unterdrückung der Autofluoreszenz durch konzeptionelle messtechnische Maßnahmen (beispielsweise zeitaufgelöste Verfahren) technisch und insbesondere unter Berücksichtigung wirtschaftlicher Aspekte nicht umsetzbar. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit ein lineares Entmischungsverfahren entwickelt, das durch Anwendung einer polynomialen Regression die Autofluoreszenz zwar nicht vollständig unterdrückt, jedoch deutlich reduziert. Die Polynomordnung wurde dabei mit Hilfe von Simulationen und statistischer Auswertungen hinsichtlich der Klassifikationsgüte und unter Berücksichtigung der Einflüsse von Sensorrauschen (SNR) und des Verhältnisses der maximalen spektralen Intensitäten (abhängig von der Einbringungskonzentration) von Leuchtstoff-Fluoreszenz und Autofluoreszenz optimiert. Ein Polynom 8. Ordnung ermöglicht dabei für eine praxisnahe Messsituation[1] die geringsten Abweichungen der mit dem linearen Entmischungsverfahren geschätzten sogenannten Abundanzen (Anteil eines individuellen Leuchtstoffspektrums am vom Kunststoff emittierten bzw. gemessenen Gesamtspektrum) von den tatsächlichen Abundanzen gemäß der für den Kunststoff vorliegenden Codierung. Die mit Hilfe der linearen Entmischung geschätzten Abundanzen können gleichzeitig als Merkmale im Rahmen der Klassifikation der Flakes verwendet werden.

Damit eine möglichst hohe Klassifikationsgüte bei industrieller Anwendung erreicht werden kann, wurden verschiedene Kombinationen von erfahrungsgemäß aussichtsreichen Merkmalsextraktionsmethoden und Klassifikatoren bzw. Ähnlichkeitsmaßen anhand einer statistisch aussagekräftigen großen Anzahl (10.000) an Flakes pro Code mit Hilfe eines Kreuzvalidierungsverfahrens evaluiert. Zur Merkmalsextraktion wurden dabei neben der linearen Entmischung mit und ohne polynomialer Regression (Abundanzfaktoren) auch die Hauptkomponentenanalyse (PCA) zu Vergleichszwecken eingesetzt. Die PCA wurde dabei sowohl auf die gemessenen Emissionsspektren angewandt als auch auf Spektren, bei denen der Einfluss der Autofluoreszenz mit Hilfe der linearen Entmischung mit polynomialer Regression bereits reduziert wurde. Ebenso wurden die Emissionsspektren als Merkmale verwendet. Als Klassifikatoren wurden sowohl einfache und numerisch effiziente Verfahren wie z.B. die Euklidische Distanz oder Minimum-Distanz Klassifikatoren, als auch rechenaufwendigere Verfahren wie Maximum-Likelihood oder korrelationsbasierte Verfahren gewählt.

Zur Maximierung der Klassifikationsgüte kamen verschiedene Kombinationen an Merkmalsextraktionsverfahren und Klassifikatoren zum Einsatz, die auf Spektren angewandt wurden, die einerseits mit für den einzelnen Code/Kunststoff vorteilhaften

[1] Als typische Parameter einer praxisnahen Messsituation werden Intensitätsverhältnisse von Leuchtstoff-zu-Autofluoreszenz von 0,5 bis 2 und ein moderates SNR (bezogen auf die Signalleistung der Spektren) von 20 dB betrachtet

Aufnahmeparametern und andererseits für im Mittel über alle Leuchtstoff-Kunststoffkombinationen vorteilhaften (letzteres ist im Praxisbetrieb relevant) Parametern gemessen wurden. Die jeweils erzielbare Klassifikationsgüte wurde anhand der „True Positive Rate[2] (TPR)", dem „Positive Predictive Value[3] (PPV)" sowie dem F_1-Score[4] bewertet. Im Fall von markierten Kunststoff-Flakes, die unter für die einzelnen Kunststoff-Leuchtstoffkombinationen (Klassen) vorteilhaften Aufnahmebedingungen (individuelle Maximierung des SNR) erfasst wurden, zeigt die Euklidische Distanz direkt angewandt auf die Emissionsspektren mit Autofluoreszenz-Unterdrückung (durch Subtraktion der mit Hilfe er linearen Entmischung mit polynomialer Regression geschätzten Autofluoreszenz) jeweils einen Wert von 99,94 % für PPV, TPR und F_1-Score. Nur unwesentlich schlechter mit einem PPV, TPR und F_1-Score von 99,93 % zeigt der Maximum-Likelihood-Klassifikator in Kombination mit dem linearen Entmischungsverfahren mit polynomialer Regression ebenso eine sehr hohe Klassifikationsgüte. Im Fall der Emissionsspektren, welche unter für im Mittel über alle Klassen vorteilhaften Aufnahmeparametern erfasst wurden, zeigt die Kombination der linearen Entmischung mit polynomialer Regression zur Reduzierung des Autofluoreszenz Einflusses in Kombination mit dem Maximum-Likelihood-Klassifikator ebenso die besten Klassifikationsergebnisse, wobei diese mit Werten von 99,93 % für PPV, 99,82 % für TPR und daraus resultierend 99,87 % für den F_1-Score nur geringfügig schlechter sind. An dieser Stelle muss angemerkt werden, dass für diesen Fall eine Leuchtstoff-Kunststoff-Kombination aus der Evaluierung ausgeschlossen werden musste, da die Leuchtstoffe offensichtlich während dem Einbringungsprozess beschädigt wurden und somit eine nicht aufgabengemäße geringe Fluoreszenzintensität aufwiesen.

Die Resultate zeigen insgesamt, dass die Leistungsfähigkeit der verschiedenen Merkmalsextraktionsverfahren und Klassifikatoren unter den vorliegenden Rahmenbedingungen den industriellen Ansprüchen einer Echtzeitverarbeitung mit hoher TPR und hohem PPV genügen. Zusammenfassend kann anhand der in der vorliegenden Arbeit erzielten Ergebnisse konkludiert werden, dass das konzipierte Messsystem in Kombination mit der weiterentwickelten und auf die Verringerung des Autofluoreszenzeinflusses abzielenden linearen Entmischung mit polynomialer Regression eine hervorragende Klassifikationsgüte mit einem F_1-Score von 99,87 % bei sowohl natürlichen als auch farbigen und vorallem schwarzen Kunststoffen erstmals ermöglicht. Ebenso befinden sich die notwendigen Einbringungskonzentrationen der Leuchtstoffe zwischen 0,5 ppm (natürliche ungefärbte Kunststoffe) und 100 ppm (schwarze Kunststoffe) in einem wirtschaftlich lukrativen Rahmen.

Die perfekte Klassifikation mit gleichzeitig TPR = PPV = 100 %, d.h. F_1 = 100 % konnte nicht erreicht werden aufgrund von herstellungsbedingten räumlichen Konzentrations-

[2] TPR_j beschreibt den Anteil der korrekt positiv klassifizierten Kunststoff-Flakes einer Klasse C_j an der Gesamtanzahl an Kunststoff-Flakes, welche Klasse C_j zugeordnet sind. Der Idealwert beträgt 100 %

[3] PPV beschreibt den Anteil der korrekt klassifizierten Kunststoff-Flakes von Klasse C_j bezogen auf die Gesamtanzahl an Flakes, welche Klasse C_j zugeordnet wurden. PPV_j ist somit ein Maß für die erreichbare Reinheit der einer bestimmten Klasse vom Klassifikator zugeordneten Kunststoff-Flakes. Der Idealwert beträgt 100 %

[4] Der $F_{1\,j}$ Score entspricht dem harmonischen Mittel von PPV_j und TPR_j. Für hohe Werte nahe 100 % müssen im Gegensatz zum arithmetischen Mittel sowohl TPR_j als auch PPV_j gleichzeitig hoch sein.

schwankungen der eingebrachten Marker sowie der nicht vollkommenen Übereinstimmung der für die lineare Entmischung erforderlichen Marker-Referenzspektren mit den messtechnisch erfassten Emissionsspektren der Kunststoff-Flakes aus den 15 Klassen.

Mit dem aufgebauten Messsystem ist nach Anpassung der Arbeitsabstände beider Aufnahmesysteme ein Durchsatz von bis zu 150 kg an klassifizierten Flakes pro Stunde möglich. Das entwickelte Systemkonzept bietet die einfache Möglichkeit, den Durchsatz durch eine höhere Anzahl an Vereinzelungsbahnen am Förderband und/oder einer höheren Förderbandgeschwindigkeit weiter zu steigern.

Literatur

[Aac14] T. Aach, T. Flohr, T. Mertelmeier, K. Kötz, S. Beer, H. Botterweck, H. Ermert, T. Schaeffter, B. Gleich, J. Borgert u. a.: „Medizinische Bildgebung". De Gruyter, 2014: S. 597.

[Abl13] R. Ablin und C.H. Sulochana: „A Survey of Hyperspectral Image Classification in Remote Sensing". *International Journal of Advanced Research in Computer and Communication Engineering* (Aug. 2013), Bd. 2(8): S. 2986–3000.

[Ahm00] S.R. Ahmad: „Marking of products with fluorescent tracers in binary combinations for automatic identification and sorting". *Assembly Automation* (2000), Bd. 20(1): S. 58–65.

[Ahm04] S.R. Ahmad: „A New Technology for Automatic Identification and Sorting of Plastics for Recycling". *Environmental Technology* (Okt. 2004), Bd. 25(10): S. 1143–1149.

[Aik01] Mauri Aikio: „Hyperspectral prism-grating-prism imaging spectrograph. Dissertation for the degree of Doctor of Technology". Diss. Espoo, Finland: Technical research centre of Finland, Juni 2001.

[All01] L.E. Allen, M.B. Biddle und M.M. Fisher: „Value added color sorting of recycled plastic flake from end-of-life electrical and electronic equipment". *Proceedings of the 2001 IEEE International Symposium on Electronics and the Environment*. Mai 2001: S. 223–228.

[And12] N. Anderson und T. Erdogan: *Spectral Modeling in Fluorescence Microscopy*. Semrock White Paper Series. Semrock Inc, 2012.

[Atk13] P.W. Atkins, J. de Paula, M. Bär, A. Schleitzer und C. Heinisch: *Physikalische Chemie*. 5. Aufl. Wiley, Apr. 2013.

[Bak09] E.J. Bakker, P.C. Rema und N. Fraunholcz: „Upgrading mixed polyolefin waste with magnetic density separation". *Waste Management* (2009), Bd. 29(5): S. 1712–1717.

[Bar06] Jan C.J. Bart: „Laser in Polymer/Additive Analysis". *Plastics Additives: Advanced Industrial Analysis*. 1. Aufl. Amsterdam: IOS Press, 2006: S. 325–402.

[Bau07] N. Bauer: *Handbuch zur industriellen Bildverarbeitung: Qualitätssicherung in der Praxis*. Fraunhofer-IRB-Verlag, 2007.

[Bec93] A.D. Becker, K. Luttermann, U.D. Claussen, P.D. Orth, L.D. Heiliger und A.D. El: „Verbessertes Verfahren zur Kennzeichnung von Kunststoff". EP19,930,105,949. Okt. 1993.

[Ber05] L. Bergmann, R. Kassing, C. Schaefer und S. Blügel: *Lehrbuch der Experimentalphysik: Festkörper*. Lehrbuch der Experimentalphysik. De Gruyter, 2005.

[Bez10] F. Bezati, Daniel Froelich, V. Massardier und Elisabeth Maris: „Addition of tracers into the polypropylene in view of automatic sorting of plastic wastes using X-ray fluorescence spectrometry". *Waste Management* (2010), Bd. 30(4): S. 591–596.

[Bez11] F. Bezati, Daniel Froelich, V. Massardier und Elisabeth: „Addition of X-ray fluorescent tracers into polymers, new technology for automatic sorting of plastics: Proposal for selecting some relevant tracers". *Resources, Conservation and Recycling* (2011), Bd. 55(12): S. 1214–1221.

[BIR14] BIR: *Recycling Facts*. Bureau of International Recycling. Sep. 2014. URL: `http://www.bir.org/industry/plastics/` (besucht am 20. 08. 2015).

[Bis16] T. Biskup: *Fluoreszenz*. Unterlagen zum Grundpraktikum Physikalische Chemie. Institut für Physikalische Chemie, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 2016.

[Blo99] S. Blonski, C. Cao, J. Gasser und R. Ryan: „Satellite Hyperspectral Imaging Simulation". *International Symposium on Spectral Sensing Research*. Lockheed Martin Stennis Programs. 1999.

[BPS15] BP-Sorting: *Overview report: Black Polymer Sorting - UNISORT BlackEyE©*. 2015. URL: `http://www.bp-sorting.com/the-outcome.html` (besucht am 06. 05. 2015).

[Bre09] R. Brereton: „Chemometrics for Pattern Recognition". 1. Aufl. New York, NY, USA: John Wiley & Sons, Ltd, 2009: S. 318.

[Bre13a] D. Brendel, D.A. Skoog, S. Hoffstetter-Kuhn und J. Leary: *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen*. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg, 2013.

[Bre13b] M. Brenner, D. Cai, J.A. Swanson und J.P. Ogilvie: „Two-photon imaging of multiple fluorescent proteins by phase-shaping and linear unmixing with a single broadband laser". *Opt. Express* (Juli 2013), Bd. 21(14): S. 17256–17264.

[Bru00] E. Bruno: *Automated sorting of plastics for recycling*. 2000. URL: `http://www.p2pays.org/ref/09/08620.pdf` (besucht am 09. 06. 2015).

[Bru11] S. Brunner und Ch. Kargel: „Evaluation of potential emission spectra for the reliable classification of fluorescently coded materials". *Proc. SPIE Algorithms and Technologies for Multispectral, Hyperspectral, and Ultraspectral Imagery XVII*. Bd. 8048. Orlando, Florida, USA, Apr. 2011: S. 80480I–80480I-15.

[Bru12] S. Brunner, P. Fomin, D. Zhelondz und Ch. Kargel: „Investigation of Algorithms for the Reliable Classification of Fluorescently Labeled Plastics". *International Instrumentation and Measurement Technology conference (I2MTC 2012)*. Graz, Austria, Mai 2012.

[Bru15] S. Brunner, P. Fomin und Ch. Kargel: „Automated sorting of polymer flakes: Fluorescence labeling and development of a measurement system prototype". *Waste Management* (Apr. 2015), Bd. 38: S. 49–60.

[Büt08] C. Büttner: *Spektrale Charakterisierung von Farbbildsensoren zur anwendungsspezifischen Kameraparametrierung*. Cuvillier, 2008.

[Cad13] P. J. Cadusch, M. M. Hlaing, S. A. Wade, S. L. McArthur und P. R. Stoddart: „Improved methods for fluorescence background subtraction from Raman spectra". *Journal of Raman Spectroscopy* (2013), Bd. 44(11): S. 1587–1595.

[Cao07] A. Cao, A. K. Pandya, G. K. Serhatkulu, R. E. Weber, H. Dai, J. S. Thakur, V. M. Naik, R. Naik, G. W. Auner, R. Rabah und D. C. Freeman: „A robust method for automated background subtraction of tissue fluorescence". *Journal of Raman Spectroscopy* (Sep. 2007), Bd. 38: S. 1199–1205.

[Car10] T. Carvalho, F. Durão und C. Ferreira: „Separation of packaging plastics by froth flotation in a continuous pilot plant". *Waste Management* (2010), Bd. 30(11). Special Thematic Section: Sanitary Landfilling: S. 2209–2215.

[Cha00] C.I. Chang: „An information-theoretic approach to spectral variability, similarity, and discrimination for hyperspectral image analysis". *IEEE Transactions on Information Theory* (Aug. 2000), Bd. 46(5): S. 1927–1932.

[Cha03] C.I. Chang: „Hyperspectral Imaging: Techniques for Spectral Detection and Classification". 2. Aufl. New York, NY: Springer, 2003.

[Cha07a] C.I. Chang: *Hyperspectral Data Exploitation: Theory and Applications*. Wiley, 2007.

[Cha07b] K. Chao, C. C. Yang, Y. R. Chen, M. S. Kim und D. E. Chan: „Hyperspectral-Multispectral Line-Scan Imaging System for Automated Poultry Carcass Inspection Applications for Food Safety". *Poultry Science* (2007), Bd. 86(11): S. 2450–2460.

[Cha13] C.I. Chang: *Hyperspectral Data Processing: Algorithm Design and Analysis*. 1. Aufl. New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 2013.

[Com93] The British Petroleum Company: „Method of identifying polymer materials". GB2264558. Feb. 1993.

[De 00] O.A. De Carvalho und P.R. Meneses: „Spectral Correlation Mapper (SCM); An improvement on the Spectral Angle Mapper (SAM)". *Summaries of the 9th JPL Airborne Earth Science Workshop*. Bd. 1. Pasadena, CA, USA: Jet Propulsion Laboratory, National Aeronautics und Space Administration, Feb. 2000: S. 65–74.

[Die07] C. Dierker: *Fehlertolerante Instrumentenrechner für kompakte Kameras auf Raumsonden*. Cuvillier, 2007.

[DOd12] Petra D'Odorico: *Monitoring the Spectral Performance of the APEX Imaging Spectrometer for Inter-Calibration of Satellite Missions*. Hrsg. von Michael E. Schaepman. Bd. 63. Remote Sensing Series. Remote Sensing Laboratories, Department of Geography, University of Zurich, 2012.

[Dri03] R.G. Driggers: *Encyclopedia of Optical Engineering: Pho-Z*. Dekker Encyclopedias Series. 270 Madison Avenue, New York: Marcel Dekker, 2003: S. 2049–3050.

[Du04] Y. Du, C.-I. Chang, H. Ren, C.-C. Chang, J. O. Jensen und F. M. D'Amico: „New hyperspectral discrimination measure for spectral characterization". *Optical Engineering* (Aug. 2004), Bd. 43: S. 1777–1786.

[Dvo11] R. Dvorak, E. Kosior und L. Moody: *Final Project Report: Development of NIR Detectable Black Plastic Packaging*. Project code: MDP024-004. Waste & Resources Action Program (WRAP), 2011.

[Dzi10] D.M. Dziuda: *Data Mining for Genomics and Proteomics: Analysis of Gene and Protein Expression Data*. Wiley Series on Methods and Applications in Data Mining. Wiley, 2010.

[Eis05] M.T. Eismann und R.C. Hardie: „Hyperspectral resolution enhancement using high-resolution multispectral imagery with arbitrary response functions". *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* (März 2005), Bd. 43(3): S. 455–465.

[EMV12] EMVA: *Standard for Characterization of Image Sensors and Cameras*. EMVA 1288. Version 3.1. European Machine Vision Association, Nov. 2012.

[Erd11] T. Erdoganm: *Optical Filters: Filters for Fluorescence*. Semrock Inc, 2011.

[Erh08] A. Erhardt: „Das Bildverarbeitungssystem". German. *Einführung in die Digitale Bildverarbeitung*. Vieweg+Teubner, 2008: S. 20–79.

[Fer06] A. Ferrero, J. Campos und A. Pons: „Low-uncertainty absolute radiometric calibration of a CCD". *Metrologia* (2006), Bd. 43(2): S. 17.

[Flo85] R. E. Flory: „Image acquisition technology". *Proceedings of the IEEE* (Apr. 1985), Bd. 73(4): S. 613–637.

[Fom13] Petr Fomin, Siegfried Brunner und Ch. Kargel: „Investigation of fluorescence spectra disturbances influencing the classification performance of fluorescently labeled plastic flakes". *Proc. SPIE 8791, Videometrics, Range Imaging, and Applications XII; and Automated Visual Inspection*. Bd. 8791. Mai 2013: 87911J–87911J-15.

[Fom15] P. Fomin, S. Brunner und Ch. Kargel: „Evaluation of time-gated fluorescence spectroscopy for the classification of fluorescently labeled plastics". *2015 IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference (I2MTC)*. Mai 2015: S. 722–727.

[Fos08] S. Foster: *Final Project Report: Domestic Mixed Plastics Packaging Waste Management Options*. Project code: MDP017. Waste & Resources Action Program (WRAP), Juni 2008.

[Geo15] W. Georgi und P. Hohl: *Einführung in LabVIEW*. Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG, 2015.

[Ger11] I. Gerhardt, L. Mai, A. Lamas-Linares und C. Kurtsiefer: „Detection of Single Molecules Illuminated by a Light-Emitting Diode". *Sensors* (2011), Bd. 11(1): S. 905–916.

[Gil04] D. Gillis und J. Bowles: „Target detection in hyperspectral imagery using demixed spectral angles". *Proc. SPIE 5238, Image and Signal Processing for Remote Sensing IX*. Bd. 5238. Feb. 2004: S. 244–254.

[Gon08] Rafael C. Gonzalez und Richard E. Woods: *Digital Image Processing*. 3. Aufl. Upper Saddle River, NJ, USA: Prentice-Hall, Inc., 2008.

[Gör13] G. Görz, J. Schneeberger und U. Schmid: *Handbuch der Künstlichen Intelligenz*. EBL-Schweitzer. De Gruyter, 2013.

[Gos09] R. Gosselin, D. Rodrigue, R. González-Núñez und C. Duchesne: „Potential of Hyperspectral Imaging for Quality Control of Polymer Blend Films". *Industrial & Engineering Chemistry Research* (2009), Bd. 48(6): S. 3033–3042.

[Gra07] H. F. Grahn und P. Geladi: *Techniques and Applications of Hyperspectral Image Analysis*. 1. Aufl. New York, NY: John Wiley & Sons, Ltd, 2007.

[Gro15] H. Gross, H. Zügge, M. Peschka und F. Blechinger: *Handbook of Optical Systems, Aberration Theory and Correction of Optical Systems*. Bd. 3. Handbook of Optical Systems. Wiley, 2015.

[Hag13] N. Hagen und M. W. Kudenov: „Review of snapshot spectral imaging technologies". *Optical Engineering* (2013), Bd. 52(9): S. 090901–090901.

[Han13] A. Handl: *Multivariate Analysemethoden: Theorie und Praxis multivariater Verfahren unter besonderer Berücksichtigung von S-PLUS*. Statistik und ihre Anwendungen. Springer Berlin Heidelberg, 2013.

[Han94] K.T. Han, M. Koellner, M.D.C. Sauer, S.D. Seeger, J.P.D. Wolfrum, C.D. Schmitt und A. Schulz: *Verfahren zur optischen Sortierung von Kunststoffen mittels zeitaufgelöster Laserspektroskopie*. DE19,924,231,477. März 1994.

[Hau05] M. Hausmann: „Flusszytometrie". German. *Medizinische Physik 3*. Hrsg. von Josef Bille und Wolfgang Schlegel. Springer Berlin Heidelberg, 2005: S. 215–236.

[Hea94] G. E. Healey und R. Kondepudy: „Radiometric CCD camera calibration and noise estimation". *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence* (März 1994), Bd. 16(3): S. 267–276.

[Hec14] E. Hecht: *Optik*. 6. Aufl. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2014.

[Hei01] D. C. Heinz und C.I. Chang: „Fully constrained least squares linear spectral mixture analysis method for material quantification in hyperspectral imagery". *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* (März 2001), Bd. 39(3): S. 529–545.

[Her05] E. Hering und R. Martin: *Photonik: Grundlagen, Technologie und Anwendung*. Springer Berlin Heidelberg, 2005.

[Hes05] M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Thieme, 2005.

[Hip08] H. Hippchen: *Konfokale Einzelpartikel-Detektion von fluoreszenz-kodierten Nanospheres*. Cuvillier, 2008.

[Hol14] S E Holland, C J Bebek, W F Kolbe und J S Lee: „Physics of fully depleted CCDs". *Journal of Instrumentation* (2014), Bd. 9(03): S. C03057.

[Hu11] B. Hu, L. Giacometti, L. Di Maio und F. Rem: „Recycling of WEEE by magnetic density separation". *Proceedings of the Sixth International Conference on Waste Management and Technology*. Bd. 6. Suzhou, China, Sep. 2011: S. 278–282.

[Hu13] Bin Hu, Silvia Serranti, Norbert Fraunholcz, Francesco Di Maio und Giuseppe Bonifazi: „Recycling-oriented characterization of polyolefin packaging waste". *Waste Management* (2013), Bd. 33(3). Special Thematic Issue: Urban Mining Urban Mining: S. 574–584.

[Iko14] H. Ikoma, B. Heshmat, G. Wetzstein und R. Raskar: „Nonlinear fluorescence spectra unmixing". *2014 Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO) - Laser Science to Photonic Applications*. Juni 2014: S. 1–2.

[ILT07] ILT: *ILT1700 Instruction Manual*. International Light Technologies. 10 Technology Drive, Peabody, MA 01960, 2007.

[Ins13] National Instruments: *NI Vision Concepts Manual*. Fall 2013. National Instruments. Aug. 2013.

[Iri08] K Irie, A E McKinnon, K Unsworth und I M Woodhead: „A model for measurement of noise in CCD digital-video cameras". *Measurement Science and Technology* (2008), Bd. 19(4): S. 045207.

[Jab33] A. Jablonski: „Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes". *Nature* (10. Juni 1933), Bd. 131: S. 839–840.

[Jäh05] B. Jähne: *Digital Image Processing*. 6. Aufl. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.

[Kaw14] H. Kawazumi, A. Tsuchida, T. Yoshida und Y. Tsuchida: „High-Performance Recycling System for Waste Plastics Using Raman Identification". English. *Progress in Sustainable Energy Technologies Vol II*. Hrsg. von Ibrahim Dincer, Adnan Midilli und Haydar Kucuk. Springer International Publishing, 2014: S. 519–529.

[Kes02] N. Keshava und J. F. Mustard: „Spectral unmixing". *IEEE Signal Processing Magazine* (Jan. 2002), Bd. 19(1): S. 44–57.

[Kes03] N. Keshava: „A Survey of Spectral Unmixing Algorithms". *LINCOLN LABORATORY JOURNAL* (2003), Bd. 14(13): S. 55–78.

[Kes12] R.W. Kessler: *Prozessanalytik: Strategien und Fallbeispiele aus der industriellen Praxis*. Wiley, 2012.

[Kli03] T. Klinger: *Image Processing with LabVIEW and IMAQ Vision*. National Instruments virtual instrumentation series. Prentice Hall PTR, 2003.

[Kod01] Kodak: *CCD Image Sensor Noise Sources*. MTD/PS-0233. Rev. 1.0. Eastman Kodak Company. Aug. 2001.

[Koh13] W. Kohn und R. Öztürk: „Statistik für Ökonomen: Datenanalyse mit R und SPSS". Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. Kap. Konfidenzintervalle für normalverteilte Stichproben: S. 249–258.

[Koh95] R. Kohavi: „A Study of Cross-validation and Bootstrap for Accuracy Estimation and Model Selection". *Proceedings of the 14th International Joint Conference on Artificial Intelligence - Volume 2*. IJCAI'95. Montreal, Quebec, Canada: Morgan Kaufmann Publishers Inc., 1995: S. 1137–1143.

[Kon04] S.G. Kong, Y. Chen, I. Kim und M.S. Kim: „Analysis of hyperspectral fluorescence images for poultry skin tumor inspection". *Appl. Opt.* (Feb. 2004), Bd. 43(4): S. 824–833.

[Kon14] M. Konnik und J. Welsh: „High-level numerical simulations of noise in CCD and CMOS photosensors: review and tutorial". *Instrumentation and Methods for Astrophysics (astro-ph.IM)*. Dez. 2014.

[Kri09] G. Krieg: *Food-to-Food-Recycling von PET mittels Prozess-Laser-Fluoreszenz und Prozess-Raman-Spektroskopie*. Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt, gefördert unter dem Az: 25507 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt 25507-21/2. UNISENSOR Sensorsysteme GmbH, März 2009.

[Kri99] G. Krieg, D. Fey und J. Bohleber: „Verfahren und Vorrichtung zur Detektion und Unterscheidung zwischen Kontaminationen und Gutstoffen sowie zwischen verschiedenen Farben in Feststoffpartikeln". G. Krieger. DE000019816881A1. 21. Okt. 1999.

[Kro16] A. Kroll: *Computational Intelligence: Probleme, Methoden und technische Anwendungen*. De Gruyter Studium. De Gruyter, 2016.

[Lak06] J. R. Lakowicz: *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3. Aufl. New York, NY, USA": Springer Science+Business Media, 2006: S. 6–8.

[Law03] K. C. Lawrence, B. Park, W. R. Windham und C. Mao.: „Calibration of a pushbroom hyperspectral imaging system for agricultural inspection". *AMER SOC AGRICULTURAL ENGINEERS* (2003), Bd. 46(2): S. 513–521.

[Lei03] R. Leitner, H. Mairer und A. Kercek: „Real-time Classification of Polymers with NIR Spectral Imaging and Blob Analysis". *Real-Time Imaging* (Aug. 2003), Bd. 9(4): S. 245–251.

[Lei12] R.C. Leif, S. Yang, Y. Lu, D. Jin und S. Chambers: „A cost-effective analog method to produce time-gated luminescence images". *Proc. SPIE 8225, Imaging, Manipulation, and Analysis of Biomolecules, Cells, and Tissues X*. Bd. 8225. Feb. 2012: 82250Z –82250Z-8.

[Len15] K. Lenhard, A. Baumgartner und T. Schwarzmaier: „Independent Laboratory Characterization of NEO HySpex Imaging Spectrometers VNIR-1600 and SWIR-320m-e". *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* (Apr. 2015), Bd. 53(4): S. 1828–1841.

[Li09] Z. Li: *Computational Intelligence and Intelligent Systems: 4th International Symposium on Intelligence Computation and Applications, ISICA 2009, Huangshi, China, October 23-25, 2009*. Communications in Computer and Information Science. Springer Berlin Heidelberg, 2009.

[Li13] Q. Li, X. He, Y. Wang, H. Liu und F. Xu D.and Guo: „Review of spectral imaging technology in biomedical engineering: achievements and challenges". *Journal of Biomedical Optics* (2013), Bd. 18(10): S. 100901–100901.

[Lip10] A. Lipson, S.G. Lipson und H. Lipson: *Optical Physics*. Cambridge University Press, 2010.

[Lóp09] M. López-Álvarez, J. Hernández-Andrés, J. Romero, J. Campos und A. Pons: „Calibrating the Elements of a Multispectral Imaging System". *Journal of Imaging Science and Technology* (2009), Bd. 53(3): S. 31102-1 –31102-10.

[Ltd08] SPECIM Ltd: *User Manual: IMSPECTOR imaging spectrographs. Standard and Enhanced OEM models*. English. SPECIM Ltd, 2008: S. 31.

[Lu10] B. Lu, B. Zheng S.and Quach und Y. Tai: „A study of the autofluorescence of parylene materials for μTAS applications". *Lab Chip* (14 2010), Bd. 10: S. 1826–1834.

[Luc14] V. Luciani, G. Bonifazi, P. Rem und S. Serranti: „Upgrading of PVC rich wastes by magnetic density separation and hyperspectral imaging quality control". *Waste Management* (2014), Bd. 45: S. 118–125.

[Lut92] K. Luttermann, U. Claussen und R. Rieß: „Verfahren zur Kennzeichnung von Kunststoffen". DE4029167A1. 19. März 1992.

[Lut96] K. Luttermann, U. Claussen und P. Orth: „Verbessertes Verfahren zur Kennzeichnung von Kunststoffen". EP0566948B1. 11. Sep. 1996.

[Mah05] G. Mahler: *Die Grundlagen der Fernsehtechnik: Systemtheorie und Technik der Bildübertragung*. Springer Berlin Heidelberg, 2005.

[Man05] M.J. Mankosa und G.H. Luttrell: „Plastic material having enhanced magnetic susceptibility, method of making and method of separating". US Patent 6,920,982. Juli 2005.

[Mar00] G.A. Marques und J.A. Soares: „Use of froth flotation to separate PVC/PET mixtures". *Waste Management* (2000), Bd. 20(4): S. 265–269.

[Mar12] E. Maris, A. Aoussat, E. Naffrechoux und D. Froelich: „Polymer tracer detection systems with {UV} fluorescence spectrometry to improve product recyclability". *Minerals Engineering* (2012), Bd. 29(0). Sustainability through Resource Conservation and Recycling: S. 77–88.

[Mar14] E. Maris, D. Froelich, A. Aoussat und E. Naffrechoux: „Chapter 27 - From Recycling to Eco-design". *Handbook of Recycling*. Hrsg. von Ernst Worrell und Markus A. Reuter. 1. Aufl. Boston: Elsevier, 2014: S. 421–427.

[Mei97] H. Meier, A. Becker, F. Seng und K. Luttermann: „Polymere Fluoreszenzmarker". DE19530449A1. 20. Feb. 1997.

[Men07] W. Mendenhall und T. Sincich: *Statistics for Engineering and the Sciences*. Pearson Prentice-Hall, 2007.

[Mer11] A. Merrington: „11 - Recycling of Plastics". *Applied Plastics Engineering Handbook*. Hrsg. von Myer Kutz. 1. Aufl. Plastics Design Library. Oxford: William Andrew Publishing, 2011: S. 177–192.

[Mic14] M. Michelsburg: „Materialklassifikation in optischen Inspektionssystemen mithilfe hyperspektraler Daten". Diss. Institut für Industrielle Informationstechnik, Karlsruher Institut für Technologie, 2014.

[Mur01] J. Murphy: „Chapter 7 - Modifying Specific Properties: Appearance-Black and White Pigmentation". *Additives for Plastics Handbook*. Hrsg. von J. Murphy. 2. Aufl. Amsterdam: Elsevier Science, 2001: S. 73–92.

[N13] T.L. N und J.B. Jakobsen: *Report on assessment of relevant recycling technologies*. Life+ Plastic Zero Project, Project Code: IFE10 ENV/DK/000098. Plastic ZERO - Public Private Cooperations for Avoiding Plastic as a Wa, Sep. 2013.

[Nat09] NatureWorks: *Using Near-Infrared Sorting to Recycle PLA Bottles*. NatureWorks LLC, 2009.

[Neu02] M. Neumann und D. Gabel: „Simple Method for Reduction of Autofluorescence in Fluorescence Microscopy". *Journal of Histochemistry and Cytochemistry* (2002), Bd. 50(3): S. 437–439.

[Nia13] M. Niaounakis: „Biopolymers: Reuse, Recycling, and Disposal". Plastics Design Library. William Andrew, Juni 2013. Kap. 5. Physical Recycling: S. 1151–163.

[Nie08] J. Nieke, D. Schlapfer, F. Dell'Endice, J. Brazile und K.I. Itten: „Uniformity of Imaging Spectrometry Data Products". *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* (Okt. 2008), Bd. 46(10): S. 3326–3336.

[Nol06] L.M.L. Nollet und F. Toldra: *Advanced Technologies For Meat Processing*. Food Science and Technology. CRC Press, 2006.

[NRT15] National Recovery Technologies (NRT): *NRT ColorPlus^{TM} Imaging System*. Techn. Ber. 4. Aug. 2015.

[OGo08] L. O'Gorman, M.J. Sammon und M. Seul: *Practical Algorithms for Image Analysis with CD-ROM*. Cambridge University Press, 2008.

[Ols10] D. Olsen, X. Dou C.and Zhang, L. Hu, H. Kim und E. H.: „Radiometric Calibration for AgCam". *Remote Sensing* (2010), Bd. (2): S. 464.

[Opp07] N. Oppelt und W. Mauser: „Airborne Visible/Infrared Imaging spectrometer AVIS: Design, characterization and calibration". *Sensors* (2007), Bd. (9): S. 1934–1953.

[Pag13] B. Page, H. Liebert, A. Heymann, L.M. Hilty und A. Häuslein: *Diskrete Simulation: Eine Einführung mit Modula-2*. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg, 2013.

[Pal84] J. M. Palmer: „Effective Bandwidths for LANDSAT-4 And LANDSAT-D' Multispectral Scanner And Thematic Mapper Subsystems". *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* (Mai 1984), Bd. GE-22(3): S. 336–338.

[Pas00] Richard D. Pascoe: „Sorting of Waste Plastics for Recycling". Bd. 11. 4. Rapra Technology, Jan. 2000: S. 13.

[Pir05] A. Piruska, I. Nikcevic, S. Lee, C. Ahn, W.R. Heineman, P.A. Limbach und C.J. Seliskar: „The autofluorescence of plastic materials and chips measured under laser irradiation". *Lab Chip* (Okt. 2005), Bd. 5(12): S. 1348–1354.

[Pla] PlasticsEurope: *Kunststoffabfallaufkommen und recycelte Menge Kunststoff in Europa in den Jahren 2006 bis 2012 (in Millionen Tonnen)*. URL: `http://de.statista.com/statistik` (besucht am 24. 04. 2016).

[Pla08] PlasticsEurope: *The compelling facts about plastics 2009*. PlasticsEurope. "B-1160 Brussels - Belgium, 2008.

[Pla13] PlasticsEurope: *Plastics- the Facts 2013: An analysis of European latest plastics production, demand and waste data*. type. PlasticsEurope, 2013.

[Pla14a] PlasticsEurope: *Anteile der Verwendung von Kunststoff nach Einsatzgebieten in Deutschland im Jahr 2014*. 2014. URL: `http://de.statista.com` (besucht am 24. 04. 2016).

[Pla14b] PlasticsEurope: *Weltweite und europäische Produktionsmenge von Kunststoff in den Jahren von 1950 bis 2014 (in Millionen Tonnen)*. 2014. URL: `http://de.statista.com` (besucht am 24. 04. 2016).

[Pli61] K.F. Plitt und S.D. Toner: „A study of the fluorescence of cellulosic polymers". *Journal of Applied Polymer Science* (1961), Bd. 5(17): S. 534–538.

[Qin13] J. Qin, K. Chao, M.S. Kim, R. Lu und T. Burks: „Hyperspectral and multispectral imaging for evaluating food safety and quality". *Journal of Food Engineering* (2013), Bd. 118(2): S. 157–171.

[Ray96] R. S. Rayleigh: „XV. On the theory of optical images, with special reference to the microscope". *Philosophical Magazine Series 5* (1896), Bd. 42(255): S. 167–195.

[Rei12] J. Reichman: *Handbook of Optical Filters for Fluorescence Microscopy*. 10 Imtec Lane, Bellows Falls, Vermont 05101-3119 USA: Chroma Technology Corp, 2012.

[Res08] U. Resch-Genger: *Standardization and Quality Assurance in Fluorescence Measurements II: Bioanalytical and Biomedical Applications*. Springer Series on Fluorescence. Springer Berlin Heidelberg, 2008.

[Ric03] G. Richter: *Praktische Biochemie: Grundlagen und Techniken ; 19 Tabellen*. Thieme, 2003.

[Ric06] J.A. Richards und X. Jia: *Remote Sensing Digital Image Analysis: An Introduction*. Springer, 2006.

[Rii00] B.L. Riise, M. B. Biddle und M.M. Fisher: „X-Ray Fluoresence Spectroscopy in Plastics Recycling". *American Plastics Council, APC/MBA Polymer Project*. Toronto Canada, 2000: S. 5–7.

[Rob04] S. A. Robila: „An analysis of spectral metrics for hyperspectral image processing". *Geoscience and Remote Sensing Symposium, 2004. IGARSS '04. Proceedings. 2004 IEEE International*. Bd. 5. Sep. 2004: S. 3233–3236.

[RSI09] RSI: *ENVI Reference Guide*. ENVI. Sep. 2009.

[Sas11] S. Sasic und Y. Ozaki: *Raman, Infrared, and Near-Infrared Chemical Imaging*. Wiley, 2011.

[Sch02] A. Schwartz, L. Wang, E. Early und A. Gaigalas: „Quantitating fluorescence intensity from fluorophore: the definition of MESF assignment". *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* (2002), Bd. 107(1): S. 83–91.

[Sch07] R.A. Schowengerdt: *Remote Sensing : Models and Methods for Image Processing*. Academic Press, 2007.

[Sch08] M. Schramm, T. Landmann, P. Lohmann und C. Heipke: „Ein neues Modell für spektrale Entmischung ohne genaue Endmemberspektren". *Photogrammetrie Fernerkundung Geoinformation* (Juni 2008), Bd. 5: S. 351–362.

[Sch99] S.A. Schnell, W.A. Staines und M.W. Wessendorf: „Reduction of Lipofuscin-like Autofluorescence in Fluorescently Labeled Tissue". *Journal of Histochemistry and Cytochemistry* (1999), Bd. 47(6): S. 719–730.

[Ser10] S. Serranti, A. Gargiulo und G. Bonifazi: „The Utilization of Hyperspectral Imaging for Impurities Detection in Secondary Plastics". *The Open Waste Management Journal* (2010), Bd. 3: S. 56–70.

[Ser11] S. Serranti, A. Gargiulo und G. Bonifazi: „Characterization of post-consumer polyolefin wastes by hyperspectral imaging for quality control in recycling processes". *Waste Management* (2011), Bd. 31(11): S. 2217–2227.

[Sim98] B.A. Simmons, B.W. Overton und S.R. Ahmad: „Fluorescent tracers enable automatic identification and sorting of waste plastics". *British Plastics and Rubbers* (Juni 1998), Bd. 8: S. 4–10.

[Sko14] D.A. Skoog, S. Crouch und D. West: *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Hrsg. von Sandra Kiselica. 9. Aufl. 20 Davis Drive, Belmont, USA: Cengage Learning, Inc, 2014.

[Slu13] G. Sluder und D.E. Wolf: *Digital Microscopy*. Methods in Cell Biology. Elsevier Science, 2013.

[Sok09] M. Sokolova und G. Lapalme: „A systematic analysis of performance measures for classification tasks". *Information Processing & Management* (2009), Bd. 45(4): S. 427–437.

[Som01] E.J. Sommer und J.T. Rich: „Application of Raman spectroscopy to identification and sorting of post-consumer plastics for recycling". 6,313,423. US Patent 6,313,423. Nov. 2001.

[Spa16] C.M. Sparrow: „On spectroscopic resolving power". *The Astrophysical Journal* (1916), Bd. 44: S. 76–87.

[STE15] STEINERT: *Unisort® Flake with NIR or colour sourting in fine-grain materials*. 2015. URL: `http://www.steinertglobal.com/uploads/media/Unisort_Flake.pdf` (besucht am 06. 05. 2015).

[Ste86] J.A. Steinkamp und C.C. Stewart: „Dual-laser, differential fluorescence correction method for reducing cellular background autofluorescence". *Cytometry* (1986), Bd. 7(6): S. 566–574.

[Sun10] Da-Wen Sun: „Hyperspectral Imaging for Food Quality Analysis and Control". 1. Aufl. London: Academic Press, 2010: S. 139.

[Swe03] J. N. Sweet: „The spectral similarity scale and its application to the classification of hyperspectral remote sensing data". *2003 IEEE Workshop on Advances in Techniques for Analysis of Remotely Sensed Data*. Okt. 2003: S. 92–99.

[Tat05] P. Tatzer, M. Wolf und T. Panner: „Industrial application for inline material sorting using hyperspectral imaging in the NIR range". *Real-Time Imaging* (2005), Bd. 11(2): S. 99–107.

[The10] S. Theodoridis, A. Pikrakis, K. Koutroumbas und D. Cavouras: *Introduction to Pattern Recognition: A Matlab Approach*. Elsevier Science, 2010.

[Thi08] J. Thiele: *Optische und mechanische Messungen von elektrophysiologischen Vorgängen im Myokardgewebe*. Karlsruhe transactions on biomedical engineering. Univ.-Verlag Karlsruhe, 2008.

[Til09] A. Tilmatine und S. Bendimerad: „Plastic wastes recovery using electrostatic forces". English. *Frontiers of Electrical and Electronic Engineering in China* (2009), Bd. 4(4): S. 446–450.

[Tsu00] H. Tsurui, H. Nishimura, S. Hattori, S. Hirose, K. Okumura und T. Shirai: „Seven-color Fluorescence Imaging of Tissue Samples Based on Fourier Spectroscopy and Singular Value Decomposition". *Journal of Histochemistry and Cytochemistry* (2000), Bd. 48(5): S. 653–662.

[Tsu09] A. Tsuchida, H. Kawazumi, A. Kazuyoshi und T. Yasuo: „Identification of Shredded Plastics in milliseconds using Raman spectroscopy for recycling". *IEEE Sensors 2009*. Okt. 2009: S. 1473–1476.

[Ulr13] A. Ulrici, S. Serranti, C. Ferrari, D. Cesare, G. Foca und G. Bonifazi: „Efficient chemometric strategies for PET-PLA discrimination in recycling plants using hyperspectral imaging". *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* (2013), Bd. 122(0): S. 31–39.

[Van95] C H Van de Lest, E M Versteeg, J H Veerkamp und T H Van Kuppevelt: „Elimination of autofluorescence in immunofluorescence microscopy with digital image processing." *Journal of Histochemistry and Cytochemistry* (1995), Bd. 43(7): S. 727–30.

[Vis94] K. Visscher, G. J. Brakenhoff und T. D. Visser: „Fluorescence saturation in confocal microscopy". *Journal of Microscopy* (1994), Bd. 175(2): S. 162–165.

[Vol00] R.H. Vollmerhausen und R.G. Driggers: *Analysis of Sampled Imaging Systems*. SPIE tutorial texts. Society of Photo Optical, 2000.

[Wan13] Xiao-Ning Wang, Jin-Mao Wei, Han Jin, Gang Yu und Hai-Wei Zhang: „Probabilistic Confusion Entropy for Evaluating Classifiers". *Entropy* (2013), Bd. 15(11): S. 4969.

[Wat14] J. Waters und T. Wittmann: *Quantitative Imaging in Cell Biology: Methods in Cell Biology*. Methods in Cell Biology. Elsevier Science, 2014.

[Wol97] W. L. Wolfe: *Introduction to Imaging Spectrometers*. Hrsg. von D.c. O'Shea. Bd. TT25. Tutorial texts in optical engineering. Bellingham, Washington USA: SPIE optical Engineering Press, 1997.

[Zav03] G. Zavattini, S. Vecchi, R.M. Leahy, D.J. Smith und S.R. Cherry: „A hyperspectral fluorescence imaging system for biological applications". *2003 IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record*. Bd. 2. Okt. 2003: 942–946 Vol.2.

[Zha10] Z. Zhang, S. Chen, Y. Liang, Z. Liu, Q. Zhang, L. Ding, F. Ye und H. Zhou: „An intelligent background-correction algorithm for highly fluorescent samples in Raman spectroscopy". *Journal of Raman Spectroscopy* (2010), Bd. 41(6): S. 659–669.

[Zim05] T. Zimmermann: „Microscopy Techniques". Hrsg. von Jens Rietdorf. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005. Kap. Spectral Imaging and Linear Unmixing in Light Microscopy: S. 245–265.

[Zim14] T. Zimmermann, J. Marrison, K. Hogg und P. O'Toole: „Confocal Microscopy: Methods and Protocols". Hrsg. von W. Stephen Paddock. New York, NY: Springer New York, 2014. Kap. Clearing Up the Signal: Spectral Imaging and Linear Unmixing in Fluorescence Microscopy: S. 129–148.