

Chemometrie krachtig 'analyse-instrument'

De laatste decennia is het karakter van de analytische chemie sterk veranderd. Moderne analyseapparatuur wordt bijna zonder uitzondering geleverd met een computer. Die zorgt in eerste instantie voor de aansturing van instrumenten en - minstens zo belangrijk - voor de verwerking van de meetgegevens.

Chemometrie is daarbij een belangrijk hulpmiddel om tot de juiste interpretatie te komen.

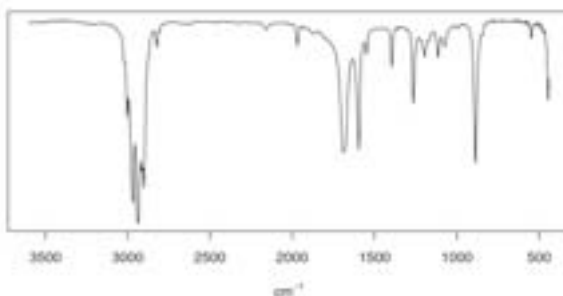
De chemicus krijgt dus veel meer mogelijkheden. Detectielimieten gaan in snel tempo omlaag, steeds grotere hoeveelheden analyses kunnen in korte tijd en vaak automatisch worden gedaan en complexe mengsels kunnen in veel gevallen zonder problemen worden gescheiden in de afzonderlijke componenten. Wel is het zo dat de steeds complexere analyseapparatuur vraagt om meer gespecialiseerde operators. Ook is het in veel gevallen niet eenvoudig om de gewenste informatie uit de enorme berg meetgegevens te destilleren.

Subdiscipline

Als voorbeeld is in figuur 1 het infrarood spectrum van 2-methyl-2-buteen weergegeven. Zonder kennis van de identiteit van de stof, is het moeilijk om deze uit dit spectrum af te leiden. Een expert zou conclusies kunnen trekken uit de aan- of afwezigheid van bepaalde pieken, maar waarschijnlijk is het spectrum niet eenduidig genoeg om een exacte interpretatie te geven. De onbe-

kende stof kan echter eenvoudig geïdentificeerd worden door met behulp van een computer het gemeten spectrum te vergelijken met een eerder gemeten bibliotheek van infraroodspectra.

Het verkrijgen van de gewenste informatie en het bepalen welke experimenten de kwaliteit van de informatie zo hoog mogelijk laten zijn, is het domein van de chemometrie. Deze subdiscipline van de scheikunde, die gebruik maakt van soms zeer complexe wiskundige en statistische methoden, is in het



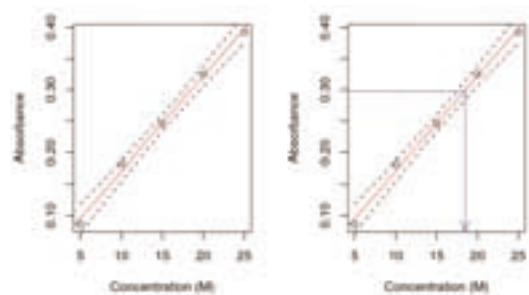
Figuur 1: Het infra-rood spectrum van 2-methyl-2-buteen

begin van de zeventiger jaren ontstaan. Ook toen al was de beschikbaarheid van rekenkracht in de vorm van PC's cruciaal. Sinds het ontstaan heeft de chemometrie een belangrijke plaats verworven, niet alleen in de academische, scheikundige wereld, maar vooral ook in de industrie.

Chemometrisch gereedschap

De analyse van een monster levert meestal niet meteen het gevraagde antwoord op. De analist blijft zitten met een serie getallen. Dit kan een spectrum, een chromatogram, of iets anders zijn. Aan de hand van een (statistisch) model is het mogelijk om de relatie te beschrijven tussen datgene dat wordt gemeten en wordt gevraagd. De wet van Lambert-Beer zegt hierover dat de lichtabsorptie van een stof (in oplossing) bij een bepaalde golflengte recht evenredig is met de concentratie. Wanneer een aantal oplossingen van bekende concentratie wordt gemeten, leidt dit tot een ijklijn (zie figuur 2). In het rechter deel van deze figuur is te zien hoe de absorptie van een onbekende hoeveelheid van die stof vervolgens leidt tot een schatting van de concentratie.

Nu is zo'n ijk- of kalibratielijn gebaseerd op de absorptie bij een bepaalde golflengte. Tegenwoordig is het echter mogelijk om zonder extra moeite een geheel spectrum te meten. Elke golflengte in een dergelijk spec-



Figuur 2: Van vijf ijkmonsters wordt nauwkeurig de concentratie bepaald en de absorptie gemeten. Deze twee tegen elkaar uitgezet leveren een rechte lijn op (linker figuur). Wanneer we nu een onbekende concentratie willen bepalen, meten we de absorptie en leiden uit de lijn af welke concentratie daarbij hoort (rechter figuur). Vaak is een absorptiemeting sneller en eenvoudiger dan een nauwkeurige concentratiebepaling op een andere manier, zoals een titratie. De onderbroken lijnen geven een schatting aan van de fout in de ijklijn.

trum bevat informatie. Door slechts één golflengte te gebruiken in het kalibratie-model, wordt de informatie in de andere golflengtes genegeerd.

Multivariate kalibratie komt op precies hetzelfde neer als het tekenen van de ijklijn in figuur 2, maar dan voor vele golflengtes (vaak honderden of duizenden tegelijk). Verschil is wel dat er ingewikkelde wiskunde aan te pas moet komen om een ijklijn te fabriceren. Het principe is echter nog steeds hetzelfde: het meten van monsterspectra met een precies bekende samenstelling, gevolgd door het opstellen van het kalibratiemodel. In figuur 2 komt dit neer op het berekenen van de asafsnede en de richtingscoëfficiënt van de best passende lijn. Op die wijze is het mogelijk om uit het spectrum van een onbekend monster de exacte samenstelling af te leiden.

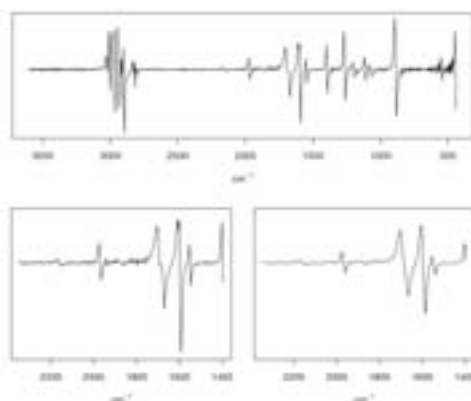
Vorbewerkingstechnieken

In veel gevallen is de kwaliteit van een spectrum echter niet goed genoeg om direct het kalibratiemodel op te stellen.

Eerst is het nodig om de spectra met behulp van data-voorbewerkingstechnieken geschikt te maken. Om ruis of andere ongewenste, storende (omgevings)factoren te elimineren kan bijvoorbeeld de eerste afgeleide van de spectra worden gebruikt in plaats van de spectra zelf. Een andere mogelijkheid is het selecteren van specifieke golflengtes, waarbij deze problemen niet optreden. Deze voorbewerkingstechnieken hebben soms ook nadelen, zoals blijkt uit de piekvervorming in figuur 3.

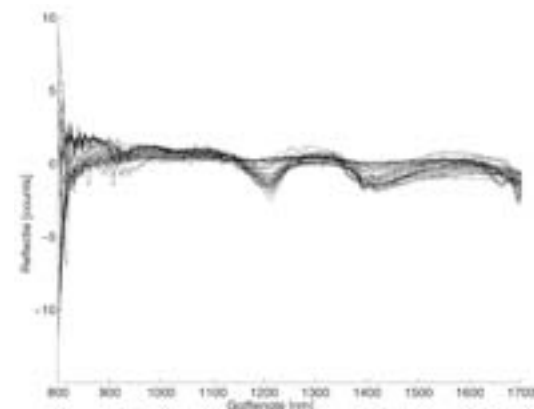
Case materiaalherkenning

In de praktijk zijn chemometrische problemen onder te verdelen in kwantitatieve problemen (de concentratie van deze stof is 10.5 ppm) en kwalitatieve problemen (de identiteit van een onbekende stof wordt aangegeven). Voorbeeld van een kwalitatieve toepassing is het herkennen van materialen aan de hand van infraroodspectra. Te denken valt aan het automatiseren van het sorteren van afval. De taak van de chemometrie is dan om er voor te zorgen dat de robots de verschillende materialen herkennen. Dit 'leerproces' geschiedt aan de hand van de infraroodspectra van de materia-



Figuur 3: In de bovenste figuur is als voorbeeld van voorbewerkingstechnieken de eerste afgeleide weergegeven van het IR-spectrum uit figuur 1. Dit afgeleide spectrum heeft in sommige gevallen minder last van verstoringen. Wel is duidelijk meer ruis aanwezig. Een klein deel van dit afgeleide spectrum is uitvergroot in de figuur linksonder. Het 'smoother' van dit spectrum leidt tot minder ruis, maar ook tot piekvervorming (figuur rechtsonder).

len. In figuur 4 is een dertigtal spectra van de plasticsoorten PET, PE en PP te zien, nadat ze aan een bepaalde voorbewerking zijn onderworpen om effecten van vocht et cetera te verwijderen. Deze spectra en de bijbehorende classificatie (de plasticsoort) worden in een chemometrische module gebruikt om een statistisch model op te stellen. Met dit model kunnen dan nieuwe objecten, waarvan een infraroodspectrum is opgenomen, worden



Figuur 4: Infraroodspectra van dertig plastic objecten na voorbewerking. Van ieder van de plasticsoorten PET, PE en PP zijn tien objecten gemeten.

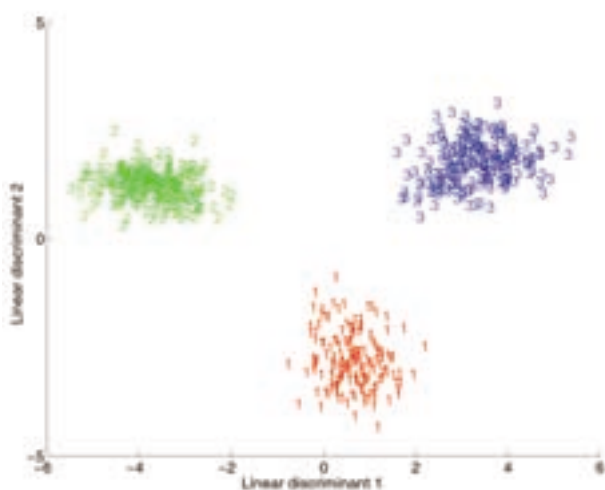
geclassificeerd.

Een dergelijk systeem is ook gemaakt voor het herkennen van verschillende soorten bouwafval. Hier zijn de verschillende klassen wat breder, te weten: hout, plastic (alle soorten) en steen. In figuur 5 is het resultaat van het statistische model - in dit geval een 'lineaire discriminant-analyse' - afgebeeld. Iedere puntenwolk staat voor een bepaalde materiaalsoort. Langs beide assen staan combinaties van golflengtes die de scheiding tussen de drie klassen optimaal maken. Deze zogenoemde lineaire discriminanten vatten als het ware de relevante informatie samen. Overigens zijn in dit model niet alle golflengtes gebruikt; vooraf is een zestal

golflengtes geselecteerd die de beste scheiding tussen de klassen opleverden en de minste last hadden van storende factoren, zoals vocht, zand en stof, verflagen en etiketten.

Case kwaliteitscontrole

Voorbeelden van kwantitatieve problemen in relatie tot chemometrie zijn te vinden in de chemische industrie. Metingen houden hier continu de productkwaliteit in de gaten om – indien noodzakelijk –

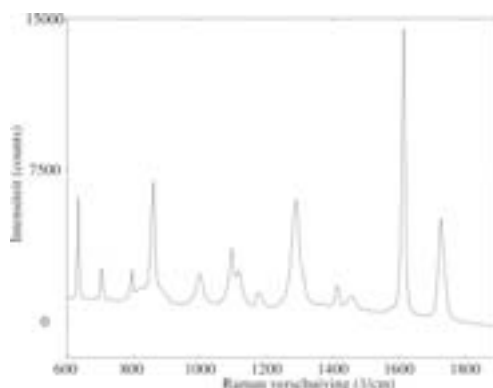


Figuur 5: Scheiding van hout (1), plastics (2) en steen (3) op basis van hun infraroodspectra. Ieder getal stelt een meting van een monster voor. De drie klassen zijn duidelijk van elkaar te onderscheiden.

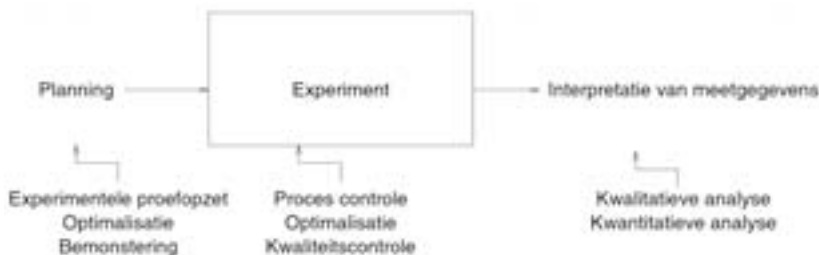
direct corrigerend op te kunnen treden. Een voorbeeld, afkomstig van Acordis Research Arnhem, is de krimpbeoordeling van polyester (PET)-garens. Dit dient onder meer voor de versterking van autobanden. De afname in lengte van een stuk garen na een hittebehandeling op 190°C (krimp) is een belangrijke kwaliteitsparameter voor het gedrag van het garen in de autobanden. Het is echter ook mogelijk de krimp te schatten uit Raman-spectra (figuur 6), waardoor de tijdrovende hittebehandeling achterwege kan blijven. De moleculaire struc-

tuur van de vezels bepaalt de krimp en diverse, andere fysische eigenschappen, maar ook het gemeten Raman-spectrum. Het is dus logisch dat er een relatie is tussen het spectrum en de materiaaleigenschappen. Deze relatie moet alleen gevonden worden. En dat is een typisch chemometrisch probleem. Het oplossen gebeurt wederom aan de hand van een statistisch model. Bij het opstellen hiervan wordt gebruik gemaakt van garens

met bekende krimp en hun spectra. Vervolgens dient dit model om de krimp op een snelle manier in de fabriek te bepalen. Dit maakt het



Figuur 6: Raman-spectrum van PET garen



Figuur 7: De toepassing van chemometrie in de verschillende, experimentele stadia. Alhoewel de spectroscopie een zeer belangrijk gebied is met vele successen (kwantitatieve toepassingen van infraroodspectroscopie zijn juist dankzij de chemometrie mogelijk gemaakt), beslaat het terrein van de chemometrie eigenlijk de gehele analytische chemie, en kunnen chemometrische technieken overal waar chemische metingen worden verricht een meerwaarde bieden.

mogelijk om snel in te grijpen, wanneer de kwaliteit van het garen teveel gaat afwijken van de gewenste waarden. Ook in dit geval is niet het gehele spectrum nodig om de krimp te voorspellen. Er kan namelijk vooraf worden onderzocht welke golflengten de meest relevante informatie bevatten.

Meer met minder

De ‘klassieke’ toepassingen van de chemometrie liggen voornamelijk binnen de analytische chemie. Veel analyseapparatuur wordt geleverd inclusief chemometrische software voor de data-interpretatie! De chemometrie is echter niet alleen bruikbaar nadat alle data zijn verzameld. Ook voor en tijdens het experiment kan toepassing van chemometrie tot betere resultaten leiden (zie figuur 7). Een zorgvuldige keuze van slechts enkele experimenten kan evenveel informatie opleveren als een grote hoeveelheid willekeurige experimenten, en dit tegen een fractie van de inspanning.

Tijdens het experiment kunnen instellingen van apparatuur worden geoptimaliseerd en is het al mogelijk om datavoorbewerkingstechnieken als het verwijderen van ruis toe te passen.

Ron Webrens, Philip de Groot,
Erik Swierenga, Lutgarde Buydens,
Afdeling Analytische Chemie
Katholieke Universiteit Nijmegen