

# De multicomponentkaart

Bilthoven, 11-11-09

Eurachem symposium 2009



Greep op het  
proces als  
geheel

Jo Klaessens

*StatAlike*

Paltzerweg 201

3734 CL Den Dolder

[jwaklaessens@ziggo.nl](mailto:jwaklaessens@ziggo.nl)

# QC en multicomponent analyse

## Probleemstelling

Hoe omgaan met de controlekaart bij multicomponent analyse?

- Eén kaart voor alles?
- Voor alle componenten een eigen kaart?
- Kaarten voor geselecteerde componenten?

Hoe moet dat dan?

Ook bij 60 componenten?

Hoeveel, welke selectie?

# Huidige praktijk

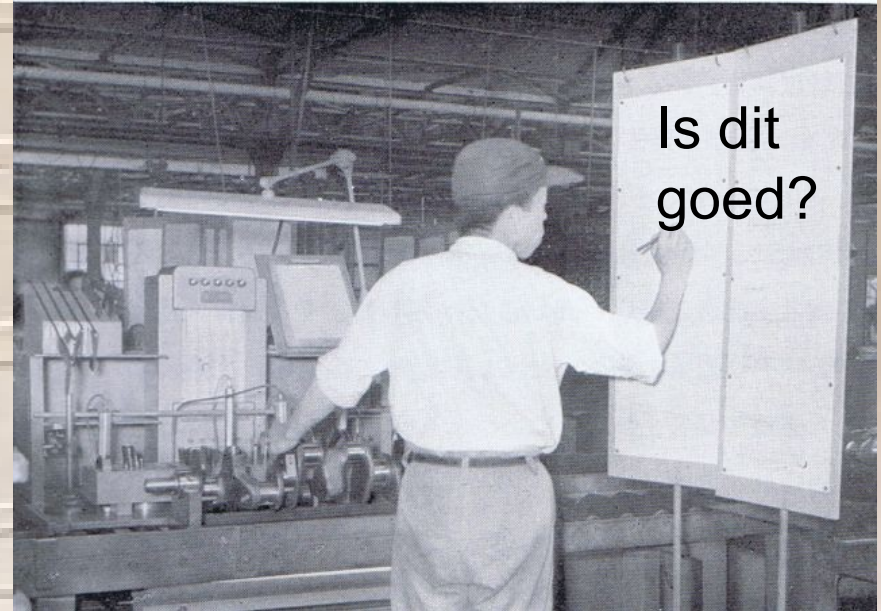
Bij elementen: vaak voor ieder element een eigen kaart

Bij groot aantal componenten (organisch): overwegend selectie van  $\sqrt{n}$  componenten (bijvoorbeeld representatief)

Onafhankelijke verwerking:

Bij overschrijding van een component:

- alleen deze component (of groep) afkeuren
- de rest kan door



# Praktijkvoorbeeld

Controlemetingen uit de praktijk (XRF)

Deze door laten gaan?

Nr	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	CaO	SO <sub>3</sub>	Cl
30	0,181	0,119	0,087	0,024	0,006	0,460	32,3	43,4	0,007
31	0,162	0,108	0,084	0,022	0,004	0,409	32,6	44,1	0,005
32	0,223	0,127	0,057	0,040	0,032	1,265	32,5	42,2	0,016
33	0,171	0,111	0,075	0,024	0,006	0,426	31,9	43,0	0,004
34	0,174	0,107	0,074	0,024	0,006	0,435	32,0	43,1	0,004
68	0,186	0,111	0,079	0,024	0,008	0,463	32,8	44,4	0,006
69	0,183	0,118	0,068	0,025	0,009	0,472	32,4	44,0	0,005
70	0,253	0,118	0,072	0,028	0,010	0,606	31,7	43,5	0,005
71	0,170	0,112	0,066	0,023	0,007	0,457	32,2	44,1	0,006

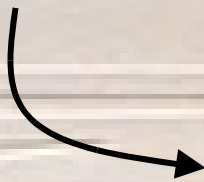
Rood: 3s overschrijding

Deze hele meetserie afkeuren?

# Kans op overschrijding

Voorbeeld: methode met 100 componenten

Stel: de methode is volledig beheerst



- Kans dat 100 waarden tussen  $\pm 3s$  liggen: 76,3 %
- Kans dat 99 waarden tussen  $\pm 3s$  liggen: 20,6 %
- Kans dat 98 waarden tussen  $\pm 3s$  liggen: 2,6 %
- Rest kans: 0,26 %

Indien niet gecorreleerd

# Intuïtieve benadering

~~Houd controlekaarten bij voor (deel van) de componenten.~~

~~Evaluatie bij een controlemeting:~~

- ~~• Tel aantal 3s overschrijdingen~~
- ~~• Indien kleiner dan vastgestelde kritieke waarde → akkoord~~
- ~~• Anders probleem~~

Dit geldt alleen als de resultaten van de componenten niet gecorreleerd zijn. Er is altijd wel een correlatie.

Indien er correlatie is: grotere kans op meerdere overschrijdingen tegelijk.



Deze benadering is niet toepasbaar

# Correlatie

Voorbeeld van correlatie in de praktijk

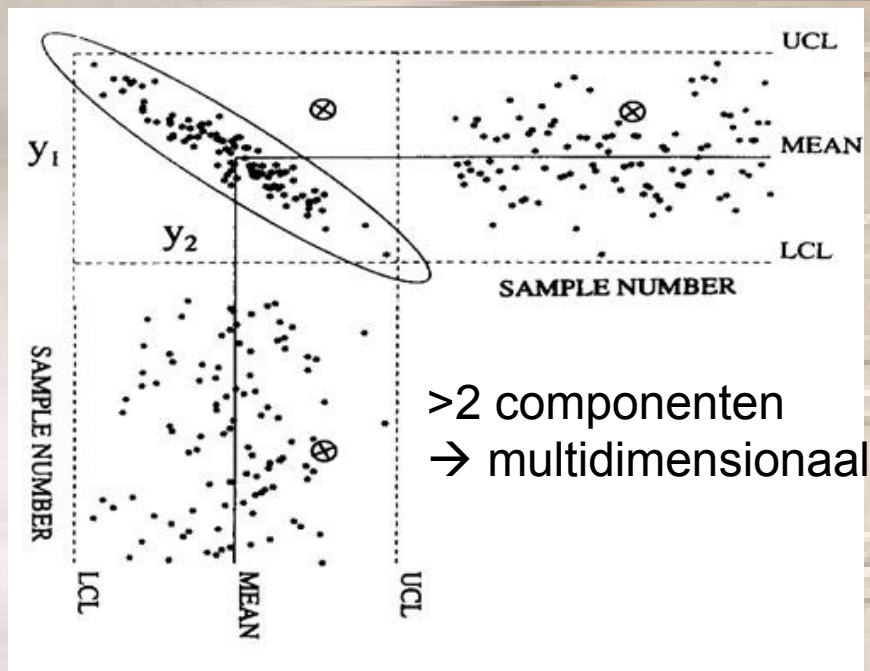
Elementanalyse: 21 controlemetingen (21 runs)

25									
26		Hg	P	Al	Ba	Pb	Ni	Cr	Cd
27	Hg	1							
28	P	0,39	1						
29	Al	0,11	0,46	1					
30	Ba	0,17	0,59	0,42	1				
31	Pb	0,13	0,60	0,35	0,59	1			
32	Ni	0,15	0,43	0,45	0,46	0,79	1		
33	Cr	-0,06	0,51	0,35	0,54	0,85	0,76	1	
34	Cd	0,42	0,73	0,44	0,46	0,63	0,55	0,34	1
35									

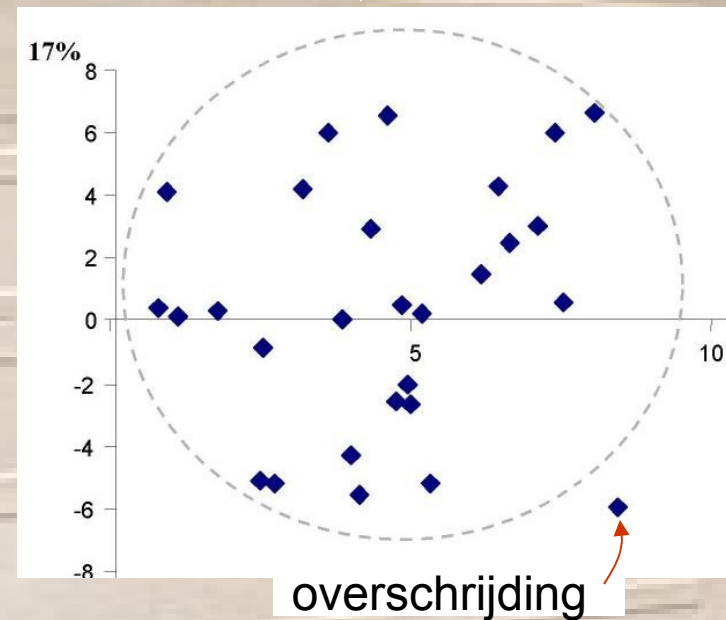
Geen correlatie omdat Hg met hydridegeneratie (andere meting).

# Wetenschappelijke benadering

Benadering met multivariate statistiek



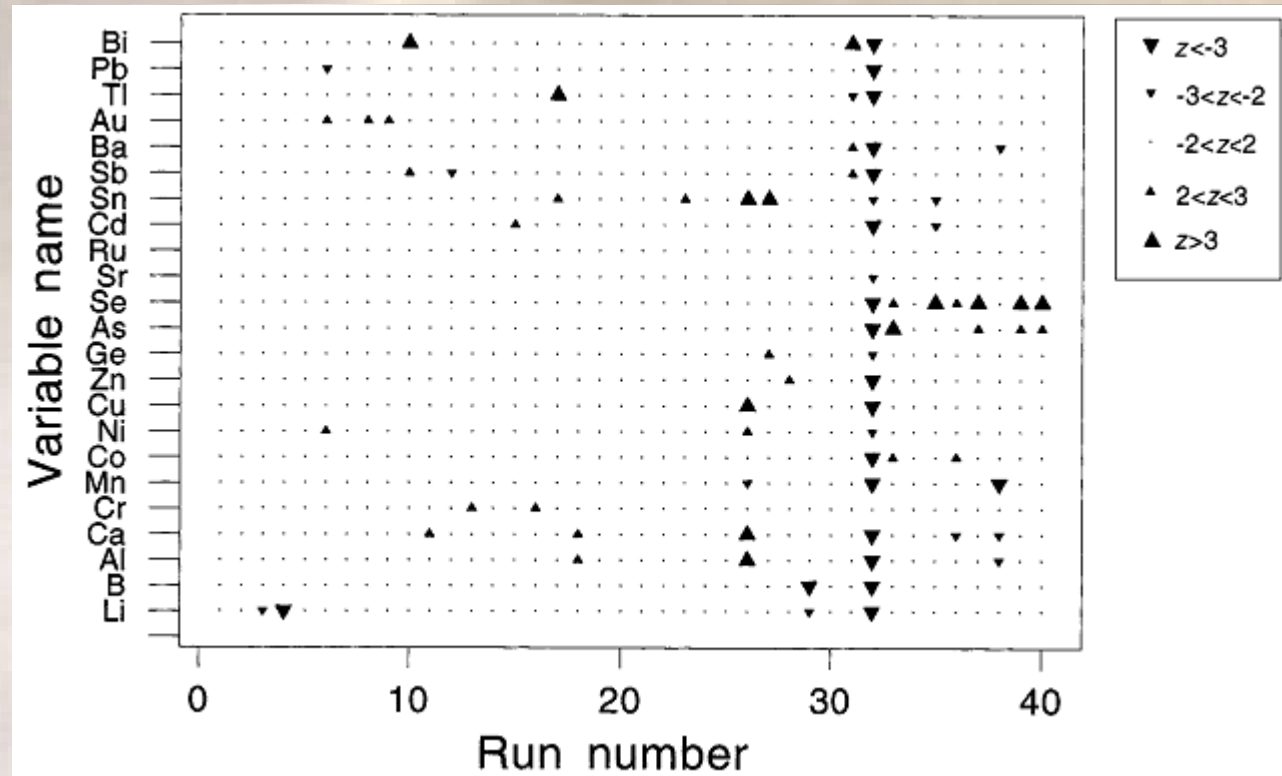
Vereenvoudigen met PCA  
→ 2 dimensies



Moeilijk  
Steeds trainen  
Geen info over afzonderlijke componenten

Niet geschikt

# De visuele benadering



Geeft helder overzicht

Geen evaluatie goed  $\leftrightarrow$  niet goed

In bijlage NEN 6603

# Doelstellingen

- Controle per component of groep van componenten
- Controle voor de meetserie als geheel
- Intuïtief duidelijk
- Kan overweg met correlaties
- Duidelijke evaluatie goed  $\leftrightarrow$  niet goed



# De oplossing

gemiddelde-Z kaart

Tweevoudige benadering:

- Voor (deel van) componenten eigen kaarten bijhouden  
→ indien overschrijding: component (of groep) afkeuren.
- Keuring hele meetsysteem a.h.v. een gemiddelde-Z kaart



- Uitgangspunt: bepaal voor alle componenten de Z-waarde
- Bepaal per controlemeting de gemiddelde-Z
- Zet de gemiddelde-Z waarden uit in eigen kaart
- Op de normale manier opstarten
- Probleem indien overschrijding

Per component:

$$Z_i = \frac{x_i - \bar{x}}{s}$$

# Gemiddelde-Z kaart

Opstart

Elke serie voor 4 componenten controlemeting

	Naftaleen		Fenanthreen		Benzo(k)fluorantheen		Indeno(123cd)pyreen	
	mg/kg ds	z-score	mg/kg ds	z-score	mg/kg ds	z-score	mg/kg ds	z-score
1	0,44	-1,40	1,09	-0,61	0,64	0,00	1,43	0,86
2	0,47	-1,00	1,20	0,53	0,61	-0,91	1,36	0,31
3	0,60	0,71	1,35	2,05	0,67	0,91	1,61	2,28
4	0,70	2,03	1,12	-0,30	0,62	-0,61	1,24	-0,64
5	0,54	-0,08	0,99	-1,65	0,62	-0,61	1,21	-0,88
6	0,58	0,45	1,24	0,95	0,68	1,21	1,27	-0,40
7	0,48	-0,87	1,12	-0,30	0,64	0,00	1,32	-0,01
8	0,58	0,45	1,10	-0,50	0,60	-1,21	1,20	-0,96
9	0,56	0,18	1,12	-0,30	0,70	1,82	1,35	0,23
10	0,51	-0,47	1,16	0,12	0,62	-0,61	1,22	-0,80
gem. =	0,546		1,149		0,640		1,321	
st.afw.	0,076		0,096		0,033		0,127	

Voor de overzichtelijkheid: slechts 10 punten

Opstarten met 20 punten

# Gemiddelde-Z kaart

Opstart

Elke serie voor 4 componenten controlemeting

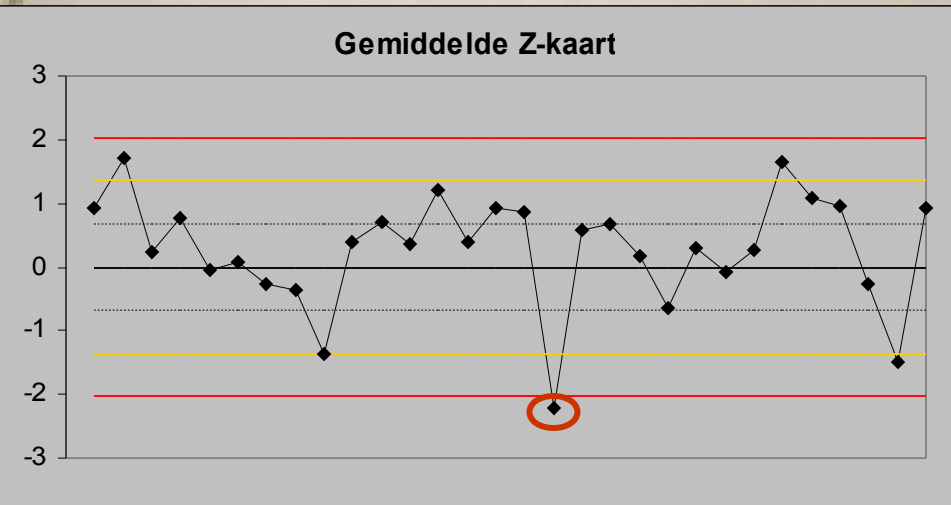
	Naftaleen		Fenanthreen		Benzo(k)fluorantheen		Indeno(123cd)pyreën		Gemiddelde-Z
	mg/kg ds	z-score	mg/kg ds	z-score	mg/kg ds	z-score	mg/kg ds	z-score	
1	0,44	-1,40	1,09	-0,61	0,64	0,00	1,43	0,86	-0,29
2	0,47	-1,00	1,20	0,53	0,61	-0,91	1,36	0,31	-0,27
3	0,60	0,71	1,35	2,05	0,67	0,91	1,61	2,28	1,49
4	0,70	2,03	1,12	-0,30	0,62	-0,61	1,24	-0,64	0,12
5	0,54	-0,08	0,99	-1,65	0,62	-0,61	1,21	-0,88	-0,80
6	0,58	0,45	1,24	0,95	0,68	1,21	1,27	-0,40	0,55
7	0,48	-0,87	1,12	-0,30	0,64	0,00	1,32	-0,01	-0,29
8	0,58	0,45	1,10	-0,50	0,60	-1,21	1,20	-0,96	-0,56
9	0,56	0,18	1,12	-0,30	0,70	1,82	1,35	0,23	0,48
10	0,51	-0,47	1,16	0,12	0,62	-0,61	1,22	-0,80	-0,44
gem.=	0,546		1,149		0,640		1,321		0,00
st.afw.	0,076		0,096		0,033		0,127		0,68

Voor individuele  
component kaarten

Voor kaart  
gemiddelde-Z

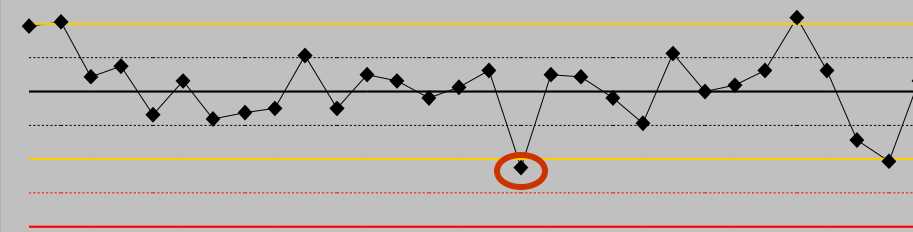
# Gemiddelde-Z kaart

Eerste kaart: 30 metingen

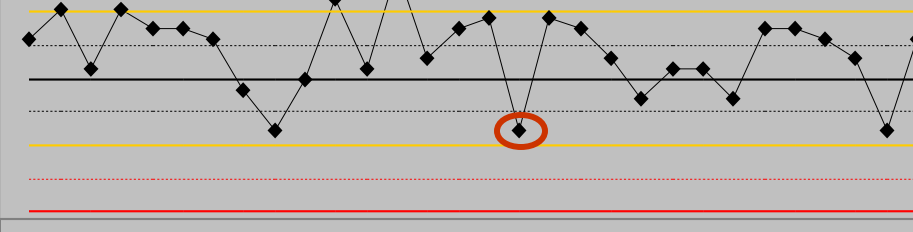


Toepassing regel  $1_{4s}$

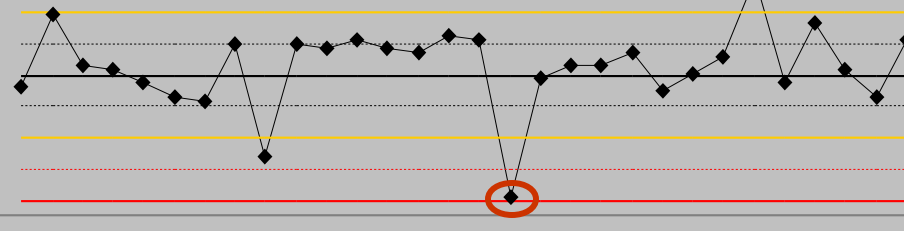
Fenanthreer



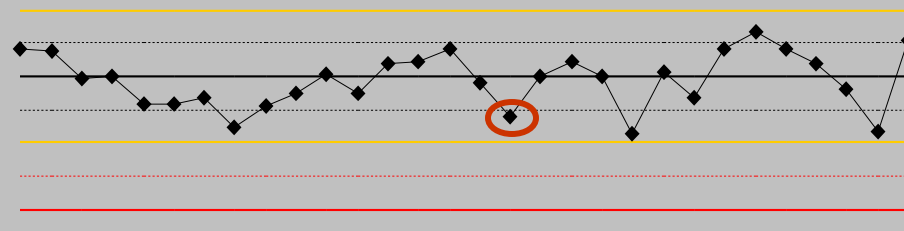
Benzo(k)fluoranthee



Naftaleen



Indeno(123cd)pyree



# Selectie componenten

Ten minste  $\sqrt{n}$  componenten selecteren

Uitgangspunten om selectie te beredeneren:

- Selecteer componenten met uitersten in gedrag
- Selecteer representanten van groepen verbindingen

Bijvoorbeeld :

- chromatografie: hoge  $\leftrightarrow$  lage retentietijd
- clean-up: hoge  $\leftrightarrow$  lage terugvinding

Bijvoorbeeld : componenten met vergelijkbare

- fysische eigenschappen (polariteit)
- chemische eigenschappen (functionele groepen)

# Besluit

De gemiddelde-Z kaart voor multicomponentanalyse:

- Balans tussen controle per component en controle van het hele meetsysteem
- Gewogen combinatie van de gegevens
- Intuïtief te begrijpen

Kan alleen in de computer