

FEJLETT STATISZTIKAI ADATKIÉRTÉKELÉSI MÓDSZEREK ALKALMAZÁSA PAPÍR- ÉS NYOMATMINTÁK MEGKÜLÖNBÖZTETÉSÉRE LÉZER INDUKÁLT PLAZMA SPEKTRUMAIK ALAPJÁN

Metzinger Anikó¹, Rajkó Róbert², Galbács Gábor^{1*}

¹*Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Szeged*

²*Szegedi Tudományegyetem, Mérnöki Kar, Folyamatmérnöki Intézet, Szeged*

**e-mail: galbx@chem.u-szeged.hu*

BEVEZETÉS

Az analitikai kémiában gyakori és fontos feladat különböző minták spektrumainak összehasonlítása, a különbségek vizsgálata. Az ide vonatkozó gyakorlati alkalmazások közé tartoznak az ipari minőségellenőrzés és az igazságügyi nyomozások is.

Ezen a területen az elmúlt évben irodai papírok, valamint az ezen papírokra különböző nyomtatókkal készült nyomatminták diszkriminációjára irányuló lézer indukált plazma spektrometriai (LIBS) kísérleteket végeztünk, 54 minta vizsgálatával. Ennek a feladatnak a jelentőségét többek között az adja, hogy a tinták, papírok és dokumentumok kémiai és műszeres vizsgálata a bűnügyi szakértői vizsgálatok egyik legaktívabb területe itthon és külföldön egyaránt [1]. A LIBS módszer potenciálja ebben az alkalmazásban leginkább abban rejlik, hogy gyors, kontaktus nélküli, virtuálisan nem destruktív analízist és információgazdag (ujjlenyomatszerű) spektrumokat képes szolgáltatni. Egy további lehetőséget jelent a Raman spektrometriával való könnyű kombinálhatóság.

A papír és nyomatminták diszkriminációjára vonatkozóan egyszerű adatkiértékelési eljárások alkalmazásával (eltérés-négyzetösszeg, lineáris korreláció, átfedési integrál) korábban már előzetes eredményeket sikerült elérnünk, amelyekről korábbi Vándorgyűléseken már beszámoltunk [2, 3]. A jelen előadásunkban a felvett LIBS adatok diszkriminációs célú kiértékelése során fejlett statisztikai (kemometriai) módszerek alkalmazásával kapott újabb eredményeinket ismertetjük. Az alkalmazott módszerek a többváltozós görbefelbontás (MCR-ALS), diszkriminancia analízis (DA) és döntési fa (CT) módszerek, illetve ezek kombinációi voltak. A kiértékelést a MATLAB programcsomaggal végeztük.

MÓDSZEREK ÉS ANYAGOK

Anyagok

A vizsgálatokat nyolcféle, különböző elven működő digitális nyomtató (tintasugaras és lézernyomtató, fekete és színes) és hatféle különböző irodai célú papíron létrehozott, összesen 48 nyomat- illetve 6 üres papírmintán végeztük [2, 3]. A minták jelölése a következő táblázatban követhető.

	Félfamentes	Kék irodai papír (C, 160 g/m ²)	Mondi papír (160 g/m ²)	Canon másolópapír (C, 80 g/m ²)	Basic 480 irodai papír (C, L, 80 g/m ²)	Xerox irodai papír (C, L, I, 80 g/m ²)
Nincs nyomat (üres papír)	01	02	03	04	05	06
Xerox Phaser 6110 (lézer, fekete)	A1	A2	A3	A4	A5	A6
Samsung CLP300 (lézer, fekete)	B1	B2	B3	B4	B5	B6
HP LaserJet 3055 (lézer, fekete)	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Canon Pixma MP140 (inkjet, fekete)	D1	D2	D3	D4	D5	D6
HP DeskJet F2280 (inkjet, fekete)	E1	E2	E3	E4	E5	E6
Epson Stylus Photo RX520 (inkjet, fekete)	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Samsung CLP300 (lézer, színes)	G1	G2	G3	G4	G5	G6
Canon Pixma MP140 (inkjet, színes)	H1	H2	H3	H4	H5	H6

1. ábra. A papír és nyomatminták jelölése

Többváltozós görbefulbontás

A többváltozós görbefulbontás (Multivariate Curve Resolution - Alternating Least Squares, MCR-ALS) módszer spektroszkópiái alkalmazásának alapját az a matematikai felismerés képezi, hogy ha az összetevők között nincs (spektrumokat befolyásoló) kölcsönhatás, az egyes minták spektrumai felírhatók az alkotó összetevők spektrumainak lineáris kombinációiként. Ebben az értelemben összetevő alatt nem feltétlenül egy, a mintában ténylegesen jelenlevő kémiai komponenst kell érteni; ezzel az irányítható eljárással egy adott számú virtuális összetevőre való lineáris felbontás sikeressége is eldönthető. A többváltozós kemometria eljárássok előnye, hogy egyszerre felhasználják az adattömb egészét, lehetővé téve az eredmények gyors és mélyreható elemzését.

Az MCR-ALS előnye, hogy fizikailag értelmezhető megkötések alkalmazásával valódi fizikai értelemmel bíró koncentrációkat és spektrumokat eredményez, ezáltal kifejezetten alkalmas spektrális adatsorok feldolgozására[4]. Az általános görbefulbontásos módszerek alapját az alábbi egyenlet képezi:

$$D = CS^T + E$$

ahol D a nyers adathalmaz, S^T és C a tisztaösszetevő referenciaspektrumaiból képzett mátrix oszlopvektorai és sorvektorai és E a hibamátrix.

Döntési fa

A döntési vagy osztályozó fa (Classification Tree, CT) egy olyan eljárás, amely egy feltételrendszerrel dolgoz ki, amely szerint a mintahalmaz spektrumai egyértelműen besorolhatók, osztályozhatók. A feltételek spektrumok esetében a spektrumcsúcsok pozíciójára vagy intenzitására vonatkoznak és az eldöntendő feltételek teljesülésének kiértékelésekor az egyes spektrumok az igen/nem eredmény alapján kerülnek besorolásra. A feltételrendszer ezen elágazások mentén, fa struktúra szerűen kerül felépítésre. Ennek a módszernek legnagyobb előnye a könnyű értelmezhetőségben rejlik, illetve az, hogy automatikusan felismerik a lényeges változókat [5].

Diszkriminancia analízis

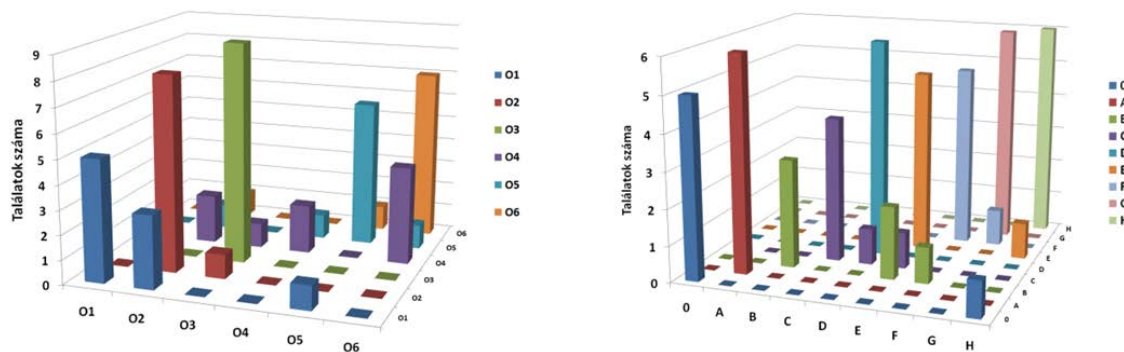
A diszkriminancia analízis (discriminant analysis, DA) módszer célja egy olyan diszkriminancia függvény létrehozása, amely a független változók lineáris kombinációjaként a függő változó kategóriáit a legjobban szétválasztja. A szétválasztás egyik megközelítése a Mahalanobis-féle távolságokat használja. Ezen eljárás során a minta átlagvektorával történik a csoportok valódi átlagvektorának a becslése. Az egyes elemek csoportközéptől való átlagát számolja ki a Mahalanobis-távolsággal, majd az elemhez legközelebb eső csoportba sorolja be. A diszkriminancia analízis megfigyelési csoportok szétválasztására alkalmas módszer, több kvantitatív változó egyidejű figyelembevételével. Ez az eljárás jól alkalmazható, ha vizsgálni kívánjuk a csoportok különbözőségét a megfigyelt változók többdimenziós terében, vagy vizsgálni kívánjuk a megfigyelt változók szerepét a csoportok különbözőségében, illetve keressük azt az osztályozófüggvényt, amellyel eldönthető, hogy egy új megfigyelési egység melyik csoportba sorolható. A diszkriminancia analízis alkalmazásának számos feltétele van; így például az adatoknak függetlennek kell lenniük egymástól, kritikus a megfigyelések számának és a független változók számának aránya, a linearitás, stb. [6].

EREDMÉNYEK

Az MCR-ALS módszert jelen esetben a hibamátrix minimalizálásával kapott háttérváltozó bevetésével alkalmaztuk, az adatmátrix tömörítése céljából. A mátrixra egy-normát alkalmaztunk.

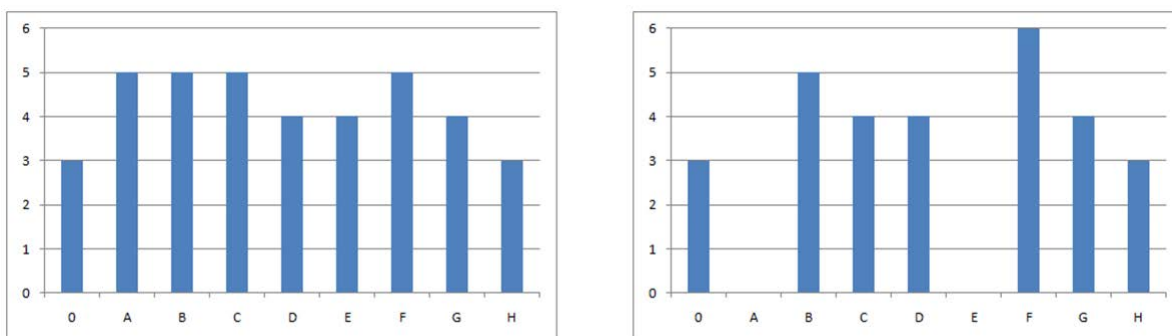
Az MCR-ALS/DA módszer alkalmazásával kapott eredményeket a 2. ábra mutatja be grafikusán. Az egyik grafikonon (bal panel) azokat az eredményeket mutatja be, amelyeket a modellnek a nyomatok azonosítására való felhasználásával kaptunk. Ideális esetben, amikor a modell papír típustól függetlenül helyesen azonosítja a nyomat típusát, a mátrix diagonálisában csupa hatos értéknek kellene szerepelnie. Amint látható, összességében 46 helyes azonosítás történt, ami 85,2% pontosságnak felel meg. Az azonosítás tökéletes volt minden esetben az A, D, G, H nyomtatókra vonatkozóan, míg a legrosszabb "találatot" a B nyomtatóra vonatkozóan sikerült elérni.

A 2. ábra jobb oldali paneljén a papírok azonosításának eredményei láthatók. Látható, hogy az azonosítás pontossága ebben az esetben mindössze 68,5% (37 helyes azonosítás az 54 esetből). Az azonosítás legjobban a 3-as típusú papírra sikerült (mindig helyesen), míg a legrosszabban a 4-es típusú papírra.



2. ábra. Az MCR-ALS/DA statisztikai módszer segítségével kapott eredmények a printer típusára (bal panel) és a papír típusára (jobb panel) vonatkozóan.

Az MCR-ALS/CT módszerrel kapott eredményeket a 3. ábra mutatja be. Látható, hogy ezzel a módszerrel kisebb pontosságot tudunk elérni. A pírakra vonatkozóan 70,4%, míg a nyomtató (nyomatató) típusokra vonatkozóan 53,7% pontosságot tudunk elérni. Az A és E típusú nyomtatók azonosítása egyszer sem volt eredményes. A további eredményeket előadásunkban ismertetjük.



3. ábra. Az MCR-ALS/CT statisztikai módszer segítségével kapott helyes papír (bal panel) és nyomtató (jobb panel) azonosítás eredmények

- [1] M. Skenderovic-Bozicevic, A. Gajovic, I. Zjakic, *Forensic Science International*, 223 (2012) 314–320.
- [2] Galbács G., Metzinger A., Jedlinszki N.: Hasonló eredetű minták LIBS spektrumainak összehasonlítása a minták megkülönböztetése céljából, 55. *Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés*, 2012.07.09-2012.07.11.
- [3] Galbács G., Jedlinszki N., Metzinger A., Fintor K.: Use of complementary spectral information from micro-Raman and LIBS spectroscopy for discrimination between paper and printing ink types, *XIV Hungarian-Italian Symposium on Spectrochemistry & 54 Annual Meeting of Hungarian Spectroscopists*, 2011.10.05-2011.10.07, P13
- [4] A. de Juan, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 36 (2006) 163–176.
- [5] Horvai Gy.: Sokváltozós adatlemezés (kemometria), Nemzeti Tankönyvkiadó, 2001
- [6] J. Jin, J. An, *Mathematical Biosciences*, 232 (2011) 96-100.