Zpracování spektra a sady spekter

Pavel Matějka

Pavel.Matejka@vscht.cz

2012

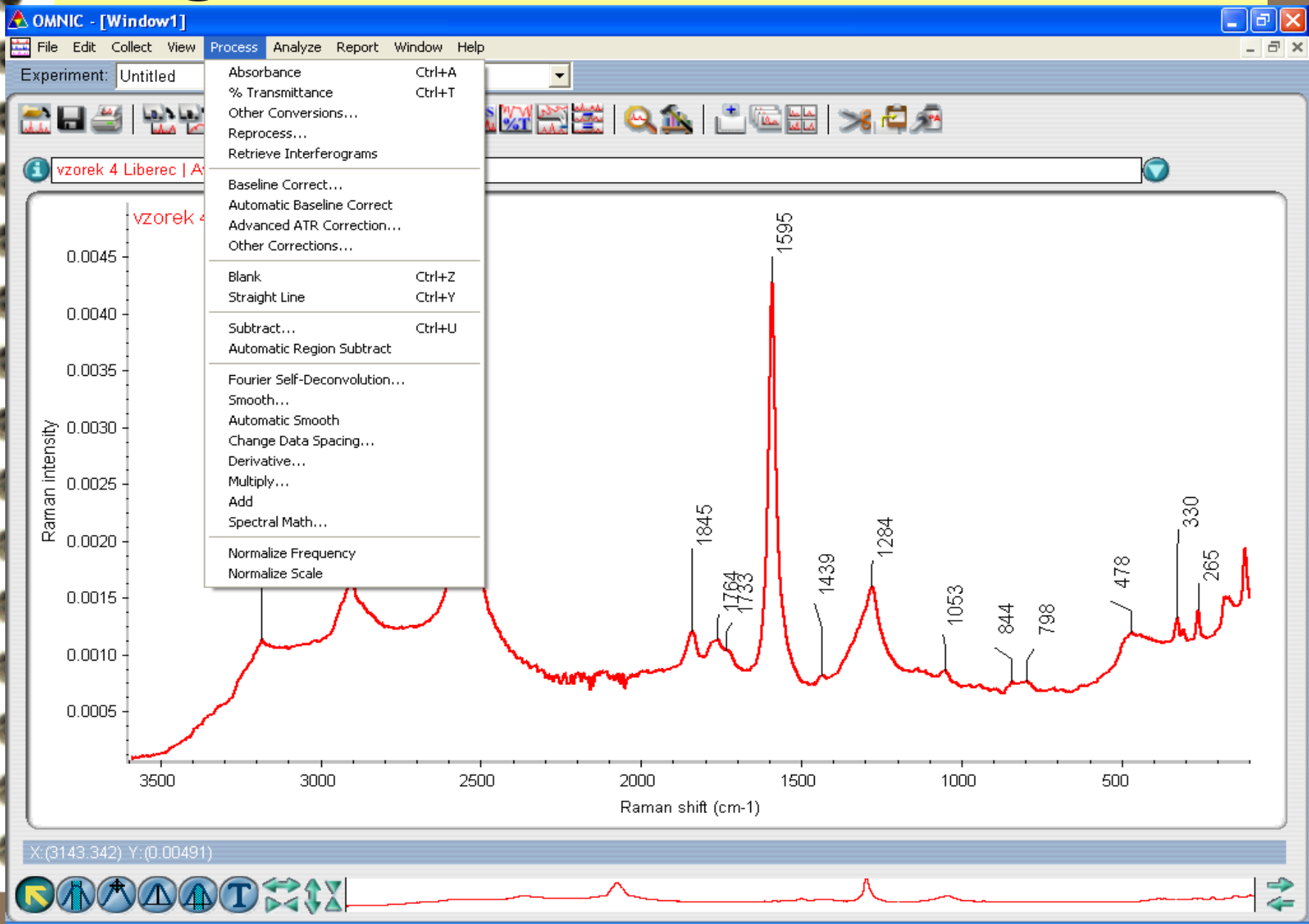
Obsah přednášky

- ✓ **Formáty dat a jejich konverze**
- ✓ **Šum a jeho potlačení**
- ✓ **Sledovaný signál a pozadí**
- ✓ **Integrace signálů**
- ✓ **Derivace signálů**
  - *hledání extrémů*
  - *hledání ramének (překryv pásů)*

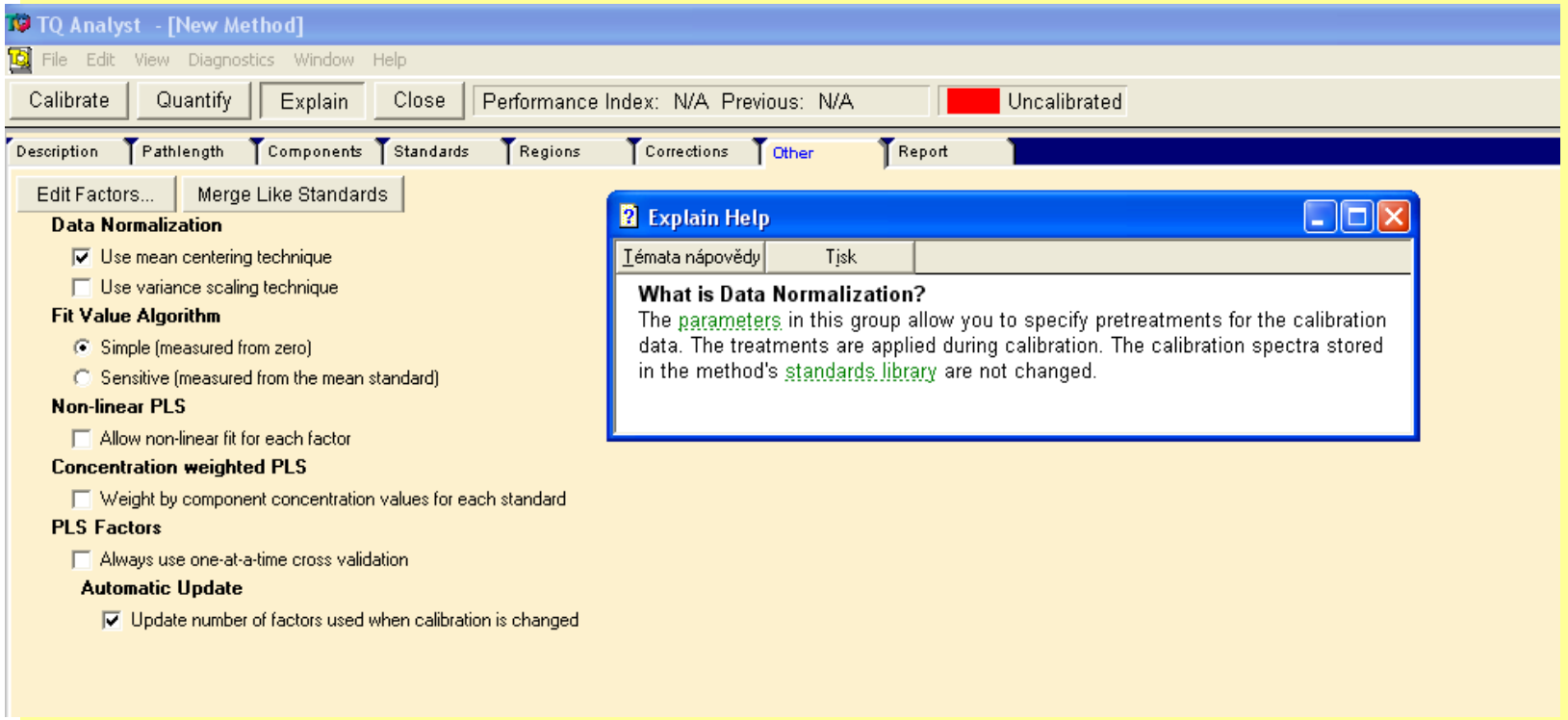
Obsah přednášky

- ✓ **Popis a parametry píků**
- ✓ **Dekonvoluce a separace pásů**
- ✓ **Zpracování většího počtu datových souborů**
  - *základní matematické operace se signály (odečty, podíly ...)*
  - *tvorba maker pro automatizaci zpracování*
  - statistická analýza
    - *průměrování spekter a výpočty směrodatných odchylek*

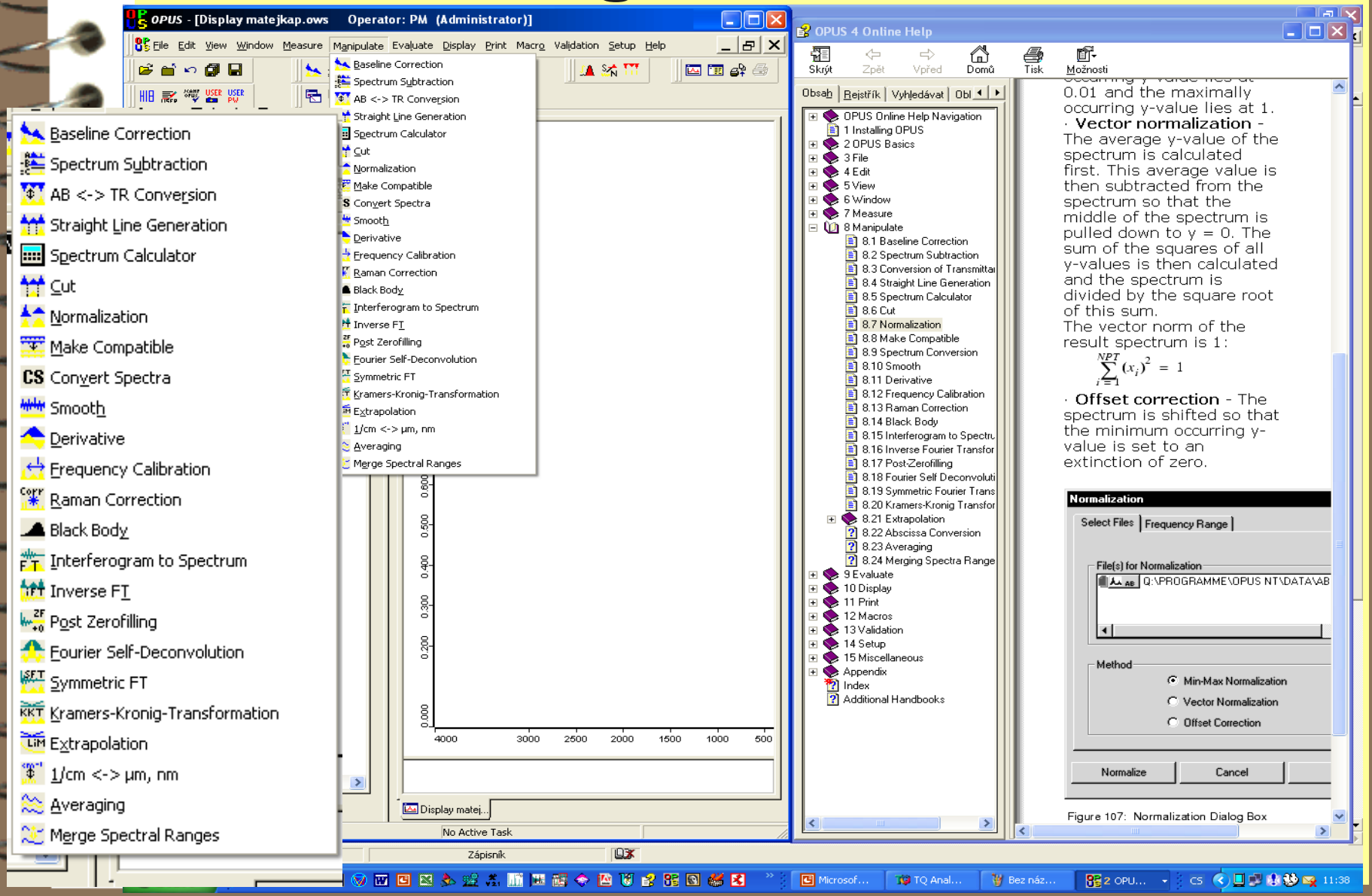
Program OMNIC



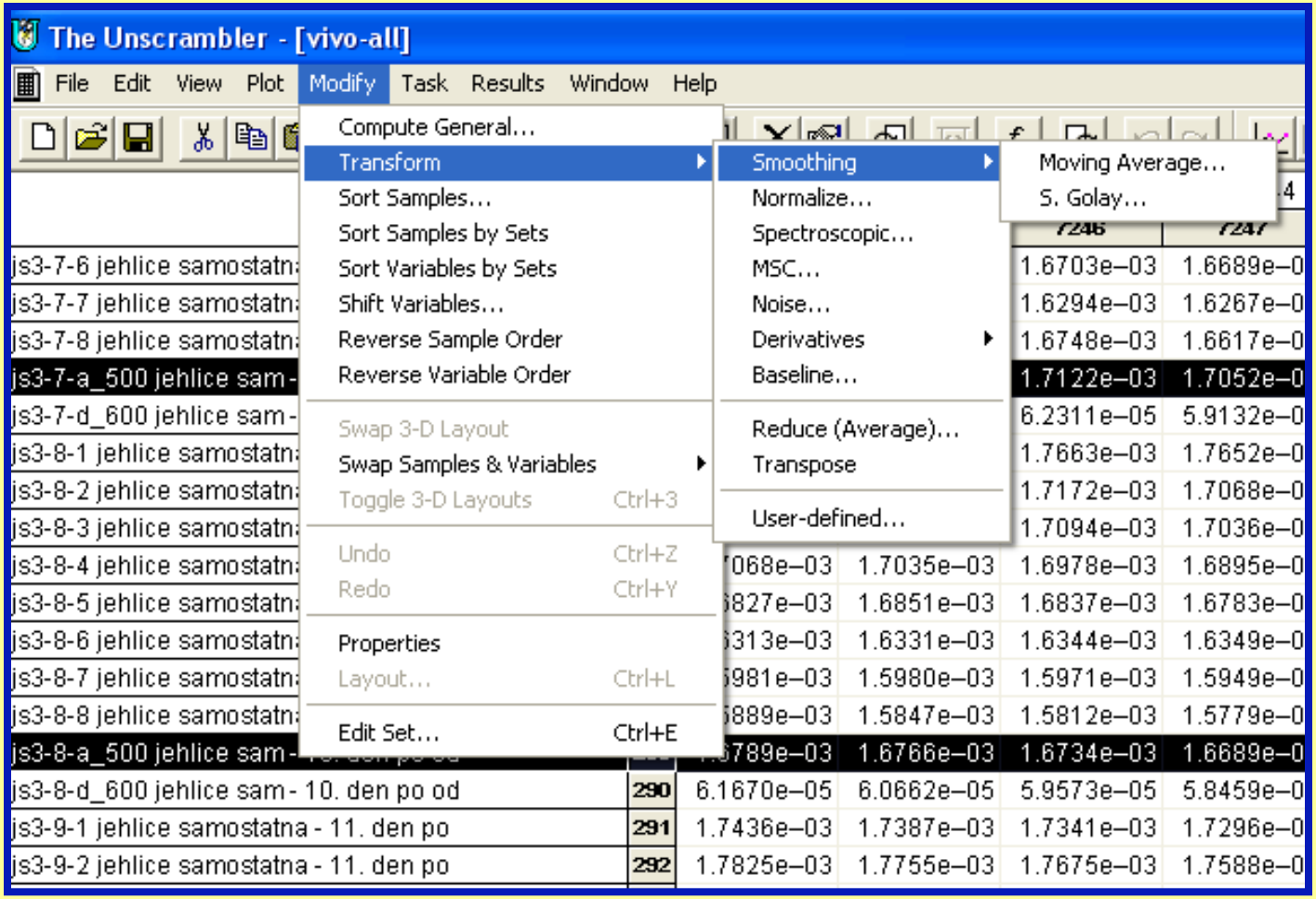
Program TQ Analyst



Program OPUS



Program The Unscrambler



Formáty dat a jejich konverze

- univerzální formáty
- jednoúčelové formáty
- převody mezi formáty

Univerzální formáty

✓**TEXTOVÝ formát**

***.txt , *.csv, *.prn, * .dat**

➡ **ASCII - XY - nejběžnější**

2 sloupce čísel

– **fixní šířka sloupců**

– **oddělovače sloupců (, ; *tab*)**

POZOR
na identifikátory
desetinných čísel
či tisíců !

Textový formát

```
532.402     736.3
532.448     743.3
532.494     745.3
532.541     726.3
532.587     726.3
532.634     751.3
532.68      739.3
532.727     735.3
532.773     743.3
532.82      743.3
532.867     740.3
532.914     747.3
532.961     751.3
```

```
1.504245e+002;1.976861e+000
1.509066e+002;1.968357e+000
1.513888e+002;1.962499e+000
1.518709e+002;1.959623e+000
1.523530e+002;1.958485e+000
1.528352e+002;1.956975e+000
1.533173e+002;1.953950e+000
1.537994e+002;1.947547e+000
1.542816e+002;1.936512e+000
1.547637e+002;1.919728e+000
1.552458e+002;1.896824e+000
1.557279e+002;1.868656e+000
1.562101e+002;1.835209e+000
1.566922e+002;1.798726e+000
1.571743e+002;1.761715e+000
```

Textový formát

✓ **Výhody**

- univerzálnost
- nepravidelný krok
- snadný náhled
- snadná extrakce části dat
- snadné spojování dat

✓ **Nevýhody**

- chybí popis dat
- chybí jakékoli doplňkové informace
- objemné soubory
- nedostatečná kodifikace formátu

Univerzální formáty

✓**JCAMP-DX formát** – podpora IUPAC

***.jdx , *.dx, *.dx?**

konstantní delta X

- **v řádku pro jednu hodnotu X deset po sobě jdoucích hodnot Y**
- **definované položky v hlavičce souboru**
- **nedatové položky odlišeny ##**

JCAMP-DX formát

##TITLE=p-HAP
##JCAMP-DX=4.24
##DATA TYPE=RAMAN SPECTRUM
##DATE=20/4/2001
##TIME=12:28:33
##SAMPLING PROCEDURE=cup
##ORIGIN=ED
##DATA PROCESSING=no operation
##SAMPLE DESCRIPTION=p-HAP
##XUNITS=1/CM
##YUNITS=ABSORBANCE
##RESOLUTION=4
##FIRSTX=3600.7255
##LASTX=98.532917
##DELTAX=-1.9285201
##MAXY=0.25041848
##MINY=0.00016729564
##XFACTOR=1
##YFACTOR=2.3322039e-010
##NPOINTS=1817
##FIRSTY=0.00064811291
##XYDATA=(X++(Y..Y))
3601+2778972+1934559+2604332+2678989+1991450+1674034+2046136+2278889+2078093
3583+3122147+4311999+4682680+4290973+3472452+3177716+2759257+1320684+3210535

JCAMP-DX formát

✓ **Výhody**

- uznávaná kodifikace
- snadný náhled
- řada průvodních informací definovaně uvedených záhlaví

✓ **Nevýhody**

- povinný konstantní krok
  - ?
- objemné soubory

Univerzální formáty

- ✓ **Galactic Industries formát (GRAMS, Spectra Calc)**

  ***.spc**

starší verze - konstantní delta X

novější verze - možný i nepravidelný krok

GALACTIC formát

M□ ÝCĎěB^ţlD□Ń PG4CO4 @R tumor1day/1 @S 999.96 @E 487.9860 @T 150 @A 10 @P 16mW @L 110 @W 1.21 @F ---- @O Sinica @B PG4CO4 @D JY @G 1800 @N 400 @Z irrad/frez)□ŕ8!ŕ,F□ŕ8U ŕ8’ŕ8Ĺ ŕ8,ŕ8{ŕ8b□ŕ8□ŕ,□ŕ,V□ŕ,í□ŕ,Ç□ŕ, □ŕ8 □ŕ8 □ŕ8ˇ□ŕ,'□ŕ8š□ŕ,*□ŕ,□ŕ,□□ŕ8Y□ŕ,Ď□ŕ8|□ŕ,Q□ŕ,W□ŕ84□ŕ8ŕ,–" ą-+ 9ía8 ą□J ąłR ą:I 9 : ąŔ3 ąO7 9ó< 9Ú; 9Ó2 ąÓ2 ą□) 9»! 9ˇŕ8ő□ŕ,¶□ŕ,ř□ŕ8Ť□ŕ,u□ŕ8¦□ŕ8»□ŕ,$□ŕ,<□ŕ8ą□ŕ8u□ŕ8Î# ą$" 9řŕ,□ŕ8o□ŕ,K□ŕ,Z□ŕ8i□ŕ8A□ŕ,ç□ŕ8»□ŕ,h□ŕ,ę□ŕ8ů□ŕ8ß□ŕ,□□ŕ,□□ŕ,H□ŕ,f□ŕ8ą□ŕ,Ř□ŕ,K□ŕ,Ç□ŕ88□ŕ ,□ŕ8K□ŕ88□ŕ,□□ŕ,□! ą§# ąŽ% 9Ř% ą!% ąť# 9î! 9D ąV□ŕ8ˇ□ŕ,¦□ŕ,ë□ŕ8#□ŕ,Ě□ŕ,ú□ŕ,a ąq 9d 9 9 ąç□ŕ8□ 9: ą§ 9Ń! ąŃ! ą4# 9v& 9•* ąă0 9”8 93@ 9>E ąĘE ąB 9–< 9q7 9ă3 ąŐ1 ąú. 9ć+ 9›(ą6% 98" 9ž□ŕ,Í□ŕ8Č□ŕ8

GALACTIC formát

✓ **Výhody**

- uznávaná kodifikace
- široká podpora řady programů
- kompaktní soubory
- stručná hlavička

✓ **Nevýhody**

- 2 typy formátu vzájemně ne plně kompatibilní
- nesnadný náhled
- obtížná extrakce části dat

Jednoúčelové formáty

- ✓ FORMÁTY
- výrobců přístrojů
- výrobců speciálního softwaru

Jednoúčelové formáty

✓ **Výhody**

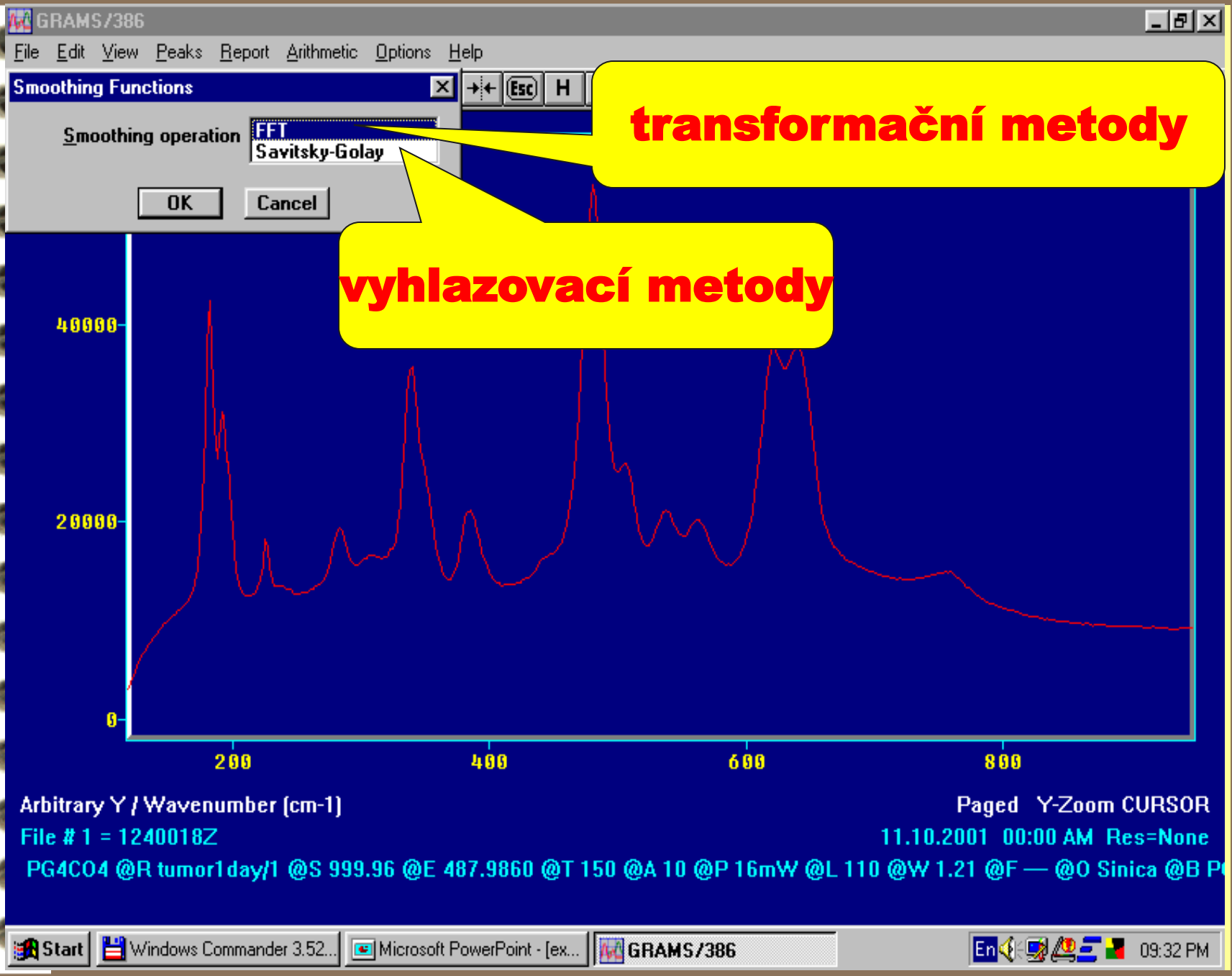
- „šité na míru“ pro danou aplikaci
- v daném prostředí řada průvodních, detailních informací

✓ **Nevýhody**

- obtížný náhled
- limitované možnosti použití doplňujícího softwaru
- nemožnost uživatelského přizpůsobení

ŠUM
a jeho potlačení

- šum
- vyhlazovací metody
- transformační metody
- umělé přidávání šumu


GRAMS/386
File Edit View Peaks Report Arithmetic Options Help
Smoothing Functions
Smoothing operation
FFT
Savitsky-Golay
OK
Cancel
transformační metody
vyhlazovací metody
40000
20000
0
200
400
600
800
Arbitrary Y / Wavenumber (cm-1)
Paged Y-Zoom CURSOR
File # 1 = 1240018Z
11.10.2001 00:00 AM Res=None
PG4CO4 @R tumor1day/1 @S 999.96 @E 487.9860 @T 150 @A 10 @P 16mW @L 110 @W 1.21 @F — @O Sinica @B
Start
Windows Commander 3.52...
Microsoft PowerPoint - [ex...
GRAMS/386
09:32 PM

Šum - „statistický“

ŠUM

- signál bez žádaného informačního obsahu

- rušivý signál

- signál náhodného *(pseudonáhodného)* charakteru

Šum - „statistický“

ŠUM
- náhodná proměnná
s nulovou střední hodnotou

POTLAČENÍ

Nejdokonalejší
- mnohonásobné opakování experimentu
za DOKONALE STEJNÝCH podmínek,
resp. za podmínek, které se liší POUZE „NÁHODNÝM“ („statistickým“) šumem

Šum - potlačení

GRAFICKÉ VYHLAZENÍ ŠUMU

- proložení šumových oscilací **hladkou křivkou**

NUMERICKÉ VYHLAZENÍ ŠUMU

- proložení šumových oscilací
  - **polynomem**
  - **segmentovou** funkcí (**spline function**)

Šum - potlačení

NUMERICKÉ VYHLAZENÍ ŠUMU

- proložení **polynomem dostatečně vysokého řádu** ***m***

Data dvojice hodnot (x_i, y_i) - výpočet $y_{i,opr}$

1. volba lichého počtu bodů $(2n+1)$ $\{2n > m\}$ v intervalu, kde se bude vyhlazovat
2. volba hodnot postupně klesajících statistických vah w_0 až w_n, kterými se řídí vliv sousedních bodů na vyhlazovanou hodnotu
3. pro bod (x_i, y_i) se zahájí vyhlazování

NUMERICKÉ VYHLAZENÍ ŠUMU

Prokládání polynomem

metodou vážených nejmenších čtverců

- největší statistická váha studovanému bodu
- váha se snižuje se vzdáleností od tohoto bodu
- interpolovaná hodnota polynomické funkce pro pořadnici studovaného bodu je pak odhadem skutečné funkční hodnoty s eliminovaným šumem
- DOCHÁZÍ KE KONVOLUCI DAT - ***nutná vysoká hustota bodů***

„zkreslení“

NUMERICKÉ VYHLAZENÍ ŠUMU

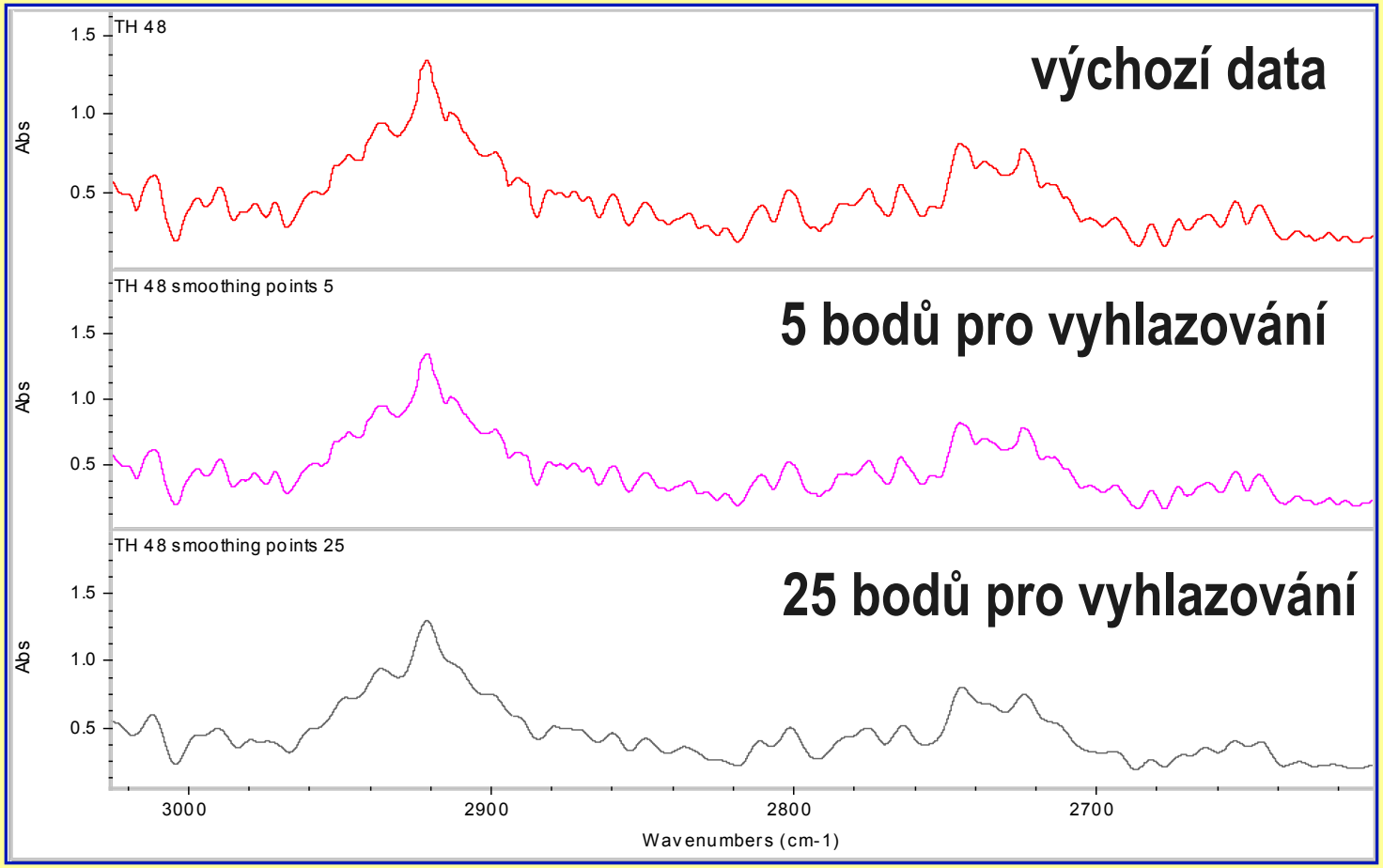
Prokládání polynomem literatura hodná pozornosti:

Savitzky A., Golay M.J.E.: *Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures*, **Anal.Chem.** *36*, 1627 (1964).

SteinerJ., Termonia Y., Deltour J.: *Comments on Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures*, **Anal.Chem.** *44*, 1906 (1972).

NUMERICKÉ VYHLAZENÍ ŠUMU

Příklad volby počtu bodů



OMNIC Help

Soubor Úpravy Záložka Možnosti Nápověda

Témata Zpět Tisk << >> Exit

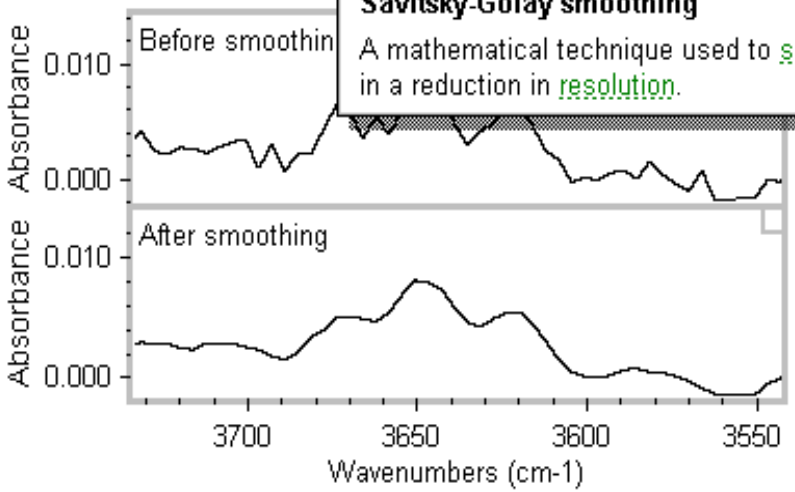
Smoothing spectra

How To | See Also

Use Smooth in the Process menu to improve the appearance of the selected spectra by preferentially smoothing the high-frequency component of the spectral data (see the example below). Smoothing is useful for improving the appearance of peaks that are obscured by noise. Smooth uses the Savitsky-Golay algorithm.

Savitsky-Golay smoothing

A mathematical technique used to smooth a spectrum. Always results in a reduction in resolution.



ZHORŠENÍ ROZLIŠENÍ !

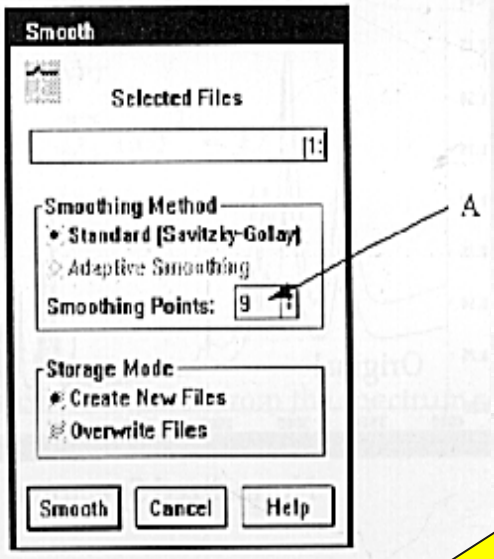
Note: If you want to smooth spectra manually by specifying the degree of smoothing (setting the number of points), use Smooth. To smooth spectra automatically, use Automatic Smooth. An automatic smooth often gives a satisfactory result and is faster than a manual smooth.

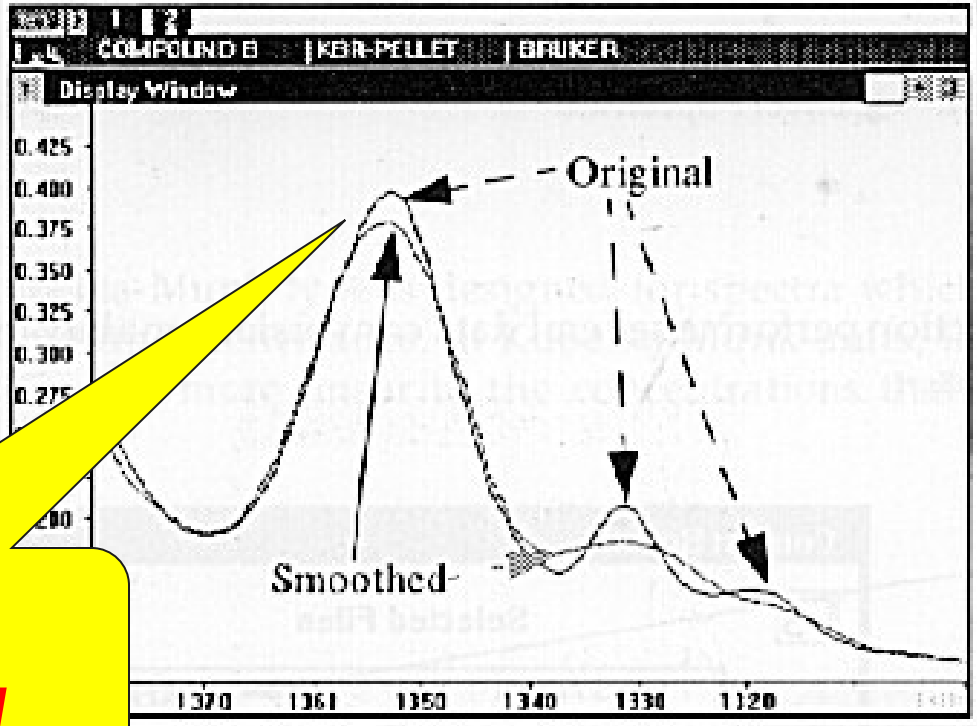
The degree to which a spectrum is smoothed depends on the number of points used in the smoothing process. You can set the number of points to any odd number from 5 to 25. A larger number of points results in a greater degree of smoothing. You should normally smooth using the minimum number of points that produce the desired result.

Note: If you smooth more than one spectrum at the same time, all the spectra must have the same data point spacing.

Start | Windows Commander ... | Microsoft PowerPoint -... | OMNIC - [Window1] | OMNIC Help | 09:09 PM

UKÁZKA VYHLAZOVÁNÍ software OPUS





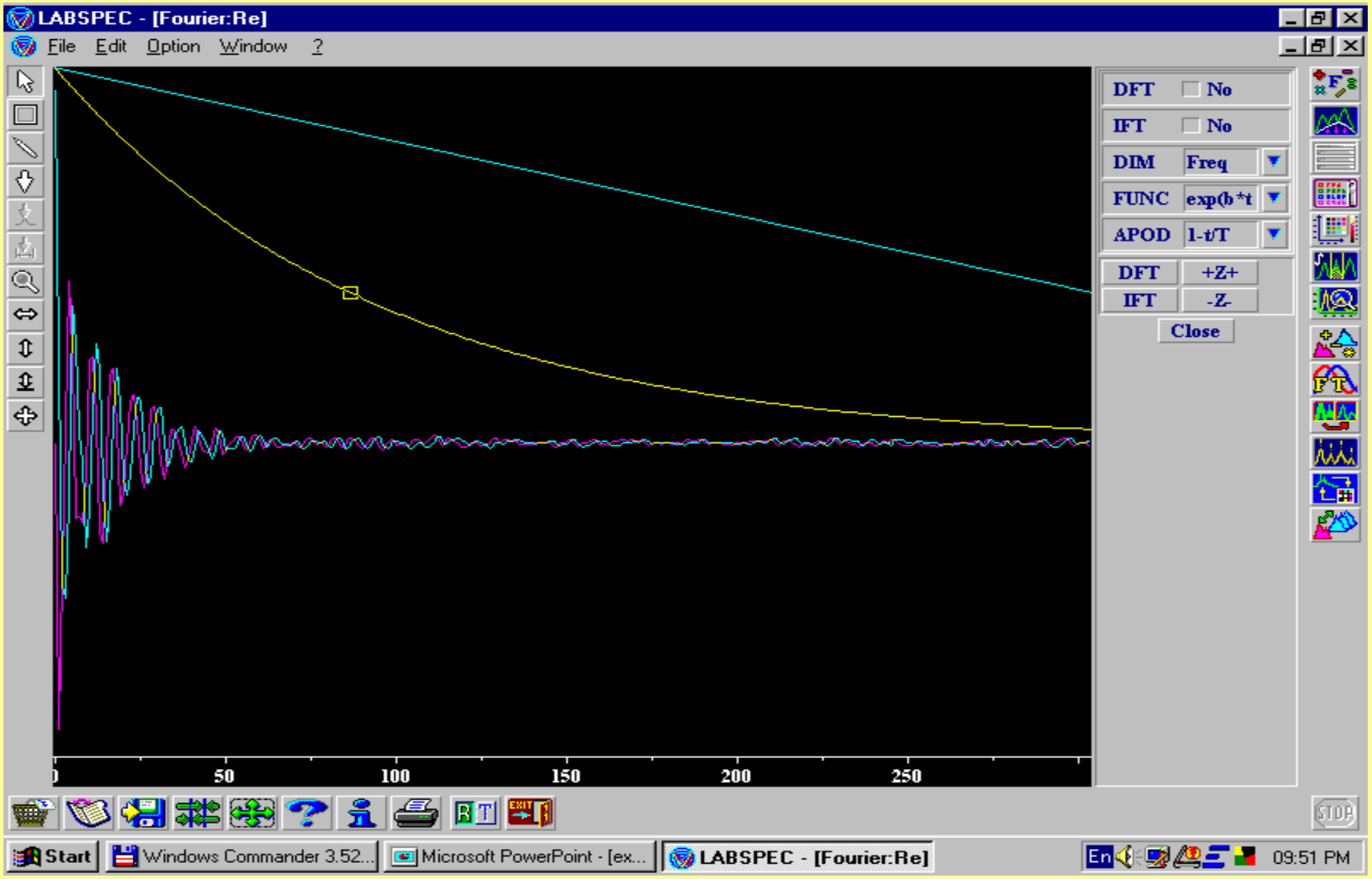
VLIV NA URČENÍ parametrů pásů

NUMERICKÉ VYHLAZENÍ ŠUMU

Použití SEGMENTOVÝCH funkcí - SPLINE

- polynomické funkce až *n*-tého řádu
- pro každý interval definovaný dvěma po sobě následujícími experimentálními body (x_{i-1}, x_i) je definována jiná polynomická funkce
- dodatečná podmínka spojitosti segmentové funkce a všech jejích derivací až do stupně *n*-1
- dodatečné podmínky míry „hladkosti“ a „přesnosti“ proložení

TRANSFORMAČNÍ METODY



TRANSFORMAČNÍ METODY

Základní metoda

- **FOURIEROVA TRANSFORMACE**

◆ **vhodné pro eliminaci vysokofrekvenčního šumu**

➢ převedení záznamu na interferogram

➢ úpravy interferogramu - filtrační funkce

➢ volba apodizační funkce

➢ zpětné převedení interferogramu

ÚPRAVY INTERFEROGRAMU

- filtrační funkce
  (analogické k apodizačním funkcím,
  použité před zpětnou transformací)
- redukce počtu bodů interferogramu
  (zhoršení rozlišení)
- „zerofilling“ - „doplnění nul“
  (proložení spektra dalšími body
  „umělého“ původu)

Sledovaný signál a pozadí

- popis signálu a pozadí
- původ pozadí
- eliminace vlivu pozadí
- metody korekce pozadí

Sledovaný signál a pozadí

Spektra - funkce s mnoha extrémy (s mnoha pásy)

- *i*-tý pás popsán profilovou funkcí P_i
- záznam s *n* pásy - superpozice *n* profilových funkcí P_i a pozadí B_0
- záznam $D(x)$ lze pak zapsat

$$D(x) = B_0(x) + \sum_{i=1}^{n} P_i(x)$$

Sledovaný signál a pozadí

$$D(x) = B_0(x) + \sum_{i=1}^{n} P_i(x)$$

Komplikovaná matematická formulace

- **funkce $B_0(x)$ - pozadí**

- souhrn všech příspěvků, které nelze připsat jednotlivým explicitně vyjádřeným pásům

(křídla pásů mimo sledovanou oblast, velmi slabé pásy, nedokonalá přístrojová kompenzace, signál odlišného fyzikálního původu, vliv matrice atd.)

Sledovaný signál a pozadí

- **PŮVOD pozadí**

- **přístrojový** - nezměnitelné vlastnosti přístroje dané jeho konstrukcí
  - vliv nastavených parametrů
- **vlastnosti sledovaného analytu**
- **vlastnosti matrice**
- **vliv vnějších podmínek měření**

Sledovaný signál a pozadí

- funkce $B_0(x)$ - pozadí

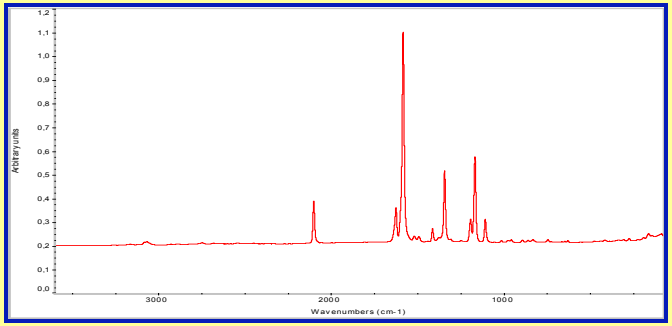
HRUBÉ APROXIMACE jejího průběhu

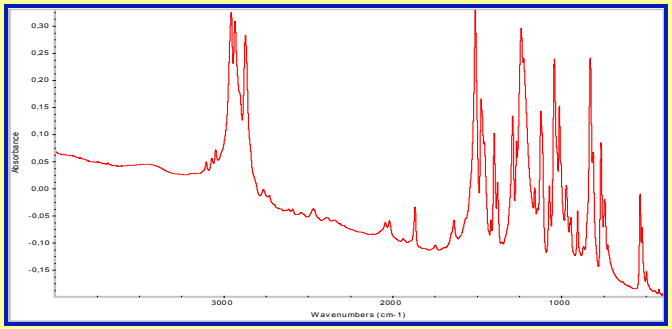
Komplikovaná matematická formulace

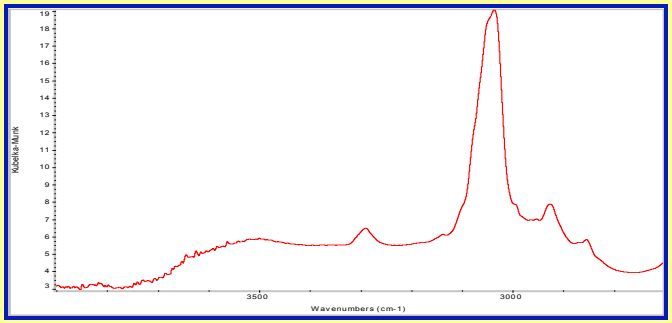
OVŠEM URČENÍ VŠECH PARAMETRŮ PÁSŮ
je ZÁVISLÉ
NA CO NEJLEPŠÍM ODHADU
PRŮBĚHU POZADÍ

Typy průběhu funkce $B_0(x)$ - pozadí

- ✓ **Klasifikace „tvaru“ pozadí**
- – **posunutá základní linie - *offset***
- – **šikmá základní linie - *slope***
- – **oblouková základní linie**
- – **KOMBINACE výše uvedených**

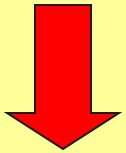






Způsoby aproximace průběhu POZADÍ

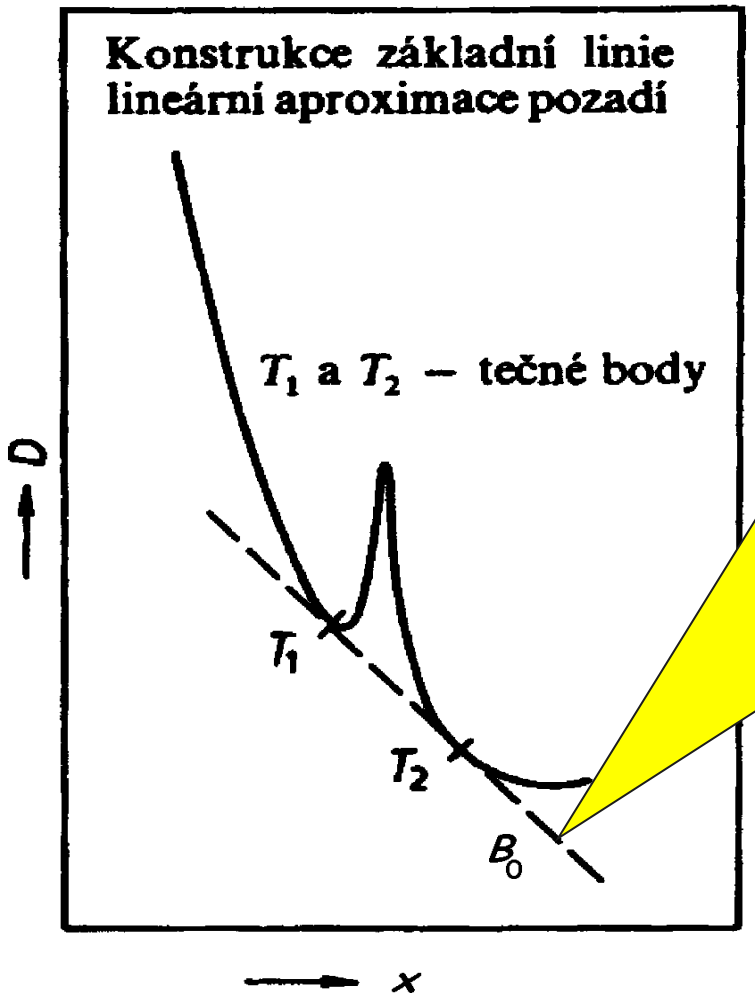
- nejjednodušší způsob pás pro korekci
  v omezené oblasti
  jednoho izolovaného pásu nebo několika se překrývajících pásů



METODA SPOLEČNÉ TEČNY

ke dvěma nejnižším bodům ve vymezené oblasti

METODA SPOLEČNÉ TEČNY



$B_0(x)$

lineární aproximace použitelná jen ve velmi omezené oblasti

METODA SPOLEČNÉ TEČNY

✓ **Výhody**

- **jednoduchost**
- **vyhovující odhad sklonu pozadí**

↓

určení polohy maxim pásů

✓ **Nevýhody**

- **nadhodnocený příspěvek pozadí**

↓

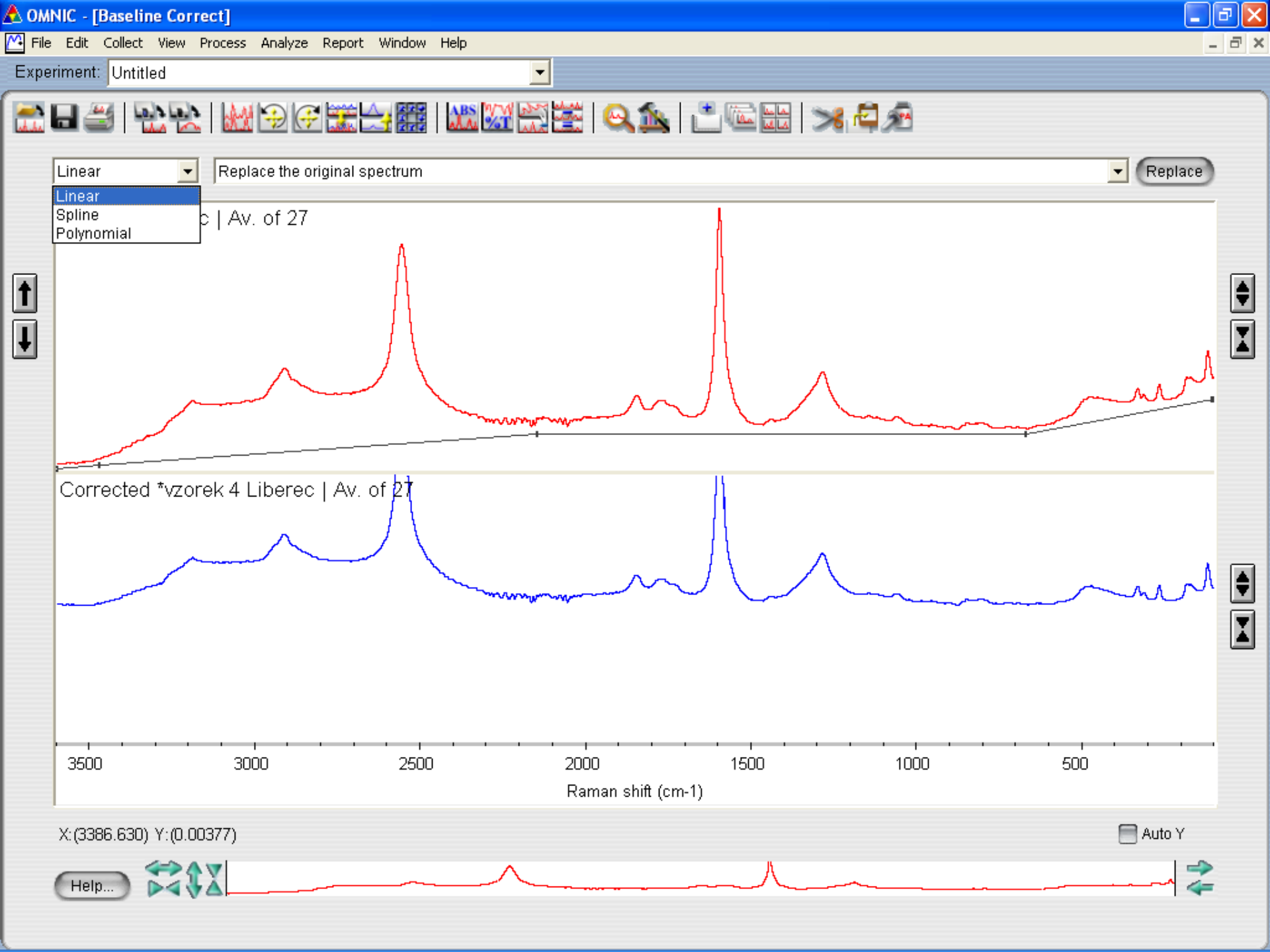
nevyhovuje pro určování ploch pásů

Způsoby aproximace průběhu POZADÍ

- **volba bodů určujících průběh pozadí**
  - **body na měřené křivce**
  - **body mimo měřenou křivku**

- **volba typu prokladu bodů**
  - **úsečky**
  - **polynom -** *stupeň polynomu*
  - **segmentová funkce**

NESPOJITOST !


OMNIC - [Baseline Correct]
File Edit Collect View Process Analyze Report Window Help
Experiment: Untitled
Linear
Linear
Spline
Polynomial
Replace the original spectrum
Replace
c | Av. of 27
Corrected *vzorek 4 Liberec | Av. of 27
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Raman shift (cm-1)
X:(3386.630) Y:(0.00377)
Auto Y
Help...

Integrace signálů

- **KVANTIFIKACE**

- vliv průběhu pozadí

- vliv šumu

- vliv překryvu pásů

INTEGRACE SIGNÁLŮ

- **INTEGRACE PÁSŮ**

VÝSLEDEK ČÍSLO !

- **INTEGRÁLNÍ FUNKCE**

VÝSLEDEK GRAF !

INTEGRACE PÁSŮ

- **VLIV POZADÍ - problém přesného „ohraničení“ integrované plochy**

– hranice integrace

– body pro konstrukci „základní linie“

– tvar základní linie

➡ softwarové možnosti volby

INTEGRACE PÁSŮ

- **VLIV ŠUMU - problém přesného „ohraničení“ integrované plochy**

– **hranice integrace**

– **body pro konstrukci „základní linie“**

– **tvar a intenzita pásu**

➡ **softwarové možnosti volby**

INTEGRACE PÁSŮ

- **VLIV PŘEKRYVU PÁSŮ -**
  problém přesného „ohraničení“ integrované plochy

– hranice integrace

– body pro konstrukci „základní linie“

– šířky a intenzity překrývajících se pásů

➡ softwarové možnosti volby

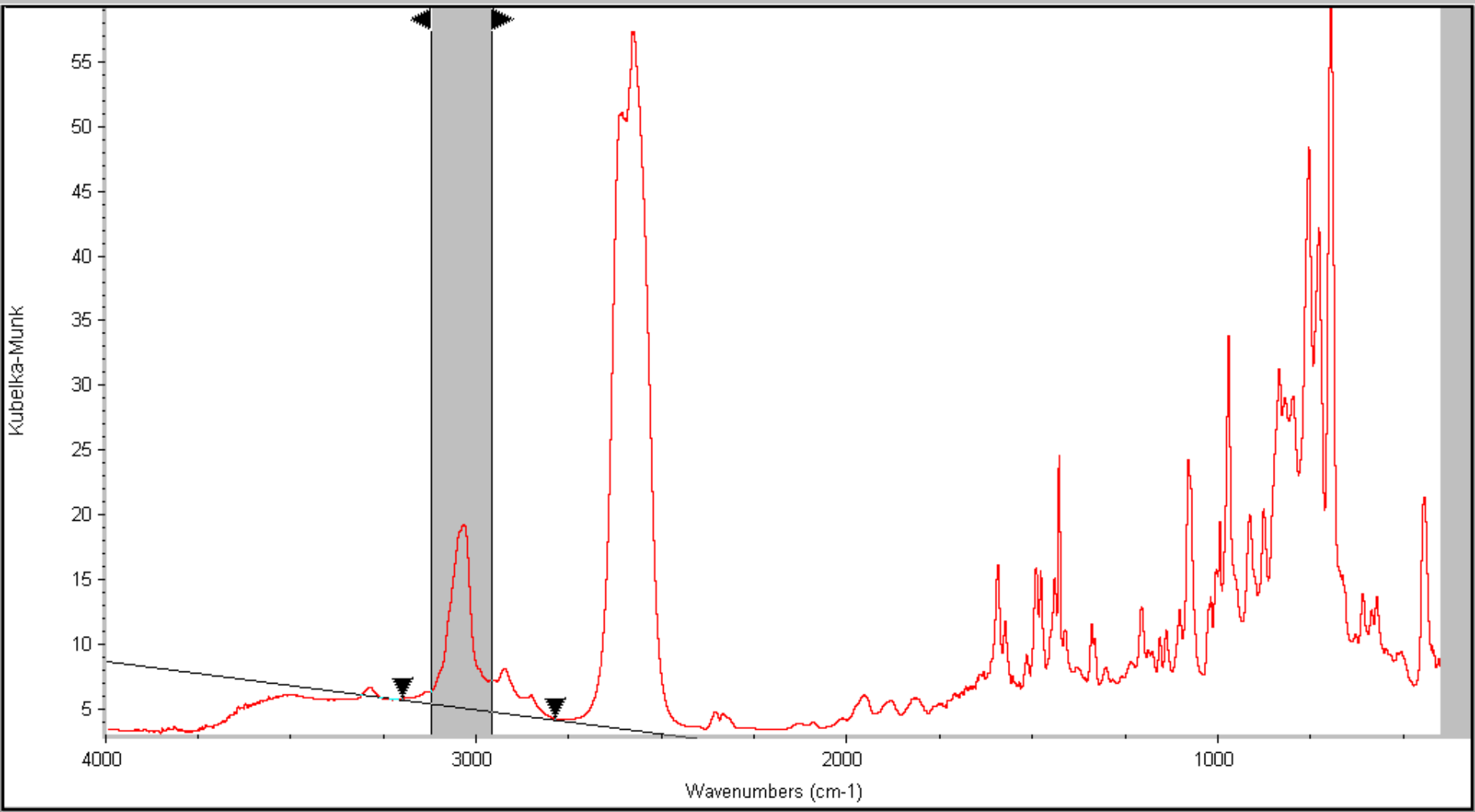
OMNIC - [Window1]

File Edit Collect View Process Analyze Report Window Help

Experiment: Default - Default

copo2

Annotate



Area:992,692 Uncorrected:1781,597 Region:(3122,569;2962,487) Baseline:(3203,574;2788,903)

Start Windows C... Inbox - Outl... OMNIC - ... 17:00

Derivace signálů

- význam 1. derivace
- význam 2. derivace
- použití vyšších derivací

DERIVACE SIGNÁLŮ

- **1. DERIVACE**

– **algoritmy pro vyhledání maxim pásů**

TEORIE *(extrémy profilových funkcí $P_i(x)$)*

$$\frac{\mathrm{d}\,P_i(x)}{\mathrm{d}\,x} = 0$$

maximum teoretického **izolovaného** pásu

DERIVACE SIGNÁLŮ

- **1. DERIVACE**

– **algoritmy pro vyhledání maxim pásů**

PRAXE *(extrémy experimentální závislosti y (x), příp. zohledněn vliv průběhu pozadí B_0 (x))*

$$\frac{\mathrm{d}\,y(x)}{\mathrm{d}\,x} = 0$$

extrém na experimentálním záznamu

$$\frac{\mathrm{d}\,y(x)}{\mathrm{d}\,x} = \frac{\mathrm{d}\,B_0(x)}{\mathrm{d}\,x}$$

zohlednění vlivu pozadí

DERIVACE SIGNÁLŮ

$$\frac{\mathrm{d}\,y(x)}{\mathrm{d}\,x} = \frac{\mathrm{d}\,B_0(x)}{\mathrm{d}\,x}$$

tečna v maximu pásu
je rovnoběžná
s tečnou vedenou k pozadí
pro stejnou hodnotu x

JE ZOHLEDNĚN „SKLON“ POZADÍ

DERIVACE SIGNÁLŮ

- **2. DERIVACE**

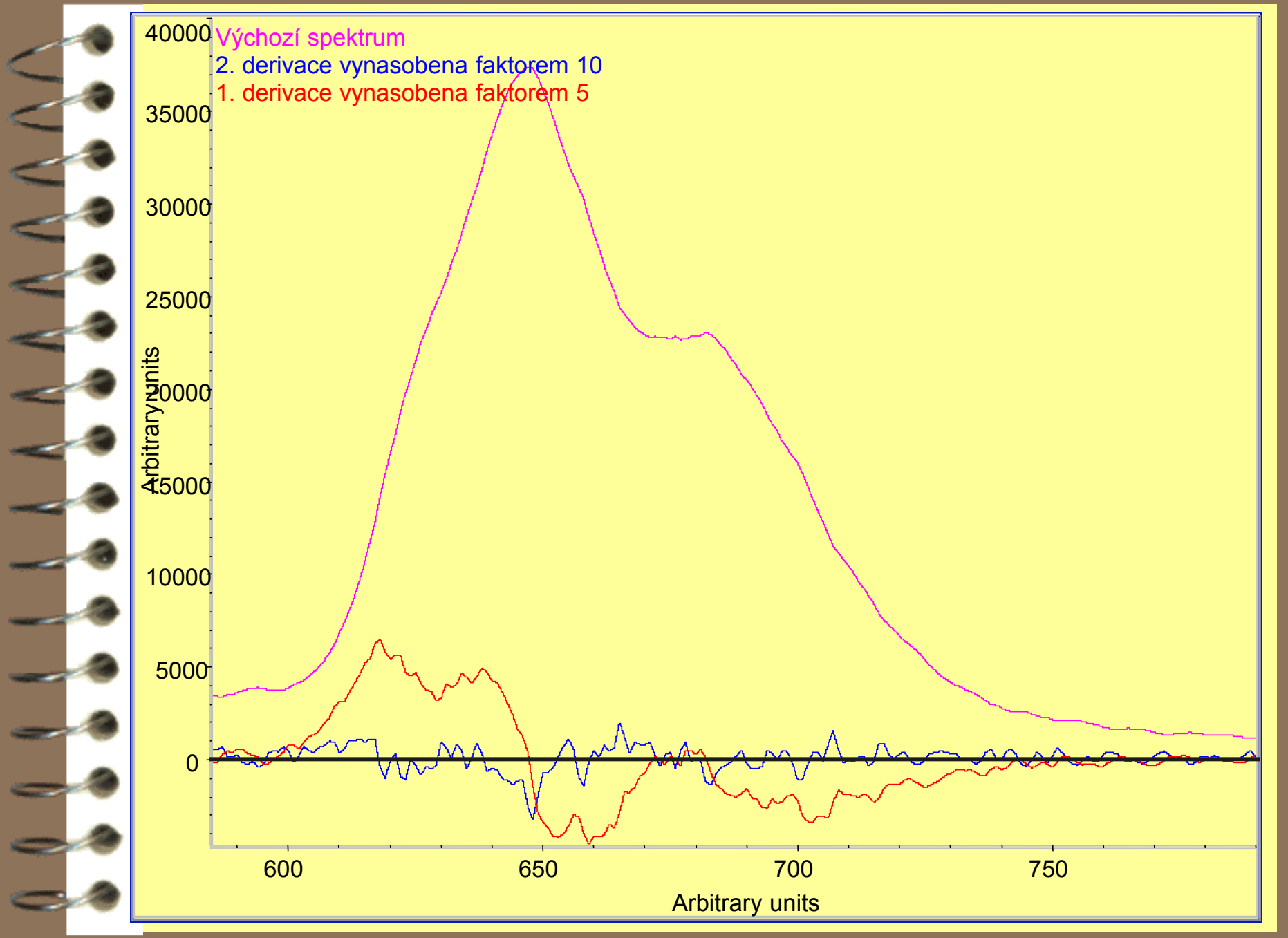
– **algoritmy pro vyhledání ramének a zjišťování „profilu“ pásů**

(vyhledání inflexních bodů)

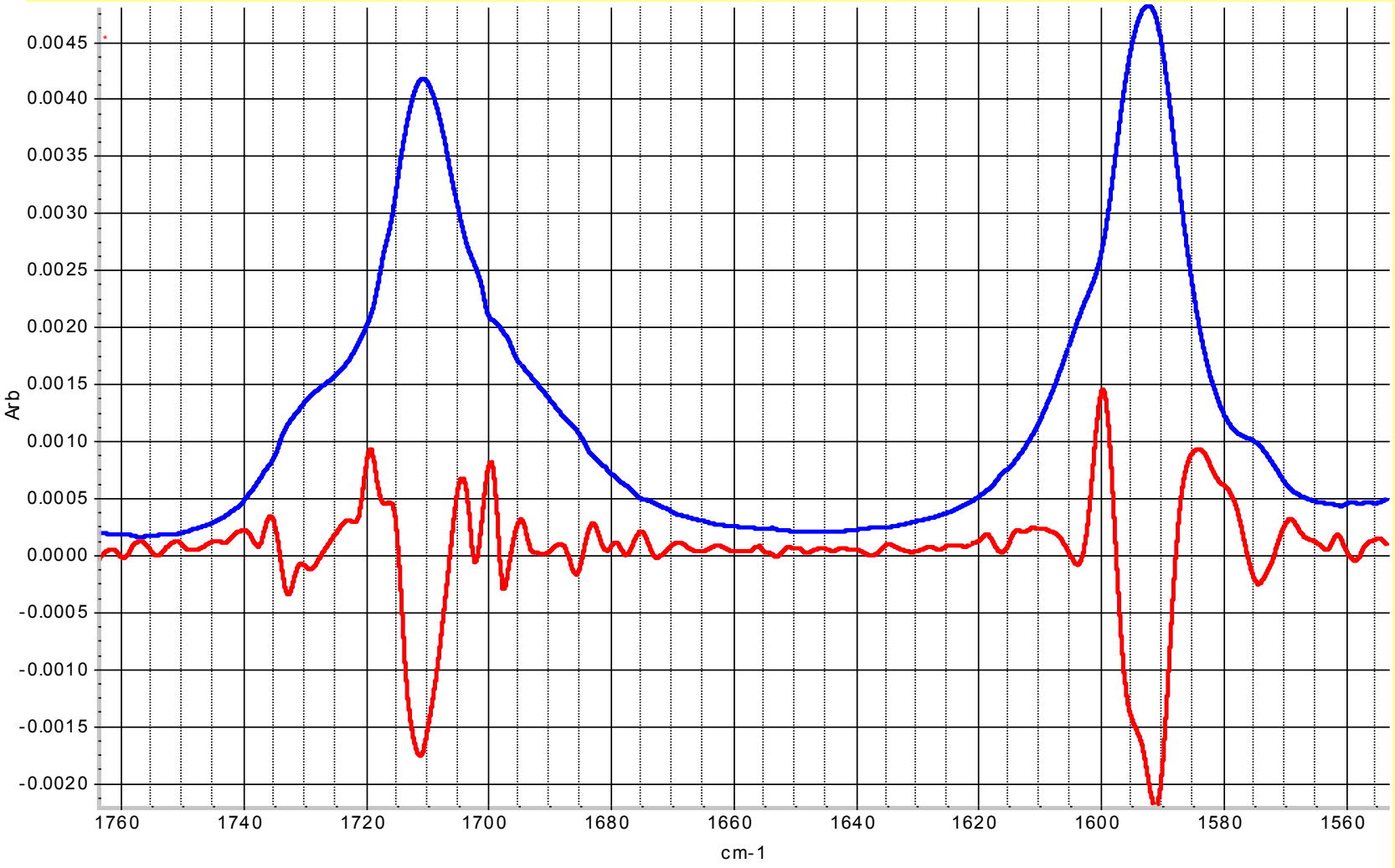
(v okolí středu raménka výrazné změny sklonu měřené závislosti)

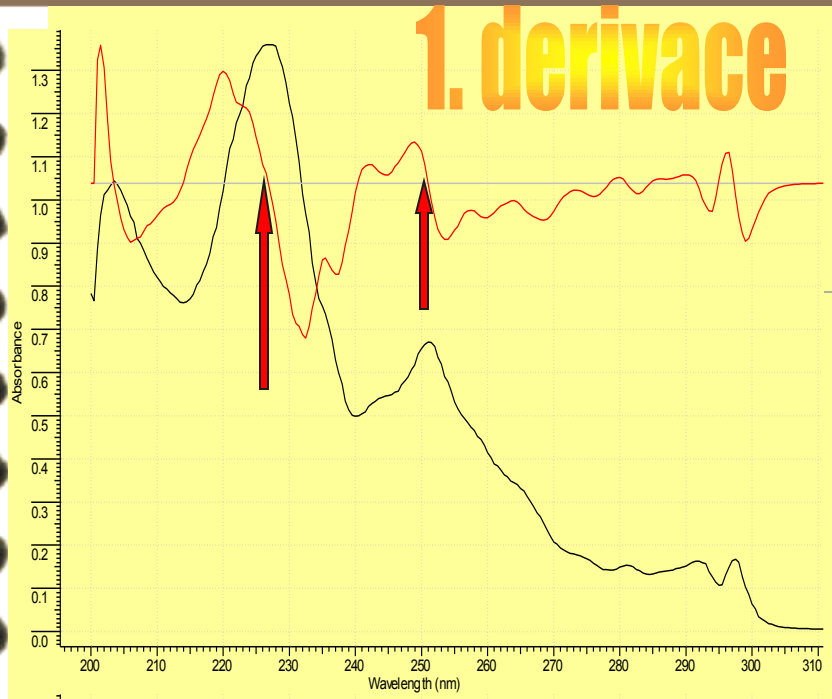
„zúžení pásů“

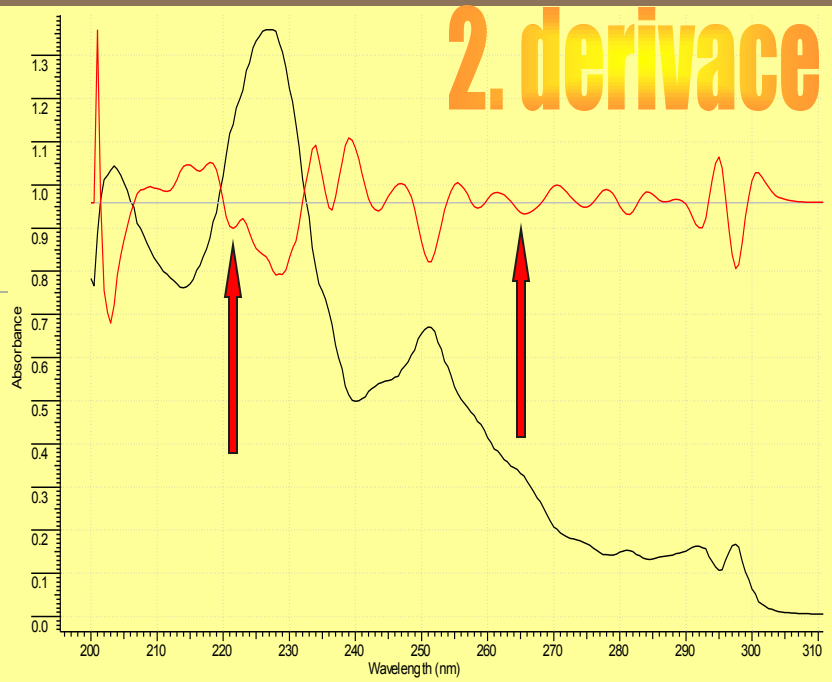
PROBLÉM S POKLESEM POMĚRU SIGNÁL/ŠUM !

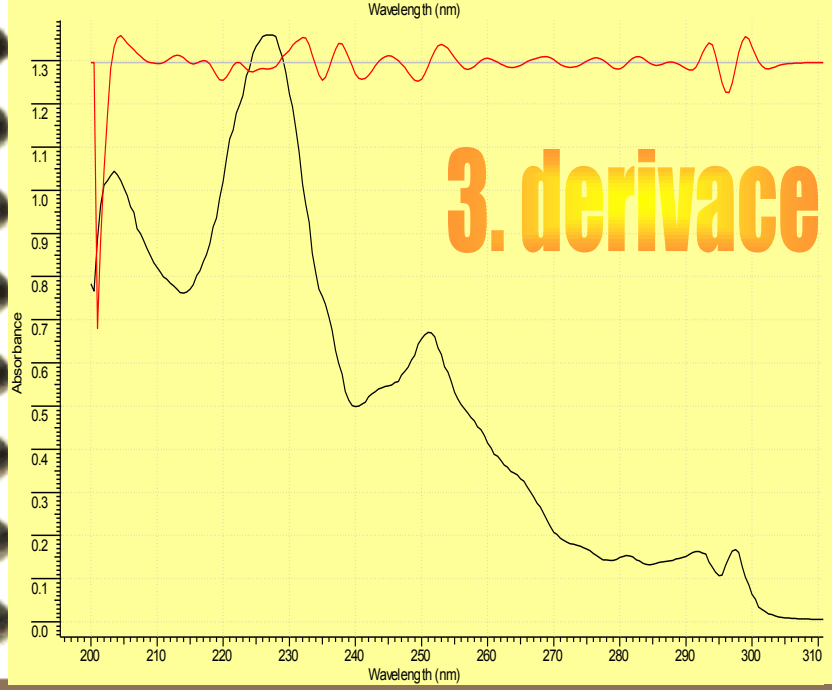

Výchozí spektrum
2. derivace vynasobena faktorem 10
1. derivace vynasobena faktorem 5
40000
35000
30000
25000
20000
15000
10000
5000
0
Arbitrary units
600
650
700
750
Arbitrary units

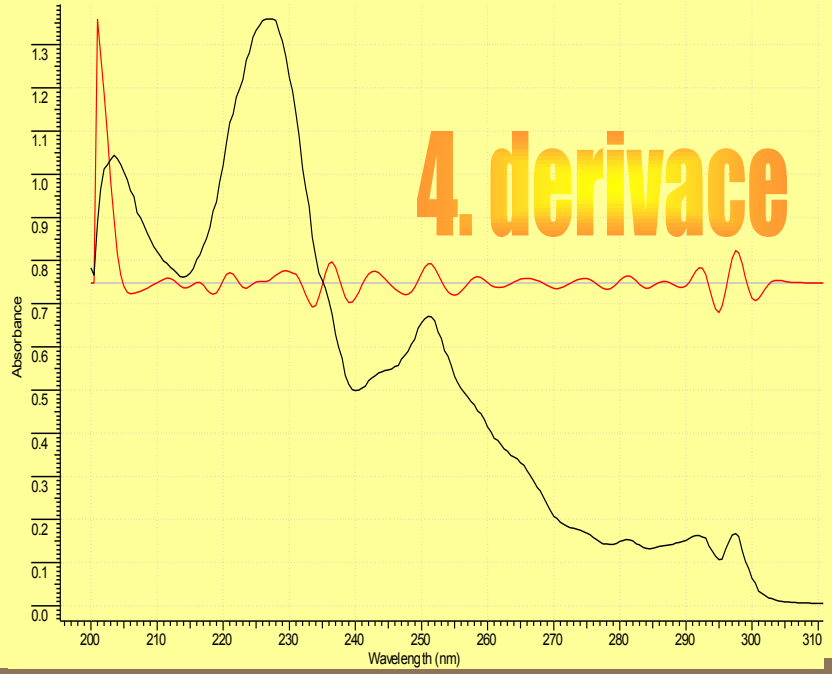
2. DERIVACE – „zúžení pásů“




1. derivace
Absorbance
Wavelength (nm)


2. derivace
Absorbance
Wavelength (nm)


3. derivace
Absorbance
Wavelength (nm)


4. derivace
Absorbance
Wavelength (nm)

ALGORITMY DERIVACE SIGNÁLŮ

- **BODOVÁ DIFERENCIACE -**
  diference sousedních bodů
- **SAVITZKY-GOLAY**
  více okolních (konvolučních) bodů,
  polynomialní proklad
  - DERIVACE s POTLAČENÝM ŠUMEM

Popis a parametry píků

- popis píků
- identifikace píků a určování základních parametrů
- tvar (symetrie) píků

POPIS PÍKŮ

- **ZÁKLADNÍ PARAMETRY**
  - poloha maxima (x_{MAX}, ...)
  - výška /intenzita v maximu/ (h, ...)
  - šířka píku /„položšířka“/ (w, $Y_{h/2}$,...)

„FWHM“ - „plná šířka v polovině výšky“

URČOVÁNÍ PARAMETRŮ PÍKŮ

- **ÚČEL**

– získání podrobnějších informací o vzorku

– získání informací o měřicím systému

– získání vstupních parametrů pro separaci pásů (modelování záznamu pomocí teoretických profilových funkcí)

IDENTIFIKACE PÍKŮ

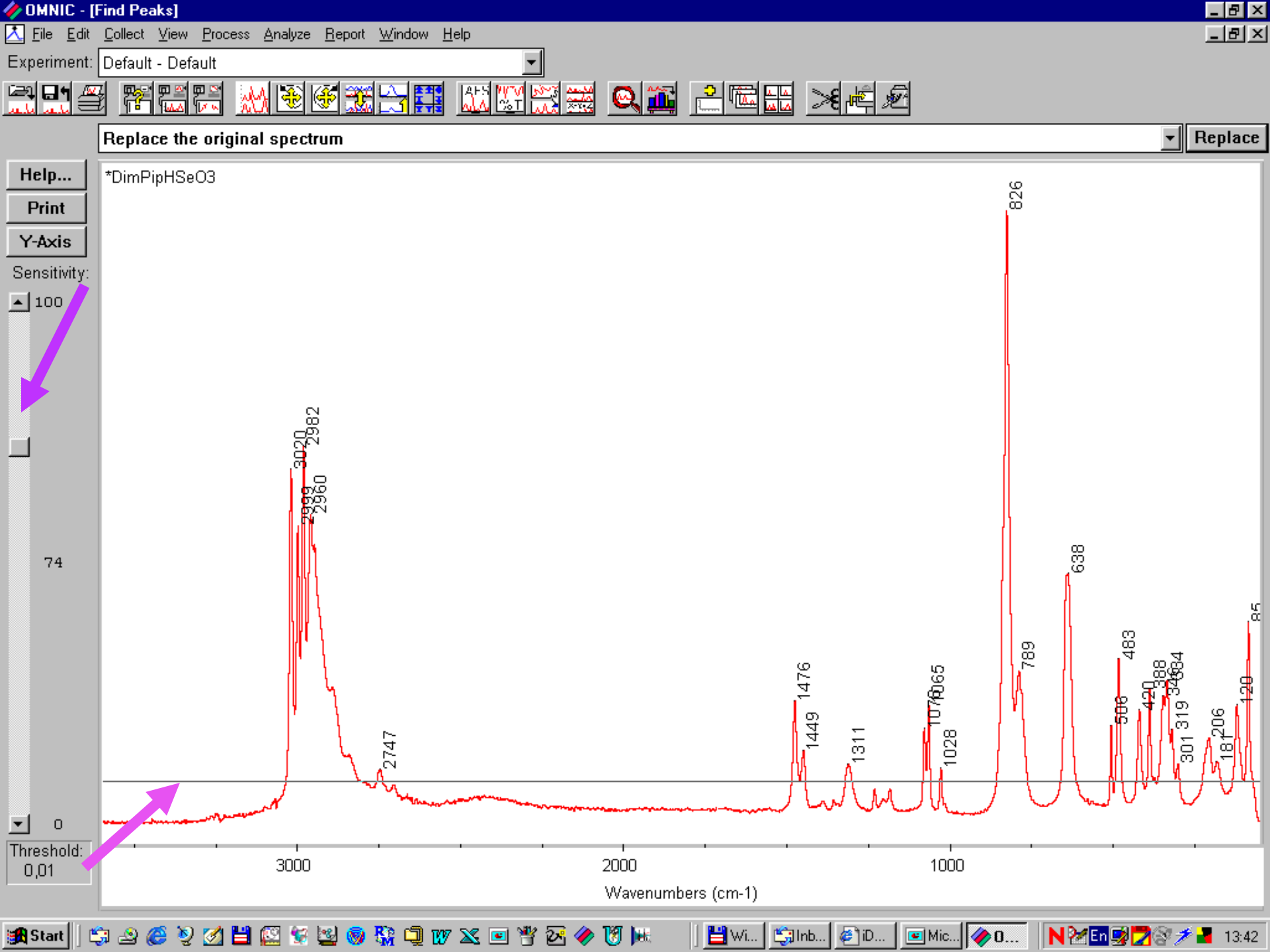
- **GRAFICKÁ**
  - analýza spojitého GRAFU (záznamu)
- **NUMERICKÁ**
  - algoritmy zpracovávající vlastní záznam
  - algoritmy zpracovávající derivace signálů

IDENTIFIKACE PÍKŮ

- **RUŠIVÉ VLIVY**
  - **šum**
  - **pozadí**
  - **překryv pásů**

IDENTIFIKACE PÍKŮ

- **SOFTWAROVÉ MOŽNOSTI**
  - **určování polohy maxim nad jistou úrovní („*treshold*“)**
  - **určování polohy maxim s jistou relativní intenzitou vůči jiným pásům („*sensitivity*“)**
  - **výběr pásů s jistou položířkou**
  - **určování polohy ramének s jistým poměrem intenzity k blízkému maximu a s určitou položířkou „skrytého“ pásu**


OMNIC - [Find Peaks]
File Edit Collect View Process Analyze Report Window Help
Experiment: Default - Default
Replace the original spectrum
Replace
Help...
Print
Y-Axis
Sensitivity:
100
74
0
Threshold:
0,01
*DimPipHSeO3
826
3020
2982
2960
2747
1476
1449
1311
1028
789
638
483
506
420
388
319
301
206
181
120
3000
2000
1000
Wavenumbers (cm-1)
Start
13:42

Dekonvoluce, separace (fitování)

Self-deconvolution

✓ Vyhledávání jednotlivých pásů v oblasti silně se překrývajících pásů

- odhad počtu pásů
- odhad polohy maxim

Vstupní data pro separaci pásů

Self-deconvolution

Spektrum

↓

Fourierova transformace

↓

filtrační funkce

↓

inverzní FT

NIKDY NEPOUŽÍVAT

PŘI KVANTITATIVNÍ ANALÝZE !

Separace pásů - fitování

- ✓ Vyjádření jednotlivých pásů teoretickými profilovými funkcemi
- ✓ Přičtení odhadu pozadí
- ✓ Konvoluce s odhadem přístrojové funkce
  - ➡ „porušené spektrum“ (teoretické)

Dekonvoluce a separace

✓ rozdíl „porušené spektrum“
minus naměřené spektrum

➡ základ k výpočtu oprav
parametrů pásů

- iterační minimalizace rozdílů
„porušeného spektra“
od naměřeného

Profilové funkce

- ✓ **Lorentzova (Cauchyho) funkce**

$$y = \frac{2A}{\pi} \frac{}{4\left(x -\right.}$$

Infračervená spektra
- látky v kondenzované fázi

- ✓ **Gaussova funkce - amplitudo**

$$y = A\, e^{-\frac{(x-x_c)}{2w^2}}$$

Infračervená spektra
- zředěné plyny

Přístrojové funkce
- „štěrbinové“ spektrometry

Separace pásů- numerická

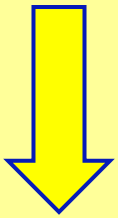
✓ **NUMERICKÉ METODY**

- **volba vhodných profilových funkcí**
- **iterační algoritmy**
- **VHODNÉ pro separaci většího počtu překrývajících se pásů**
  - **i složitých multipletů**

Separace pásů- numerická

✓ **Záznam s *n* pásy**

- **pozadí popsané polynomem *m* -tého řádu**



✓ **(3*n* + *m* + 1) rozměrný vektor parametrů $\vec{p}$**

Separace pásů- numerická

✓ **vstupní parametry**

- vektor $\vec{p}^{0}$ - získány při identifikaci píků dříve popsanými postupy

✓ **nultý odhad průběhu spektra**

$$D^0(x) = B_0^0(x) + \sum_{i=1}^{n} P_i^0(x)$$

Volba typu profilové funkce

Dosazeny hodnoty z vektoru $\vec{p}^{0}$

Separace pásů- numerická

✓ **vyjádření odlišnosti experimentálního a modelového spektra**

$$\Delta y^0(x) = y_{\exp}(x) - D^0(x)$$

↓

upravený vektor parametrů $\vec{p}^1$

↓

ITERAČNÍ POSTUP

Separace pásů- numerická

ITERAČNÍ POSTUP

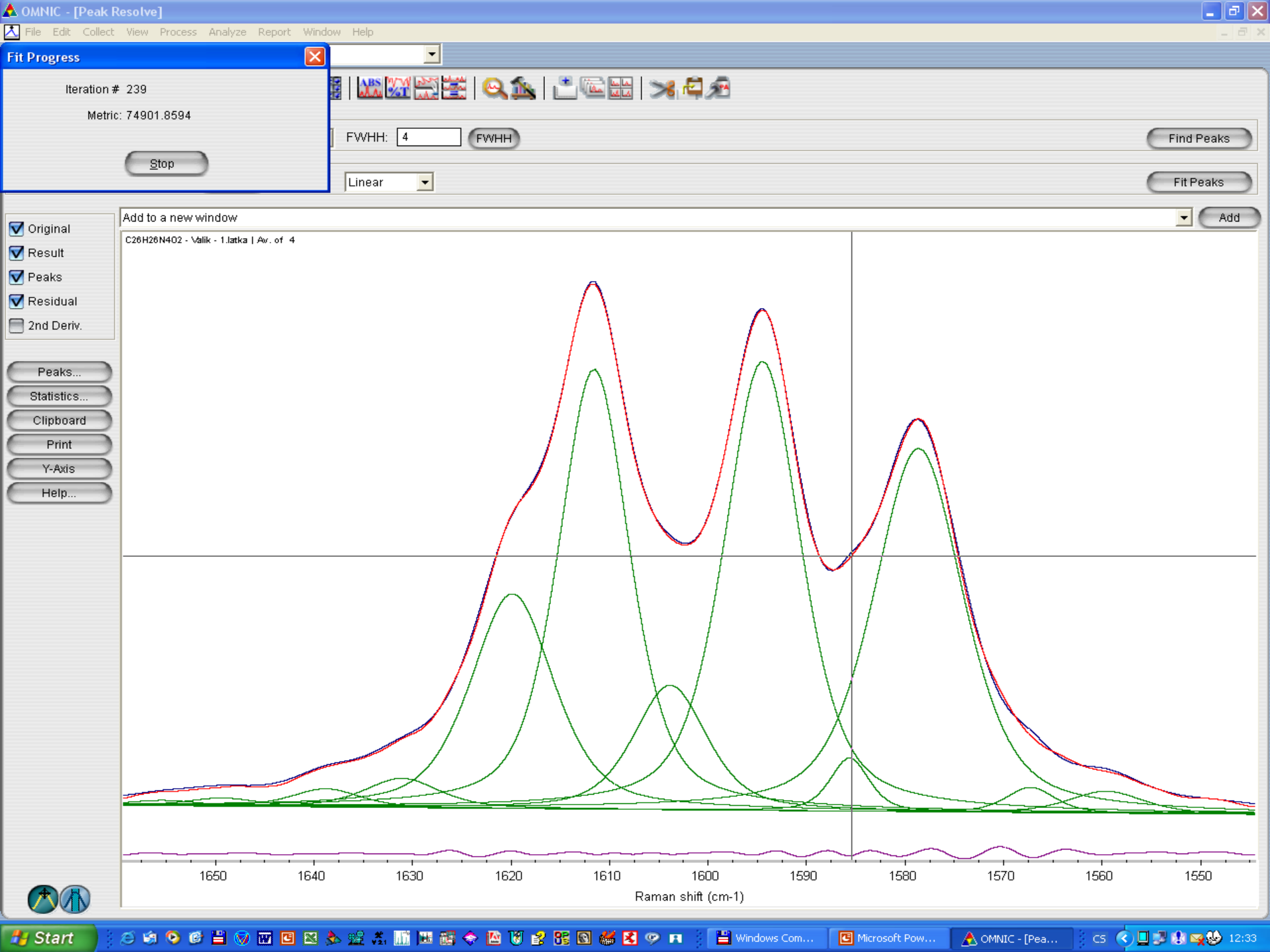
ukončení

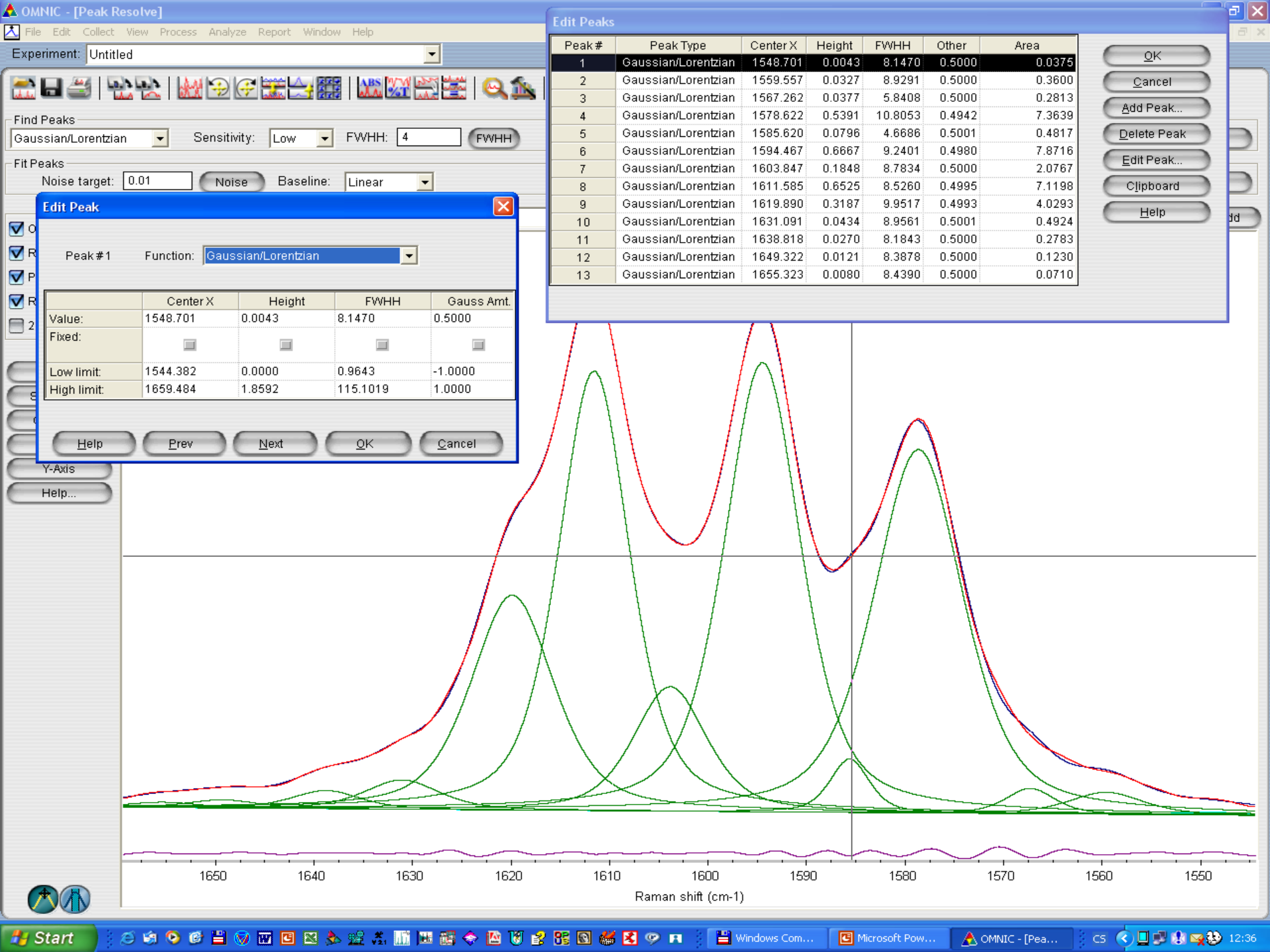
$$\sum_{j=1}^{N}\left[\Delta y_j^k\left(x_j\right)\right]^2 = \sum_{j=1}^{N}\left[y_{j,\exp}\left(x_j\right) - D_j^k\left(x_j\right)\right]^2 \leq \mathrm{M}$$

N - počet bodů záznamu

k - pořadí iterace

M - zvolená mez


OMNIC - [Peak Resolve]
File Edit Collect View Process Analyze Report Window Help
Fit Progress
Iteration # 239
Metric: 74901.8594
Stop
FWHH: 4
FWHH
Find Peaks
Linear
Fit Peaks
Add to a new window
Add
Original
Result
Peaks
Residual
2nd Deriv.
Peaks...
Statistics...
Clipboard
Print
Y-Axis
Help...
C26H26N4O2 - Valik - 1.latka | Av. of 4
1650
1640
1630
1620
1610
1600
1590
1580
1570
1560
1550
Raman shift (cm-1)
Start
Windows Com...
Microsoft Pow...
OMNIC - [Pea...
12:33


OMNIC - [Peak Resolve]
File Edit Collect View Process Analyze Report Window Help
Experiment: Untitled
Find Peaks
Gaussian/Lorentzian
Sensitivity: Low
FWHH: 4
FWHH
Fit Peaks
Noise target: 0.01
Noise
Baseline: Linear
Y-Axis
Help...
Edit Peaks
Peak # | Peak Type | Center X | Height | FWHH | Other | Area
1 | Gaussian/Lorentzian | 1548.701 | 0.0043 | 8.1470 | 0.5000 | 0.0375
2 | Gaussian/Lorentzian | 1559.557 | 0.0327 | 8.9291 | 0.5000 | 0.3600
3 | Gaussian/Lorentzian | 1567.262 | 0.0377 | 5.8408 | 0.5000 | 0.2813
4 | Gaussian/Lorentzian | 1578.622 | 0.5391 | 10.8053 | 0.4942 | 7.3639
5 | Gaussian/Lorentzian | 1585.620 | 0.0796 | 4.6686 | 0.5001 | 0.4817
6 | Gaussian/Lorentzian | 1594.467 | 0.6667 | 9.2401 | 0.4980 | 7.8716
7 | Gaussian/Lorentzian | 1603.847 | 0.1848 | 8.7834 | 0.5000 | 2.0767
8 | Gaussian/Lorentzian | 1611.585 | 0.6525 | 8.5260 | 0.4995 | 7.1198
9 | Gaussian/Lorentzian | 1619.890 | 0.3187 | 9.9517 | 0.4993 | 4.0293
10 | Gaussian/Lorentzian | 1631.091 | 0.0434 | 8.9561 | 0.5001 | 0.4924
11 | Gaussian/Lorentzian | 1638.818 | 0.0270 | 8.1843 | 0.5000 | 0.2783
12 | Gaussian/Lorentzian | 1649.322 | 0.0121 | 8.3878 | 0.5000 | 0.1230
13 | Gaussian/Lorentzian | 1655.323 | 0.0080 | 8.4390 | 0.5000 | 0.0710
OK
Cancel
Add Peak...
Delete Peak
Edit Peak...
Clipboard
Help
Edit Peak
Peak #1 Function: Gaussian/Lorentzian
Center X | Height | FWHH | Gauss Amt.
Value: 1548.701 | 0.0043 | 8.1470 | 0.5000
Fixed:
Low limit: 1544.382 | 0.0000 | 0.9643 | -1.0000
High limit: 1659.484 | 1.8592 | 115.1019 | 1.0000
Help
Prev
Next
OK
Cancel
1650 1640 1630 1620 1610 1600 1590 1580 1570 1560 1550
Raman shift (cm-1)
Start
Windows Com...
Microsoft Pow...
OMNIC - [Pea...
12:36

NORMALIZACE dat

- MIN-MAX („range“)
- OFF-SET
- VEKTOROVÁ
- dělení maximální hodnotou
- dělení střední hodnotou

Normalizace spekter

- **ŠKÁLOVÁNÍ spekter**
- **otázka variability dat**
- **uniformita rozsahu závisle proměnné**
- **korekce instrumentálních nestabilit**
- **vztah k vnitřnímu standardu**
- **sledování relativních změn**
  - *poměry složek*

Normalizace spekter

- **MIN-MAX**
  - **relace k nejintenzivnějšímu píku (vybranému píku)**
  - **rozsah 0-1 (OMNIC)**
    či 0-2 (OPUS) (absorbance)
    (100 až 1 % propustnosti)

Normalizace spekter

- **OFF-SET**
  - posun minimální hodnoty na nulu
    - použitelné při korekci pozadí rovnoběžného s osou *x*
    - vhodné provést před korekcí rozptylu (MSC)

Normalizace spekter

- **VEKTOROVÁ**
  - často před shlukovou analýzou

1. výpočet průměrné hodnoty *y* ze spektra
2. odečet této hodnoty od spektra („střed“ spektra posunut na nulu)
3. výpočet součtu kvadrátů všech upravených *y*’ hodnot
4. spektrum je vyděleno odmocninou výše uvedeného součtu kvadrátů

SUMA KVADRÁTŮ NOVÝCH spektrálních HODNOT (vektorová norma) je rovna 1.

Multiplicative Scatter Correction (MSC)

- kolísání délky optické dráhy
- efekt rozptylu světla
- MSC a EMSCW

Multiplicative Scatter Correction (MSC)

$$\mathbf{x_i} = a_i \mathbf{1} + b_i \bar{\mathbf{x}}_\mathbf{m} + \boldsymbol{\varepsilon}_i$$

$\mathbf{x_i}$ – hodnoty spektra vzorku

$\bar{\mathbf{x}}_\mathbf{m}$ – hodnoty „ideálního“ spektra

(obvykle průměrné spektrum)

REGRESE METODOU NEJMENŠÍCH ČTVERCŮ

- nejlépe předem provést off-set korekci

Extended Multiplicative Scatter Correction (EMSCW)

$$\mathbf{x}_i = a_i \mathbf{1} + b_i \bar{\mathbf{x}}_m + d_i \boldsymbol{\lambda} + e_i \boldsymbol{\lambda}^2 + \boldsymbol{\varepsilon}_i$$

$\mathbf{x}_i$ – hodnoty spektra vzorku

$\bar{\mathbf{x}}_m$ – hodnoty „ideálního“ spektra

- nejlépe předem provést off-set korekci

Extended Multiplicative Scatter Correction (EMSCL)

$$\mathbf{x}_i = a_i \mathbf{1} + b_i \bar{\mathbf{x}}_m + d_i \log \boldsymbol{\lambda} + \boldsymbol{\varepsilon}_i$$

$\mathbf{x}_i$ – hodnoty spektra vzorku

$\bar{\mathbf{x}}_m$ – hodnoty „ideálního“ spektra

- nejlépe předem provést off-set korekci

Zpracování většího počtu datových souborů

- *základní matematické operace se signály (odečty, podíly ...)*
- *složitější operace se sadou datových souborů*
- *tvorba maker pro automatizaci zpracování*

Kompatibilita SPEKTER

- kompatibilita typu proměnných a jednotek ➡ **konverze dat**
- kompatibilita proměnné *y* - typ proměnné a JEDNOTKY !!!
- kompatibilita proměnné *x* - typ proměnné a JEDNOTKY !!!

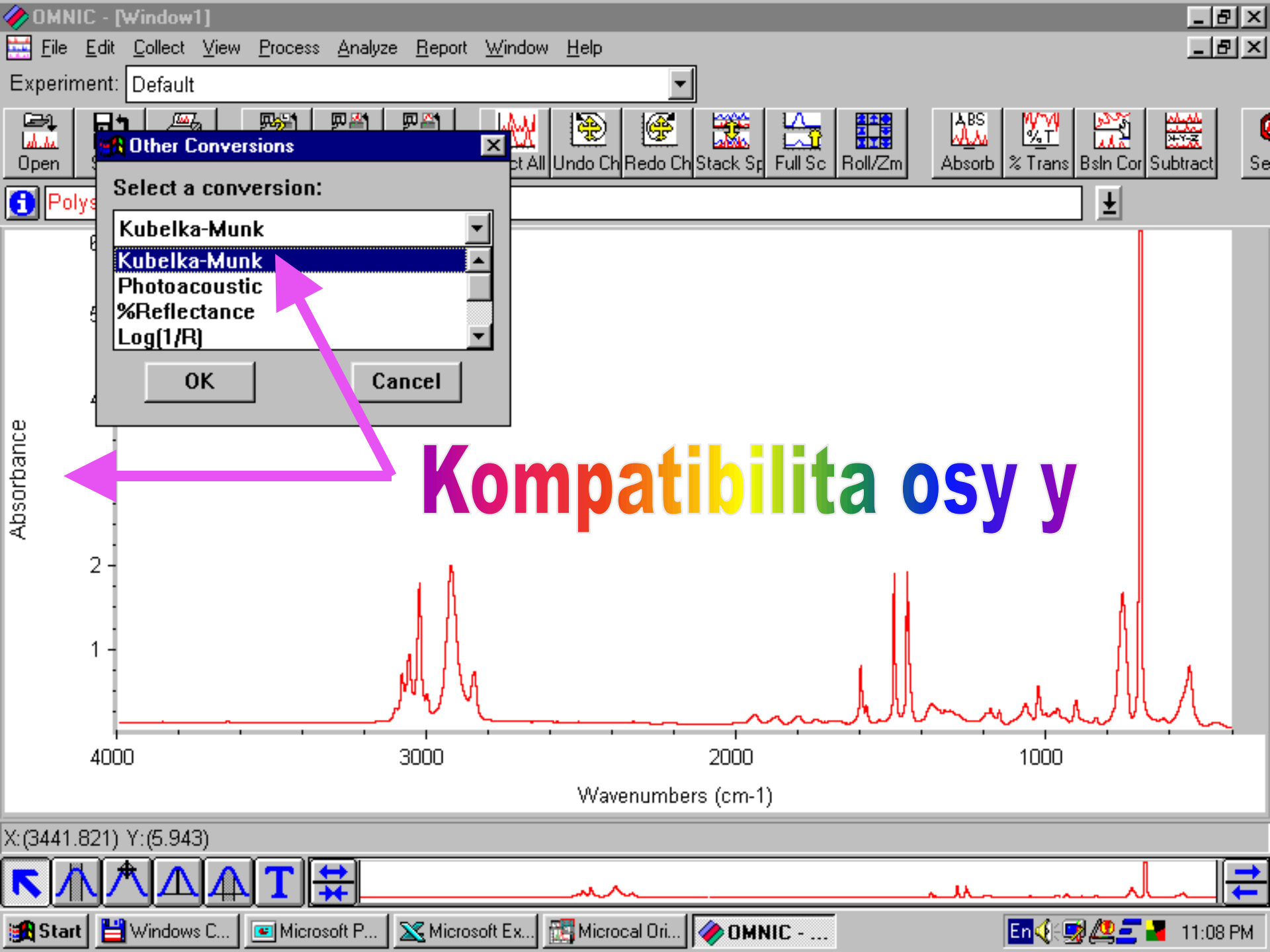
Kompatibilita SPEKTER

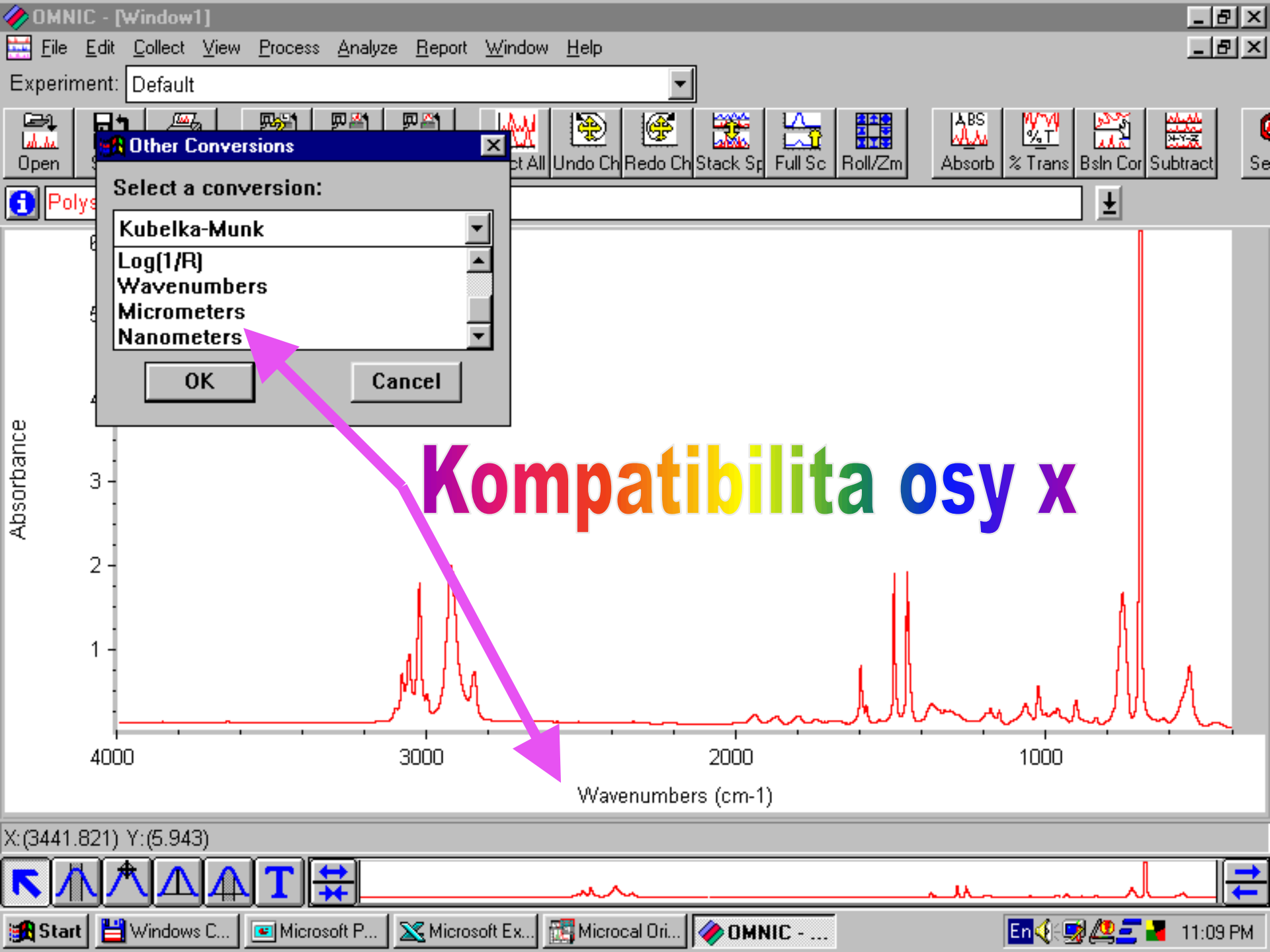
- kompatibilita datového kroku („hustoty bodů“ - data spacing)

  → interpolace dat či snížení hustoty bodů

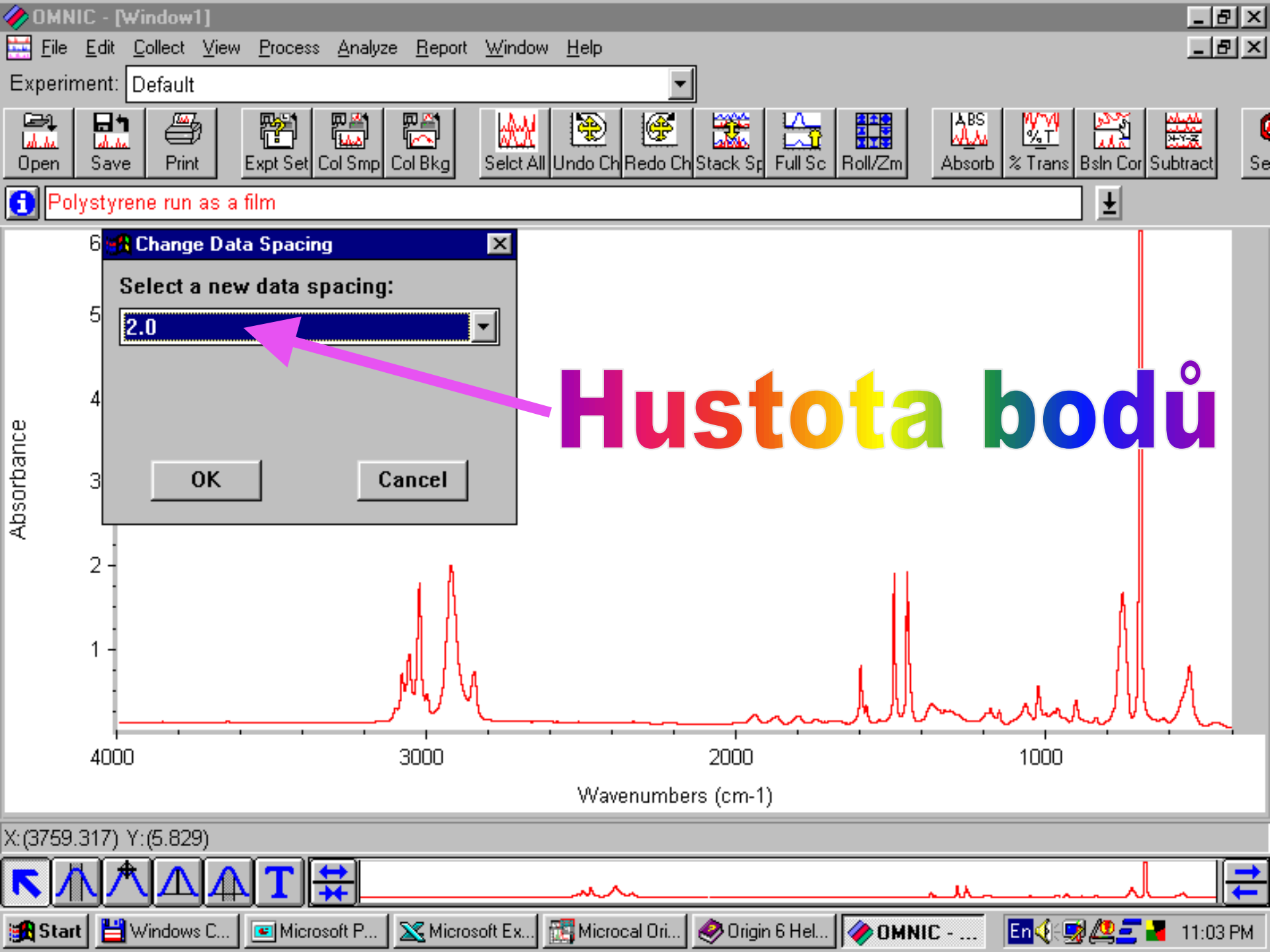
- kompatibilita polohy bodů

  → normalizace stupnice


OMNIC - [Window1]
File Edit Collect View Process Analyze Report Window Help
Experiment: Default
Open
Undo Ch
Redo Ch
Stack Sp
Full Sc
Roll/Zm
Absorb
% Trans
Bsln Cor
Subtract
Other Conversions
Select a conversion:
Kubelka-Munk
Kubelka-Munk
Photoacoustic
%Reflectance
Log(1/R)
OK
Cancel
Kompatibilita osy y
Absorbance
2
1
4000
3000
2000
1000
Wavenumbers (cm-1)
X:(3441.821) Y:(5.943)
Start
Windows C...
Microsoft P...
Microsoft Ex...
Microcal Ori...
OMNIC - ...
11:08 PM



Kompatibilita osy x


OMNIC - [Window1]
File Edit Collect View Process Analyze Report Window Help
Experiment: Default
Open Save Print Expt Set Col Smp Col Bkg Selct All Undo Ch Redo Ch Stack Sp Full Sc Roll/Zm Absorb % Trans Bsln Cor Subtract
Polystyrene run as a film
Change Data Spacing
Select a new data spacing:
2.0
OK
Cancel
Hustota bodů
Absorbance
Wavenumbers (cm-1)
4000
3000
2000
1000
X:(3759.317) Y:(5.829)
Start
Windows C...
Microsoft P...
Microsoft Ex...
Microcal Ori...
Origin 6 Hel...
OMNIC - ...
11:03 PM

Odečty SPEKTER

- kompenzace vlivu pozadí
- kompenzace vlivu matrice
- kompenzace vlivu rozpouštědla
- **ODEČET REFERENTNÍHO ZÁZNAMU**
- sledování změn v závislosti na další proměnné (čas, teplota ...)
- **ODEČET VÝCHOZÍHO ZÁZNAMU**

Odečty SPEKTER

✷ **ZPŮSOBY ODEČTU**

➢ ***A - B*** **(kompenzační odečet)**

➡ **STEJNÉ VŠECHNY OSTATNÍ PODMÍNKY a PARAMETRY MĚŘENÍ kromě VLIVU, který má být KOMPENZOVÁN**

Odečty SPEKTER

✷ **ZPŮSOBY ODEČTU**

➢ ***A - k B*** (***k*** - nastavitelný faktor, kladné číslo)

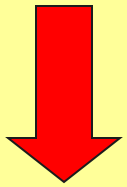
↪ sledování změn záznamů

➡ **INFORMACE JE NEJEN VE VÝSLEDNÉM ZÁZNAMU, ale též V HODNOTĚ faktoru *k***

Součty SPEKTER

ADITIVITA SUB-SPEKTER ?

SOUČTY ZÁZNAMŮ
od složek směsi pro srovnání
s experimentálním
záznamem pro reálnou směs



STUDIUM INTERAKCÍ !

Součty SPEKTER

✷ **ZPŮSOBY SOUČTU**

➢ ***mA + n B*** **(*m, n*** **- nastavitelné faktory, kladná čísla)**

↪ **sledování změn záznamů při míchání komponent**

➡ **INFORMACE JE NEJEN VE VÝSLEDNÉM ZÁZNAMU, ale též V HODNOTĚ faktorů *m, n***

Násobky SPEKTER

KVANTIFIKACE

NÁSOBEK ZÁZNAMU

- změna obsahu analytu
- změna nastavení měřicího zařízení
- změna dalších podmínek měření

Podíly SPEKTER

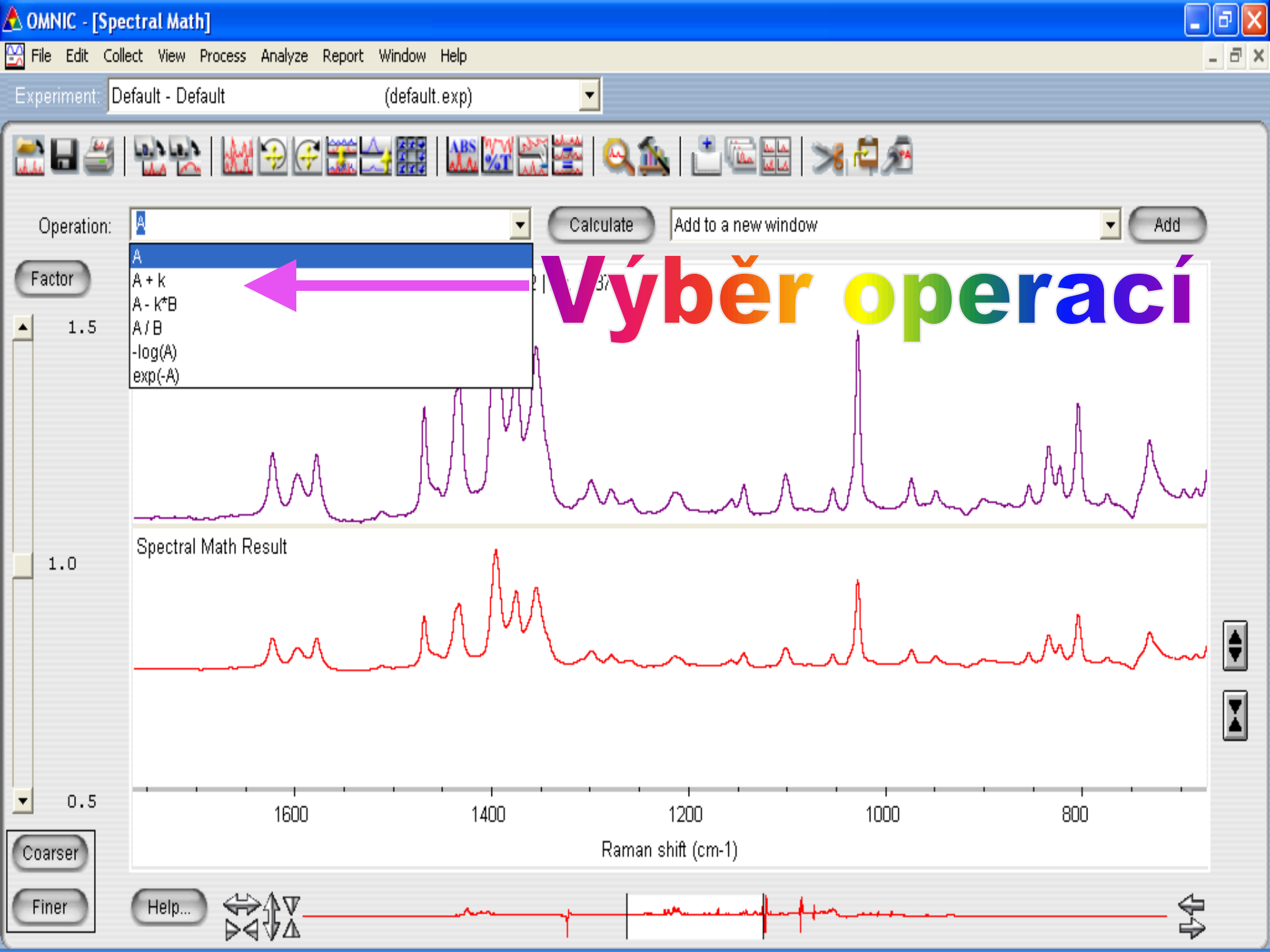
- opakované záznamy - míra shody

➡ **PODÍL A/B=1 pro shodná spektra**

- dělení jednopaprskových spekter pro získaní transmitančních spekter

➡ **TAM, KDE POUZE PŘÍSTROJOVÝ VLIV A/B=1 (100 %)**

* pozn. log A/B = log A - log B


OMNIC - [Spectral Math]
File Edit Collect View Process Analyze Report Window Help
Experiment: Default - Default (default.exp)
Operation:
A
Calculate
Add to a new window
Add
Factor
A
A + k
A - k*B
A / B
-log(A)
exp(-A)
Výběr operací
1.5
1.0
0.5
Spectral Math Result
1600
1400
1200
1000
800
Raman shift (cm-1)
Coarser
Finer
Help...

Performing arithmetic operations on spectra

How To See Also

Přehled operací

Symbol	Meaning	Examples	
A	Spectrum A.		
B	Spectrum B, if used.		
+	Add.	A+1	1 added to spectrum A.
		A+B	The sum of Spectrum A and Spectrum B.
-	Subtract.	-A	Spectrum A multiplied by -1.
		A-1	1 subtracted from Spectrum A.
		A-B	Spectrum B subtracted from Spectrum A.
*	Multiply.	A*1.25	Spectrum A multiplied by 1.25.
		A*B	Spectrum A multiplied by Spectrum B.
/	Divide.	A/2	Spectrum A divided by 2.
		A/B	Spectrum A divided by Spectrum B.
		1/A	The reciprocal of Spectrum

Průměrování SPEKTER

- opakované záznamy pro tentýž vzorek za stejných experimentálních podmínek

➡ **ZVÝŠENÍ POMĚRU signál/šum**

- spektra pro různé vzorky stejného původu

➡ **ZLEPŠENÍ REPRESENTATIVNOSTI DAT**

Průměrování SPEKTER

- **VÝPOČET SMĚRODATNÝCH ODCHYLEK PODÉL SPEKTRA**

➢ opakované záznamy pro tentýž vzorek za stejných experimentálních podmínek

➡ **OVĚŘENÍ STABILITY VZORKU příp. též MĚŘICÍHO SYSTÉMU**

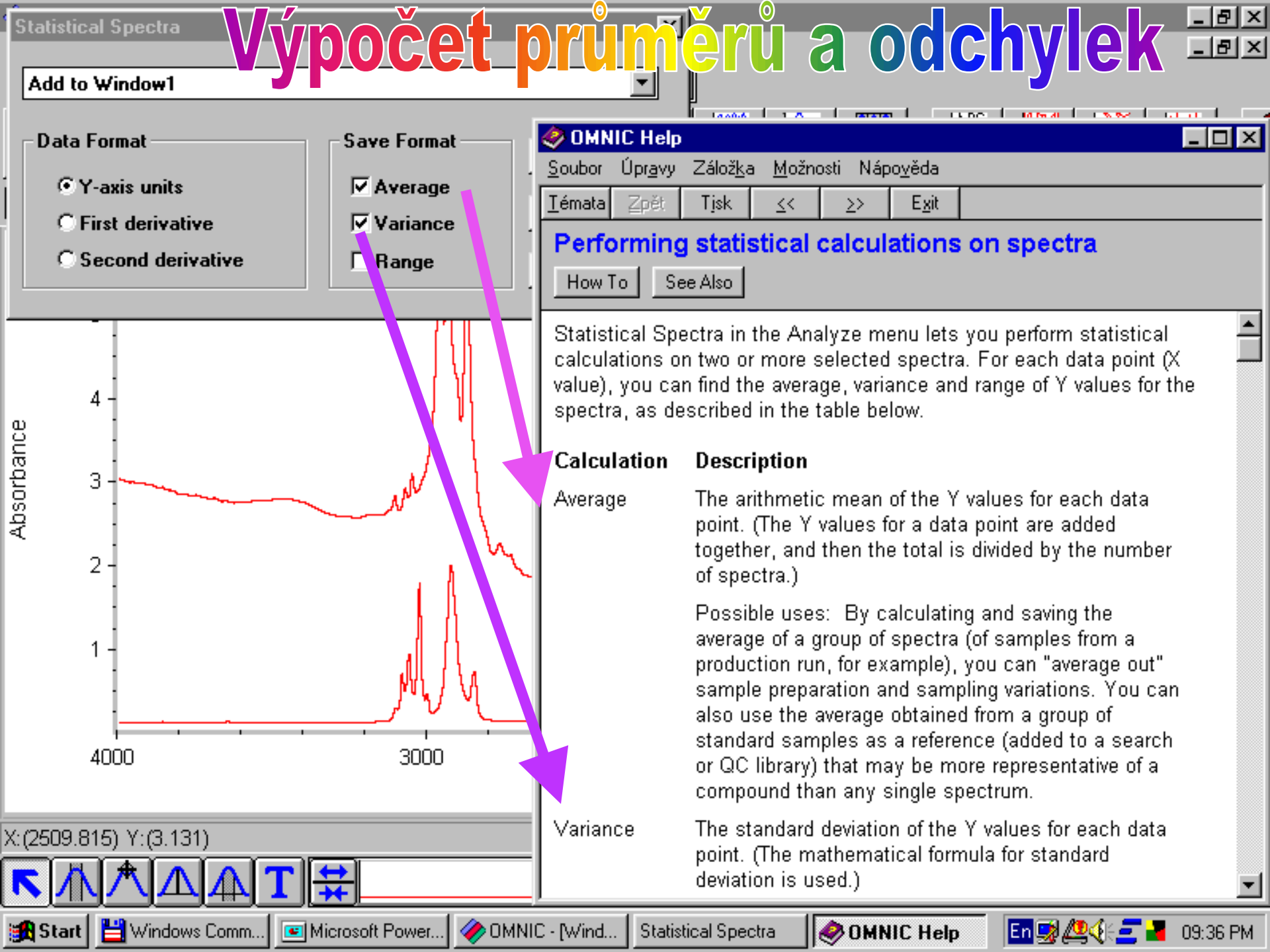
Průměrování SPEKTER

- **VÝPOČET SMĚRODATNÝCH ODCHYLEK PODÉL SPEKTRA**

➢ **spektra pro různé vzorky stejného původu**

➡ **SLEDOVÁNÍ HOMOGENITY/HETEROGENITY VZORKŮ**

Výpočet průměrů a odchylek



Tvorba MAKER

- opakovaní stejného sledu operací
  (příp. velmi podobného)

  při zpracovávání
  rozsáhlých sad dat

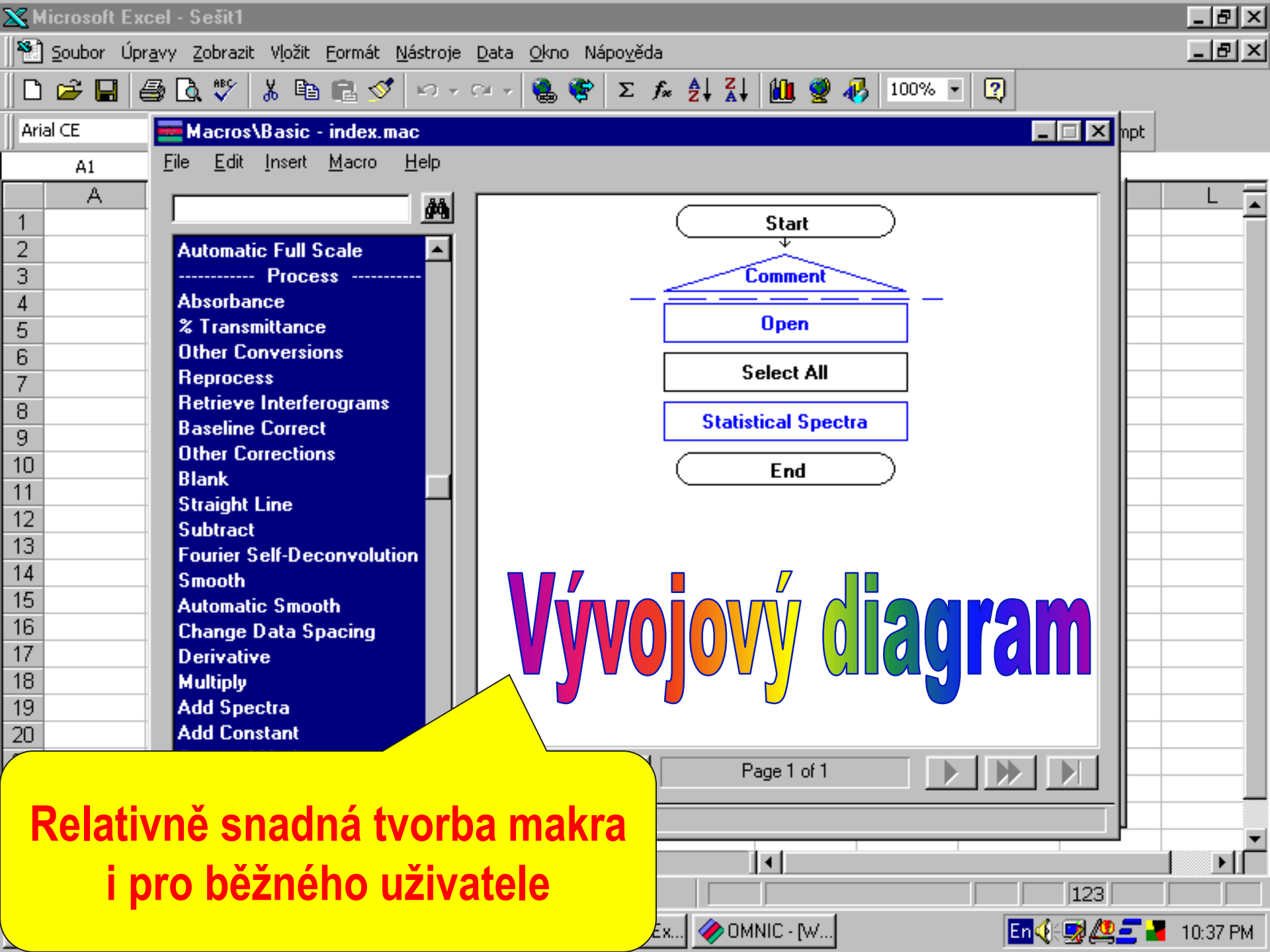
➡ **ZRYCHLENÍ PRÁCE, SNÍŽENÍ RIZIKA CHYB ZPŮSOBENÝCH LIDSKÝM FAKTOREM**

Tvorba MAKER

- PLNĚ AUTOMATIZOVATELNÝ SLED OPERACÍ, NEVYŽADUJÍCÍ ZÁSAH UŽIVATELE
- SLED OPERACÍ, KDE POUZE V PŘEDEM ZNÁMÝCH A JEDNOZNAČNĚ URČENÝCH MÍSTECH JE NUTNÝ ZÁSAH UŽIVATELE

Tvorba MAKER

- SLED OPERACÍ, KDE KAŽDÝ JEDNOTLIVÝ KROK MŮŽE BÝT OVLIVNĚN UŽIVATELEM
- PLNĚ INTERAKTIVNÍ MAKRO


Microsoft Excel - Sešit1
Soubor Úpravy Zobrazit Vložit Formát Nástroje Data Okno Nápověda
Arial CE
A1
Macros\Basic - index.mac
File Edit Insert Macro Help
Automatic Full Scale
---------- Process ----------
Absorbance
% Transmittance
Other Conversions
Reprocess
Retrieve Interferograms
Baseline Correct
Other Corrections
Blank
Straight Line
Subtract
Fourier Self-Deconvolution
Smooth
Automatic Smooth
Change Data Spacing
Derivative
Multiply
Add Spectra
Add Constant
Start
Comment
Open
Select All
Statistical Spectra
End
Vývojový diagram
Page 1 of 1
Relativně snadná tvorba makra
i pro běžného uživatele
OMNIC - [W...
10:37 PM