

Základy

analýzy hlavních komponent

a

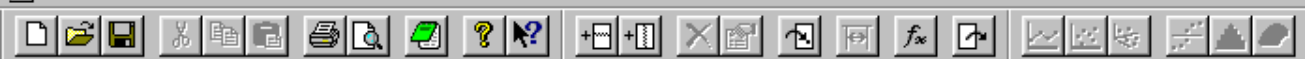
multivariačních regresních

metod

pro spektrální analýzu

Multivariační analýza dat

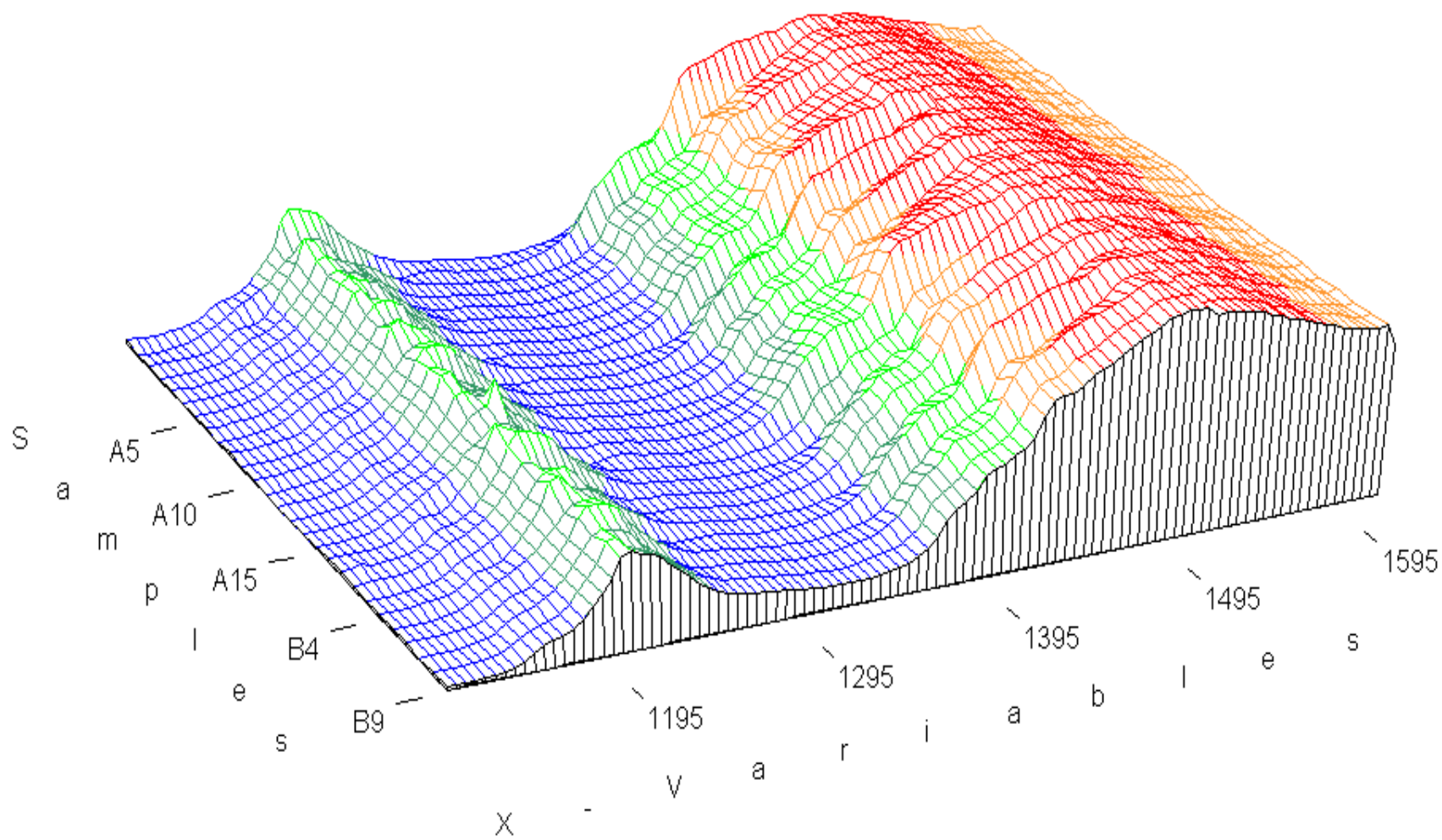
- ✓ použití mnoha proměnných zároveň
- ✓ základem tabulka - matice dat
 - ↪ řádky - vzorky
 - ↪ sloupce - proměnné
- ▶ proměnné - závislé - např. koncentrace
- ▶ proměnné - nezávislé - spektrální data
- ▶ proměnné - klasifikační („category“)
 - třídění vzorků do skupin

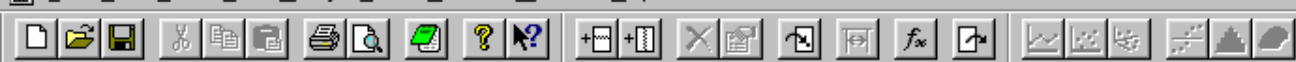


		Methanol	Ethanol	Propanol	1100	1105	1110	1115	1120	1125	1130	1135	1140
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A1	1	0.0000	0.0000	100.0000	-0.1524	-0.1537	-0.1544	-0.1520	-0.1484	-0.1448	-0.1359	-0.1231	-9.6799e-01
A2	2	100.0000	0.0000	0.0000	-0.1266	-0.1281	-0.1287	-0.1264	-0.1208	-0.1102	-9.1172e-02	-6.2867e-02	-2.5467e-01
A3	3	0.0000	100.0000	0.0000	-0.1192	-0.1035	-0.1170	-0.1140	-0.1100	-0.1051	-9.7731e-02	-8.2392e-02	-3.8356e-01
A4	4	33.4000	33.0000	33.6000	-0.1470	-0.1485	-0.1484	-0.1459	-0.1403	-0.1347	-0.1218	-0.1016	-6.5365e-01
A5	5	49.8000	24.9000	25.3000	-0.1400	-0.1411	-0.1421	-0.1392	-0.1345	-0.1272	-0.1128	-9.1414e-02	-5.4544e-01
A6	6	24.9000	25.3000	49.8000	-0.1519	-0.1524	-0.1525	-0.1499	-0.1460	-0.1396	-0.1272	-0.1089	-7.5750e-01
A7	7	25.0000	50.0000	25.0000	-0.1492	-0.1482	-0.1484	-0.1456	-0.1408	-0.1365	-0.1225	-0.1039	-6.6432e-01
A8	8	50.1000	0.0000	49.9000	-0.1461	-0.1466	-0.1465	-0.1430	-0.1393	-0.1333	-0.1187	-9.7768e-02	-6.5721e-01
A9	9	66.6000	33.4000	0.0000	-0.1373	-0.1387	-0.1388	-0.1356	-0.1296	-0.1212	-0.1052	-8.1013e-02	-4.1380e-01
A10	10	0.0000	33.4000	66.6000	-0.1601	-0.1598	-0.1606	-0.1584	-0.1547	-0.1491	-0.1391	-0.1254	-9.3138e-01
A11	11	75.0000	0.0000	25.0000	-0.1375	-0.1390	-0.1404	-0.1381	-0.1317	-0.1231	-0.1068	-8.3593e-02	-4.6619e-01
A12	12	25.0000	0.0000	75.0000	-0.1547	-0.1553	-0.1555	-0.1530	-0.1482	-0.1429	-0.1304	-0.1142	-8.4702e-01
A13	13	33.4000	66.6000	0.0000	-0.2614	-0.2616	-0.2573	-0.2519	-0.2448	-0.2367	-0.2241	-0.2011	-0.1600
A14	14	0.0000	66.7000	33.3000	-0.2751	-0.2735	-0.2687	-0.2649	-0.2581	-0.2508	-0.2401	-0.2233	-0.1800
A15	15	33.4000	33.0000	33.6000	-0.2659	-0.2661	-0.2614	-0.2565	-0.2508	-0.2430	-0.2305	-0.2096	-0.1700
A16	16	75.0000	0.0000	25.0000	-0.1375	-0.1390	-0.1404	-0.1381	-0.1317	-0.1231	-0.1068	-8.3593e-02	-4.6619e-01
B1	17	100.0000	0.0000	0.0000	-0.1077	-0.1100	-0.1092	-0.1068	-0.1013	-9.3201e-02	-7.5410e-02	-4.7124e-02	-8.9750e-01
B2	18	0.0000	100.0000	0.0000	-0.1368	-0.1347	-0.1345	-0.1318	-0.1292	-0.1250	-0.1162	-9.7305e-02	-5.4578e-01
B3	19	0.0000	0.0000	100.0000	-0.1468	-0.1462	-0.1189	-0.1448	-0.1421	-0.1372	-0.1290	-0.1174	-9.0114e-01
B4	20	50.0000	50.0000	0.0000	8.2190e-02	7.9466e-02	8.2398e-02	8.4666e-02	8.3832e-02	9.1474e-02	0.1068	0.1291	0.1600
B5	21	50.0000	0.0000	50.0000	-0.1285	-0.1299	-0.1276	-0.1274	-0.1226	-0.1165	-0.1046	-8.5415e-02	-5.2313e-01
B6	22	0.0000	49.9000	50.1000	-0.1432	-0.1440	-0.1430	-0.1407	-0.1350	-0.1258	-0.1228	-0.1104	-7.4456e-01
B7	23	75.0000	0.0000	25.0000	-0.1208	-0.1218	-0.1209	-0.1191	-0.1149	-0.1060	-9.1533e-02	-6.7456e-02	-3.1735e-01
B8	24	25.7000	0.0000	74.3000	-0.1380	-0.1388	-0.1377	-0.1360	-0.1335	-0.1285	-0.1188	-0.1016	-7.0787e-01
B9	25	50.0000	25.0000	25.0000	-0.1279	-0.1285	-0.1286	-0.1263	-0.1230	-0.1151	-0.1027	-8.0337e-02	-4.3663e-01
B10	26	25.0000	50.0000	25.0000	-0.1326	-0.1327	-0.1319	-0.1296	-0.1265	-0.1213	-0.1099	-9.1401e-02	-5.2486e-01
B11	27	25.0000	25.0000	50.0000	-0.1349	-0.1348	-0.1340	-0.1329	-0.1287	-0.1238	-0.1127	-9.5241e-02	-6.1134e-01
P1	28	50.1000	0.0000	49.9000	-0.1491	-0.1497	-0.1496	-0.1461	-0.1423	-0.1363	-0.1218	-0.1008	-6.8768e-01
P2	29	66.6000	33.4000	0.0000	-0.1568	-0.1582	-0.1583	-0.1551	-0.1491	-0.1407	-0.1247	-0.1005	-6.0881e-01
P3	30	0.0000	33.4000	66.6000	-0.1348	-0.1346	-0.1353	-0.1331	-0.1294	-0.1239	-0.1138	-0.1002	-6.7886e-01
P4	31	25.0000	0.0000	75.0000	-0.1407	-0.1413	-0.1415	-0.1390	-0.1343	-0.1290	-0.1164	-0.1002	-7.0710e-01
P5	32	33.4000	66.6000	0.0000	-0.1656	-0.1658	-0.1615	-0.1561	-0.1490	-0.1409	-0.1283	-0.1053	-6.4390e-01
P6	33	0.0000	66.7000	33.3000	-0.1553	-0.1537	-0.1489	-0.1450	-0.1382	-0.1309	-0.1203	-0.1035	-6.6051e-01



-0.181 0.207 0.595 0.982 1.370 1.757





		znak	Additivated	Type	octane	1100.0	1102.0	1104.0	1106.0	1108.0	1110.0	1112.0	1114.0	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
MD1	1	M	No	Medium	88.6000	-1.8345e-03	-1.4965e-03	-1.0088e-03	-3.6036e-04	4.6595e-04	1.5021e-03	2.7976e-03	4.4103e-03	
MD2	2	M	No	Medium	88.8000	-1.6270e-03	-1.2608e-03	-7.4818e-04	-6.5377e-05	8.1759e-04	1.9427e-03	3.3538e-03	5.0884e-03	
MD5	3	M	No	Medium	89.4000	-4.6487e-04	-3.3003e-04	1.8072e-04	1.1213e-03	2.4647e-03	4.1399e-03	6.0749e-03	8.2380e-03	
L06	4	L	No	Low	86.7000	-1.4426e-03	-1.0941e-03	-5.9577e-04	8.1742e-05	9.7191e-04	2.1136e-03	3.5445e-03	5.2987e-03	
H11	5	H	No	High	91.2000	-1.6075e-03	-1.1549e-03	-5.4838e-04	2.4382e-04	1.2589e-03	2.5514e-03	4.1770e-03	6.1885e-03	
H12	6	H	No	High	91.3000	-5.0201e-04	-5.3970e-06	6.5686e-04	1.5220e-03	2.6312e-03	4.0366e-03	5.7912e-03	7.9449e-03	
L13	7	L	No	Low	87.4000	-1.1307e-03	-8.0107e-04	-3.2307e-04	3.1966e-04	1.1486e-03	2.2039e-03	3.5410e-03	5.2250e-03	
L14	8	L	No	Low	87.1000	-1.9691e-03	-1.6273e-03	-1.1357e-03	-4.6888e-04	3.9858e-04	1.5020e-03	2.8750e-03	4.5478e-03	
L15	9	L	No	Low	87.0000	-1.2943e-03	-9.5174e-04	-4.7322e-04	1.7785e-04	1.0386e-03	2.1510e-03	3.5508e-03	5.2641e-03	
H17	10	H	No	High	91.8000	-9.8381e-04	-5.4232e-04	4.6605e-05	8.2156e-04	1.8227e-03	3.0996e-03	4.7021e-03	6.6691e-03	
M18	11	M	No	Medium	89.1000	-1.2279e-03	-8.4948e-04	-3.2593e-04	3.6318e-04	1.2407e-03	2.3428e-03	3.7161e-03	5.4172e-03	
H20	12	m	No	High	91.8000	-1.5178e-03	-1.1265e-03	-5.8910e-04	1.1130e-04	9.9650e-04	2.1085e-03	3.5048e-03	5.2608e-03	
L21	13	L	No	Low	86.9000	-1.6707e-03	-1.3024e-03	-7.7863e-04	-6.9812e-05	8.5402e-04	2.0345e-03	3.5182e-03	5.3478e-03	
H24	14	H	No	High	91.7000	-1.5543e-03	-1.0224e-03	-3.3135e-04	5.5202e-04	1.6620e-03	3.0513e-03	4.7768e-03	6.8948e-03	
H27	15	H	No	High	91.7000	-1.5807e-03	-1.1741e-03	-6.1728e-04	1.0519e-04	1.0117e-03	2.1404e-03	3.5527e-03	5.3292e-03	
L29	16	L	No	Low	87.0000	-1.2918e-03	-9.2109e-04	-4.0504e-04	2.8513e-04	1.1825e-03	2.3282e-03	3.7648e-03	5.5238e-03	
L31	17	L	No	Low	87.0000	-1.6437e-03	-1.2955e-03	-8.0905e-04	-1.4881e-04	7.2328e-04	1.8474e-03	3.2591e-03	4.9862e-03	
H32	18	m	No	High	90.8000	-3.8350e-04	2.1294e-05	5.8253e-04	1.3267e-03	2.2817e-03	3.4862e-03	4.9827e-03	6.8108e-03	
L35	19	L	No	Low	87.2000	-8.8136e-04	-4.9750e-04	3.6174e-05	7.5037e-04	1.6775e-03	2.8577e-03	4.3325e-03	6.1324e-03	
H36	20	H	No	High	91.4000	-1.4990e-03	-1.0743e-03	-4.8915e-04	2.8680e-04	1.2870e-03	2.5557e-03	4.1320e-03	6.0541e-03	
L37	21	L	No	Low	87.2000	-1.5063e-03	-1.1689e-03	-6.7099e-04	2.5389e-05	9.5641e-04	2.1617e-03	3.6798e-03	5.5443e-03	
H38	22	H	No	High	92.2000	-1.5216e-03	-1.0764e-03	-4.8081e-04	2.9840e-04	1.2978e-03	2.5669e-03	4.1509e-03	6.0884e-03	
H39	23	H	No	High	91.8000	-1.7410e-03	-1.2751e-03	-6.3829e-04	1.9978e-04	1.2739e-03	2.6287e-03	4.3237e-03	6.4285e-03	
L40	24	L	No	Low	87.0000	-1.4102e-03	-1.0815e-03	-6.1008e-04	2.8631e-05	8.5912e-04	1.9147e-03	3.2390e-03	4.8770e-03	
M52	25	M	Yes	Medium	89.0000	-3.8799e-03	-3.5395e-03	-3.0391e-03	-2.3566e-03	-1.4673e-03	-3.2818e-04	1.1077e-03	2.8825e-03	
H59	26	H	Yes	High	92.4000	-4.4693e-03	-4.0828e-03	-3.5466e-03	-2.8335e-03	-1.9128e-03	-7.4202e-04	7.2229e-04	2.5238e-03	
S.003	27	S	No	m	88.6000	1.5370e-03	1.8477e-03	2.2950e-03	2.9058e-03	3.7118e-03	4.7558e-03	6.0798e-03	7.7240e-03	
S.004	28	S	No	m	88.8000	-8.1778e-04	-4.5066e-04	6.2463e-05	7.4953e-04	1.6390e-03	2.7725e-03	4.1896e-03	5.9301e-03	
S.010	29	S	No	m	91.2000	-1.9827e-03	-1.5751e-03	-1.0175e-03	-2.7478e-04	6.9399e-04	1.9363e-03	3.4989e-03	5.4213e-03	
S.016	30	S	No	m	91.8000	-1.6016e-03	-1.1583e-03	-5.6356e-04	2.1848e-04	1.2261e-03	2.5086e-03	4.1197e-03	6.1020e-03	
S.019	31	S	No	m	89.0000	-1.9282e-03	-1.6082e-03	-1.1418e-03	-5.1407e-04	2.9262e-04	1.3125e-03	2.5958e-03	4.2059e-03	
S.022	32	S	No	m	91.4000	-1.8353e-03	-1.4577e-03	-9.3005e-04	-2.1984e-04	7.0978e-04	1.8994e-03	3.3892e-03	5.2133e-03	
S.025	33	S	No	m	88.6000	-1.0111e-03	-5.8962e-04	-1.1423e-05	7.5970e-04	1.7601e-03	3.0378e-03	4.6402e-03	6.6052e-03	

Označení metod

- ✓ **CLS** - classical least squares
- ✓ **ILS** - inverse least squares
- ✓ **MLR** - multiple linear regression
- ✓ **PCA** - principal component analysis
- ✓ **PCR** - principal component regression
- ✓ **PLS1** - partial least squares 1
- ✓ **PLS2** - partial least squares 2

Principal Component Analysis

Samples Variables

Variable Set: Spectra [101] Define...

I & S...

Keep Out of Calculation: Select...

Weights: All 1.0 Weights...

Validation Method

Leverage Correction

Cross Validation

Uncertainty test: -- PCs [] Setup...

Test Set Setup...

Model Size: Full Num PCs: 5

Center Data

Add Start Noise

Issue Warnings Warning Limits...

OK

Cancel

Help

Regression

Method: PLS1 PLS2 PCR MLR

OK

Cancel

Help

Samples X-variables Y-variables

Sample Set: Training [27] Define...

Keep Out of Calculation: Select...

Frozen Calibration Samples: Select...

Validation Method

Leverage Correction

Cross Validation

Uncertainty test: -- PCs [] Setup...

Test Set Setup...

Model Size: Full Num PCs: 5

Center Data

Add Start Noise

Issue Warnings Warning Limits...

0.000	49.9000
1.000	0.0000

9.179	9.1471	9.1888	9.2000
-------	--------	--------	--------

Regrese CLS

- ✓ klasická metoda nejmenších čtverců - „K-matrix“
- ✓ předpoklad platnosti Lambertova-Beerova zákona při všech frekvencích - absorbance je funkcí koncentrace
- ✓ chyby modelu jsou přiřazeny chybám v určení absorbancí
- ✓ použitelná i pro celá spektra
- ✓ všechny komponenty musí být známy a zahrnuty do kalibrace

Regrese ILS

- ✓ inverzní metoda nejmenších čtverců - „P-matrix“
- ✓ předpoklad platnosti inverzního Lambertova-Beerova zákona pro všechny koncentrace - koncentrace je funkcí absorbance
- ✓ chyby modelu jsou přiřazeny chybám v určení koncentrací
- ✓ použitelná pro omezený počet frekvencí - **obtíže jejich výběru**
- ✓ komponenty nezávislé, postačuje znalost jedné složky v kalibračních směsích

Regrese MLR - vychází z ILS

- ✓ vícenásobná lineární regrese
- ✓ modely pro nekorelované spektrální proměnné

NELZE JEDNODUŠE

POUŽÍT

PRO SPEKTRÁLNÍ INTERVALY

- ✓ separátní modely pro jednotlivé komponenty
- ✓ nemusí být známy všechny komponenty

Analýza hlavních komponent

- ✓ reorganizace informace v souboru dat – hledání struktury dat – NIKOLI REGRESE, NIKOLI KVANTITA
- ✓ analýza samotných spektrálních dat
- ✓ analýza souboru dat s velkým počtem proměnných
- redukce počtu proměnných na relevantní proměnné popisující variabilitu dat, zachování informačního obsahu

Analýza hlavních komponent

- ✓ Analýza dat s mnoha proměnnými
- ✓ určení hlavních komponent PC's - transformace spekter do jiného systému souřadnic
- ✓ uspořádání dat podél PC's - SCORES
- ✓ hledání spektrálních intervalů významně přispívajících k distribuci dat - ZÁTĚŽE - loadings

Analýza hlavních komponent

- ✓ Analýza dat s mnoha proměnnými
- ✓ První hlavní komponenta má směr největší variability dat
- ✓ Druhá a každá následující hlavní komponenta je ortogonální (kolmá na všechny předcházející) a popisuje maximální množství zbývajících variability

Analýza hlavních komponent

✓ VÝPOČET HLAVNÍCH KOMPONENT

→ **nelineární iterační algoritmy**

→ **příklad - NIPALS**

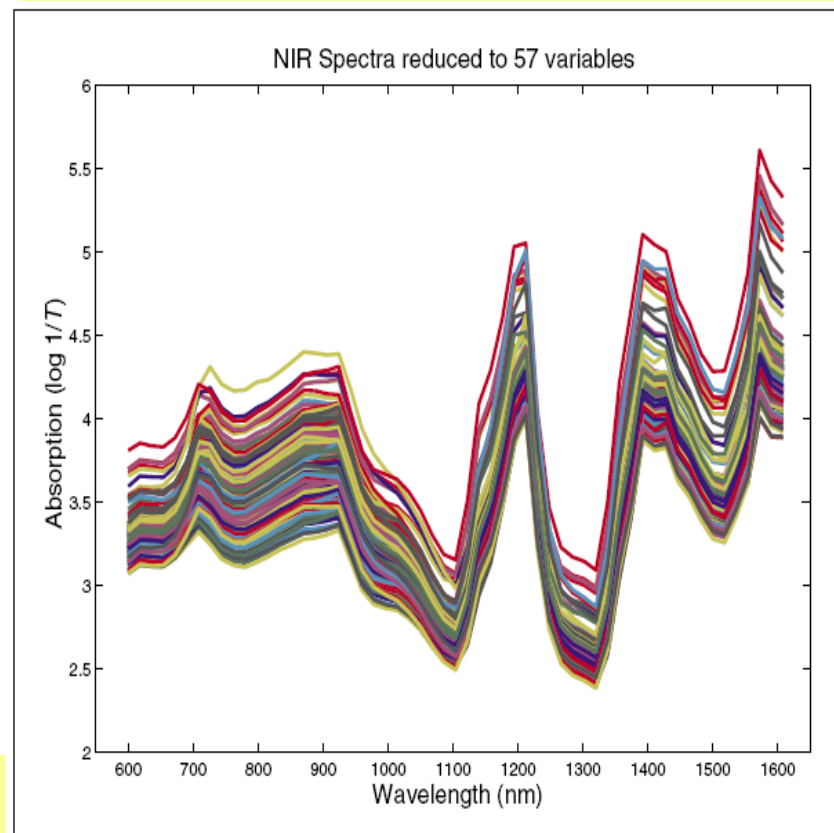
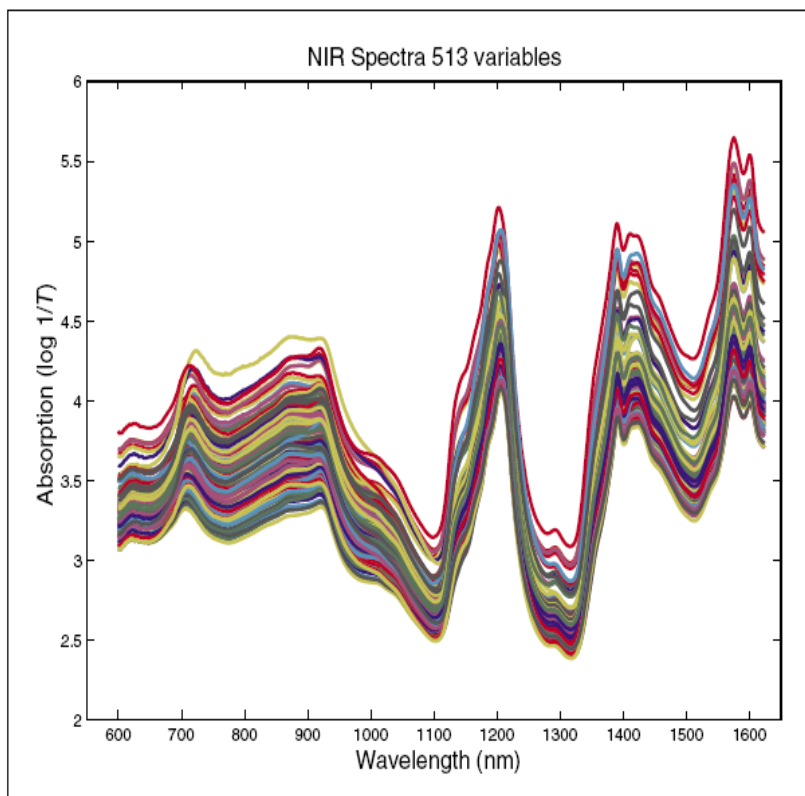
**„nonlinear iterative partial
least squares method“**

* postupný výpočet jednotlivých
hlavních komponent

* vhodný algoritmus pro „malé
počítače“

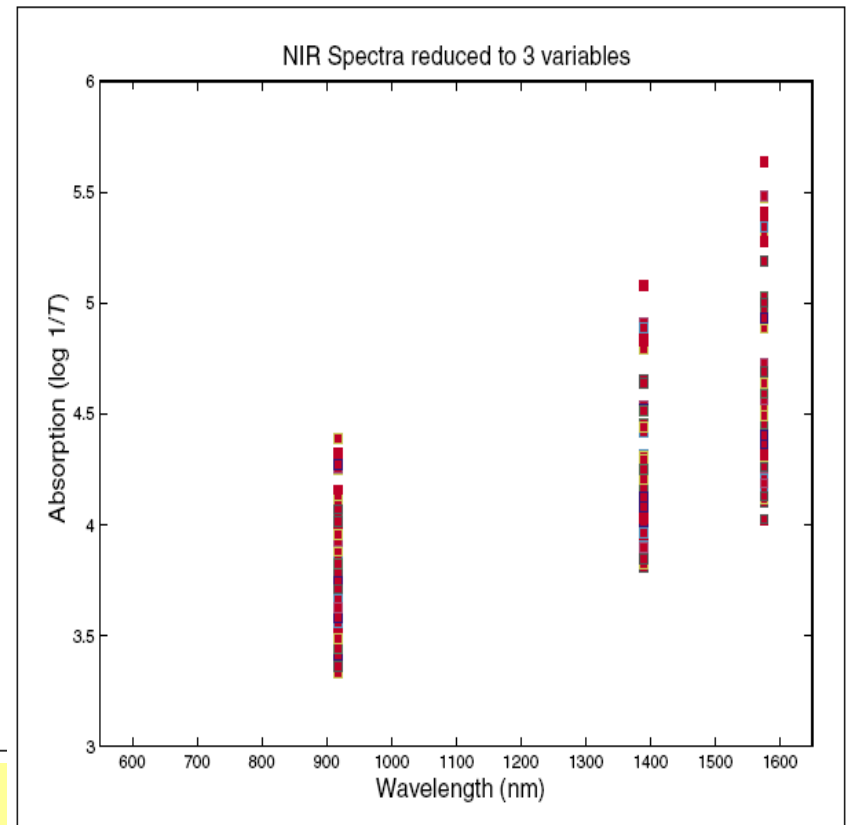
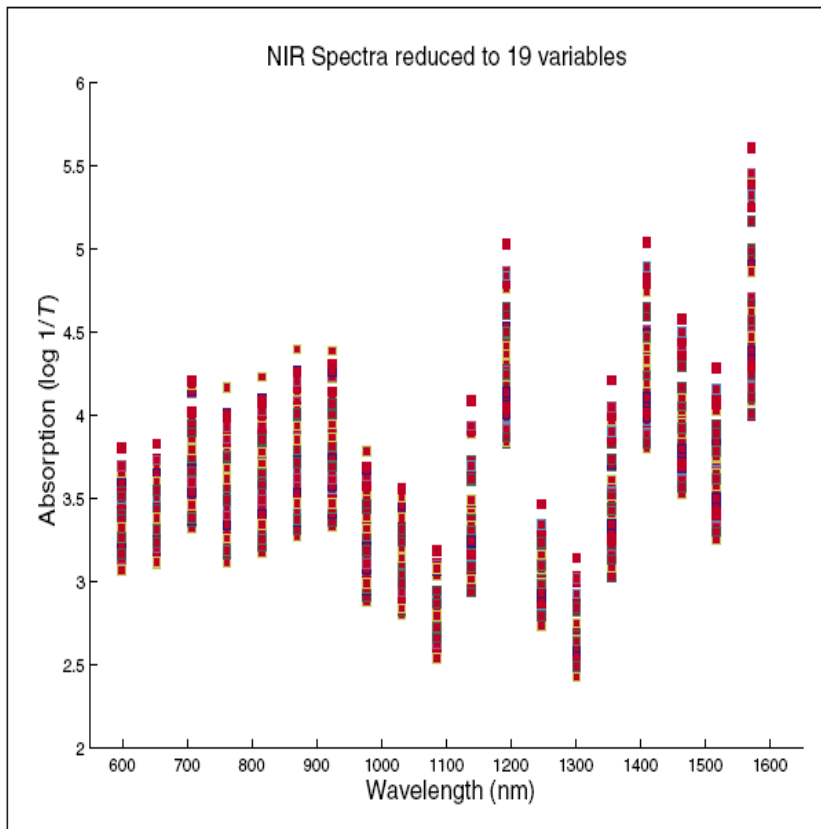
Analýza hlavních komponent

✓ PŘÍKLAD



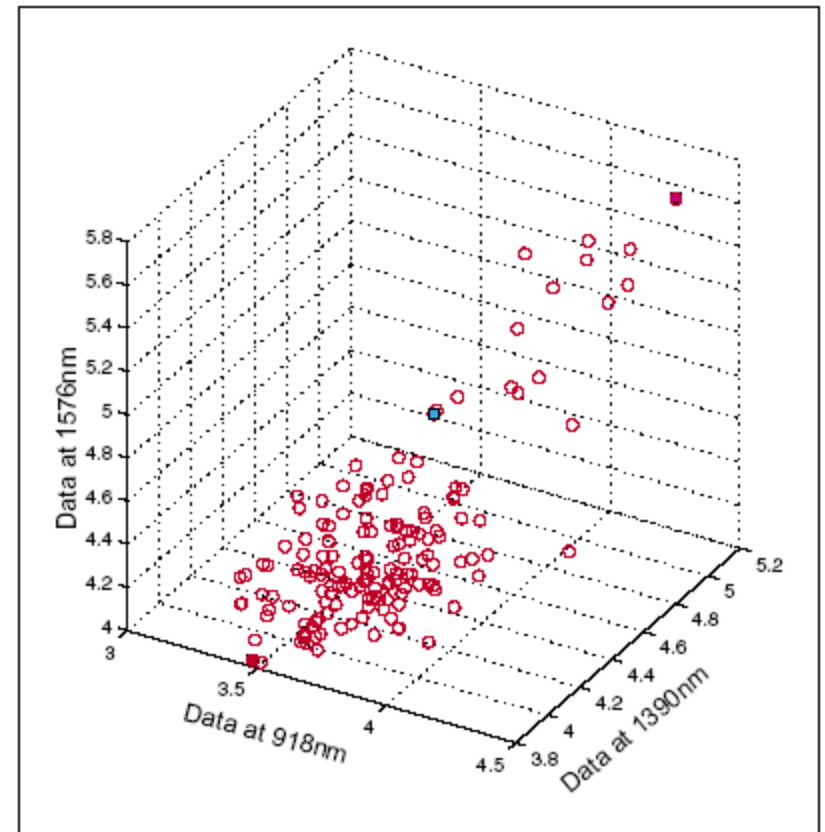
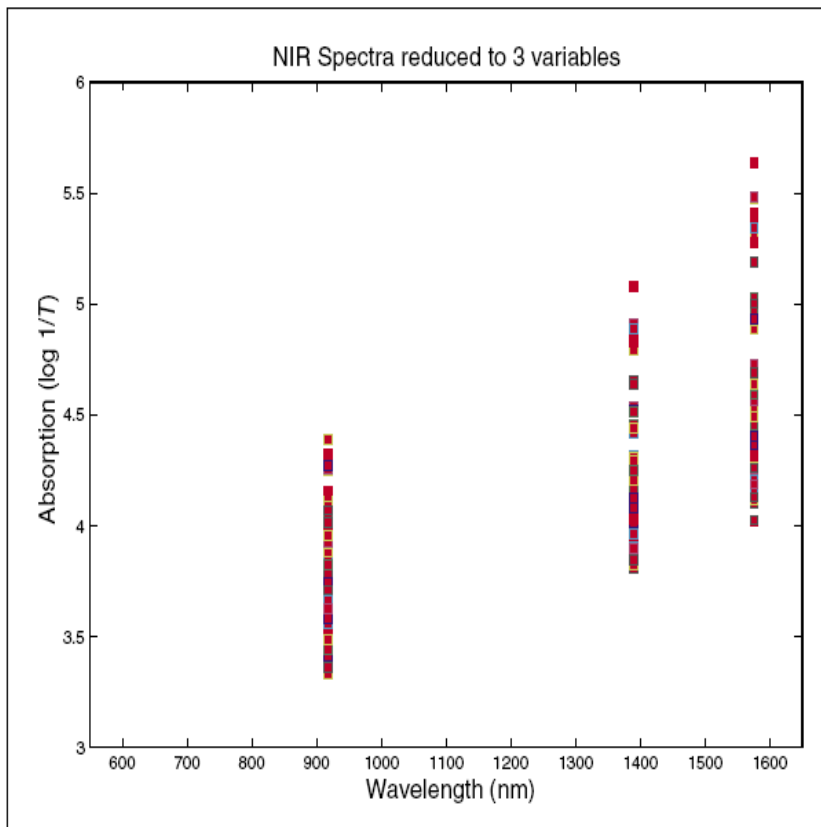
Analýza hlavních komponent

✓ PŘÍKLAD



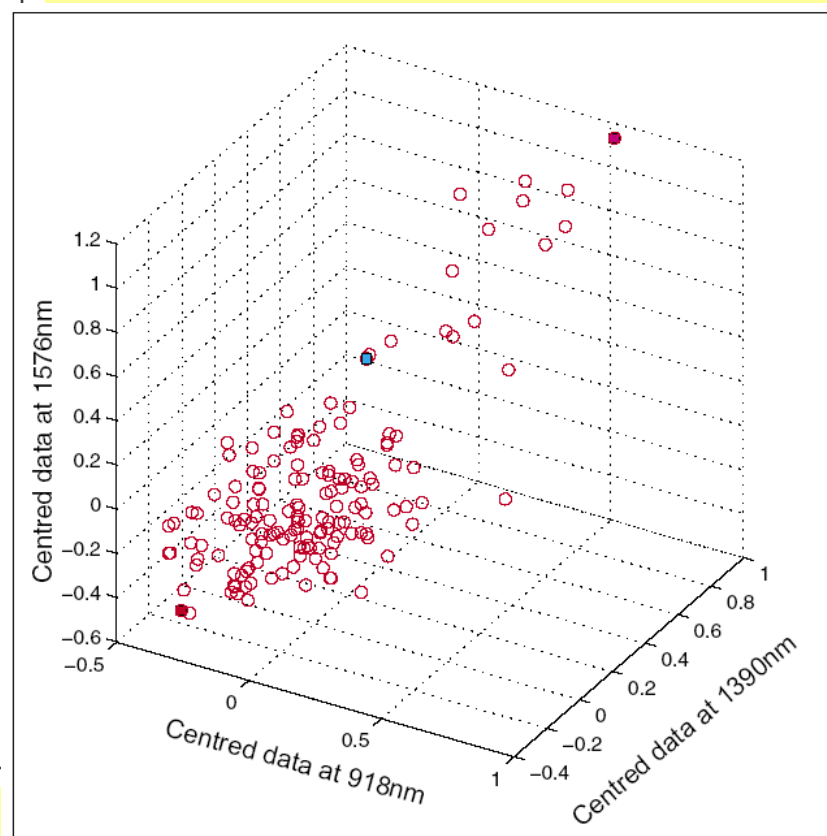
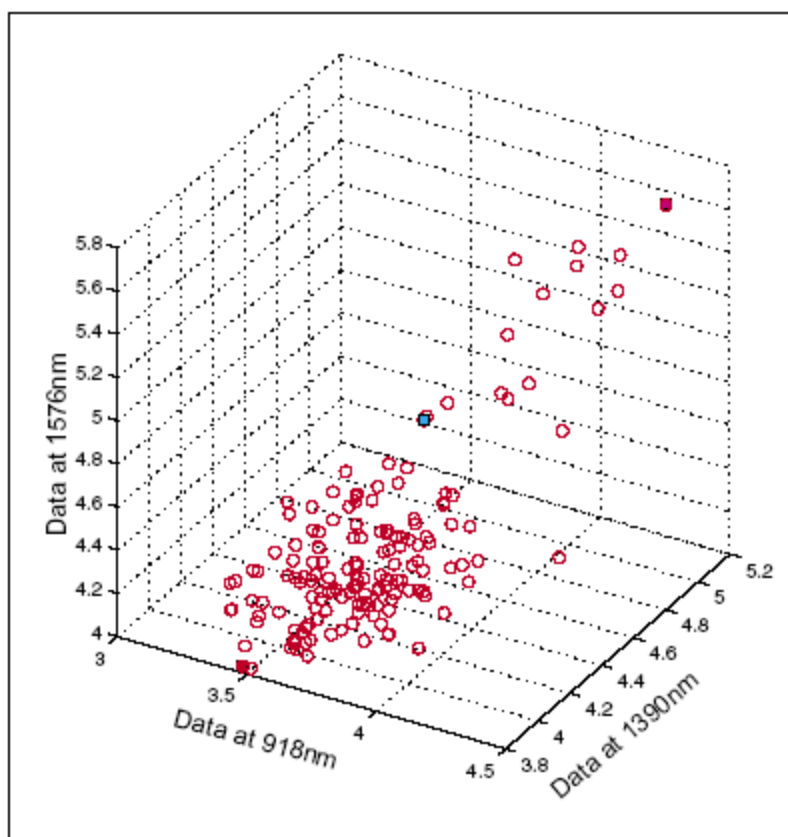
Analýza hlavních komponent

✓ PŘÍKLAD



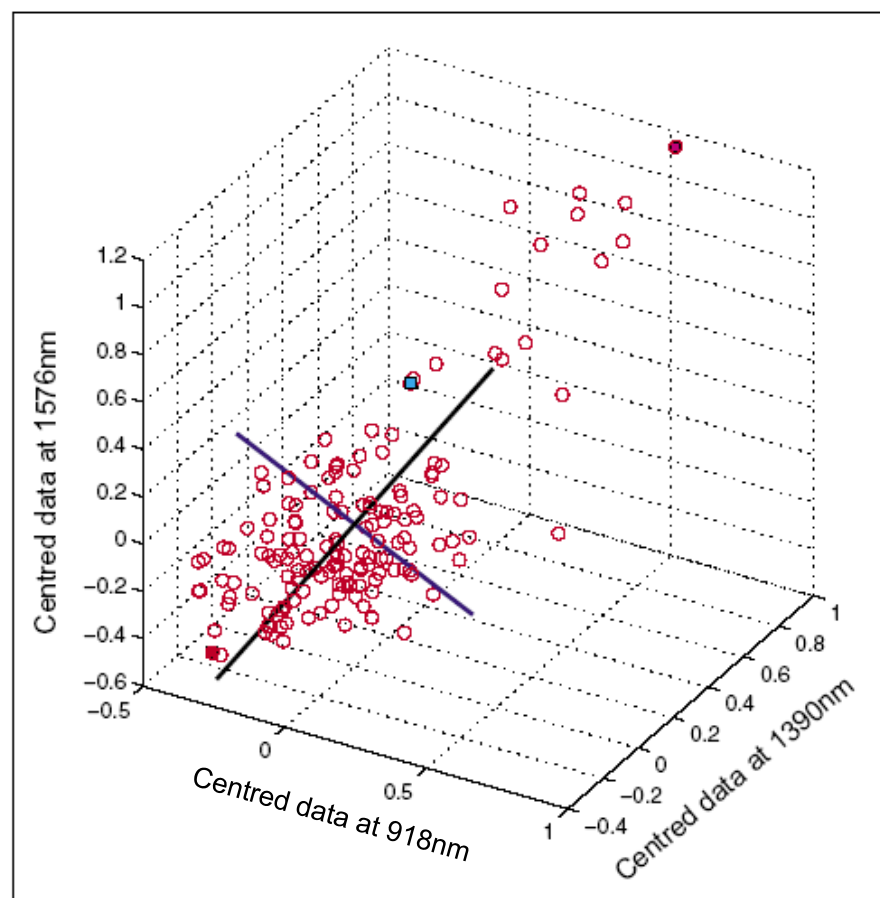
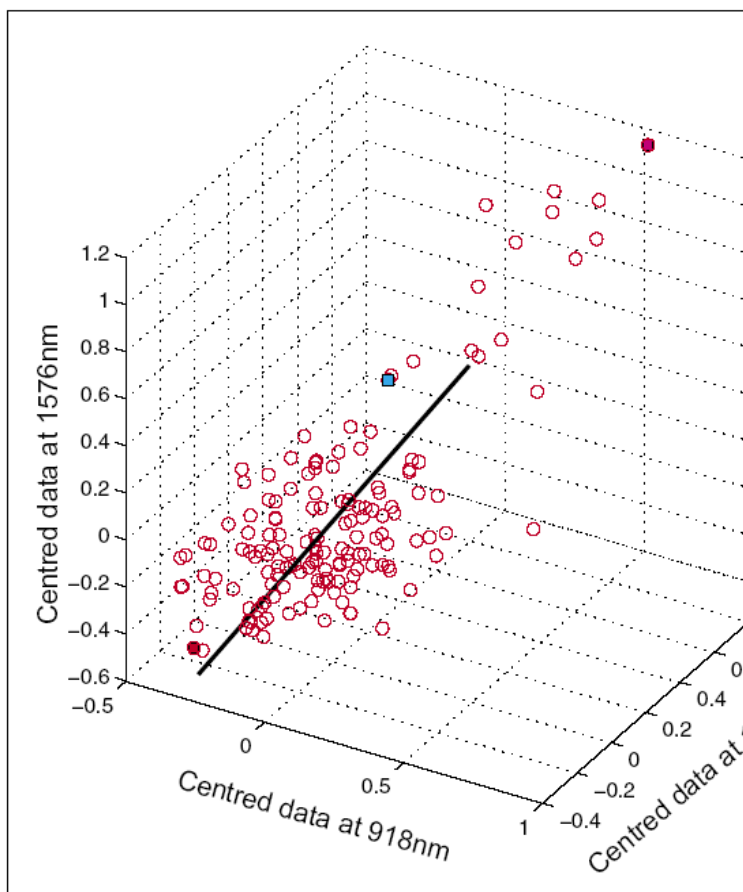
Analýza hlavních komponent

✓ PŘÍKLAD



Analýza hlavních komponent

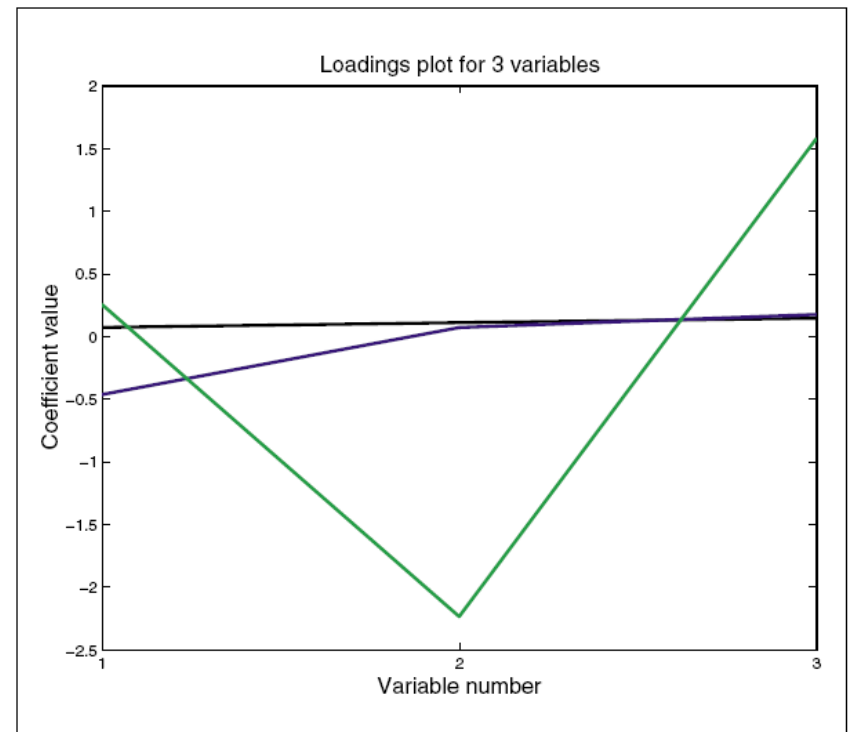
✓ PŘÍKLAD



Analýza hlavních komponent

✓ PŘÍKLAD – zátěže, váhy, loadings

- Velikost absolutní hodnoty
- Znaménko
- Příspěvek dané proměnné k jednotlivým hlavním komponentám

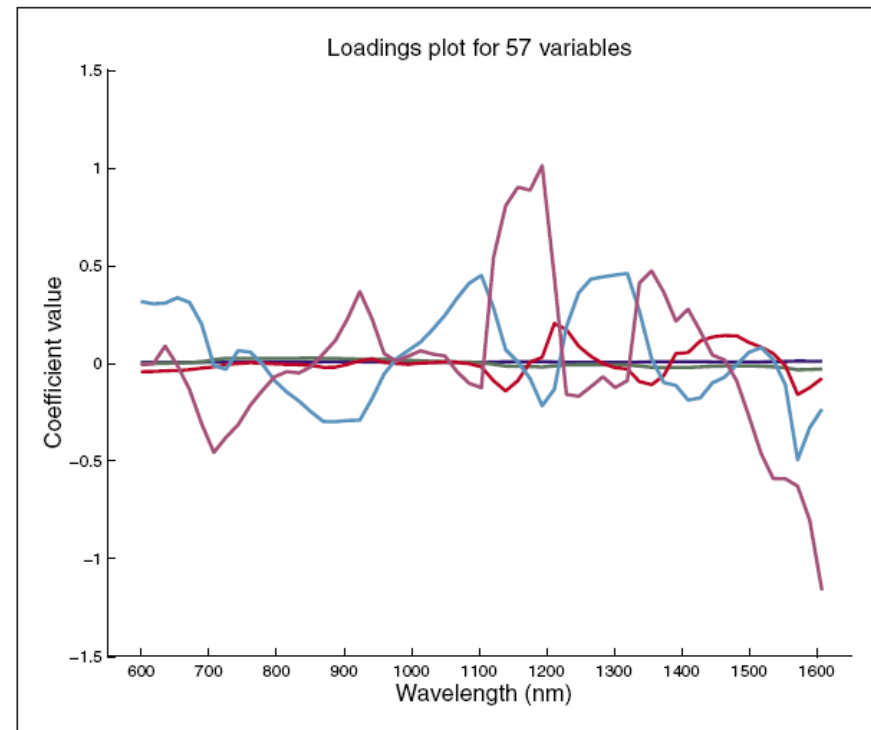
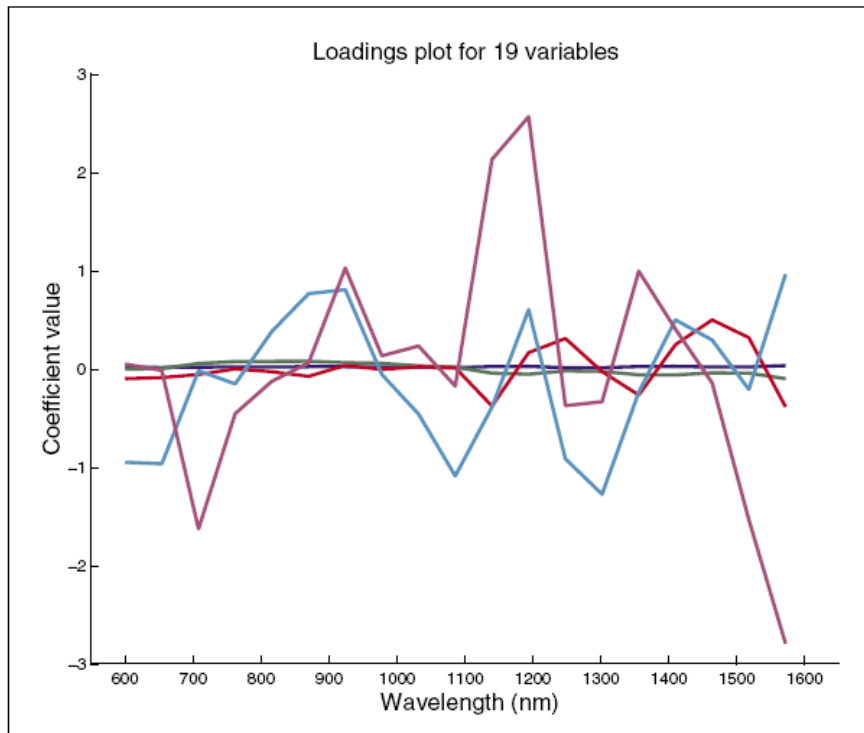


Plot of the weights for each PC.

— 1st PC; — 2nd PC; — 3rd PC.

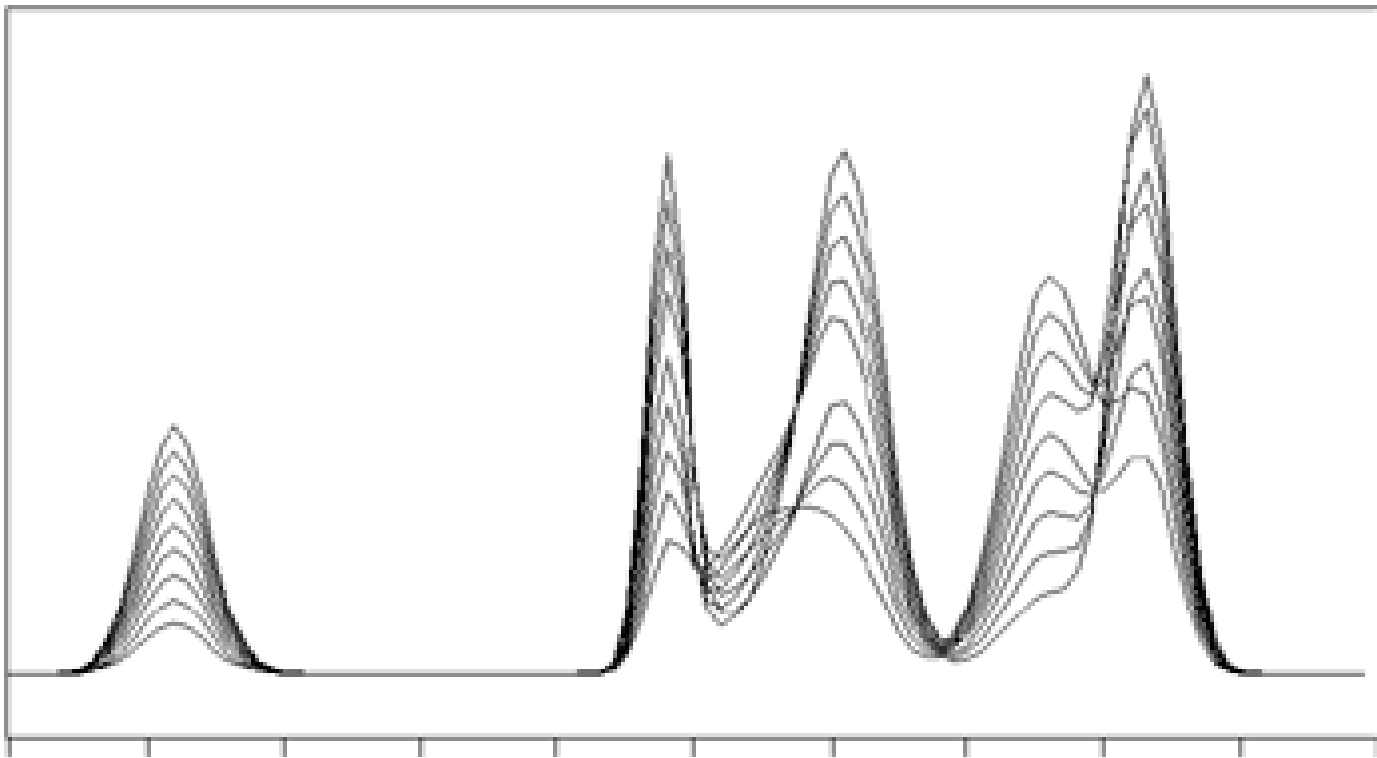
Analýza hlavních komponent

- ✓ PŘÍKLAD – zátěže, váhy, loadings
- Pro více proměnných



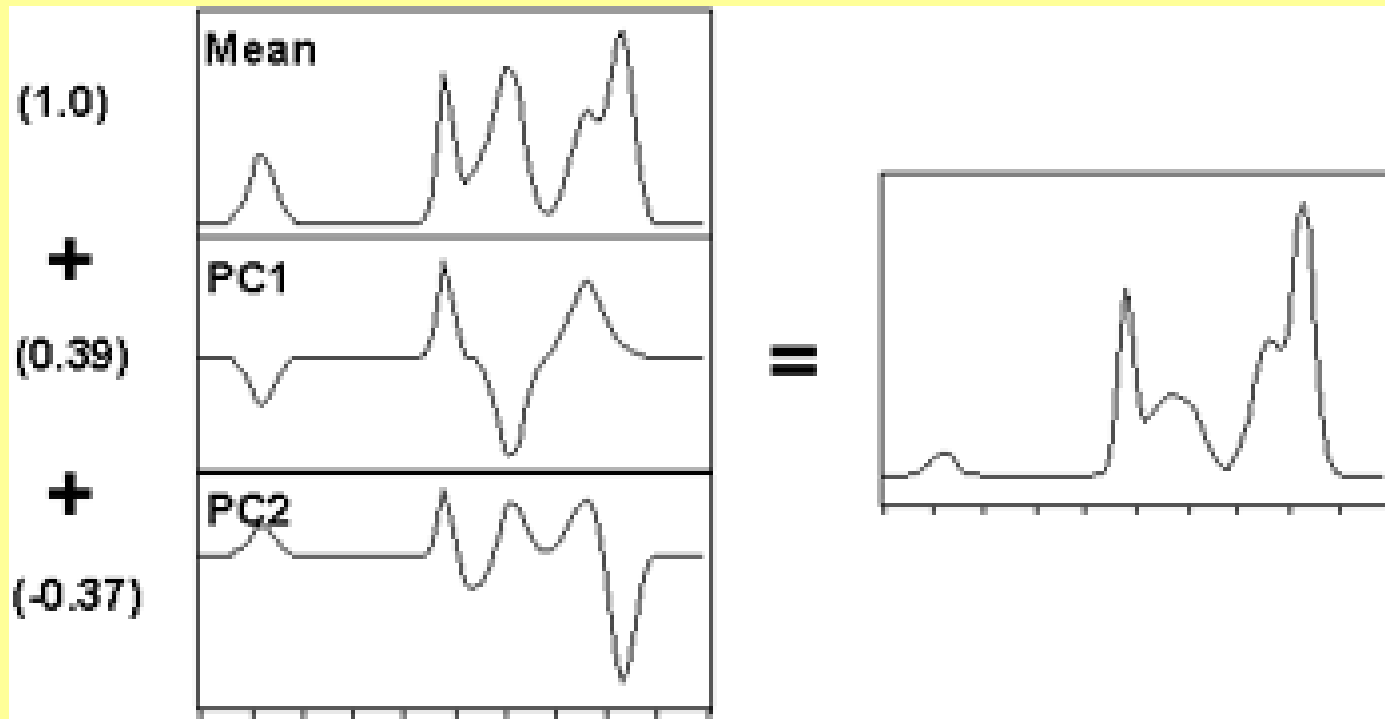
Analýza hlavních komponent

- ✓ Data pro tři složky o různých koncentracích



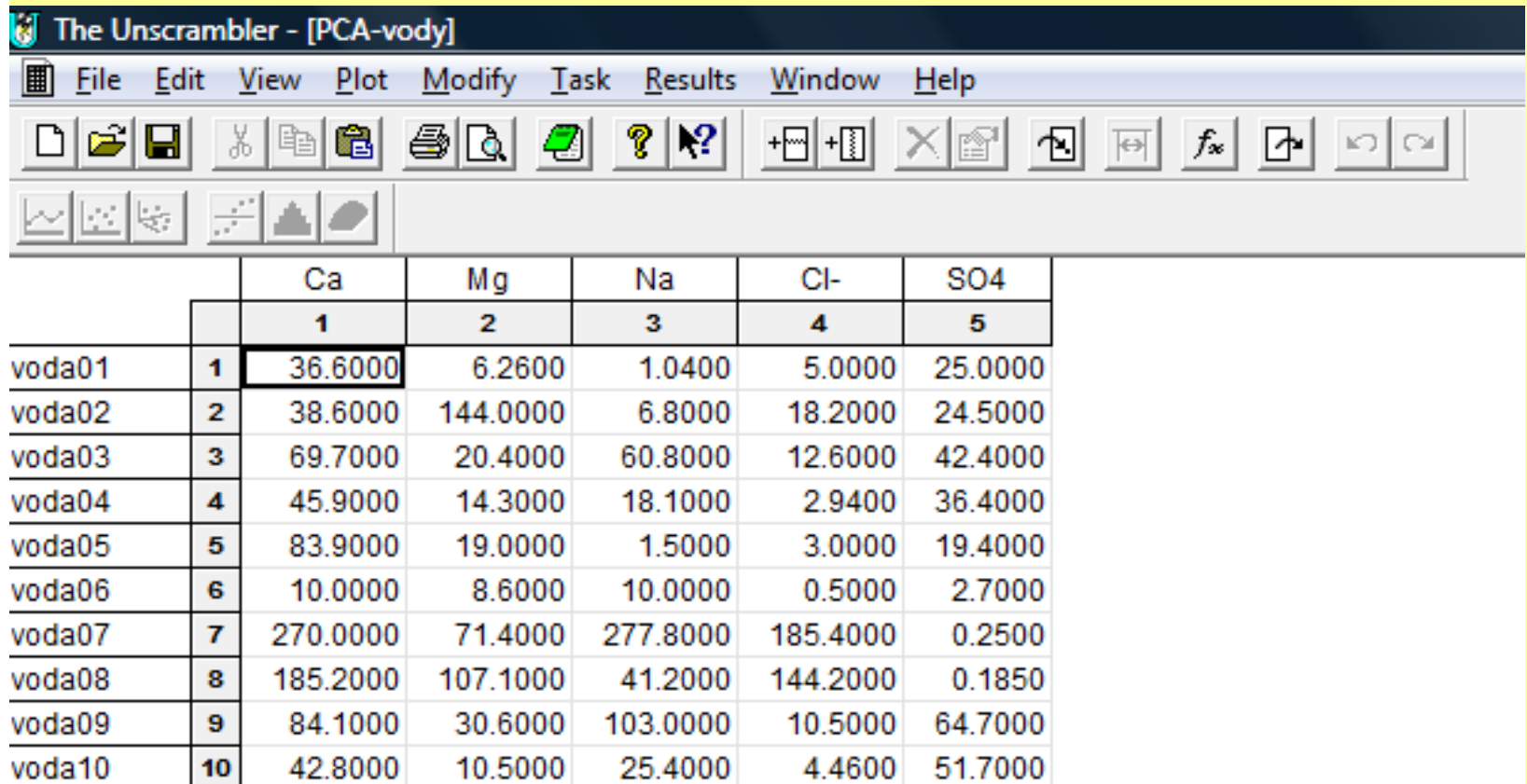
Analýza hlavních komponent

- ✓ Data pro tři složky o různých koncentracích – průměr a popis variability



Analýza hlavních komponent

✓ Příklad – složení vody

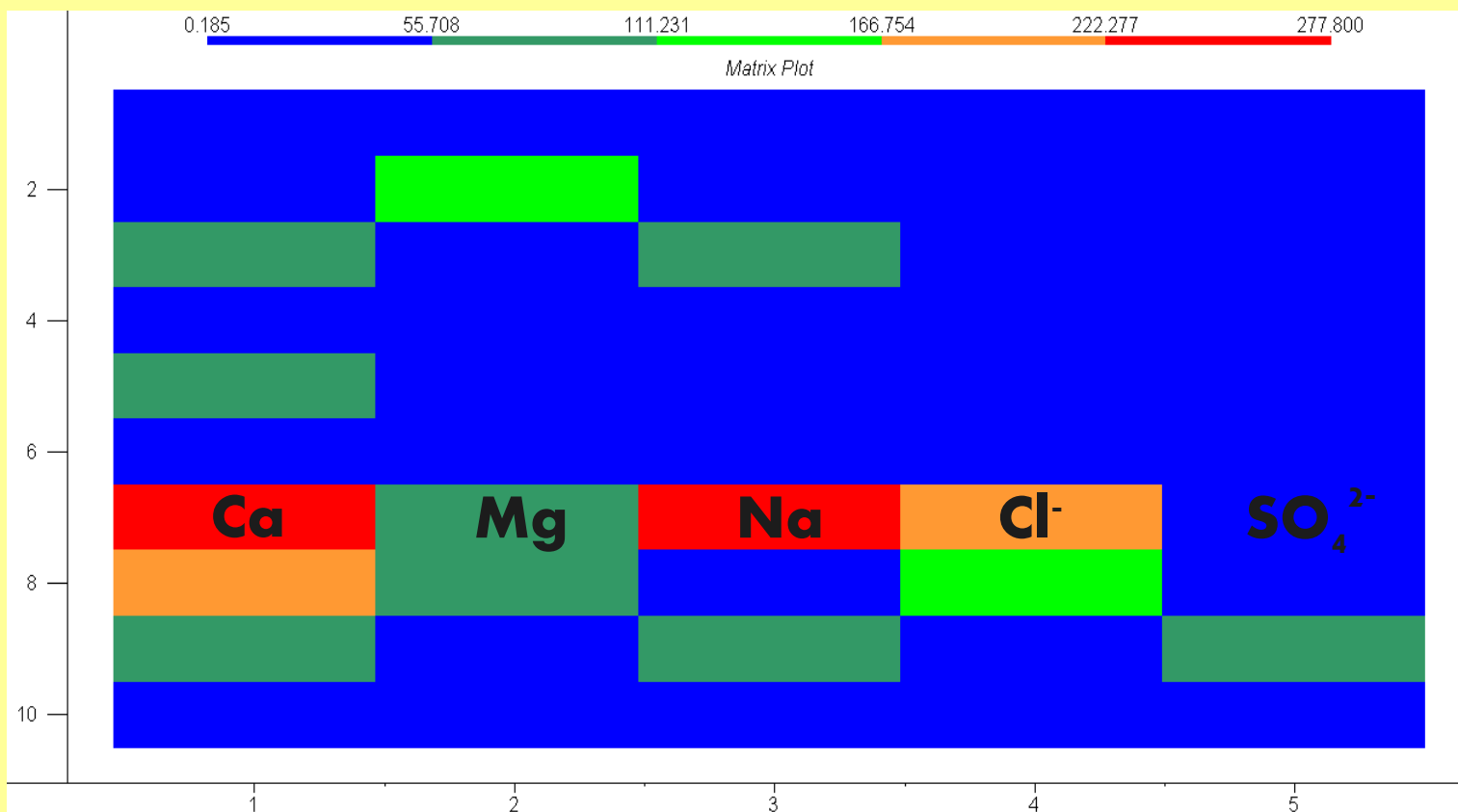


The screenshot shows the software interface for 'The Unscrambler - [PCA-vody]'. The menu bar includes File, Edit, View, Plot, Modify, Task, Results, Window, and Help. The toolbar contains various icons for file operations, editing, and plotting. Below the toolbar is a data table with the following structure:

		Ca	Mg	Na	Cl-	SO4
		1	2	3	4	5
voda01	1	36.6000	6.2600	1.0400	5.0000	25.0000
voda02	2	38.6000	144.0000	6.8000	18.2000	24.5000
voda03	3	69.7000	20.4000	60.8000	12.6000	42.4000
voda04	4	45.9000	14.3000	18.1000	2.9400	36.4000
voda05	5	83.9000	19.0000	1.5000	3.0000	19.4000
voda06	6	10.0000	8.6000	10.0000	0.5000	2.7000
voda07	7	270.0000	71.4000	277.8000	185.4000	0.2500
voda08	8	185.2000	107.1000	41.2000	144.2000	0.1850
voda09	9	84.1000	30.6000	103.0000	10.5000	64.7000
voda10	10	42.8000	10.5000	25.4000	4.4600	51.7000

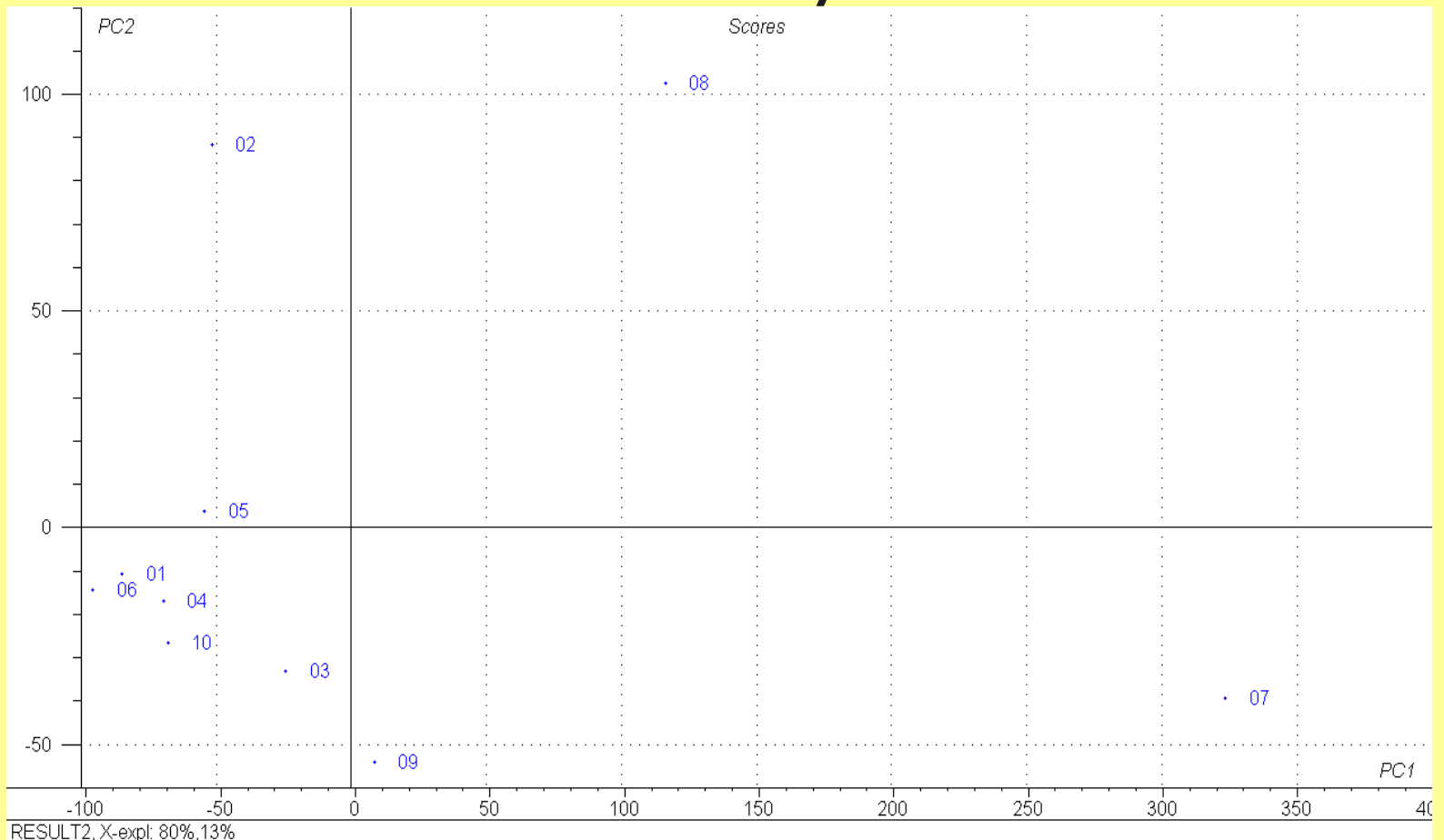
Analýza hlavních komponent

✓ Příklad – složení vody



Analýza hlavních komponent

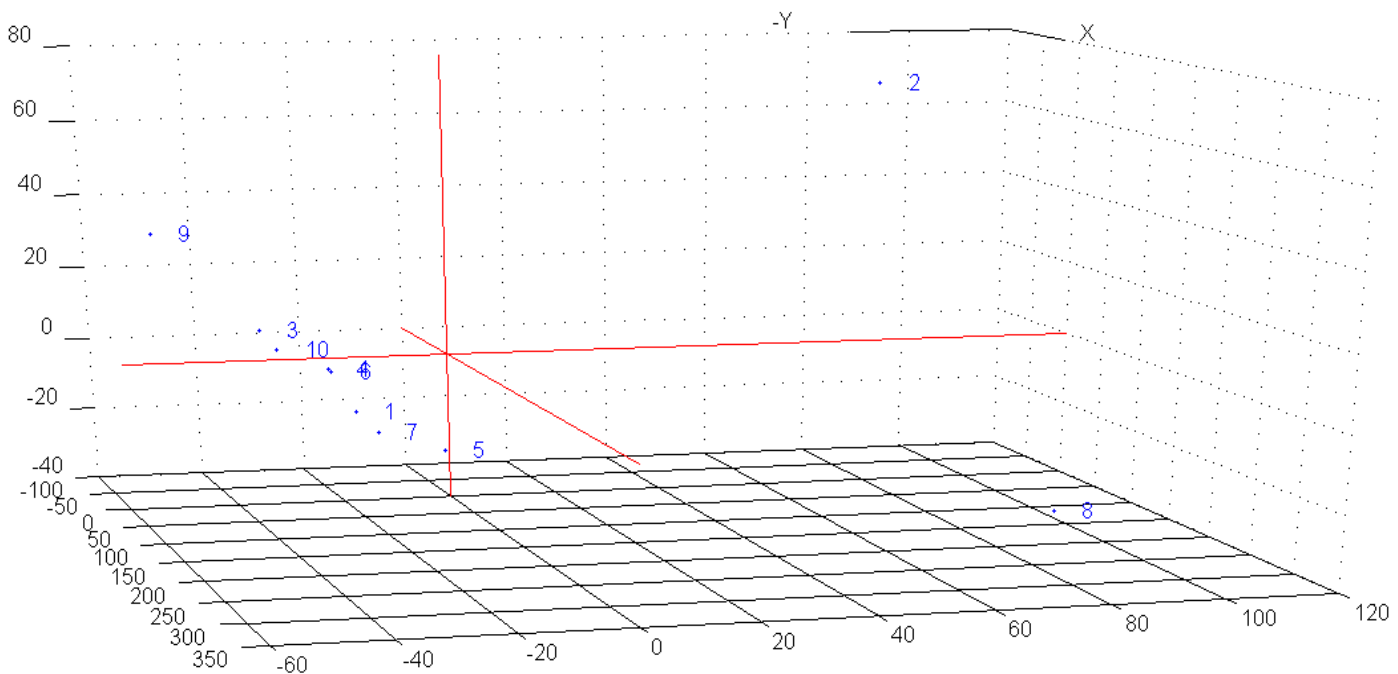
✓ Příklad – složení vody



Analýza hlavních komponent

✓ Příklad – složení vody

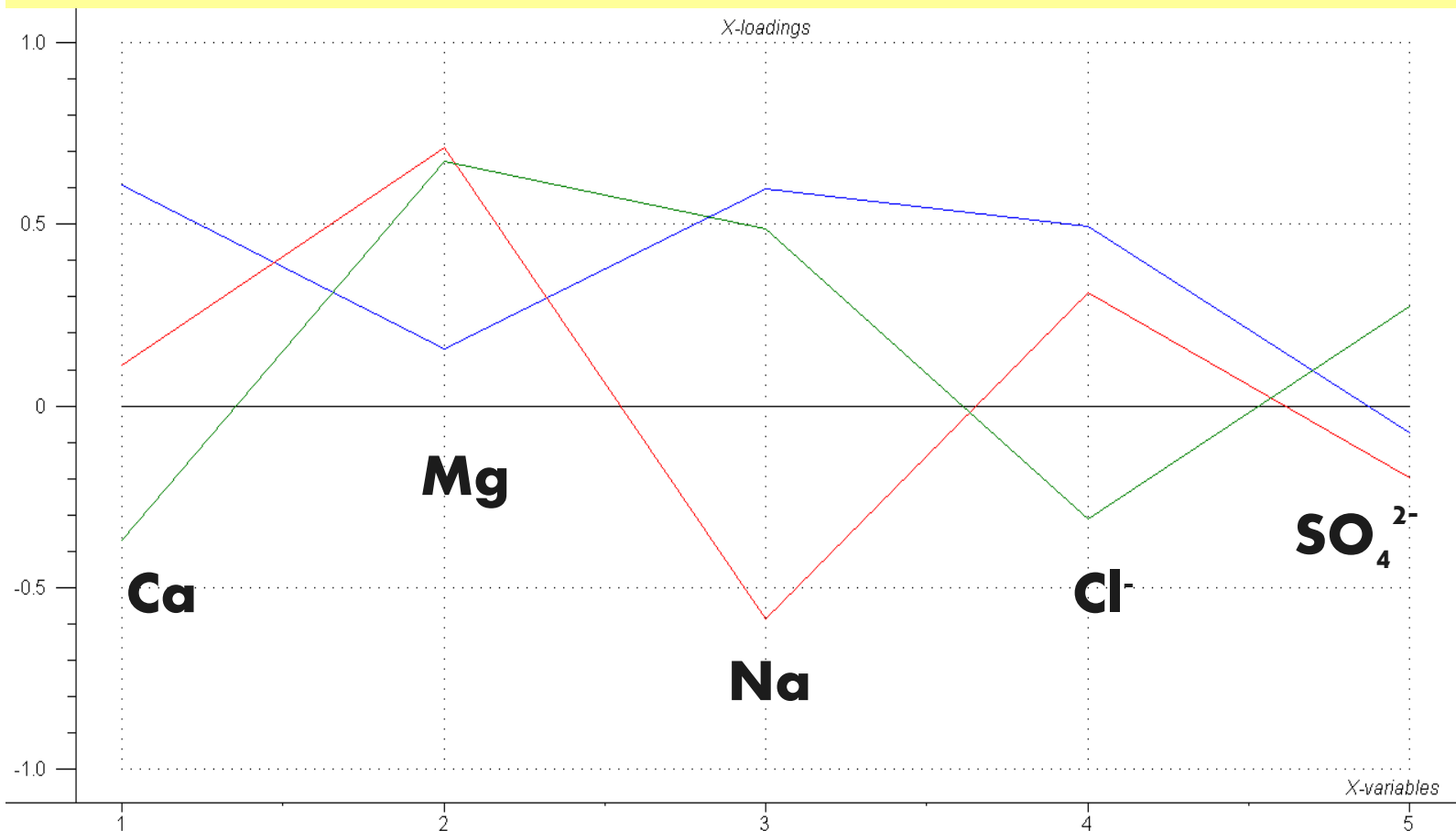
Scores



RESULT2, X-expl: 80%,13%,5%

Analýza hlavních komponent

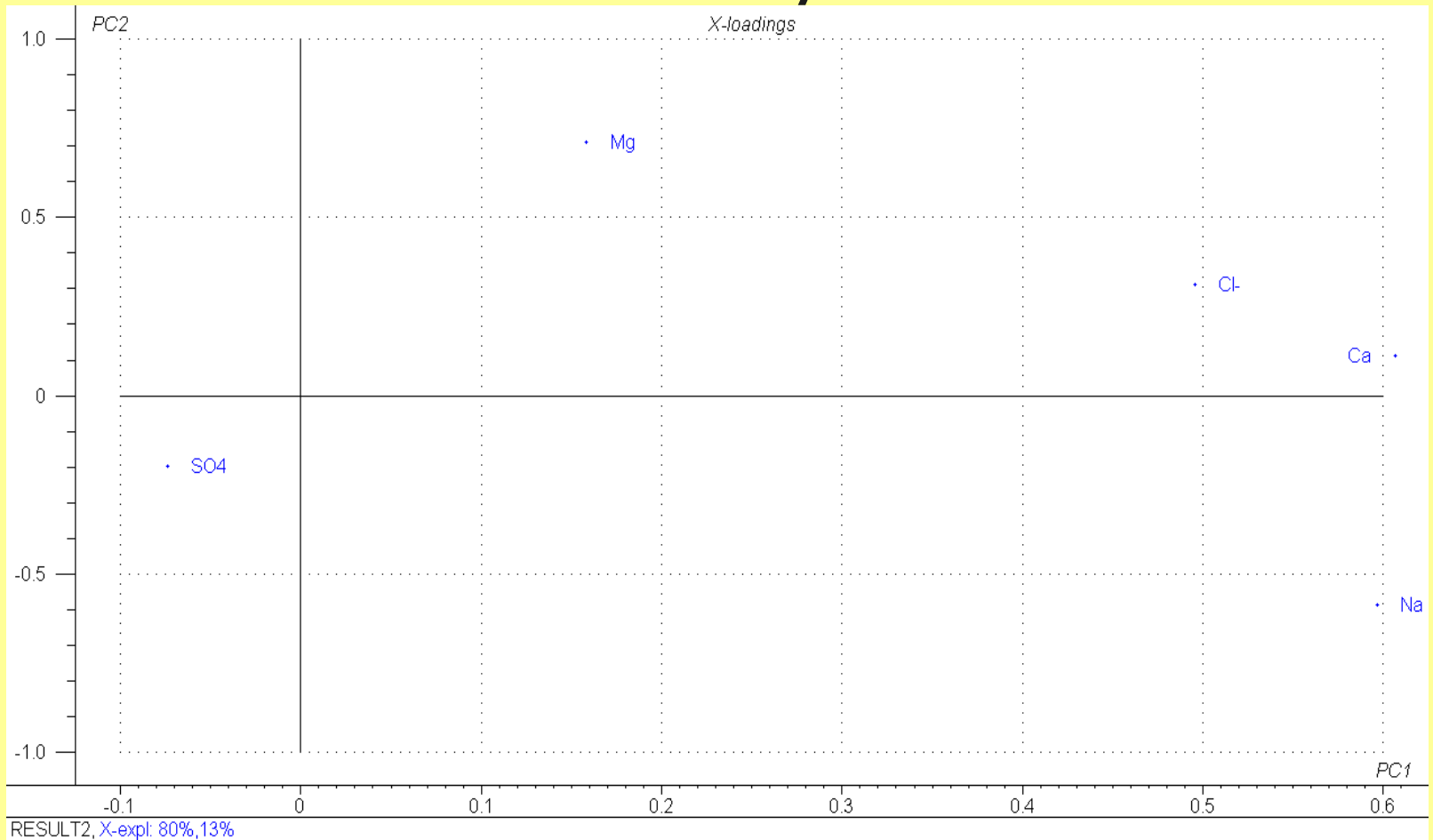
✓ Příklad – složení vody



RESULT2, PC(X-expl): 1(80%) 2(13%) 3(5%)

Analýza hlavních komponent

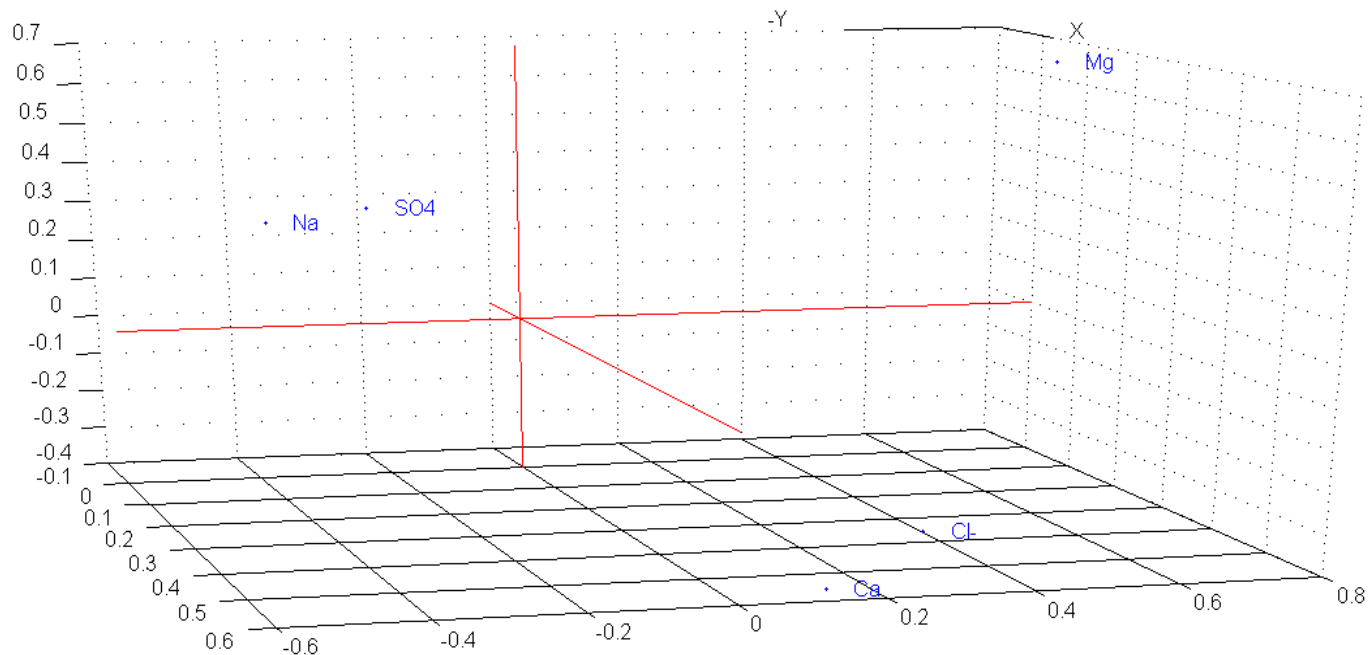
✓ Příklad – složení vody



Analýza hlavních komponent

✓ Příklad – složení vody

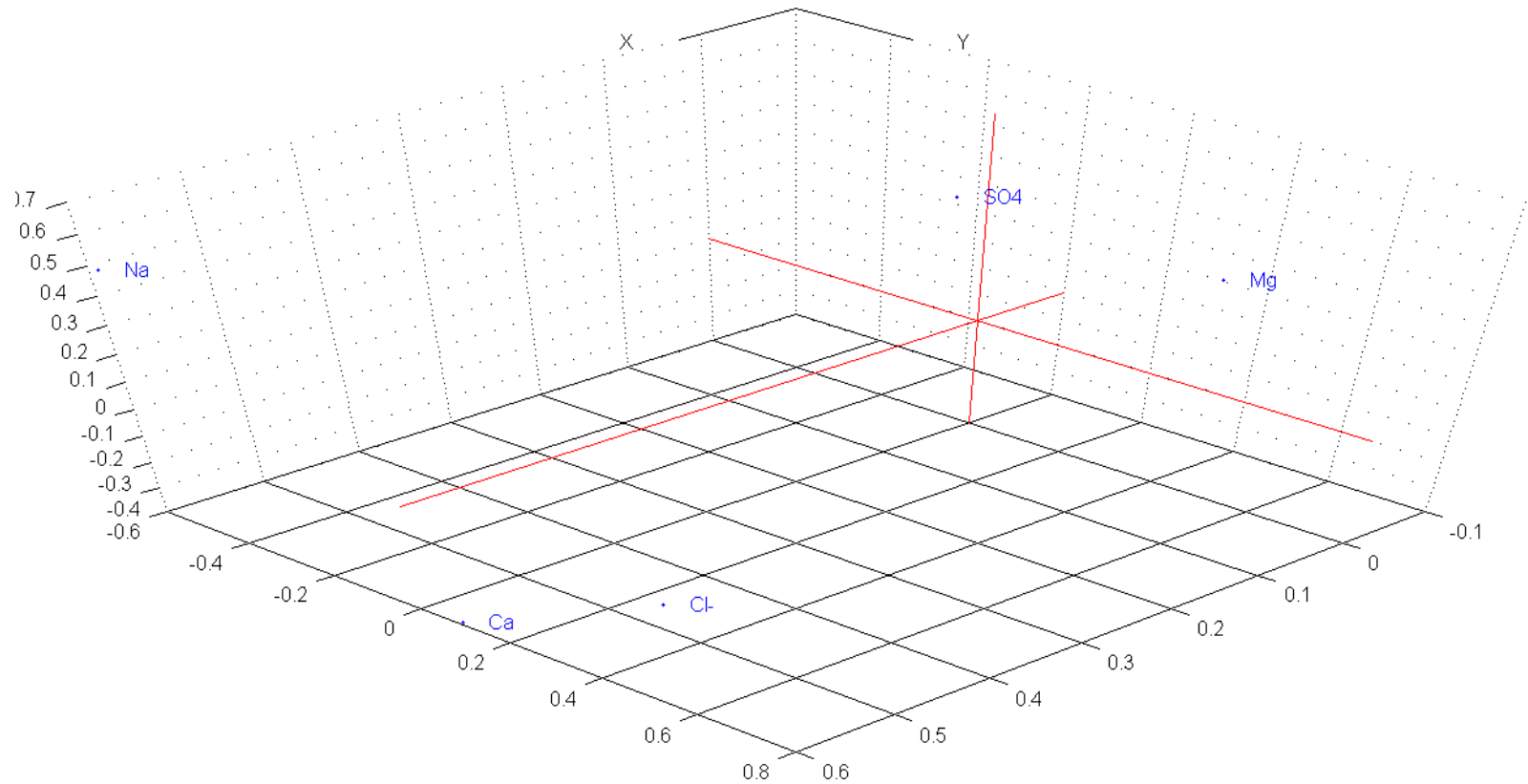
X-loadings



Analýza hlavních komponent

✓ Příklad – složení vody

X-loadings



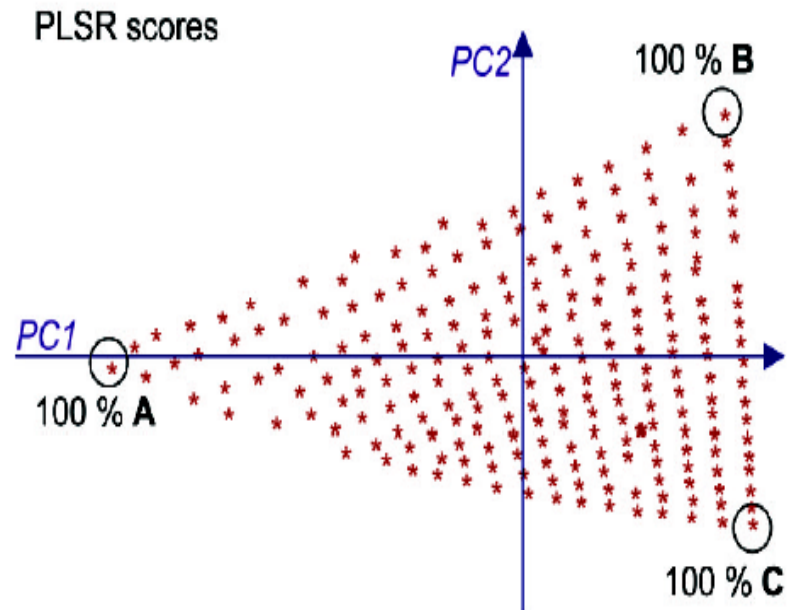
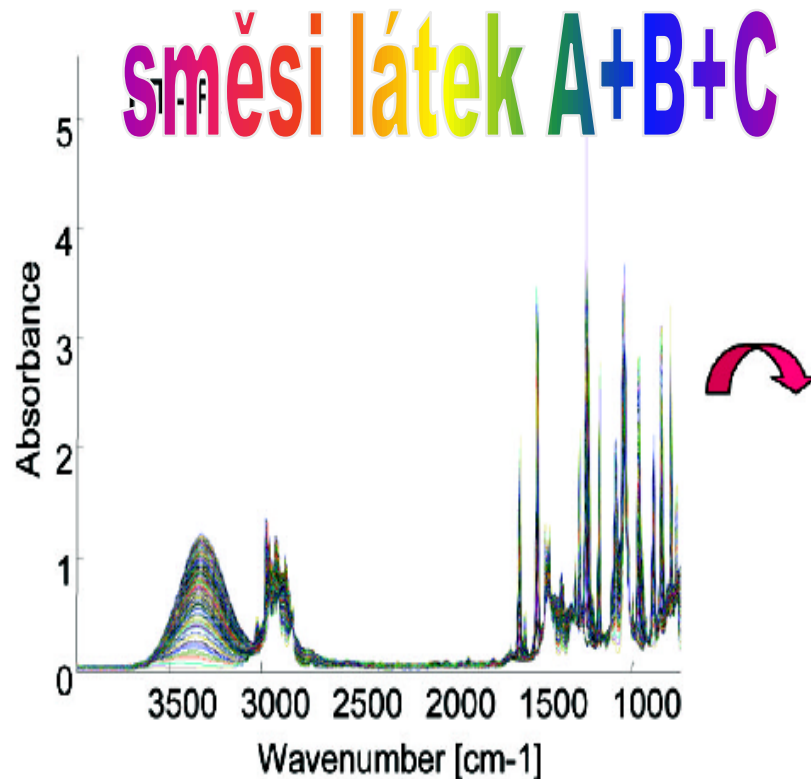
RESULT2, X-expl: 80%,13%,5%

Regrese PCR

- ✓ **regrese hlavních komponent**
PCA + regresní krok ILS
- ✓ **modely pro více sledovaných analytů zároveň - multikomponentní**
- ✓ **separátní modely pro jednotlivé komponenty**
(počítány zároveň)
nemusí být známy všechny komponenty
- ✓ **modely pro celá spektra či široké spektrální intervaly**

Regrese PLS

- ✓ ortogonální transformace dat do systému souřadnic označovaného jako hlavní komponenty - PC
 - redukce počtu potřebných proměnných



Regrese PLS 1

- ✓ **modely vždy pro jeden sledovaný analyt - 1 komponenta**
- ✓ **modely pro celá spektra či široké spektrální intervaly**
- ✓ **kalibrace - validace**
- ✓ **hledání optimálního počtu PC's**

Regrese PLS 2

- ✓ modely pro více sledovaných analytů zároveň - multikomponentní**
- ✓ nemusí být známy všechny komponenty**
- ✓ společný model pro všechny komponenty**
- ✓ modely pro celá spektra či široké spektrální intervaly**
- ✓ kalibrace - validace**
- ✓ hledání optimálního počtu PC's**

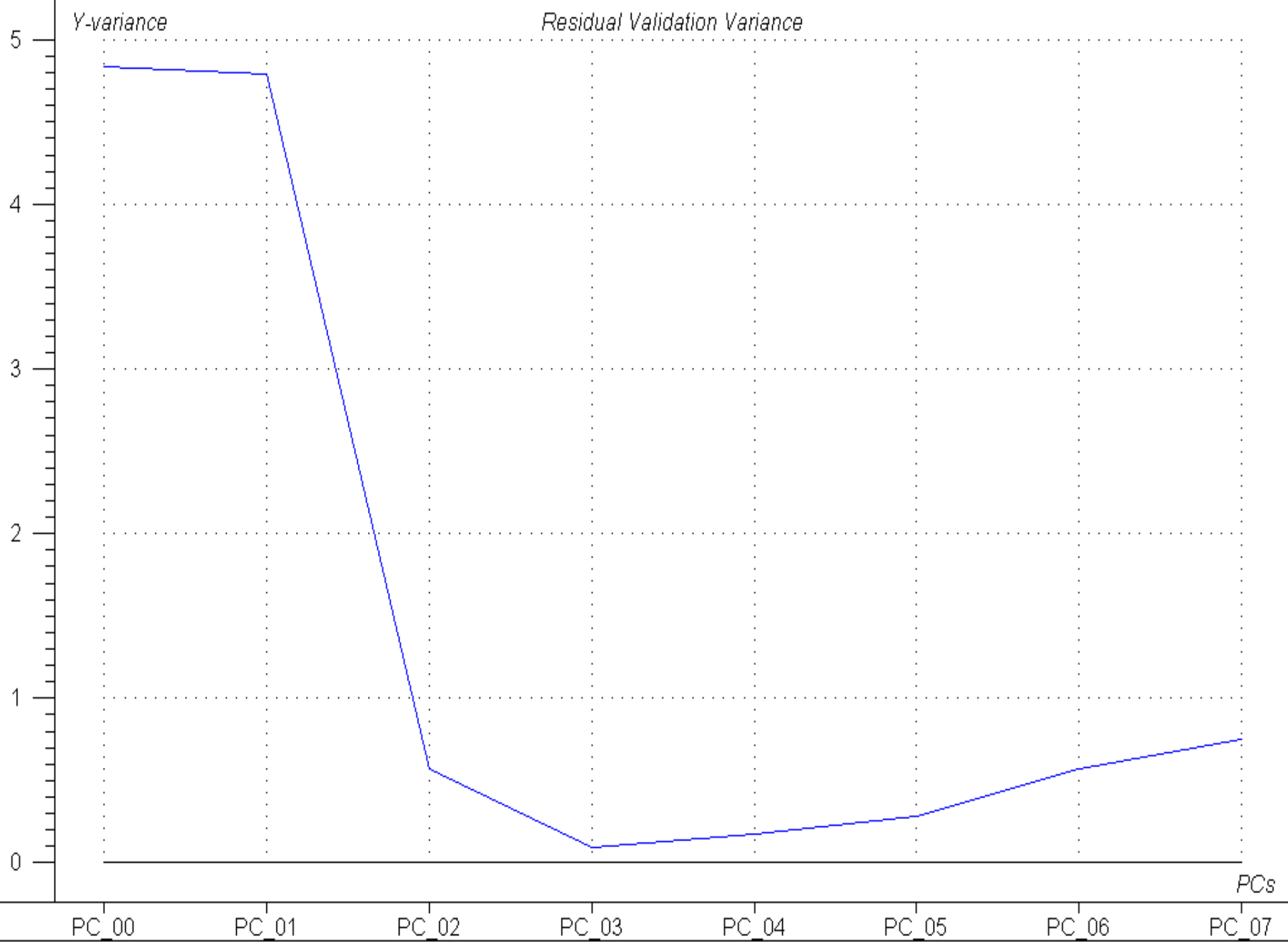
Hledání optimálního počtu hlavních komponent

✓ VYHODNOCENÍ „PRESS“

→ prediction error sum of squares

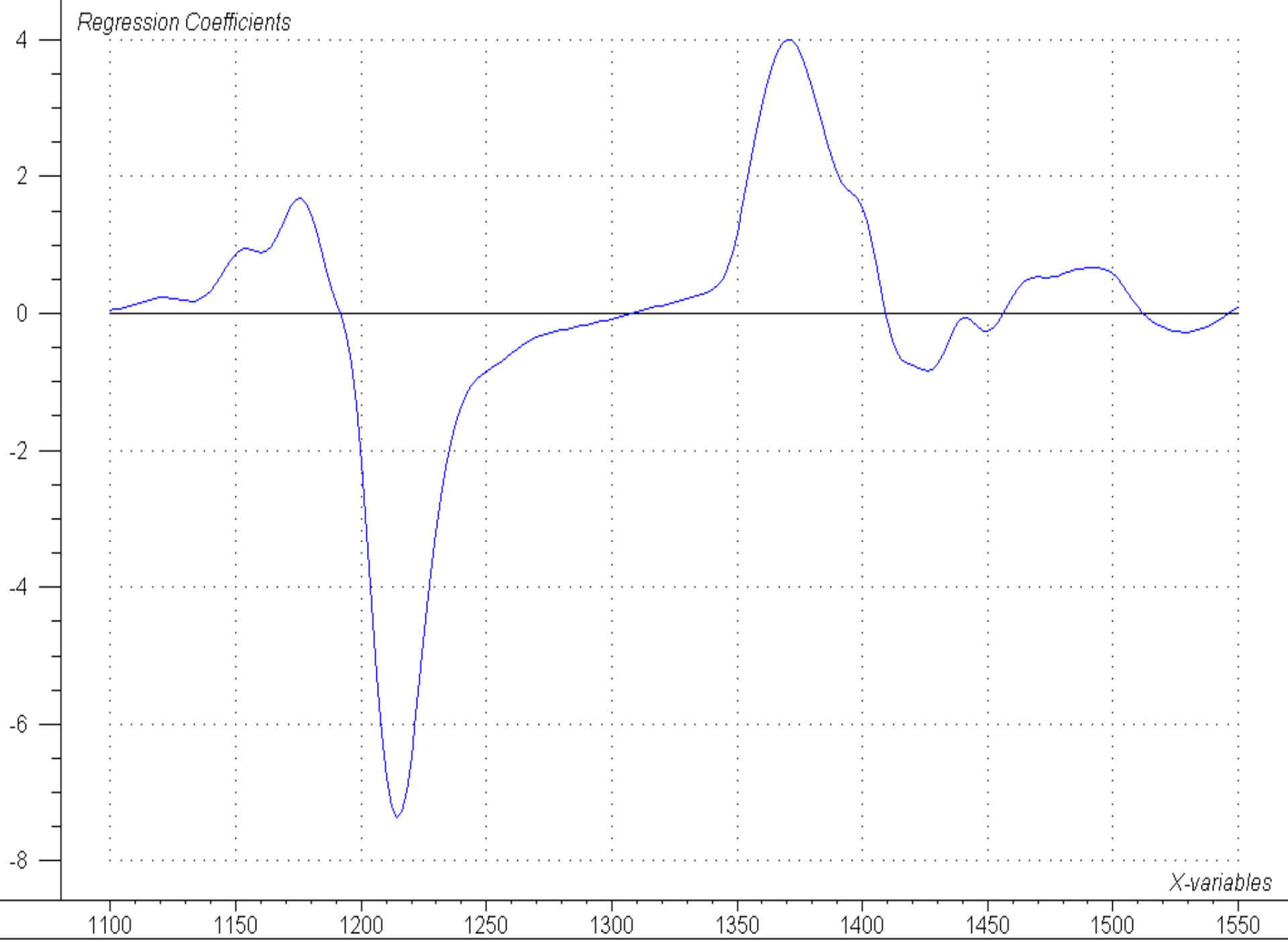
→ počítáno pro všechny zvažované počty hlavních komponent

→ nalezení minima na křivce závislosti „PRESS“ na počtu hlavních komponent



RESULT4, Variable: *v.Total*

Regression Coefficients



RESULT4, (Y-var, PC): (octane,3)

Revision: 0
Last saved: Tue Nov 16 22:18:08 2004

Method Title

Analysis Type

Quantitative analysis

- Simple Beer's law
- Classical least squares (CLS)
- Stepwise multiple linear regression (SMLR)
- Partial least squares (PLS)
- Principal component regression (PCR)
- Undecided

Classification

- Similarity match
- Distance match
- Discriminant analysis
- Search standards
- QC Compare search

Measurement

- Measurement only

Výběr metody kvantitativní analýzy či klasifikace

Developer's Name

Method Description

Výběr a popis kalibračních a validačních standardů

TQ Analyst - [F:\Voslar\TQ\PLS-Voslar-02-upr02.qnt]

File Edit View Diagnostics Window Help

Calibrate Quantify Explain Close Performance Index: 89.2 Previous: 74.9 Calibrated

Description Pathlength Components Standards Regions Corrections Other Report

Suggest... Evaluate... Open Standard... View Standards Sort Standards Ignore Missing Data

Standards

- Show spectrum titles
- Show spectrum file names
- Allow spectral processing
- Show processed spectra in View Standards
- Restrict Y-axis range in standard spectra
 - Restrict Y-axis range in sample spectra

0.000 Start 1.500 End

Missing Data

Indicator value

Standards Table: 143 Calibration, 50 Validation

Index	Select	Spectrum Title	Usage	síran	sířičitan	S4	S3	thiosíran
10		BSubtraction Result:5mMtetrathionan+1	Calibration	10.0000	0.0000	5.0000	0.0000	10.0000
11		BSubtraction Result:5mMtetrathionan+1	Calibration	10.0000	0.0000	5.0000	0.0000	10.0000
12		BSubtraction Result:5mMtetrathionan+1	Validation	10.0000	0.0000	5.0000	0.0000	10.0000
13		BSubtraction Result:5mMtetrathionan+1	Calibration	10.0000	0.0000	5.0000	0.0000	10.0000
14		BSubtraction Result:5mMtetrathionan+1	Calibration	0.0000	0.0000	5.0000	5.0000	10.0000
15		BSubtraction Result:5mMtetrathionan+1	Calibration	0.0000	0.0000	5.0000	5.0000	10.0000
16		BSubtraction Result:5mMtetrathionan+1	Validation	0.0000	0.0000	5.0000	5.0000	10.0000
17		BSubtraction Result:5mMtetrathionan+1	Calibration	0.0000	0.0000	5.0000	5.0000	10.0000
18		BSubtraction Result:5mMtrithionan+10n	Calibration	10.0000	0.0000	0.0000	5.0000	10.0000
19		BSubtraction Result:5mMtrithionan+10n	Calibration	10.0000	0.0000	0.0000	5.0000	10.0000
20		BSubtraction Result:5mMtrithionan+10n	Calibration	10.0000	0.0000	0.0000	5.0000	10.0000
21		BSubtraction Result:5mMtrithionan+10n	Validation	10.0000	0.0000	0.0000	5.0000	10.0000

Výběr proměnných z kalibračních měření např. výběr spektrálního intervalu

TQ Analyst - [F:\!Voslar\TQ\pokusna-ionty.qnt]

File Edit View Diagnostics Window Help

Calibrate Quantify Explain Close Performance Index: 88.9 Previous: 89.2 Calibrated

Description Pathlength Components Standards **Regions** Corrections Other Report

Suggest... Edit Regions...

Regions Table

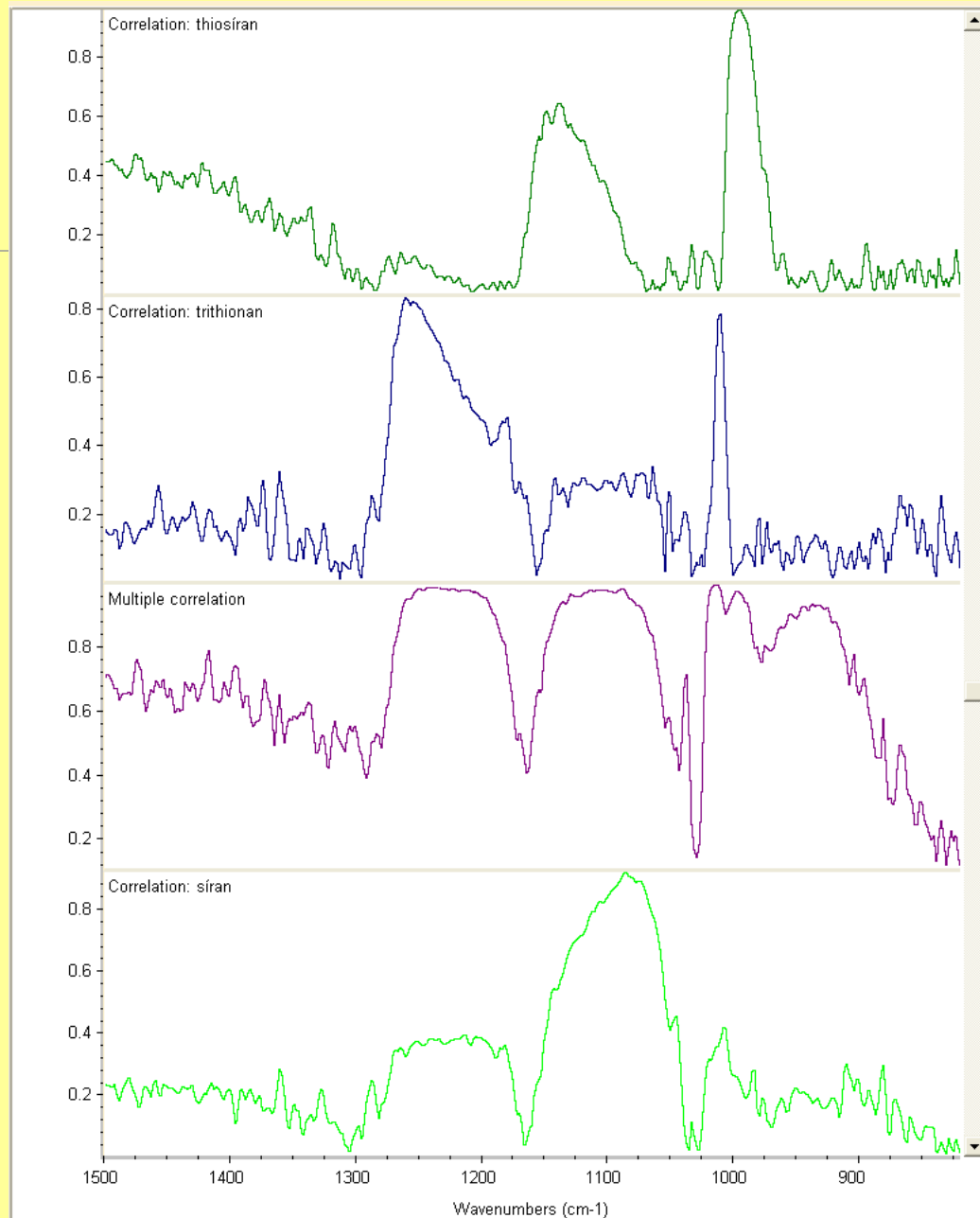
Index	Region Type	Location	% or Ht	Baseline Type	Point 1	Point 2	Offset
1	Spectrum Range	1 306.13		One point	939.16		
		1 031.83		Minimum in range	950.73		
2	Spectrum Range	1 020.16		Linear removed			
		837.62					
3							

Components in Regions Table

Index	Measurement Location / Range	S04	S03	S4	S3	S203
1	1306.13 - 1031.83	+	+	+	+	+
2	1020.16 - 837.62	+	+	+	+	+

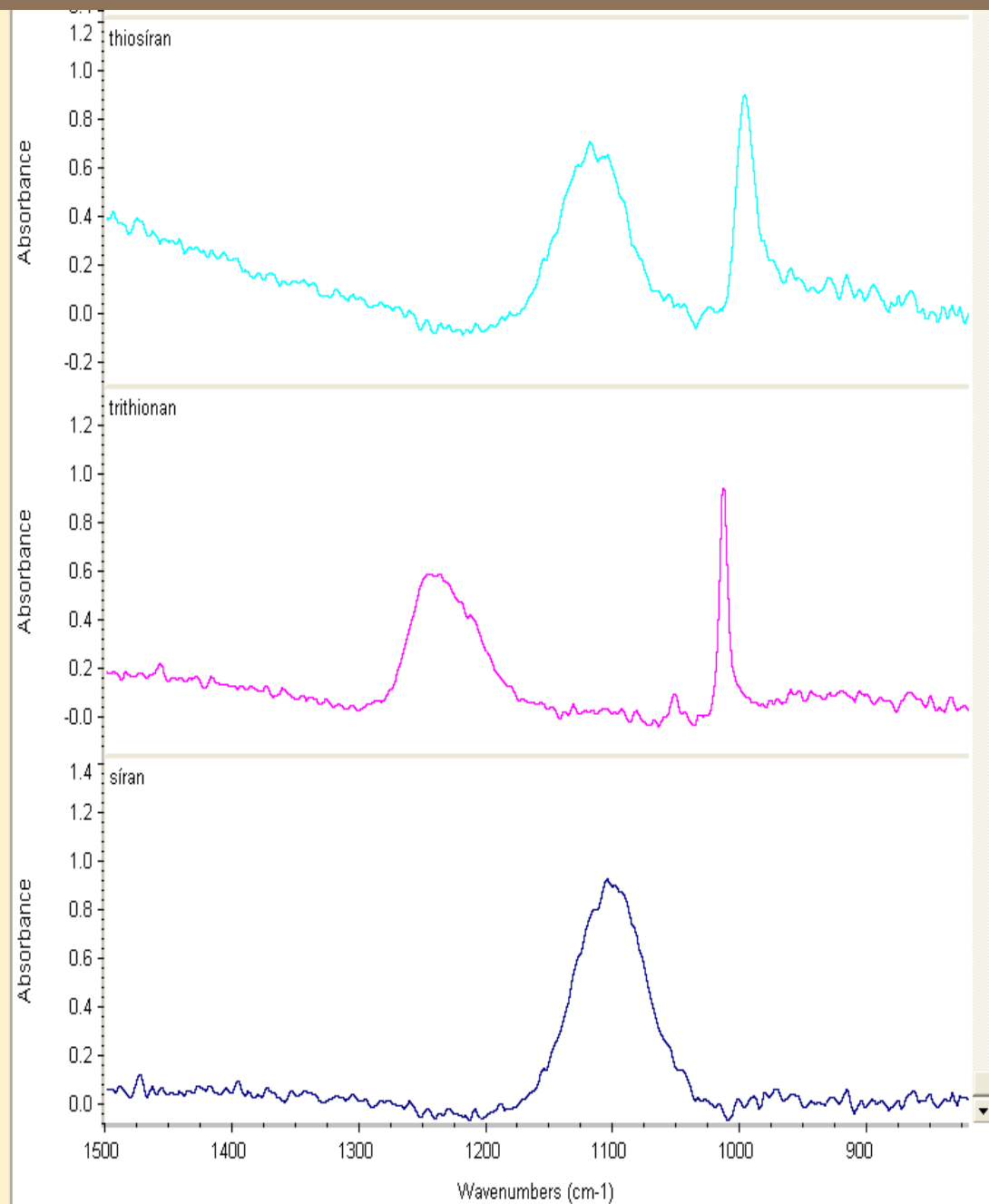
**Výběr
proměnných z
kalibračních
měření
např. výběr
spektrálního
intervalu**

**- využití
korelačních
záznamů pro
optimální
volbu oblasti**



Výběr proměnných z kalibračních měření např. výběr spektrálního intervalu

- využití
spočítaných
(předpovídaných)
spekter čistých
složek



Nastavení dalších parametrů

TQ Analyst - [F:\!Voslar\TQ\pokusna-ionty.qnt]

File Edit View Diagnostics Window Help

Calibrate Quantify Explain Close Performance Index: 88.9 Previous: 89.2 Calibrated

Description Pathlength Components Standards Regions Corrections Other Report

Edit Factors... Merge Like Standards

Data Normalization

- Use mean centering technique
- Use variance scaling technique

Fit Value Algorithm

- Simple (measured from zero)
- Sensitive (measured from the mean standard)

Non-linear PLS

- Allow non-linear fit for each factor

Concentration weighted PLS

- Weight by component concentration values for each standard

PLS Factors

- Always use one-at-a-time cross validation

Automatic Update

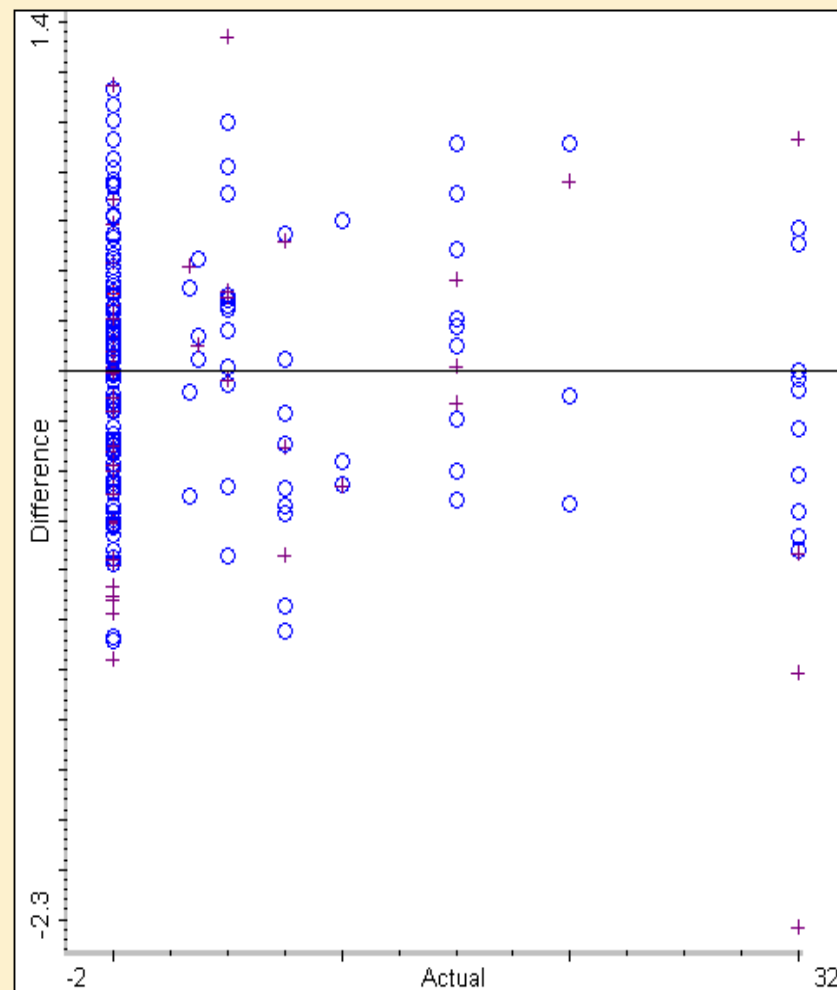
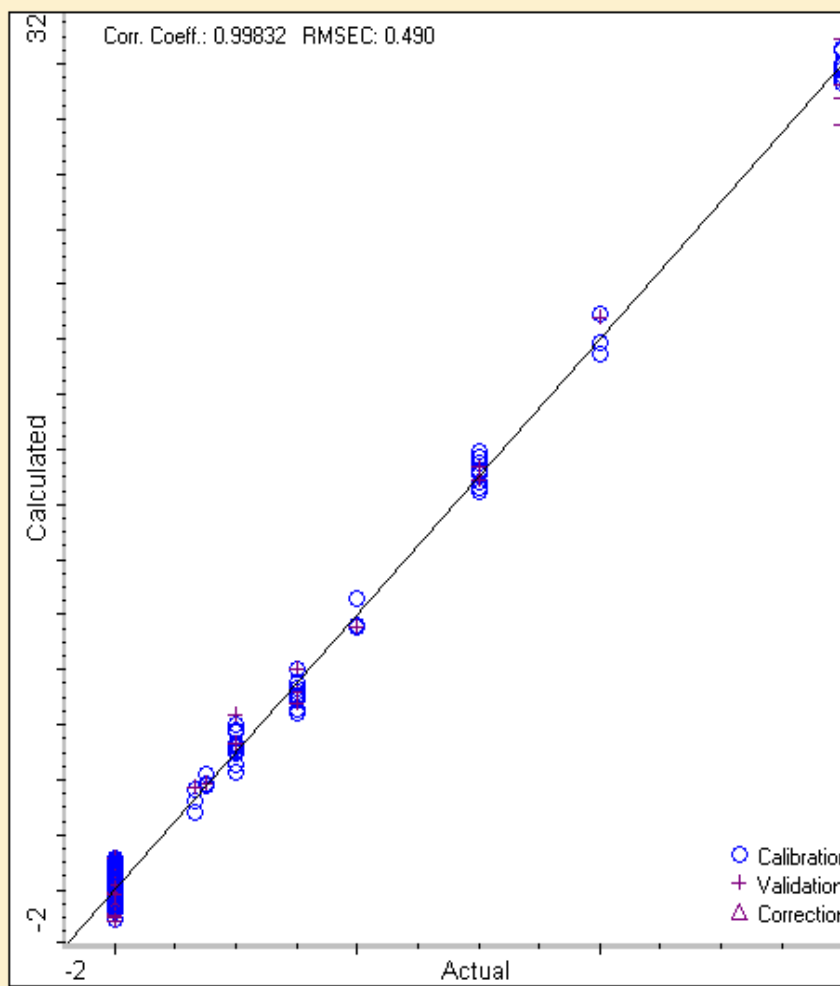
- Update number of factors used when calibration is changed

Factors for last calibration

Index	Component	Factors Calculated	Factors Used	Factors Suggested	Critical RMSECV
1	síran	10	7	7	0.000
2	siřičitan	10	6	6	0.000
3	tetrathionan	10	8	8	0.000
4	trithionan	10	5	5	0.000

Výsledky kalibrace

- predikované vs. zadané hodnoty
- difference



Výsledky kalibrace

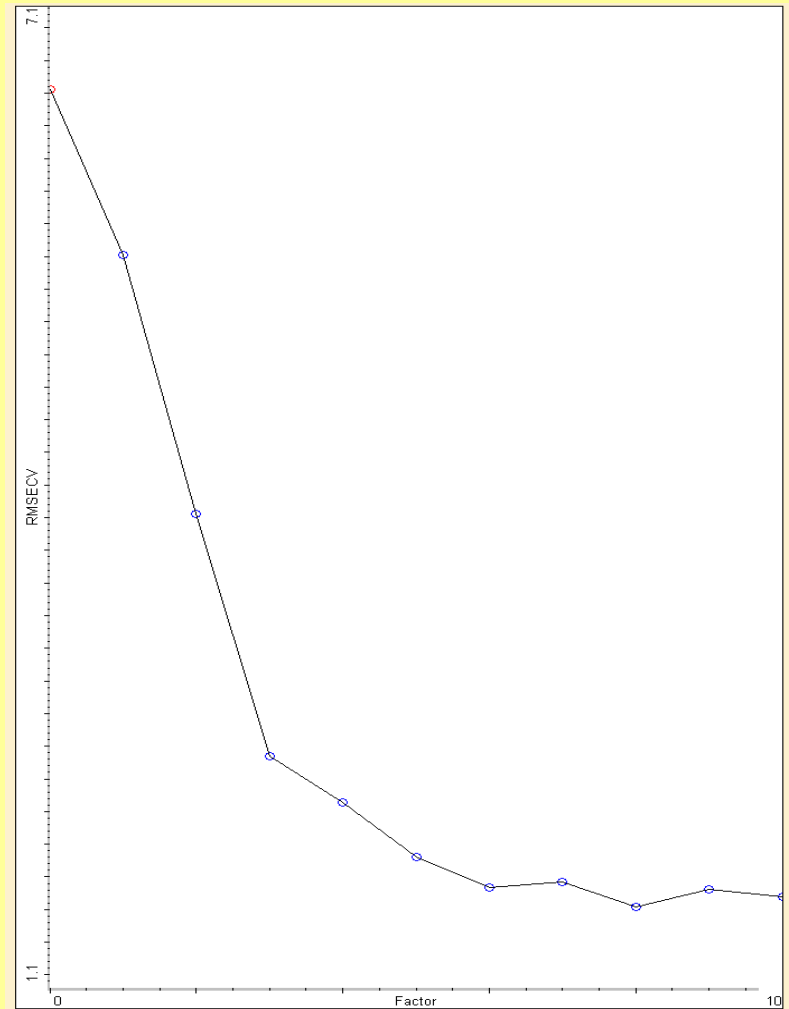
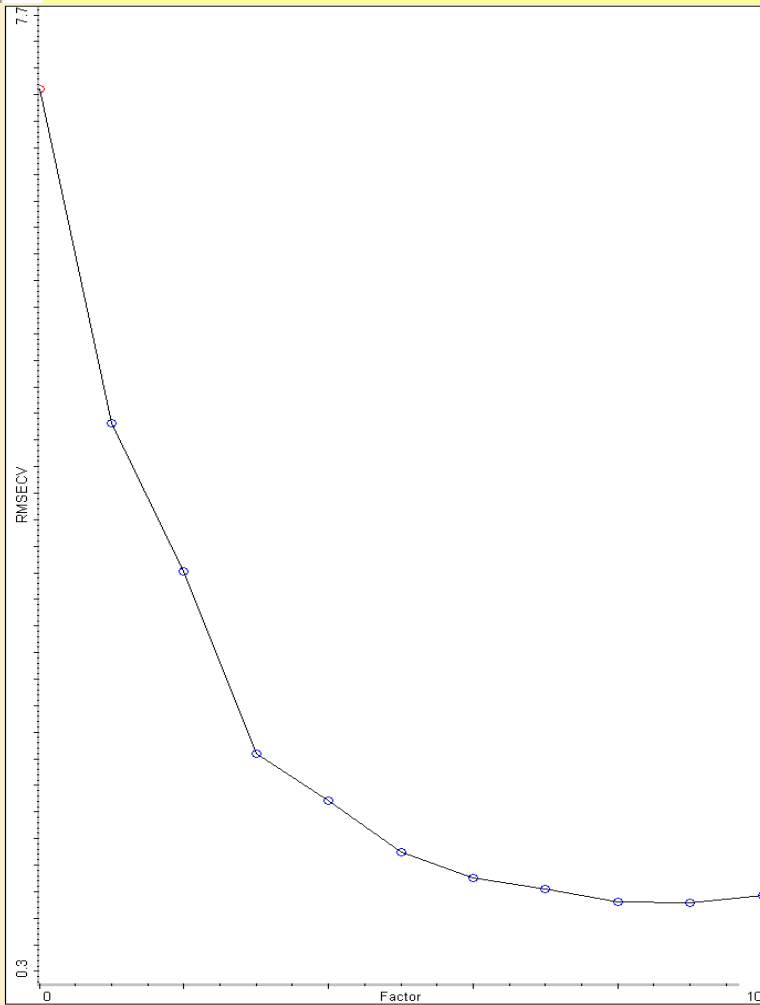
- tabulková forma

Calibration Results Table

Index	Spectrum Title	Actual	Calculated	Diff. x Path	
1	BSubtraction Result:trithionan15mM-02-	0.0000	0.3123	0.3123	
2	BSubtraction Result:3,75mMtetrathionan	3.7500	3.7966	0.0466	
3	BSubtraction Result:3,75mMtetrathionan	3.7500	4.2004	0.4504	
4	BSubtraction Result:3,75mMtetrathionan	3.7500	3.8876	0.1376	
5	BSubtraction Result:3,75mMtetrathionan	3.7500	3.8493	0.0993	
6	BSubtraction Result:5mMtetrathionan+5	5.0000	4.9436	-0.0564	
7	BSubtraction Result:5mMtetrathionan+5	5.0000	5.2603	0.2603	
8	BSubtraction Result:5mMtetrathionan+5	5.0000	4.9642	-0.0358	
9	BSubtraction Result:5mMtetrathionan+5	5.0000	5.2869	0.2869	
10	BSubtraction Result:5mMtetrathionan+1	5.0000	5.3054	0.3054	
11	BSubtraction Result:5mMtetrathionan+1	5.0000	5.0130	0.0130	
12	BSubtraction Result:5mMtetrathionan+1	5.0000	5.2943	0.2943	
13	BSubtraction Result:5mMtetrathionan+1	5.0000	5.2453	0.2453	
14	BSubtraction Result:5mMtetrathionan+1	5.0000	5.7087	0.7087	
15	BSubtraction Result:5mMtetrathionan+1	5.0000	5.9996	0.9996	
16	BSubtraction Result:5mMtetrathionan+1	5.0000	6.3402	1.3402	

DIAGNOSTIKA

- rezidua pro jednotlivé komponenty



DIAGNOSTIKA

- rezidua pro jednotlivé komponenty

Predicted Residual Error
Sum of Squares
(PRESS)

Root Mean Square Error
of Cross Validation
(RMSECV)

- odmocnina střední kvadratické chyby křížové validace
- střední kvadratická chyba predikce

Select Component
4 of 5 trithionan
<Back Next>

Factor	PRESS	RMSECV
0	8 144.98242	7.54705
1	5 960.11816	6.45594
2	3 691.85425	5.08106
3	1 302.95996	3.01854
4	556.31165	1.97238
5	302.89835	1.45539
6	182.36739	1.12929
7	155.66505	1.04334
8	124.64150	0.93361
9	119.28488	0.91332
10	136.98538	0.97874

RMSECV value for a given component and factor or shape is equal to the square root of the quotient of the PRESS value and the number of calibration standards.

Tabulka dat – kalibračních, validačních, (neznámých) - Naměřená data, údaje o složení

The Unscrambler - [ALCOHOL]

File Edit View Plot Modify Task Results Window Help

	Methanol	Ethanol	Propanol	1100	1105	1110	1115	1120	1125	1130	1135	1140	1145	1150	1155	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
A1	1	0.0000	0.0000	100.0000	-0.1524	-0.1537	-0.1544	-0.1520	-0.1484	-0.1448	-0.1359	-0.1231	-9.6799e-02	-4.9862e-02	1.4882e-02	4.7102e-
A2	2	100.0000	0.0000	0.0000	-0.1266	-0.1281	-0.1287	-0.1264	-0.1208	-0.1102	-9.1172e-02	-6.2867e-02	-2.5467e-02	2.0911e-02	6.0497e-02	0.1
A3	3	0.0000	100.0000	0.0000	-0.1192	-0.1035	-0.1170	-0.1140	-0.1100	-0.1051	-9.7731e-02	-8.2392e-02	-3.8356e-02	2.5021e-02	6.6536e-02	6.8574e-
A4	4	33.4000	33.0000	33.6000	-0.1470	-0.1485	-0.1484	-0.1459	-0.1403	-0.1347	-0.1218	-0.1016	-6.5365e-02	-1.2640e-02	4.0614e-02	6.5609e-
A5	5	49.8000	24.9000	25.3000	-0.1400	-0.1411	-0.1421	-0.1392	-0.1345	-0.1272	-0.1128	-9.1414e-02	-5.4544e-02	-2.9669e-03	4.8550e-02	8.0516e-
A6	6	24.9000	25.3000	49.8000	-0.1519	-0.1524	-0.1525	-0.1499	-0.1460	-0.1396	-0.1272	-0.1089	-7.5750e-02	-2.4241e-02	3.2491e-02	5.8577e-
A7	7	25.0000	50.0000	25.0000	-0.1492	-0.1482	-0.1484	-0.1456	-0.1408	-0.1365	-0.1225	-0.1039	-6.6432e-02	-1.0642e-02	4.0502e-02	6.1258e-
A8	8	50.1000	0.0000	49.9000	-0.1461	-0.1466	-0.1465	-0.1430	-0.1393	-0.1333	-0.1187	-9.7768e-02	-6.5721e-02	-1.8381e-02	3.5922e-02	7.4324e-
A9	9	66.6000	33.4000	0.0000	-0.1373	-0.1387	-0.1388	-0.1356	-0.1296	-0.1212	-0.1052	-8.1013e-02	-4.1380e-02	1.1751e-02	5.8034e-02	9.1039e-
A10	10	0.0000	33.4000	66.6000	-0.1601	-0.1598	-0.1606	-0.1584	-0.1547	-0.1491	-0.1254	-9.3138e-02	-0.1254	-4.0805e-02	1.8817e-02	4.0584e-
A11	11	75.0000	0.0000	25.0000	-0.1375	-0.1390	-0.1404	-0.1381	-0.1317	-0.1231	-0.1068	-8.3593e-02	-4.6619e-02	-3.0804e-04	5.0844e-02	9.5825e-
A12	12	25.0000	0.0000	75.0000	-0.1547	-0.1553	-0.1555	-0.1530	-0.1482	-0.1429	-0.1304	-0.1142	-8.4702e-02	-3.8558e-02	2.1388e-02	5.5910e-
A13	13	33.4000	66.6000	0.0000	-0.2614	-0.2616	-0.2573	-0.2519	-0.2448	-0.2367	-0.2241	-0.2011	-0.1602	-0.1005	-5.0906e-02	-3.4354e-
A14	14	0.0000	66.7000	33.3000	-0.2751	-0.2735	-0.2687	-0.2649	-0.2581	-0.2508	-0.2401	-0.2233	-0.1859	-0.1274	-6.9840e-02	-6.1174e-
A15	15	33.4000	33.0000	33.6000	-0.2659	-0.2661	-0.2614	-0.2565	-0.2508	-0.2430	-0.2305	-0.2096	-0.1726	-0.1199	-6.4628e-02	-3.8272e-
A16	16	75.0000	0.0000	25.0000	-0.1375	-0.1390	-0.1404	-0.1381	-0.1317	-0.1231	-0.1068	-8.3593e-02	-4.6619e-02	-3.0804e-04	5.0844e-02	9.5825e-
B1	17	100.0000	0.0000	0.0000	-0.1077	-0.1100	-0.1092	-0.1068	-0.1013	-9.3201e-02	-7.5410e-02	-4.7124e-02	-8.9750e-03	3.6084e-02	7.7465e-02	0.1
B2	18	0.0000	100.0000	0.0000	-0.1368	-0.1347	-0.1345	-0.1318	-0.1292	-0.1250	-0.1162	-9.7305e-02	-5.4578e-02	8.6946e-03	5.8743e-02	6.0963e-
B3	19	0.0000	0.0000	100.0000	-0.1468	-0.1462	-0.1189	-0.1448	-0.1421	-0.1372	-0.1290	-0.1174	-9.0114e-02	-4.4934e-02	2.0175e-02	5.4544e-
B4	20	50.0000	50.0000	0.0000	8.2190e-02	7.9466e-02	8.2398e-02	8.4666e-02	8.3832e-02	9.1474e-02	0.1068	0.1291	0.1645	0.2210	0.2731	0.2
B5	21	50.0000	0.0000	50.0000	-0.1285	-0.1299	-0.1276	-0.1274	-0.1226	-0.1165	-0.1046	-8.5415e-02	-5.2313e-02	-6.0225e-03	4.8148e-02	8.8464e-
B6	22	0.0000	49.9000	50.1000	-0.1432	-0.1440	-0.1430	-0.1407	-0.1350	-0.1258	-0.1228	-0.1104	-7.4456e-02	-1.9883e-02	3.9726e-02	5.5424e-
B7	23	75.0000	0.0000	25.0000	-0.1208	-0.1218	-0.1209	-0.1191	-0.1149	-0.1060	-9.1533e-02	-6.7456e-02	-3.1735e-02	1.3914e-02	6.5160e-02	0.1
B8	24	25.7000	0.0000	74.3000	-0.1380	-0.1388	-0.1377	-0.1360	-0.1335	-0.1285	-0.1188	-0.1016	-7.0787e-02	-2.5085e-02	3.3883e-02	7.3175e-
B9	25	50.0000	25.0000	25.0000	-0.1279	-0.1285	-0.1286	-0.1263	-0.1230	-0.1151	-0.1027	-8.0337e-02	-4.3663e-02	6.3047e-03	5.6960e-02	9.0250e-
B10	26	25.0000	50.0000	25.0000	-0.1326	-0.1327	-0.1319	-0.1296	-0.1265	-0.1213	-0.1099	-9.1401e-02	-5.2486e-02	2.3537e-03	5.3304e-02	7.4554e-
B11	27	25.0000	25.0000	50.0000	-0.1349	-0.1348	-0.1340	-0.1329	-0.1287	-0.1238	-0.1127	-9.5241e-02	-6.1134e-02	-1.1963e-02	4.4997e-02	7.2602e-
P1	28	50.1000	0.0000	49.9000	-0.1491	-0.1497	-0.1496	-0.1461	-0.1423	-0.1363	-0.1218	-0.1008	-6.8768e-02	-2.1428e-02	3.2875e-02	7.1277e-
P2	29	66.6000	33.4000	0.0000	-0.1568	-0.1582	-0.1583	-0.1551	-0.1491	-0.1407	-0.1247	-0.1005	-6.0881e-02	-7.7500e-03	3.8533e-02	7.1538e-
P3	30	0.0000	33.4000	66.6000	-0.1348	-0.1346	-0.1353	-0.1331	-0.1294	-0.1239	-0.1138	-0.1002	-6.7886e-02	-1.5553e-02	4.4069e-02	6.5835e-
P4	31	25.0000	0.0000	75.0000	-0.1407	-0.1413	-0.1415	-0.1390	-0.1343	-0.1290	-0.1164	-0.1002	-7.0710e-02	-2.4567e-02	3.5379e-02	6.9901e-
P5	32	33.4000	66.6000	0.0000	-0.1656	-0.1658	-0.1615	-0.1561	-0.1490	-0.1409	-0.1283	-0.1053	-6.4390e-02	-4.6905e-03	4.4900e-02	6.1452e-
P6	33	0.0000	66.7000	33.3000	-0.1553	-0.1537	-0.1489	-0.1450	-0.1382	-0.1309	-0.1203	-0.1035	-6.6051e-02	-7.5930e-03	4.9979e-02	5.8645e-

Value: 100.0000 Size: 67 x 104 R/W GU

Výběr metody kvantitativní analýzy

-0.1537	-0.1544	-0.1520	-0.1484	-0.1448	-0.1359
-0.128					-0.02 -6.2
-0.103					-0.02 -8.2
-0.148					18
-0.141					28 -9.1
-0.152					72
-0.148					25
-0.146					87 -9.7
-0.138					52 -8.1
-0.159					91
-0.139					68 -8.3
-0.155					04
-0.261					41
-0.273					01
-0.266					05
-0.139					68 -8.3
-0.110					-0.02 -4.7
-0.134					62 -9.7
-0.146					90
56e-0					68
-0.129					46 -8.5
-0.144					28
-0.121					-0.02 -6.7
-0.138					88
-0.128					27 -8.0
-0.132					99 -9.1
-0.134					27 -9.5
-0.149					18
-0.1582	-0.1583	-0.1551	-0.1491	-0.1407	-0.1247
0.1316	0.1353	0.1334	0.1304	0.1330	0.1430

Regression

Method: PLS1 PLS2 PCR MLR

Samples | X-variables | Y-variables

Sample Set:
Training [27] Define...

Keep Out of Calculation:
Select...

Frozen Calibration Samples:
Select...

Validation Method

Leverage Correction
 Cross Validation Setup...
 Uncertainty test: --- PCs: ...
 Test Set Setup...

Model Size: Full Num PCs: 3

Center Data
 Add Start Noise
 Issue Warnings Warning Limits...

OK
Cancel
Help

Výběr kalibračních vzorků

Regression

Method: PLS1 PLS2 PCR MLR

Samples | X-variables | Y-variables

Sample Set:
Training [27] Define...

Keep Out of Calculation:
Select...

Frozen Calibration Samples:
Select...

Validation Method

Leverage Correction
 Cross Validation Setup...
 Uncertainty test: --- PCs ...
 Test Set Setup...

Model Size: Full Num PCs: 3

Center Data
 Add Start Noise
 Issue Warnings Warning Limits...

OK
Cancel
Help

Výběr naměřených proměnných

Regression

Method: PLS1 PLS2 PCR MLR

Samples X-variables Y-variables

Variable Set: Spectra [101]

Keep Out of Calculation:

Weights: All 1.0

Validation Method

Leverage Correction

Cross Validation

Uncertainty test: ... PCs ...

Test Set

Model Size: Full Num PCs: 3

Center Data

Add Start Noise

Issue Warnings

OK Cancel Help

Výběr stanovovaných proměnných – „koncentrací“

The image shows a 'Regression' dialog box with the following settings:

- Method: PLS₁ PLS₂ PCR MLR
- Tab: X-variables
- Variable Set: Concentrations [3] (highlighted with a red circle)
- Keep Out of Calculation: (empty)
- Weights: All 1.0
- Validation Method: Leverage Correction, Cross Validation, Uncertainty test: --- PCs [...], Test Set
- Model Size: Full, Num PCs: 3
- Center Data, Add Start Noise, Issue Warnings

Buttons: OK, Cancel, Help, Define., Select..., Weights..., Setup..., Waring Limits...

Výběr validační metody

The image shows a 'Regression' dialog box with the following settings:

- Method: PLS1 PLS2 PCR MLR
- Samples | X-variables | Y-variables
- Variable Set: Concentrations [3] Define...
- Keep Out of Calculation: Select...
- Weights: All 1.0 Weights...
- Validation Method:
 - Leverage Correction
 - Cross Validation Setup...
 - Uncertainty test: --- PCs ...
 - Test Set Setup...
- Model Size: Full Num PCs: 3
- Center Data
- Add Start Noise
- Issue Warnings Warning Limits...

Buttons: OK, Cancel, Help

Výběr velikosti modelu – počtu PC, centrování dat

Regression

Method: PLS₁ PLS₂ PCR MLR

OK
Cancel
Help

Samples | X-variables | Y-variables

Variable Set:
Concentrations [3] Define...

Keep Out of Calculation:
Select...

Weights
All 1.0 Weights...

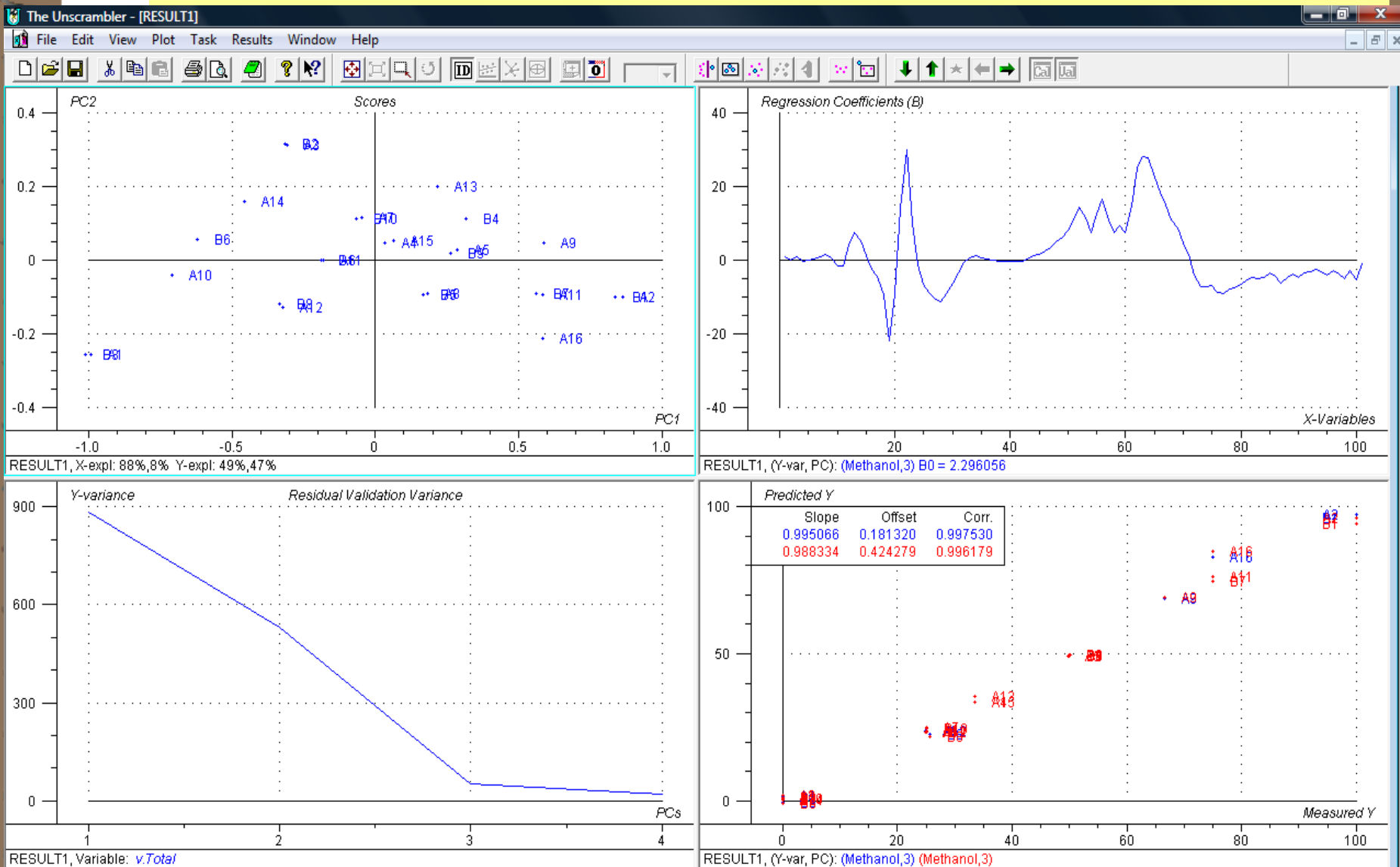
Validation Method
 Leverage Correction
 Cross Validation Setup...
 Uncertainty test: --- PCs ...
 Test Set Setup...

Model Size: Full Num PCs: 3

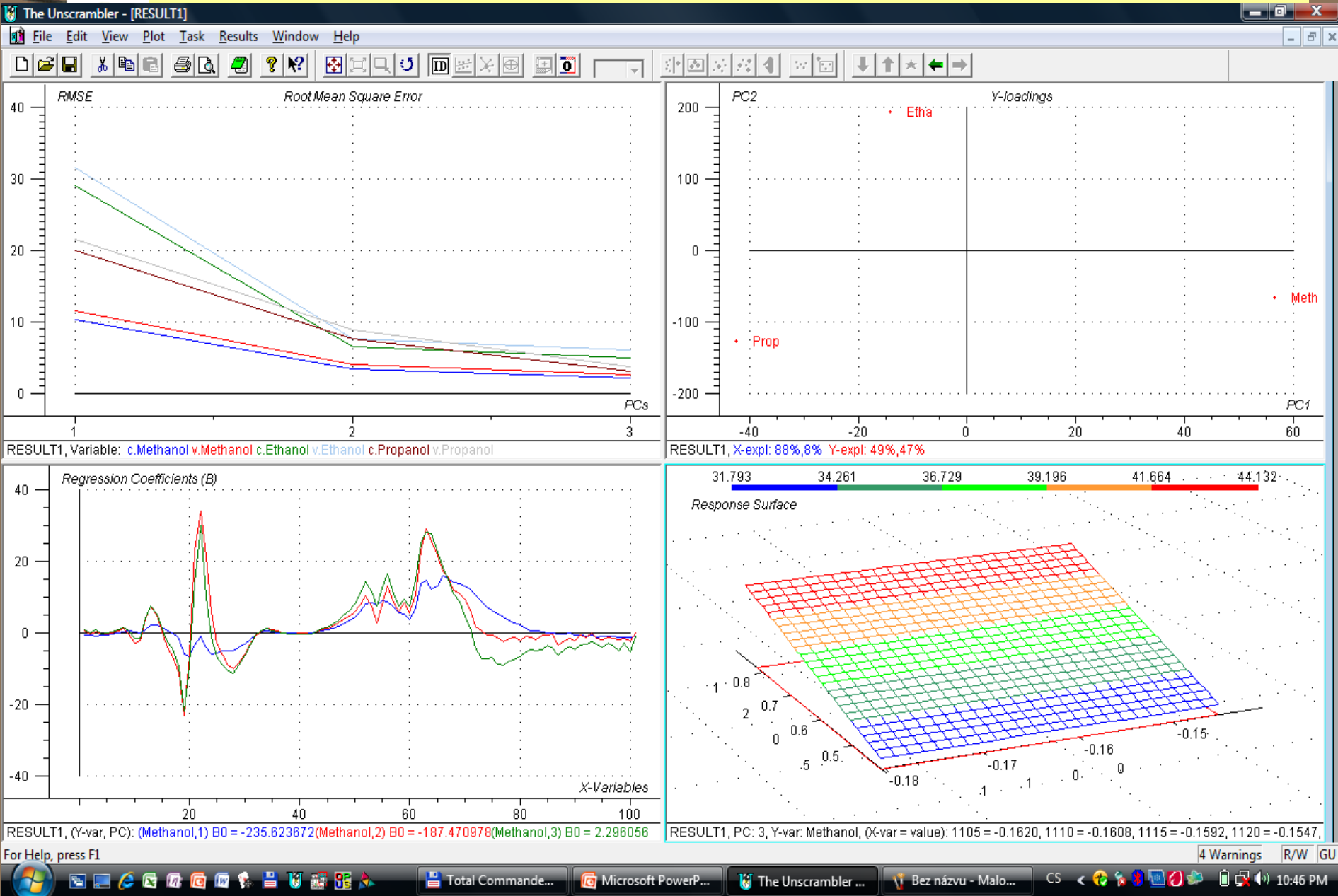
Center Data
 Add Start Noise
 Issue Warnings Waring Limits...

582 -0.1583 -0.1551 -0.1491 -0.1407 -0.1247

Přehled výsledků kalibrace včetně základní diagnostiky



Přehled další diagnostiky



VALIDACE kalibračních modelů - postupy

- *sada validačních standardů, které nebyly použity při kalibraci*
- **matematické postupy**
 - *metoda „jeden vynech“ („leave-one-out“)*
 - **úplná „křížová validace“ („cross-validation“)**
 - **další cross-validace - náhodná, systematická (po segmentech)...**

VALIDACE kalibračních modelů

The image displays a software interface for regression analysis with several overlapping dialog boxes. The background shows a data table with columns for sample numbers and concentrations of Methanol, Ethanol, and Propyl alcohol.

Regression Dialog Box:

- Method: PLS1 PLS2 PCR MLR
- Samples: X-variables | Y-variables

Cross Validation Setup Dialog Box:

- Method: Systematic 111222333
- Number of Samples per Segment: Systematic 123123123
- Seg. No. | No. of Spls. | Samples:
1 | 2 | 1-2
2 | 2 | 3-4
3 | 2 | 5-6
4 | 2 | 7-8
5 | 2 | 9-10
6 | 2 | 11-12
- Samples in Current Segment: [] [Select...]
- Samples Not Found in Any Segment: []

Test Set Validation Setup Dialog Box:

- Number of Samples: 27
- Test Samples:
 Manual Selection: [] [Select...]
 Group Selection: [] [] [] []
 Random Selection: []
- Number of Test Samples: []

Select Samples Dialog Box:

		Methanol	Ethanol	Prop
		1	2	3
B1	17	100.0000	0.0000	0
B2	18	0.0000	100.0000	0
B3	19	0.0000	0.0000	100
B4	20	50.0000	50.0000	0
B5	21	50.0000	0.0000	50
B6	22	0.0000	49.9000	50
B7	23	75.0000	0.0000	25
B8	24	25.7000	0.0000	74
B9	25	50.0000	25.0000	25
B10	26	25.0000	50.0000	25
B11	27	25.0000	25.0000	50

Bottom Dialog Box:

- Model Size: Full
- Num PCs: 3
- Center Data
- Add Start Noise
- Issue Warnings
- [Warning Limits...]

Regrese PLS pro MS spektra

