

Винахід, що заявляється, стосується аналітичного приладобудування. Зокрема, винахід стосується способів створення градувальних моделей для різного виду вимірювальних приладів, які дозволяють визначити одну або кілька вторинних властивостей невідомого зразка за результатами виміру багатьох первинних властивостей цього зразка.

У різних галузях промисловості й наукових досліджень виникає задача визначення однієї або одночасно декількох властивостей зразків, наприклад, октанового числа бензину або вмісту протеїну, вологи й золи в зерні пшениці. Причому при визначенні властивостей зразків суттєвими є такі характеристики методу виміру як швидкість проведення аналізу й збереження зразків у процесі вимірів. Це особливо важливо для промислового застосування, коли прагнуть мати швидкий контроль, що не руйнує властивостей продукції на різних стадіях виробництва.

Дуже часто визначення властивостей зразка за допомогою прямих методів виміру не забезпечує необхідної швидкості аналізу або приводить до руйнування зразка. Типовим прикладом є задача аналітичної хімії по визначенню концентрацій утворюючих зразок компонентів, де традиційний прямий метод хімічного аналізу заснований на проведенні хімічних реакцій, що приводить до руйнування зразка, а, крім того, потрібний значний час для проведення аналізу. Тому для вирішення проблеми швидкого неруйнівного аналізу властивостей зразків був розроблений цілий ряд непрямих методів, де властивості зразків, що аналізуються, визначають шляхом виміру інших властивостей зразків, які залежать від властивостей, що аналізуються, які, однак, на відміну від властивостей, що аналізуються, можуть легко вимірятися прямо протягом короткого проміжку часу й без руйнування зразка. Властивості зразків, які часто вимірюються, називають «первинними властивостями», а властивості зразків, що аналізуються, від яких залежать результати вимірів, але які не вимірюються безпосередньо, називають «вторинними властивостями». Одним з найбільш ефективних непрямих методів дослідження є спектроскопічний аналіз, при якому «вторинні» властивості зразків (наприклад, хімічний склад) визначаються за результатами вимірів їхніх спектральних характеристик, таких як оптичні спектри поглинання, відбиття або розсіювання, що виступають у якості «первинних» властивостей.

Для будь-якого непрямого методу аналізу властивостей зразків дуже важливим є етап визначення математичних співвідношень між результатами вимірів первинних властивостей зразка й значеннями величин, які характеризують вторинні властивості, що аналізуються. Ці співвідношення між вимірюваними на приладі первинними характеристиками й вторинними властивостями зразка, що аналізуються, називаються градувальними моделями або просто градируемками.

Створення градувальних моделей є однією з головних задач при використанні непрямих методів дослідження. Цей процес досить довгий і трудомісткий, особливо для випадку так званого багатомірного аналізу, коли для визначення кількісних характеристик вторинних властивостей зразка використовується набір результатів виміру великої кількості параметрів, які характеризують первинні властивості. Наприклад, у випадку спектроскопічного аналізу для визначення концентрації різних компонентів проводять виміри великої кількості спектральних даних (величини поглинання, відбиття або розсіювання) для різних значень хвильових чисел (довжин хвиль, частот).

Для побудови градувальної моделі, яка дає задану точність визначення параметрів, що характеризують вторинні властивості довільного зразка, що аналізуються, необхідно провести аналіз великого набору зразків, схожих на зразки, які будуть аналізуватися на приладі надалі (градувальний набір). Підбір зразків градувального набору строго регламентується стандартами на різні непрямі методи аналізу, наприклад, стандартом на якісний аналіз за допомогою БІК спектроскопії [1]. Зразки градувального набору повинні мати відомі значення параметрів, що характеризують аналізовані вторинні властивості, які визначаються за допомогою прямого референтного методу, який має задану точність і відтворюваність. У розглянутому раніше прикладі по спектроскопічному аналізу хімічного складу зразків, властивості зразків градувального набору, що аналізуються, можуть бути попередньо визначені стандартними хімічними методами з використанням хімічних реакцій. Діапазон зміни вторинних властивостей зразків градувального набору повинен повністю покривати діапазон можливих змін цих властивостей при аналізі невідомих зразків. Крім того, для створення найбільш стійкої моделі, зразки в градувальному наборі повинні бути однорідно розподілені в діапазоні зміни властивостей, що аналізуються.

Остаточні висновки щодо правильності підбору зразків градувального набору й стійкості побудованої згідно з ним градувальної моделі, можуть бути зроблені тільки після стандартної процедури валідації градувальної моделі [1], оцінки числа ступенів свободи й визначення зразків, що випадають із градирувки. Питання щодо стійкості градувальної моделі є дуже важливим, тому що визначає область застосовності побудованої градирувки. У випадку нестійкої градувальної моделі, невеликі шумові зміни у вимірюваних первинних властивостях можуть привести до статистично значимих змін у результатах аналізу вторинних властивостей. Підвищення стійкості градувальної моделі здійснюється шляхом виключення із градувального набору зразків з викидами в характеристиках. Пошук таких зразків здійснюється на підставі статистичного аналізу викидів, наприклад за відстанню Махаланобіса [1], що використовує дані вимірів первинних властивостей повного градувального набору.

Інше важливе питання, що виникає при використанні градувальної моделі для визначення вторинних властивостей невідомого зразка - це оцінка того, наскільки точно побудована модель описує даний зразок і забезпечує необхідну точність визначення його вторинних властивостей. Виміряні первинні властивості зразка також піддають аналізу за статистикою визначення викидів. Критерієм застосовності градувальної моделі для аналізу властивостей невідомого зразка може бути обчислена для даного зразка відстань Махаланобіса. Проблема застосовності градувальної моделі для опису невідомого зразка перегукується із задачами, що розв'язуються при якісному аналізі, де на підставі виміру первинних властивостей зразка (спектральних даних) і зіставлення їх з бібліотечними даними, робиться висновок про набір компонентів у зразку. Відзначимо, що для визначення відстані Махаланобіса необхідно мати повну інформацію про результати вимірів первинних характеристик всіх зразків градувального набору, причому умови вимірів зразка, що аналізується, й градувальних зразків повинні бути ідентичними.

На результати виміру первинних властивостей зразків, а як наслідок, і на точність визначення параметрів, які характеризують вторинні властивості зразків, що аналізуються, можуть істотно впливати зміни зовнішніх умов, а також технічні характеристики вимірювального приладу. Тому було запропоновано кілька способів створення градувальних моделей, малосприйнятливих до зміни умов вимірів, а також кілька способів переносу градувальних моделей між вимірювальними приладами, що дозволяє врахувати розходження в технічних характеристиках приладів і не повторювати складний процес побудови градувальної моделі на кожному окремому приладі.

Відомий спосіб створення багатомірних градувальних моделей [2, 3], що мають малу сприйнятливості до зміни параметрів приладу, на якому проходять виміри, а також до зміни зовнішніх умов, при яких відбуваються виміри, і до зміни інших властивостей зразка. У даному способі для створення градувальної моделі проводять виміри великої кількості параметрів, які характеризують первинні властивості зразка, для кожного зразка, з так званого градувального набору зразків, з відомими вторинними властивостями. Зразки градувального набору вибираються таким чином, щоб інші властивості зразків змінювалися в максимально можливому діапазоні. Крім того, при вимірі первинних властивостей зразків із градувального набору навмисно роблять зміни параметрів вимірювального приладу, на якому проводять побудову градувальної моделі, наприклад, у випадку спектрометрів вводять спектральні перекичування й зміну амплітуди вимірюваного сигналу.

Величина зміни параметрів приладу при побудові градувальної моделі визначається максимально можливими величинами зміни цих параметрів, які очікуються між різними приладами при виробництві або будуть виникати в процесі експлуатації. Додатково вводять зміну зовнішніх умов. Зміни параметрів приладу або інших умов вимірів можуть також вводитися не в процесі проведення реальних вимірів, а шляхом математичних перетворень.

Даний спосіб дозволяє створити багатомірну градувальну модель, що дає результати аналізу вторинних властивостей зразка, які мало залежать від умов вимірів і приладу, на якому ці виміри проводилися, тому градувальна модель створюється один раз і використовується без змін на всіх однотипних приладах. Навмисне введення розкиду даних результатів виміру зразків градувального набору безумовно робить модель більше стійкою, а область застосовності побудованої даним способом градировки більше широкою.

Однак точність результатів аналізу з використанням градувальної моделі, яка створена за даним способом, буде знижена, тому що в моделі спочатку передбачається варіація результатів виміру первинних властивостей. Крім того, число факторів, які впливають на результати вимірів, дуже велике й не завжди можлива побудова математичної моделі, яка враховує вплив всіх можливих факторів. Тому для побудови повноцінної градувальної моделі, яка враховує вплив великої кількості додаткових факторів, необхідно провести величезну кількість вимірів зразків градувального набору при різних умовах, що робить і без того складний процес створення градувальної моделі ще більш трудомістким і довгим. Останнім недоліком градувальної моделі, створеної за допомогою даного методу, є те, що введення варіацій у результати вимірів зразків градувального набору ускладнює оцінку правомірності застосування градувальної моделі для аналізу того або іншого невідомого зразка, що може привести до помилок в аналізі вторинних властивостей. Наприклад, може виявитися так, що градувальна модель для визначення процентного вмісту різних хімічних компонентів у зразку буде використана для аналізу невідомого зразка, який складається з інших компонентів, які у значній мірі відрізняються від зразків градувального набору.

Існує інший підхід до створення багатомірних градувальних моделей, при якому не намагаються побудувати універсальну градувальну модель, яка працює на всіх приладах і враховує всі можливі фактори, що впливають на результати вимірів. Замість цього, для того щоб градувальна модель, побудована на одному приладі, який працює при одних умовах, дозволяла визначати вторинні властивості зразків за результатами вимірів первинних властивостей на іншому вимірювальному приладі, який відрізняється за технічними параметрами і працює в інших умовах, використовують спеціально розроблені способи переносу градировок.

J. Shenk та ін. [4] запропонували спосіб переносу багатомірної градувальної моделі між спектрометрами, заснований на перетворенні спектральних даних, виміряних на градуйованому приладі до виду, еквівалентному вимірам на опорному приладі, який використовувався для створення градувальної моделі. Визначення вторинних властивостей невідомих зразків проводять після перетворення спектральних даних, прямо використовуючи створену на опорному приладі градувальну модель.

Спочатку градувальна модель створюється на опорному спектрометрі з використанням методів багатомірного регресійного аналізу (таких як, багатолінійна регресія MLR, регресія основних компонентів PCR, або метод дробових найменших квадратів PLS), за допомогою яких знаходять співвідношення, що зв'язують відомі значення параметрів, які описують вторинні властивості зразків, що аналізуються, із градувального набору з вимірними на опорному приладі спектральними характеристиками цих зразків (наприклад, зі спектрами поглинання). Для переносу градувальної моделі на градуйований прилад використовується набір зразків для переносу градировок, також з відомими властивостями, що аналізуються; наприклад, це може бути частина зразків із градувального набору. Спектральні характеристики зразків з набору для переносу градировок вимірюються, як на опорному, так і на й градуйованому приладах. Після чого, шляхом зіставлення результатів вимірів спектральних характеристик тих самих зразків на опорному й градуйованому спектрометрах, знаходять математичні співвідношення, які дозволяють перетворити спектральні дані, виміряні на градуйованому приладі на вид, еквівалентний результатам вимірів на опорному приладі. Знайдені математичні співвідношення щоразу використовують для виконання перетворень над результатами вимірів спектральних характеристик невідомого зразка на градуйованому приладі. Після чого градувальна модель, створена на опорному спектрометрі, може бути застосована для визначення вторинних властивостей невідомого зразка.

Більш детально процедура пошуку математичних співвідношень для перетворення спектральних даних виглядає в такий спосіб. На першому кроці визначають зсув хвильових чисел. Для визначення зсуву

хвильових чисел обчислюються кореляційні коефіцієнти між спектральними даними, вимірними на опорному приладі при заданому хвильовому числі та спектральними даними, обмірюваними на градуйованому приладі при декількох найближчих до заданого значеннях хвильових чисел. Далі робиться припущення, що кореляційні коефіцієнти зв'язані квадратичною залежністю зі значеннями хвильових чисел у спектральних даних, вимірних на градуйованому приладі. Коефіцієнти даної квадратичної залежності визначаються методом найменших квадратів. Значення хвильового числа градуйованого приладу, при якому досягається максимум квадратичної залежності, відповідає заданому значенню хвильового числа опорного приладу, звідки визначаємо спектральний зсув для кожної точки в спектральних даних опорного приладу. Така процедура знаходження спектрального зсуву добре працює для приладів зі скануючими дифракційними решітками в силу їх конструктивних особливостей.

Після визначення спектрального зсуву проводять процедуру лінійної інтерполяції спектральних даних, вимірних на градуйованому приладі, де знаходять значення амплітуди вимірюваного сигналу при заданих значеннях хвильових чисел, які відповідають значенням хвильових чисел в опорних спектральних даних. Далі проводять амплітудне корегування інтерпольованих спектральних даних, знаходячи методом найменших квадратів коефіцієнти лінійного зв'язку між інтерпольованими спектральними даними й опорними спектральними даними. При деяких значеннях хвильових чисел неможливо знайти коригувальні коефіцієнти, оскільки значення спектральних даних у цих точках дорівнює нулю. Це може бути результатом математичної дообробки вихідних результатів вимірів, наприклад, диференціювання спектральних даних; у цьому випадку коригувальні амплітудні коефіцієнти для цих хвильових чисел знаходяться шляхом інтерполяції.

Таким чином, результатом даного способу переносу градировок є: створена на опорному приладі градувальна модель і дані необхідні для виконання перетворення результатів вимірів спектральних характеристик на градуйованому приладі у вид еквівалентний вимірам на опорному приладі, які включають величину спектрального зсуву й корегуючи амплітудні коефіцієнти для кожного значення хвильового числа.

Недоліками даного методу є: вузька орієнтованість на спектрометри зі скануючими дифракційними решітками і великий обсяг обчислень, проведений на градуйованому приладі при аналізі невідомого зразка перед зіставленням обмірюваних спектральних характеристик із градувальною моделлю для визначення цікавих вторинних властивостей. Це збільшує час обробки даних і вимагає високих обчислювальних потужностей, що може виявитися суттєвим при аналізі продукту безпосередньо в процесі виробництва, де швидкість одержання даних є ключовим параметром. Крім цього, у даному способі на градуйованому приладі не зберігаються дані щодо результатів вимірів градувального набору, тому неможливо оцінити застосовність градувальної моделі для аналізу невідомого зразка, що обмежує галузь застосування даного методу тими випадками, коли заздалегідь відомо, що невідомий зразок попадає в діапазон зміни спектральних даних, який покривається градувальним набором. Відсутність даних про результати виміру зразків градувального набору також не дозволяє розширити градувальну модель шляхом виміру додаткових градувальних зразків безпосередньо на градуйованому приладі, тому що для визначення зразків, які випадають із градувального набору, необхідна повна інформація про результати вимірів всіх зразків градувального набору. Розширення градировки без такої перевірки може привести до нестійкості градувальної моделі.

Найбільш повний опис методів переносу градувальних моделей представлений в [5], де описані відразу кілька різних способів переносу градувальних моделей. Хоча в даному патенті описуються способи переносу градировок між спектрометрами, дані методи можуть бути легко перенесені на будь-які інші прилади для аналізу однієї або декількох вторинних властивостей невідомого зразка за результатами виміру множини первинних властивостей цього зразка. У патенті розглянуті три основних способи переносу градувальних моделей з опорного приладу на градуйований прилад. Як і в способі, запропонованому в [4], спочатку створюється градувальна модель, заснована на спектральних даних, вимірних на опорному приладі для градувального набору зразків з відомими властивостями, що аналізуються. Потім, із градувального набору вибирається частина зразків і створюється набір для переносу градировок, який вимірюється на градуйованому приладі, і використовується для визначення співвідношень переносу градировок. Для достовірного визначення співвідношень переносу градировок зразки з набору для переносу градировок повинні забезпечувати достатню кількість інформації про особливості результатів вимірів спектральних даних на різних приладах. Тому кількість цих зразків повинна бути не менше рангу матриці коефіцієнтів градувальної моделі, створеної на опорному приладі. Далі перенос градувальної моделі здійснюється шляхом зіставлення спектральних даних, обмірених на опорному й градуйованому приладі відповідно до одного із запропонованих способів.

У першому способі, названому авторами «класичним», передбачається, що для зразків з набору для переносу градировок відомі всі аналізовані вторинні властивості, наприклад, концентрації складових, зразки хімічних компонентів. Тоді зв'язок між обміреними спектральними даними й відомими властивостями зразків визначається двома різними градувальними моделями для опорного й градуйованого приладу. Це може бути записане в матричній формі як.

$$\begin{aligned} R_1 &= CK_1 \\ R_2 &= CK_2 = C(K_1 + \Delta K) \end{aligned} \quad (1)$$

де R_1 - матриця спектральних даних, вимірних на опорному приладі, яка має розмірність $m \times n$;

R_2 - аналогічна матриця спектральних даних, вимірних на градуйованому приладі; n - число спектральних точок у результатах вимірів, m - кількість зразків у наборі для переносу градировок, C - матриця властивостей зразків (концентрацій), які визначаються, що має розмірність $m \times s$; s - число властивостей, які визначаються; K_1 - опорна калібрована модель, K_2 - скоригована калібрована модель, представлена у вигляді матриць коефіцієнтів, що мають розмірність $s \times n$. Матриця коефіцієнтів коригування має вигляд.

$$\Delta K = C^+(R_2 - R_1) \quad (2)$$

де C^+ - псевдо або узагальнена зворотна матриця властивостей зразків (тому що матриця C у загальному випадку неквадратна). Використовуючи вираження (1) і (2) ми можемо знайти спектральні дані, які були б отримані шляхом виміру всього градувального набору зразків на градуйованому приладі, після чого

побудувати нову градувальну модель. Таким чином, «класичний» спосіб переносу градировок використовує відомі властивості зразків з набору для переносу градировок для того, щоб визначити коригувальні коефіцієнти. Ці коефіцієнти визначають зв'язок між вторинними властивостями зразків з набору для переносу градировок і вимірюваними на градуйованому приладі первинними властивостями цих зразків. Після чого, виходячи з відомих вторинних властивостей зразків повного градувального набору, використовуючи дані коефіцієнти корегування, знаходять первинні властивості для кожного зразка з повного градувального набору, емулюючи вимір градувального набору на градуйованому приладі. Використовуючи обчислені значення первинних властивостей зразків градувального набору й відомі вторинні властивості цих зразків, за допомогою методів регресійного аналізу створюють нову градувальну модель для градуйованого приладу, що використовується надалі для визначення вторинних властивостей невідомого зразка за результатами виміру первинних властивостей цього зразка на градуйованому приладі.

Класичний спосіб переносу градировок можливо використати тільки в тому випадку, коли точно відомі всі властивості зразків із градувального набору, наприклад, є точні дані про концентрації всіх хімічних елементів, що складають зразок. Крім того, набір зразків для переносу градировок - це частина зразків з повного градувального набору, для яких також повинні бути відомі всі вторинні властивості. Крім того, даний метод негласно припускає, що скоригована за набором для переносу градувальна модель має достатню точність передбачення й стійка, хоча реальної валідації не здійснюється. Як показує досвід [5], для даного методу характерна відносно невисока вірогідність визначення властивостей зразка.

У випадку, коли немає необхідності у визначенні всіх вторинних властивостей зразків, а цікавить лише одна певна властивість, наприклад, вміст білка, в [5] запропоновано використати «зворотний» спосіб переносу градировок. Модифікований «зворотний» спосіб був також запропонований в [6]. У цьому способі обсяг математичних обчислень значно зменшується в порівнянні з «класичним» способом, тому що матриця концентрацій вироджується у вектор «с» розмірності m , і градувальна модель також описується вектором коефіцієнтів «b» розмірності n . Спочатку, стандартним способом, використовуючи багатомірний регресійний аналіз, за градувальним набором зразків створюється градувальна модель на опорному приладі, яка визначає співвідношення, що зв'язують матрицю спектральних даних або інших первинних властивостей зразків з набору для переносу градировок, обмірюваних на опорному приладі (R_1) і вторинну властивість цих зразків, яка визначається.

$$c = R_1 b_1 \quad (3)$$

Далі проводять вимір тих самих зразків з набору для переносу градировок на градуйованому приладі, причому коефіцієнти градувальної моделі коригуються для одержання відомих значень характеристик, які описують вторинні властивості зразків з набору для переносу градировок.

$$c = R_2 b_2 = R_2 (b_1 + \Delta b) \quad (4)$$

У підсумку, вектор коефіцієнтів нової градувальної моделі можна виразити через вектор коефіцієнтів опорної градувальної моделі й зворотні матриці результатів виміру первинних властивостей (спектральних даних) зразків з набору для переносу градировок на опорному й градуйованому приладах відповідно.

$$b_2 = b_1 + (R_2^{-1} - R_1^{-1})c \quad (5)$$

На відміну від «класичного» способу переносу градировок в «зворотному» способі не проводиться корекція всіх результатів виміру первинних властивостей зразків градувального набору на опорному приладі з метою приведення їх до виду, еквівалентному результатам виміру на градуйованому приладі. У цьому методі на підставі вимірів зразків набору для перенесення градировок знаходяться скориговані коефіцієнти градувальної моделі, які згодом використовуються для визначення вторинних властивостей невідомого зразка. Даний метод може бути розширений для випадку, коли одночасно досліджуються кілька властивостей зразка. Тоді вектори будуть замінені на матриці.

Основна перевага даного методу переносу градировок у тім, що для його реалізації необхідні відносно невисокі обчислювальні потужності. Причому, результатом застосування даного методу переносу градировок є скориговані коефіцієнти градувальної моделі, побудованої на опорному приладі, які прямо використовуються для визначення вторинних властивостей за результатами виміру первинних властивостей на градуйованому приладі, що суттєво скорочує час аналізу невідомого зразка.

Однак для досягнення високої точності визначення властивостей невідомих зразків на градуйованому приладі, необхідно використати велику кількість зразків у наборі для переносу градировок. Чим більше набір зразків, тим вище точність. Як і в «класичному» способі в «зворотному» способі немає можливості оцінити застосовність перенесеної градувальної моделі для аналізу невідомого зразка, вимірюного на градуйованому приладі, тому що для цього необхідно мати інформацію про спектральні дані для всіх зразків градувального набору, виміряних в умовах, еквівалентних умовам виміру невідомого зразка.

Третій спосіб переносу градировок, описаний в [5], автори назвали «прямим» способом. У цьому способі, використовуючи результати виміру первинних властивостей (спектральних характеристик) зразків з набору для переносу градировок, отриманих на опорному й градуйованому приладі, знаходять матрицю перетворення результатів виміру (F), яка визначає функціональний зв'язок між результатами виміру первинних властивостей довільного зразка на опорному приладі й результатами виміру цього ж зразка на градуйованому приладі.

$$F = R_2^{-1} R_1 \quad (6)$$

Після чого, первинні властивості довільного зразка, виміряні на градуйованому приладі, можуть бути доведені до виду еквівалентному результатам виміру цього зразка на опорному приладі.

$$r_1' = r_2 F \quad (7)$$

r_2 - результати виміру первинних властивостей зразка на градуйованому приладі, а r_1' - результат математичного перетворення результатів виміру первинних властивостей зразка на градуйованому приладі у вид еквівалентний результатам виміру на опорному приладі.

У даному методі математичні співвідношення зв'язують кожне значення первинних властивостей зразка, перетворених у вид еквівалентний результатам виміру на опорному приладі з кожним значенням, виміряним

на градуйованому приладі. Це означає, що кожна точка в спектральних даних перетворених у вид опорного приладу, є функцією спектральних даних у всіх точках, вимірних на градуйованому приладі. Це робить перенос градировок найбільш точним, однак це також є причиною одного з недоліків даного способу. А саме того, що перетворення спектральних даних з використанням «прямого» методу вимагає високих обчислювальних потужностей і може суттєво здорожувати прилад. Число зразків у наборі для переносу градировок повинне дорівнювати, як мінімум, рангу матриці спектральних даних для повного градувального набору, виміряного на опорному приладі, а матриця перетворення результатів вимірів, яка використовується в даному способі, має розмірність $n \times n$, де n - число спектральних точок, у яких роблять вимірювання, причому n , як правило, велике число і його значення може перевищувати 100. Крім того, щораз перед визначенням вторинних властивостей зразка, які аналізуються, необхідно провести математичні перетворення обмірюваних даних у вид опорного приладу, що може значно збільшити час аналізу.

Відзначимо, що в описаному способі переносу градувальних моделей за допомогою тих або інших перетворень, первинні властивості зразків, обмірювані на градуйованому приладі, приводяться до виду еквівалентному результатам виміру на опорному приладі, після чого для визначення вторинних властивостей, що аналізуються, використовується градувальна модель, створена на опорному приладі. Причому градувальна модель, створена на опорному приладі, повинна пройти стандартну процедуру валідації [1], що гарантує стійкість моделі, однак це не є достатньою умовою того, що дана модель стійка при аналізі результатів вимірів, отриманих на градуйованому приладі й перетворених у вид, еквівалентний результатам вимірів на опорному приладі. Для цього результати вимірів невідомого зразка потрібно проаналізувати на присутність даних, які випадають, за допомогою статистики передбачення викидів, наприклад, статистики Махаланобіса, для чого необхідна інформація про результати вимірів зразків повного градувального набору, а не тільки дані про константи в математичних співвідношеннях градувальної моделі. Тому в деяких випадках, корисно мати окрему "незалежну" градувальну модель. Під терміном «незалежна модель» ми маємо на увазі таку градувальну модель, яка створюється окремо для кожного приладу, що градується, урахував його особливості, дає можливість оцінки застосовності для аналізу того або іншого невідомого зразка й гарантує стійкість. Незалежна градувальна модель може бути розширена шляхом простого виміру додаткових градувальних зразків на градуйованому приладі без використання опорного приладу, наприклад, для коректування градувальної моделі при зміні параметрів приладу, який градується, в процесі експлуатації (старіння).

Відомий спосіб переносу градувальних моделей між приладами [7], також орієнтований на перенос градировок між спектрометрами. По сукупності суттєвих ознак даний спосіб є найбільш близьким до винаходу, що заявляється. Даний спосіб містить у собі: визначення спектральної передатної функції опорного спектрометра й спектрометра, що градується, шляхом виміру спектральних даних на обох приладах для монохроматичного джерела світла; визначення кореляційних співвідношень між спектральними передаточними функціями опорного спектрометра й спектрометра, що градується, і знаходження математичних співвідношень перетворення результатів вимірів на опорному приладі у вид, еквівалентний результатам вимірів на градуйованому приладі; підбор зразків градувального набору з відомими властивостями, що аналізуються; виміру на опорному спектрометрі спектральних характеристик кожного зразка із градувального набору; перетворення за допомогою знайдених співвідношень спектроскопічних даних для зразків градувального набору, вимірних на опорному спектрометрі, у вид еквівалентний результатам вимірів зразків градувального набору на градуйованому спектрометрі; і створення градувальної моделі для градуйованого спектрометра, шляхом визначення за допомогою методів регресійного аналізу співвідношень між відомими властивостями зразків градувального набору й перетвореними спектральними даними.

Градувальна модель, створена на градуйованому приладі за допомогою даного способу, є повністю незалежною від опорного приладу. Причому даний спосіб дає можливість не повторювати виміру зразків градувального набору на кожному градуйованому приладі, а використовує перетворені у вид приладу, що градується, дані, обмірювані на опорному приладі. Така градувальна модель може бути легко доповнена й розширена шляхом виміру додаткових градувальних зразків, безпосередньо на градуйованому приладі.

Однак співвідношення для перетворення результатів вимірів, проведених на опорному приладі, у вид, еквівалентний вимірам на градуйованому приладі, встановлюються шляхом порівняння відгуків обох приладів на теж саме джерело монохроматичного світла. Тому даний метод придатний лише для спектрометрів, і не може бути використаний для приладів, що використовують інші принципи аналізу, коли вимірюються інші не спектроскопічні первинні властивості зразків. Відзначимо, що для одержання достовірного переносу градировок монохроматичне джерело повинно мати безпрецедентно високу стабільність. Таке джерело випромінювання, як правило, має високу вартість і не завжди може бути доступним. Головним недоліком даного методу є те, що використання тільки однієї монохроматичної лінії випромінювання не дозволяє знайти точних співвідношень для перетворення спектральних даних. Теорія спектральної передаточної функції розроблена для лінійного наближення. Однак, дуже часто варіації в характеристиках приладів мають нелінійний характер, наприклад, зсув довжини хвилі в приладах зі скануючими дифракційними решітками [4]. Таким чином, використання математичних перетворень, отриманих даним способом, може привести до невірних результатів переносу спектральних даних у випадку нелінійних змін у характеристиках приладів. Крім того, даний метод переносу градировок не враховує варіації в інтенсивності й спектрі випромінювання поліхроматичних джерел світла в самих градуйованих спектрометрах.

Задачею даного винаходу є створення незалежної градувальної моделі для визначення одного або декількох вторинних властивостей невідомого зразка за результатами вимірів численних первинних властивостей цього зразка, не обов'язково спектральних, яка забезпечує високу точність визначення властивостей, що аналізуються, і враховує нелінійні відмінності технічних параметрів градуйованого й опорного приладів і вплив умов експлуатації, а крім того, дає можливість розширення й доповнення, шляхом виміру додаткових градувальних зразків на градуйованому приладі.

Поставлена задача вирішується способом створення незалежних багатомірних градувальних моделей, який включає послідовність дій, об'єднаних єдиним винахідницьким задумом.

Спосіб включає підбір градувального набору зразків з відомими вторинними властивостями, що визначені референтними методами; вимір на опорному приладі первинних властивостей кожного зі зразків градувального набору з відомими вторинними властивостями й перетворення результатів виміру первинних властивостей зразків градувального набору за допомогою співвідношень переносу градуровок у вид, як яби виміри проводилися на градуйованому приладі; створення градувальної моделі шляхом знаходження за допомогою методів регресійного аналізу з використанням перетворених даних співвідношень градуровки, які дозволяють визначити вторинні властивості невідомого зразка, що аналізуються, за результатами вимірів множини первинних властивостей цього зразка, проведених на градуйованому приладі, та відрізняється тим, що співвідношення переносу градуровок знаходять, підбираючи набір зразків для переносу градуровок, вимірюючи первинні властивості кожного зразка з набору для переносу градуровок на опорному й градуйованому приладах і зіставляючи за допомогою методів багатомірного регресійного аналізу результати вимірів первинних властивостей зразків набору для переносу градуровок, отримані на опорному приладі, з результатами виміру первинних властивостей тих же самих зразків, отриманими на градуйованому приладі, а знайдені співвідношення градуровки вибирають у якості оптимальної градувальної моделі використовуючи процедуру перевірки точності (валідації).

Використання набору зразків для переносу градуровок дозволяє врахувати нелінійні зміни в характеристиках приладів, тому що для знаходження співвідношень перетворення результатів вимірів використовується кілька залежностей зміни первинних властивостей.

Крім того, всі результати вимірів зразків градувального набору перетворюються у вид, еквівалентний результатам вимірів на градуйованому приладі, і зберігаються в комп'ютері градуйованого приладу. Це робить модель, створену за допомогою даного способу, повністю незалежною від вимірів на опорному приладі, і дозволяє при вимірюванні невідомого зразка на градуйованому приладі проводити аналіз даних, що випадають, за допомогою статистики передбачення викидів, що гарантує високу точність визначення вторинних властивостей, що аналізуються.

Запропоновані різні способи підбору зразків у набір для переносу градуровок.

Проведення на заключному етапі процедури перевірки точності (валідації) гарантує, що побудована модель задовольняє заданій точності аналізу вторинних властивостей невідомих зразків. Валідація градуровки здійснюється шляхом порівняння вторинних властивостей зразків, визначаючи їх з результатів вимірів на градуйованому приладі за допомогою співвідношень градуровки з прямими результатами виміру вторинних властивостей за допомогою референтних методів.

Передбачена можливість розширення створеної градувальної моделі з метою підвищення точності аналізу й стійкості моделі шляхом доповнення результатів вимірів первинних властивостей зразків градувального набору, перетворених у вид, як яби виміри проводилися на градуйованому приладі, результатами вимірів первинних властивостей додаткових градувальних зразків з відомими вторинними властивостями, проведеними на градуйованому приладі й знаходження математичних співвідношень градуровки по доповненим градувочним даним, причому створювана градувальна модель є повністю незалежною від аналогічної градувальної моделі, побудованої на опорному або будь-якому іншому приладі.

Передбачена можливість переносу доповнених градувальних даних на інший прилад, у тому числі назад на опорний, після чого створюють нову градувальну модель, причому прилад, на якому проводилися виміру додаткових градувальних зразків, виступає в якості нового опорного приладу.

З метою підвищення стійкості градувальної моделі, що створюється, запропоновано використовувати статистику передбачення викидів, і виключати з моделі зразки градувального набору, що випадають, перед визначенням співвідношень градуровки.

Запропоновано використати процедуру нормалізації результатів вимірів і референтних даних, що забезпечує мінімальну погрішність визначення аналізованих вторинних властивостей і що дозволяє враховувати технічні особливості приладу, на якому проводяться вимірювання, а також розходження прободготовки й стану досліджуваного зразка. Процедура нормалізації являє собою вибір того або іншого методу математичної передобробки. Критерієм вибору передобробки є точність аналізу вторинних властивостей зразків, яку забезпечує градуйований прилад із градувкою, при створенні якої використовувався даний вид математичної передобробки. У якості основних кількісних критеріїв використовуються кількісні параметри процедури валідації градувальної моделі (наприклад, стандартна помилка крос-валідації) [1].

Також розглянуті особливості реалізації запропонованого способу на спектрометрах, які використовують принципи Фур'є-спектроскопії.

Суть винаходу полягає у тому, що запропонована сукупність ознак дозволяє створити на градуйованому вимірювальному приладі повністю незалежну градувальну модель, яка дає можливість із високою точністю передбачати вторинні властивості невідомих зразків за результатами виміру багатьох первинних, не обов'язково спектроскопічних, властивостей, яка враховує нелінійні розходження в технічних параметрах градуйованого й опорного приладів, а також особливості умов експлуатації, причому градувальна модель будується на основі даних стосовно первинних властивостей зразків із градувального набору, виміряних на опорному приладі й перетворених у вид, як яби виміри проводилися на градуйованому приладі. Вид перетворення результатів вимірів зразків градувального набору у вид, еквівалентний результатам вимірів на градуйованому приладі, визначається з вимірів набору зразків для переносу градуровок на обох приладах, причому набір для переносу градуровок складається з набагато меншої кількості зразків, чим градувальний набір. Зразки з набору для переносу градуровок забезпечують суттєві розходження в результатах вимірів у всьому діапазоні первинних властивостей як на опорному, так і на градуйованому приладах. Використання набору зразків для переносу градуровок дозволяє визначити нелінійний зв'язок між результатами вимірів тих самих зразків на різних приладах шляхом кореляційного аналізу з використанням регресійних методів. Крім

того, оскільки створювана градувальна модель повністю незалежна й при її побудові використовуються результати вимірів первинних властивостей зразків градувального набору, доведені до виду градувального приладу, оцінка застосовності побудованої градувальної моделі для аналізу невідомого зразка може бути проведена стандартними методами з використанням статистичних методів визначення викидів даних, наприклад, шляхом визначення відстані Махаланобіса. З метою підвищення точності аналізу градувальна модель може бути доповнена шляхом виміру додаткових градувальних зразків на градувальному приладі. Крім того, запропоновано використати процедуру нормалізації з використанням різних видів математичної передобробки результатів вимірів і даних стосовно вторинних властивостей (референтних даних), що дозволяють урахувати впливи факторів, що заважають, таких як розходження у пробопідготовці й у стані зразків.

Суть винаходу, що заявляється, пояснюється малюнком, де на Фіг. наведене схематичне зображення способу, який заявляється, у вигляді потокової діаграми.

Спосіб створення незалежних градувальних моделей, який заявляється, може бути використаний для будь-яких вимірювальних приладів, де за результатами багаторазового виміру первинних властивостей, визначають значення параметрів, які характеризують деякі вторинні властивості, зокрема для різного виду спектрометрів, наприклад, для БІК і ІК спектроаналізаторів, які вимірюють поглинання світлового випромінювання зразком при різних значеннях довжини хвилі випромінювання. Результати таких вимірів прийнято називати спектральними даними або просто спектрами. Розглянемо застосування способу, який заявляється, на прикладі спектрометрів для аналізу хімічного складу зразка. Однак варто ще раз підкреслити, що галузь застосування способу, який заявляється, не обмежується спектроскопією, і в наведеному нижче описі спектрометри використовуються лише як найбільш наочний приклад.

Як уже говорилося, градувальна модель визначає зв'язок між результатами вимірів, спектром, у випадку спектрометра, і властивостями зразка, що аналізуються.

Відзначимо, що часто з властивостями зразка, що аналізуються, порівнюються не безпосередньо результати вимірів, а спектральні дані, що вже пройшли процедуру нормалізації (попередню математичну передобробку). Так, наприклад, може проводитися згладжування спектрів, віднімання базової лінії або диференціювання. Вид попередньої математичної обробки при виконанні процедури нормалізації вибирається виходячи з критерію максимальної точності визначення вторинних властивостей, що аналізуються, тому математичні операції, які виконуються, повинні перетворювати спектральні дані таким чином, щоб у перетворених спектральних даних вплив досліджуваних властивостей виявлявся в найбільш явному виді й зводився до мінімуму вплив побічних факторів, пов'язаних з паразитним розсіюванням і особливостями пробопідготовки. Та ж сама математична передобробка застосовується до всіх спектрів зразків градувального набору. Тобто, якщо до попередньої математичної обробки вид спектрів змінювався незначно при зміні досліджуваних властивостей зразків, то після проведення процедури нормалізації перетворені спектральні дані мають яскраво виражені зміни навіть при незначних змінах аналізованих властивостей. Як критерії для оцінки точності передбачення використовуються статистичні характеристики градувальної моделі, такі як стандартна помилка калібрування (SEC), стандартна помилка валідації (SEV) і стандартна помилка крос-валідації (SECV) [1]. Найпоширенішим видом математичної передобробки при спектральному аналізі є знаходження середньозважених значень спектральних даних [8], що зменшує на 1 число ступенів свободи в градувальній моделі. У даній передобробці знаходять усереднений по всьому градувальному наборі спектр і віднімають його від кожного індивідуального спектра градувальних зразків. Аналогічним чином знаходять середньозважені значення референтних даних. Тоді при аналізі невідомого зразка перед застосуванням побудованої градувальної моделі від вимірюваного спектра також віднімається усереднений за градувальним набором спектр.

Для того щоб створити градувальну модель для спектрометра, спочатку проводять виміри спектральних даних для великого набору зразків (градувального набору). Зразки градувального набору для спектрального аналізу вибираються за наступними критеріями [1]: а) зразки повинні містити всі хімічні компоненти, які планується аналізувати; б) діапазон зміни концентрації компонентів, що аналізуються, у зразках градувального набору повинен перевищувати діапазон зміни в невідомих зразках, що аналізуються; в) величини зміни в концентрації хімічних компонентів від зразка до зразка повинні бути рівномірно розподілені по всьому діапазоні змін; г) число зразків повинне забезпечувати знаходження за допомогою статистичних методів математичних співвідношень між спектроскопічними даними й концентрацією окремих хімічних компонентів. Визначення зразків, що випадають із градувального набору, здійснюється за допомогою статистичного аналізу викидів, наприклад, шляхом обчислення відстані Махаланобіса [1], що визначається як:

$$D^2 = r^t (R \cdot R^t)^{-1} r \quad (8)$$

де R - матриця спектральних даних повного градувального набору, r - вектор, що відповідає спектру одного зразка. Відстань Махаланобіса показує скільки ступенів свободи вносить у градувальну модель даний зразок. У середньому кожний градувальний зразок повинен вносити k/m, де k - число перемінних у регресії, m - число зразків у градувальному наборі. Зразки з $D^2 > 3k/m$ повинні бути виключені із градувального набору. Велике значення відстані Махаланобіса означає, що спектр даного зразка майже повністю визначає один з регресійних коефіцієнтів, що робить модель нестійкою. Таке може відбутися, коли наприклад порушена однорідність і рівномірність розподілу властивостей градувальних зразків, що аналізуються, по діапазоні, у якому вони змінюються, тобто коли склад зразка суттєво відрізняється від інших зразків у градувальному наборі. Із градувального набору повинні бути також виключені зразки, значення аналізованих властивостей, що аналізуються, яких, визначені за допомогою побудованої моделі, значно відрізняються від значень, які дає референтний метод. Дані зразки визначаються з розбіжностей по Стьюденту, розрахованих за формулою:

$$t_i = \frac{e_i}{SEC \sqrt{1 - D_i^2}} \quad (9)$$

тут e_i - відмінність отриманої за допомогою градуовальної моделі величини концентрації хімічного компонента або властивості, що аналізується, й референтного значення для i -го градуовального зразка, SEC - стандартна помилка калібрування [1], D_i^2 - відстань Махаланобіса для i -го градуовального зразка. Розбіжності за Стьюдентом повинні бути рівномірно розподілені за нормальним законом. Величина розбіжності порівнюється з коефіцієнтом Стьюдента, для довірчої ймовірності 0,95 і числа ступенів свободи $m-k$. У випадку якщо величина розбіжності перевищує коефіцієнт, зразок виключається із градуовального набору.

Досліджувані властивості зразків градуовального набору заздалегідь відомі або вимірюються референтним способом, наприклад, за допомогою традиційних хімічних методів з використанням реактивів. Оскільки оптичні виміри при спектральному аналізі проводяться при заданому об'ємі зразка, який визначається довжиною оптичного шляху, бажано щоб референтні дані були виражені в об'ємних одиницях. Високі вимоги пред'являються до точності й відтворюваності референтного методу, тому що від цього прямо залежить точність і спектрального аналізу. Точність референтного методу може бути підвищена шляхом багаторазового виміру й усереднення референтних даних.

Після виміру спектральних характеристик зразків градуовального набору на опорному приладі може бути створена багатомірна градуовальна модель. Для цього використовуються відомі математичні методи регресійного аналізу, такі як, багатомірна лінійна регресія (MLR), аналіз принципів компонентів (PCA), метод дробових найменших квадратів (PLS) або метод нейронних сіток (ANN). Тоді, вимірюючи спектр невідомого зразка на опорному приладі й використовуючи створену градуовальну модель, ми можемо визначити властивості, що аналізуються, наприклад, концентрацію одного або декількох хімічних елементів, процентний склад протеїну, жиру або крохмалю й т.п.

Створена градуовальна модель дозволяє з високою точністю передбачати властивості зразків, вимірюючи їхні спектри на спектрометрі, на якому проводилися виміри всіх зразків градуовального набору. При використанні іншого, навіть однотипного спектрометра, точність передбачень із використанням градуовальної моделі, створеної на іншому приладі, значно знижується, що пов'язане з варіацією технічних характеристик спектрометрів і різних умов експлуатації. Крім того, може виявитися, що зміни в спектральних даних того самого зразка, виміряного на різних приладах, виходять за межі області застосування побудованої градуовальної моделі, яка визначається максимально припустимим значенням відстані Махаланобіса. Тоді створена на опорному приладі градуовальна модель взагалі не може бути застосована для аналізу. Таким чином, для точного передбачення властивостей невідомих зразків на кожному приладі необхідно мати свою незалежну градуовальну модель, яка враховує нелінійні розходження в характеристиках приладів і дає задану точність аналізу, а також дозволяє оцінити застосовність моделі для аналізу невідомого зразка за допомогою статистичних методів визначення викидів, наприклад шляхом визначення відстані Махаланобіса. Крім того, у процесі експлуатації технічні характеристики приладів можуть змінюватися, що також може привести до зниження точності передбачень і необхідності побудови нової градуовальної моделі.

Спосіб, що заявляється, дозволяє створювати повністю незалежні градуовальні моделі для різних приладів і проводити коригування вже створеної градуовальної моделі без виміру повного набору градуовальних зразків на градуованому приладі. Для створення нової градуовальної моделі використовуються спектральні дані, виміряні на опорному приладі, однак перетворені у вид еквівалентний вимірам на градуованому спектрометрі. Область застосування й стійкість нової градуовальної моделі аналізуються на підставі перетворених спектральних даних. Оскільки всі дані за результатами вимірів зразків градуовального набору перетворюються у вид еквівалентний результатам вимірів на градуованому приладі, при аналізі невідомого зразка на градуованому приладі вони можуть бути використані для оцінки викидів даних, наприклад шляхом визначення відстані Махаланобіса для обмірюваного на градуованому приладі спектра невідомого зразка.

Для визначення співвідношень перетворення спектральних даних зразків градуовального набору у вид еквівалентний результатам вимірів на градуованому приладі, використовується набір зразків, не обов'язково з відомими властивостями, які аналізуються, що забезпечують максимально можливі варіації вимірюваних спектральних даних, називаний надалі як набір для переносу градировок. Спектр кожного зразка з набору для переносу градировок вимірюється на обох, опорному (де проводилось виміру спектрів зразків градуовального набору) і градуованому (для якого створюється нова градуовальна модель) приладах. Проводячи кореляцію спектральних даних для зразків з набору для переносу градировок, виміряних на опорному й градуованому приладі, знаходять співвідношення, що дозволяють перетворити спектри, виміряні на опорному приладі у вид, як яби виміри проводилися на градуованому приладі і враховують нелінійні розбіжності в результатах вимірів тих самих зразків на різних приладах. Для кореляції можна використати як безпосередньо результати вимірів, так і спектральні дані, що пройшли процедуру нормалізації, яка полягає в попередній математичній обробці, при цьому однакові математичні перетворення використовуються для всіх обмірюваних спектрів. Математичні перетворення повинні забезпечувати виявлення явних відмінностей у спектральних даних, виміряних на різних приладах, що забезпечить більш точне визначення виразів для перетворення спектральних даних виміряних на опорному приладі до виду еквівалентному результатам вимірів на градуованому приладі.

Після того як знайдені вирази для перетворення спектральних даних, спектральні дані для кожного зразка із градуовального набору можуть бути перетворені у вид, що відповідає вимірам на градуованому приладі. Далі, використовуючи стандартні математичні методи багатомірного регресійного аналізу (MLR, PCA, PLS і т.п. [8]) по перетвореним спектральним даним створюють градуовальну модель для градуованого приладу. Після чого властивості невідомого зразка можуть бути визначені по вимірам спектральних даних на градуованому приладі з використанням нової незалежної градуовальної моделі.

У способі, що заявляється, більша частина обчислень по перетворенню спектральних даних виконується на стадії створення градуовальної моделі, а не аналізу зразка (не потрібно трудомісткого перетворення у вид еквівалентний результатам вимірів на опорному приладі), що дозволяє скоротити час аналізу.

Також відзначимо, що спосіб, який заявляється, створює повністю незалежну градувальну модель на кожному градуйованому приладі, хоча виміри градувального набору зразків проводяться лише однократно. Перетворення спектральних даних для кожного зразка градувального набору у вид еквівалентний результатам вимірів на градуйованому приладі дозволяють проводити пошук, зразків, які випадають із градировки для даного конкретного градуйованого приладу, що гарантує стійкість створеної моделі.

При аналізі невідомих зразків незалежність градувальної моделі дає можливість провести оцінку результатів вимірів на викиди в спектральних даних, наприклад за допомогою статистики Махаланобіса, що дозволяє оцінити застосовність створеної градувальної моделі й очікувану точність аналізу зразка.

Для переносу спектральних даних градувального набору на градуйований прилад використовується спеціально підібраний набір зразків для переносу градировок, число зразків у якому набагато менше, ніж у повному градувальному наборі, при цьому їхні властивості можуть бути невідомі, важливо лише те, що цей набір зразків забезпечує значні варіації у вимірних спектральних даних, які дозволяють знайти вирази перетворення.

Незалежність градувальної моделі дає можливість доповнення й розширення градировки шляхом виміру додаткових градувальних зразків з відомими (або обмірюваними референтними методами) властивостями, що аналізуються, безпосередньо на градуйованому приладі. До матриці перетворених у вид градуйованого приладу спектральних даних для повного градувального набору додаються спектри додаткових зразків, які можуть бути перевірені по статистиці Махаланобіса на наявність викидів, чим забезпечується стійкість розширеної градувальної моделі. Таке розширення дозволяє підвищити точність результатів аналізу властивостей невідомих зразків з більш глибоким урахуванням характерних рис градуйованого приладу, умов експлуатації й особливостей аналізованих зразків (пробопідготовка, чистота й т.п.). Наприклад, якщо прилад проводить виміри продукту на деякій стадії його виробництва, всі попередні стадії виробництва можуть впливати не тільки на властивості зразка, що аналізуються, але й на інші властивості продукту, які відбиваються в змінах вимірюваних спектральних даних, що може привести до неточного передбачення властивостей, що аналізуються; щоб підвищити точність передбачень можна доповнити градувальну модель вимірами декількох додаткових градувальних зразків, які пройшли всі попередні стадії обробки, властивості яких точно визначаються референтним методом. Іншим прикладом може служити доповнення градувальної моделі зразками сільськогосподарської продукції, яка вирощена в конкретному регіоні або зібрана в певний урожай.

Незалежність створеної за допомогою способу, що заявляється, градувальної моделі дозволяє переносити вже доповнену на градуйованому приладі модель на будь-який інший прилад, використовуючи той же спосіб, що й при переносі з опорного приладу на градуйований прилад. Це дуже зручно, тому що дозволяє накопичувати градувальні дані, так, наприклад, при розширенні виробництва й запусканні нової лінії, можна використати доповнену градировку, яка враховує особливості виробничого циклу й властивості використовуваної сировини, та отримана на приладі, що працює на вже діючій лінії.

Оскільки для створення кожної нової незалежної градувальної моделі використовується повний набір спектрів для всіх зразків градувального набору, перетворений у вид градуйованого приладу, даний спосіб дозволяє проводити оцінку даних, що випадають, наприклад, по відстані Махаланобіса, для невідомого зразка, що аналізується, прямо на градуйованому приладі й визначати зразки, що випадають.

Інша перевага, що дає даний спосіб, а точніше незалежність градувальної моделі, полягає в тому, що після того, як було здійснене перетворення спектральних даних для всіх зразків із градувального набору, ці дані можна піддати процедурі нормалізації шляхом додаткової математичної обробки. Таким чином, ми одержуємо можливість використовувати на кожному градуйованому приладі при здійсненні процедури нормалізації свій незалежний метод попередньої математичної обробки, який враховує особливості кожного окремого приладу, що суттєво підвищує точність передбачень. Це особливо корисно, коли градувальна модель переноситься з опорного приладу одного типу на градуйований прилад іншого типу, наприклад зі спектрометра на базі скануючих дифракційних решіток на спектрометр, який використовує принципи Фур'є-спектроскопії.

Відзначимо, що спосіб, який заявляється, може бути використаний також для переградировки одного приладу, з огляду на зміни в характеристиках приладу, що виникають у процесі експлуатації (старіння).

Для ілюстрації способу, що заявляється, наведемо приклад створення незалежних градувальних моделей для визначення показників якості продовольчої пшениці на декількох спектрометрах ІнфраЛЮМ ФТ-10, розміщених на різних елеваторах Краснодарського краю. Даний вид спектрометрів використовує принципи Фур'є - спектроскопії в ближній інфрачервоній області спектра (БІК). Однак, ще раз підкреслимо, що наведений приклад використовується лише для ілюстрації й більше чіткого розуміння основних принципів пропонованого способу й не в якій мері не обмежує рамки даного винаходу.

Спочатку на опорному спектрометрі проводяться виміри спектрів зразків градувального набору. У спектрометрах типу ІнфраЛЮМ ФТ-10 виміряні спектри зразків проходять наступну процедуру нормалізації, яка враховує особливості приладів, які працюють на пропущення та використовують принципи Фур'є-спектроскопії.

Обчислюється спектр, усереднений по всьому градувальному наборі.

$$R^j = \frac{\sum_{i=1}^N R_{ij}}{N} \quad (10)$$

де N - число зразків у градувальному наборі, j - порядковий номер довжини хвилі, на якій проводили виміри, R^{ij} - виміряні спектральні дані для i -го зразка при j -ом значенні довжини хвилі. Усереднений спектр віднімається від кожного спектра градувального набору, так знаходяться середньозважені значення спектральних даних.

$$R_{ij}(MC) = R_{ij} - \bar{R}_j \quad (11)$$

Аналогічно знаходять середньозважені значення для референтних даних градувальних зразків. Після знаходження середньозважених значень спектральні й референтні дані можуть бути піддані процедурі масштабування відхилень, при якій значення в кожній точці спектра діляться на стандартне відхилення значень у цій точці по всьому градувальному набору, де стандартне відхилення обчислюється по формулі.

$$R_{ij}^{vj} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (R_{ij}(MC))^2}{N}} \quad (12)$$

В іншому варіанті попередньої математичної обробки спектральних даних проводять нормування спектрів по середньоквадратичному відхиленню. При цьому для кожного спектра із градувального набору розраховується середнє арифметичне по всіх довжинах хвиль.

$$\bar{r}_j = \frac{\sum_{i=1}^p R_{ij}/p}{p} \quad (13)$$

де p - число довжин хвиль, при яких проводять виміри. Потім із значень у кожній спектральній точці вираховують середнє арифметичне й нормують отриману різницю на середньоквадратичне відхилення для даного спектра.

$$R_{ij}(SNV) = \frac{R_{ij} - \bar{r}_j}{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (R_{ij} - \bar{r}_j)^2}{p-1}}} \quad (14)$$

Якщо при процедурі нормалізації проводять вирівнювання базової лінії, тоді спектральні дані апроксимуються поліномом другого ступеня.

$$y(x) = a_1 + a_2x + a_3x^2 \quad (15)$$

записуючи вираження (15) у матричній формі одержуємо

$$b = a \cdot X$$

$$b = \begin{bmatrix} y(x_1) \\ y(x_2) \\ y(x_3) \\ \dots \\ y(x_p) \end{bmatrix} \quad X = \begin{bmatrix} 1 & x_1 & x_1^2 \\ 1 & x_2 & x_2^2 \\ 1 & x_3 & x_3^2 \\ \dots & \dots & \dots \\ 1 & x_p & x_p^2 \end{bmatrix} \quad a = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{bmatrix} \quad (16)$$

Коефіцієнти апроксимації обчислюються за формулою.

$$A = (X^T \cdot X)^{-1} \cdot X^T \cdot b$$

де X^T - транспонована матриця X . Після знаходження коефіцієнтів апроксимації в кожній спектральній точці віднімається відповідне значення апроксимуючого полінома.

Після здійснення процедури нормалізації результатів спектральних вимірів отримані спектральні дані зіставляються з відомими, які також пройшли нормалізацію, властивостями зразків градувального набору, звідки знаходяться математичні співвідношення між спектральними даними й властивостями зразків, відомими з референтного аналізу. Дані співвідношення визначають градувальну модель для опорного приладу.

Як ми вже відзначали раніше, вид математичної обробки спектральних даних при нормалізації вибирається на підставі того, наскільки точно створена при даному виді обробки даних градувальна модель передбачає властивості невідомого зразка, а в якості критерії точності використовуються статистичні параметри градувальної моделі.

Одним з таких параметрів є стандартна помилка калібрування (SEC), що дає оцінку наскільки властивості зразків, передбачені виходячи зі спектральних вимірів за допомогою даної градувальної моделі, узгоджуються із властивостями, визначеними референтним методом.

$$SEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N e_i^2}{d}} \quad (17)$$

де $e_i = \hat{y}_i - y_i$ - помилка градировки для i -того зразка градувального набору, \hat{y}_i - передбачені властивості, y_i - властивості, визначені референтним методом, $d = N - k$ - число ступенів свободи градувальної моделі, N - число градувальних зразків, k - число перемінних величин у градувальній моделі, яке залежить від математичного методу s , що використовується для побудови моделі.

Для оцінки стійкості моделі проводять процедуру валідації [1]. Стандартна помилка крос-валідації (SECV) дозволяє оцінити максимальне число ступенів свободи, які повинні бути використані при створенні моделі. Для оцінки

SECV один або більше градувальних зразків видаляють з матриці спектральних даних і створюють модель без цих зразків. Потім створену модель використовують, щоб оцінити властивості, що аналізуються, вилучених зразків. Процес повторюють доти, поки кожний зразок із градувального набору не виключать хоча б один раз.

$$SECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_{cv_i} - y_i)^2}{N}} \quad (18)$$

де y_{cv} - вектор, що містить оцінки перехресної валідації.

Валідація за додатковим набором визначається параметром стандартної помилки валідації (SEV), який характеризує відхилення від референтних значень при аналізі зразків додаткового набору.

$$SEV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (v_i - v_i^0)^2}{d_v}} \quad (19)$$

де d_v - загальне число референтних значень параметра, що аналізується, для всіх спектрів додаткового набору,

v_i - референтні значення аналізованого компонента для i-го спектра додаткового набору

v_i^0 - передбачені значення аналізованого компонента для i-го спектра додаткового набору.

Основні характеристики вихідної градирувки, створеної за 145 зразками продовольчої пшениці на опорному приладі, наведені в Таб.1.

Таблиця 1

Результати градирувки опорного приладу

показник	SEC	SECV	SEV
протеїн	0.41	0.41	0.34
клейковина	0.62	0.69	0.65
стекло	2.56	2.74	2.37
волога	0.19	0.20	0.25

Для створення нових незалежних градувальних моделей на градуйованих приладах необхідно мати набір зразків для переносу. В експериментах з градувальним набором було відібрано кілька зразків. Однак відзначимо, що зразки в наборі для переносу в загальному випадку можуть не належати градувальному набору. Було обрано два окремих набори для переносу.

Перший набір підбирався на підставі параметра score [8], тобто із градувального набору вибиралися зразки з максимальним і мінімальним значеннями параметра для будь-якого показника (наприклад, протеїну). Кращий перенос градирувок досягається, коли до цих зразків додаються ті, які мають крайні значення scores і за іншими показниками (наприклад, для вологості й клейковини). Було обрано 10 зразків для переносу, які використовувались для побудови незалежних градувальних моделей на 14 приладах.

У другому випадку зразки вибиралися так, щоб їх референтні дані були рівномірно розподілені по всьому діапазоні. У цьому випадку для створення незалежних градувальних моделей достатньо 10-16 зразків. Уданому варіанті був проведений перенос спектральних даних градувального набору з опорного приладу на п'ять градуйованих приладів по протеїну й клейковині. При кількості зразків менше 10 або більше 20 значення SEV для нових градирувок погіршувалося.

Відповідно до способу, який заявляється, ті самі зразки для переносу градирувок вимірялись на всіх градуйованих приладах. Після чого, шляхом кореляції спектральних даних опорного й градуйованого приладів знаходились вираження для перетворення результатів спектральних вимірів на опорному приладі у вид градуйованих приладів. Характерною рисою спектрометрів ІнфраЛЮМ ФТ-10, які використовують принцип Фур'є - спектроскопії, є те, що через конструктивні особливості приладів вимірювані спектри мають однакові постійні значення довжин хвиль (хвильових чисел) при яких проводяться виміри, що забезпечується синхронізуючим лазером [8]. Цей факт значно спрощує спосіб знаходження математичних співвідношень для перетворення спектральних даних виміряних на опорному приладі у вид еквівалентний результатам вимірів на градуйованому приладі. У найпростішому виді ці співвідношення можуть бути

визначені методом лінійної регресії, шляхом зіставлення результатів виміру спектральних даних для зразків з набору для переносу градирувок, зроблених на опорному й градуйованому приладах.

$$R_{i,j}^{s_i} = a^i + a^i R_{i,j}^{m_i} \quad (20)$$

де $R_{i,j}^{s_i}$ - значення спектральних даних виміряні на градуйованому приладі (i-а довжина хвилі, j-й зразок з набору для переносу градирувок), $R_{i,j}^{m_i}$ - аналогічні спектральні дані, виміряні на опорному приладі. Спектральні дані можуть піддаватися процедурі нормалізації (попередній математичній обробці), однак повністю однаковим перетворенням, як для опорного так і для градуйованого приладів. Коефіцієнти регресії визначаються методом найменших квадратів.

$$a^i = \frac{\left(\sum_{j=1}^c R_{i,j}^{m_i} \cdot \sum_{j=1}^c R_{i,j}^{s_i} - \sum_{j=1}^c R_{i,j}^{m_i} \cdot R_{i,j}^{s_i} \cdot \sum_{j=1}^c R_{i,j}^{m_i} \right) / \left(c \cdot \sum_{j=1}^c R_{i,j}^{m_i} - \left(\sum_{j=1}^c R_{i,j}^{m_i} \right)^2 \right)}$$

$$a^{ii} = \left(c * \sum_{j=1}^c R_{ij}^m * R_{ij}^s - \sum_{j=1}^c R_{ij}^m * \sum_{j=1}^c R_{ij}^s \right) / \left(c * \sum_{j=1}^c R_{ij}^m - \left(\sum_{j=1}^c R_{ij}^m \right)^2 \right)$$

де с - кількість зразків у наборі для переносу градировок.

Після знаходження коефіцієнтів регресії спектральні дані для кожного зразка із градуйованого набору перетворюються у вид відповідний вимірам на градуйованому приладі. Далі створюється нова градуйована модель за перетвореними даними градуйованого набору. Створена незалежна модель на кожному градуйованому приладі проходила стандартну процедуру валідації [1], де визначалися основні статистичні параметри градуйованої моделі.

У таблиці 2 наведені дані по створенню градировок для продовольчої пшениці, отримані з використанням 10 зразків для переносу, обраних на підставі параметра score для 14 градуйованих приладів.

Отримані результати демонструють високу точність передбачення властивостей невідомого зразка при використанні способу створення незалежних градуйованих моделей, що заявляється.

На закінчення ще раз відзначимо, що галузь застосування способу, що заявляється, не обмежується Фур'є-спектроаналізаторами або спектрометрами іншого типу. Запропонована ідеологія може бути застосована до різних приладів, де одні властивості зразка визначаються з багаторазового виміру інших властивостей.

Таблиця 2

Результати створення градировок за зразками для переносу, обраними виходячи з параметра SCORE

Компонент	Номер приладу Номер зразка	реф. знач.	прилад майстер	1	2	3	4	5	6
Протеїн	470	13.94	14.09	14.07	13.83	13.88	*	*	14.09
	471	13.29	13.89	14.11	13.74	13.83	13.94	13.82	14.05
	472	12.66	12.88	12.90	12.55	12.57	12.64	12.76	12.72
	473	12.53	12.62	12.72	12.61	12.40	12.48	12.29	12.59
	474	13.11	12.71	13.15	12.75	12.71	12.83	12.79	12.98
	475	13.86	14.17	14.27	13.90	13.98	13.87	13.88	14.13
	476	12.01	12.06	12.40	12.21	11.82	12.17	12.08	12.33
	477	13.06	13.55	13.62	13.41	13.38	13.36	13.60	13.59
	478	12.28	12.61	12.71	12.41	12.43	12.30	12.61	12.69
	479	12.78	12.60	12.85	12.44	12.52	12.38	12.51	12.73
		SEV		0.34	0.31	0.29	0.31	0.33	0.38
Клейковина	47П	23.60	23.29	22.96	23.15	23.57	*	*	23.47
	471	23.90	23.03	23.00	22.65	23.24	23.70	23.26	23.32
	472	20.00	20.41	20.33	19.88	20.42	20.38	20.60	20.18
	473	19.10	18.49	18.98	19.28	18.98	19.22	18.28	18.90
	474	20.00	20.30	20.81	20.53	20.51	21.18	20.83	20.80
	475	23.80	23.62	23.48	23.46	23.63	23.65	23.45	23.48
	476	17.80	18.96	19.05	19.25	18.45	19.31	19.05	19.27
	477	21.60	22.44	21.99	22.18	22.21	22.13	22.63	22.14
	478	19.30	19.18	18.87	18.87	19.17	19.05	19.77	19.16
	479	18.70	19.05	19.08	18.62	19.16	18.88	19.01	19.19
		SFV		0.65	0.82	1.14	0.72	0.76	0.65
Скловидність	470	50.00	49.96	49.39	49.81	50.32	*	*	49.74
	471	50.00	50.72	49.80	49.11	50.05	50.59	50.21	50.09
	472	47.00	49.06	47.65	47.82	48.29	48.20	48.48	48.11
	473	45.00	45.71	46.57	46.68	45.94	46.70	45.09	46.19
	474	46.00	49.05	48.15	48.60	48.59	48.50	48.92	48.38
	475	50.00	50.64	50.28	50.56	50.58	50.09	51.16	49.76
	476	50.00	48.24	47.48	47.97	46.85	48.10	48.11	47.98
	477	45.00	50.90	49.75	50.22	50.28	50.29	50.87	49.70
	478	47.00	47.27	46.17	46.61	47.51	47.37	47.64	46.79
	479	48.00	46.58	45.78	46.00	45.81	46.27	46.06	46.13
		SFV		2.37	2.30	2.36	2.41	2.36	2.82
Вологість	470	11.50	11.03	10.92	11.04	10.94	*	*	10.95
	471	11.00	11.06	10.96	11.08	11.01	10.99	11.04	11.01
	472	11.00	10.91	10.96	10.98	10.94	10.96	10.95	10.98
	473	11.50	11.48	11.31	11.42	11.36	11.48	11.50	11.33
	474	11.00	10.89	10.80	10.88	10.85	10.85	10.91	10.88
	475	11.00	11.09	11.04	11.12	11.07	11.15	11.12	11.06
	476	11.00	11.41	11.37	11.35	11.43	11.38	11.41	11.33

	477	10.50	10.76	10.78	10.71	10.74	10.83	10.69	10.73
	478	12.00	11.71	11.55	11.63	11.59	11.73	11.63	11.60
	479	12.00	11.82	11.66	11.88	11.77	11.86	11.82	11.74
	SEV		0.25	0.33	0.25	0.30	0.21	0.21	0.28
Компонент	Номер приладу Номер зразка	7	8	9	10	11	12	13	14
Протеїн	470	13.98	13.98	14.11	14.13	14.16	14.27	14.21	14.12
	471	14.29	14.09	14.24	14.14	14.12	14.24	14.16	14.11
	472	12.82	12.78	12.86	12.74	12.75	12.70	12.82	12.76
	473	12.82	12.58	12.75	12.75	12.82	12.69	12.79	12.68
	474	13.02	12.82	13.04	13.04	13.09	13.02	13.04	13.05
	475	14.28	13.99	14.17	14.12	14.28	14.29	14.16	14.25
	476	12.38	12.02	12.04	12.08	12.23	12.24	12.30	12.27*
	477	13.60	13.58	13.69	13.76	13.68	13.73	13.64	12.65
	478	12.74	12.76	12.76	12.81	12.85	12.68	12.67	12.84
	479	12.89	12.63	12.71	12.82	12.86	12.81	12.91	
	SEV	0.44	0.35	0.48	0.42	0.45	0.45	0.40	0.51
Клейковина	470	22.57	23.15	23.09	23.68	23.26	23.33	23.36	23.39
	471	23.54	23.20	23.21	23.55	23.07	23.22	23.17	23.46
	472	20.13	20.27	20.16	20.26	19.84	19.76	19.74	19.85
	473	18.93	18.73	18.87	18.88	18.99	18.62	19.04	19.75
	474	20.30	20.08	20.51	20.91	20.70	20.39	20.56	20.40
	475	23.50	23.22	23.17	23.45	23.49	23.42	23.15	23.71
	476	18.84	18.38	17.99	18.54	18.58	18.60	18.62	18.57
	477	21.82	21.96	22.17	22.97	22.27	22.13	22.07	*
	478	18.58	19.13	19.00	19.56	19.31	18.61	18.49	19.48
	479	19.01	18.76	18.74	19.24	19.12	19.00	19.12	20.19
	SEV	0.68	0.69	0.64	0.65	0.65	0.60	0.70	0.65
Скловидність	470	49.29	50.22	50.25	50.85	50.38	50.21	50.28	51.21
	471	50.47	50.31	50.30	50.04	50.07	50.18	50.20	50.76
	472	48.74	48.14	48.23	48.16	48.17	48.11	47.82	49.03
	473	46.19	46.44	46.09	46.43	46.47	46.14	46.65	46.61
	474	48.49	47.88	48.40	49.01	48.87	47.95	48.29	48.66
	475	50.26	50.23	50.33	50.43	50.45	50.46	49.97	51.38
	476	47.48	47.63	46.85	47.31	47.46	47.42	47.37	48.22
	477	50.49	49.80	50.44	50.80	50.42	49.99	50.57	*
	478	45.55	46.98	46.87	47.18	46.81	46.14	45.99	47.08
	479	45.45	45.90	45.38	45.85	46.18	45.94	45.35	45.22
	SEV	2.49	2.18	2.54	2.58	2.54	2.36	2.41	2.00
Вологість	470	11.08	10.97	10.98	10.95	10.96	10.89	10.96	11.09
	471	10.95	10.99	11.00	10.97	10.99	10.94	10.80	11.16
	472	10.90	10.99	10.89	11.03	10.90	10.87	10.85	11.09
	473	11.29	11.38	11.33	11.35	11.33	11.35	11.34	11.48
	474	10.78	10.82	10.81	10.80	10.82	10.71	10.73	11.22
	475	11.02	11.07	10.98	11.04	11.01	10.99	11.04	11.11
	476	11.29	11.42	11.36	11.38	11.36	11.27	11.32	11.46
	477	10.72	10.77	10.74	10.75	10.71	10.65	10.67	*
	478	11.58	11.62	11.51	11.61	11.55	11.45	11.40	11.51
	479	11.65	11.75	11.71	11.72	11.71	11.61	11.55	11.51
	SEV	0.28	0.28	0.31	0.30	0.31	0.36	0.36	0.35

* Реєстрація спектра не проводилася.

Джерела інформації:

1. ASTM standard, E 1655 - 00, Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis.
2. Патентна заявка США № 4 944 589, МПК G01J3/18, опублікована 31.07.1990
3. Патентна заявка США № 6 615 151, МПК G01N015/06, опублікована 02.09.2003
4. Патентна заявка США № 4 866 644, МПК G01N37/00, опублікована 12.09.1989
5. Патентна заявка США № 5 459 677, МПК G01N021/01, опублікована 17.10.1995
6. Європейська патентна заявка EP 0 663 997 B1, МПК G01N021/27, опублікована 17.10.1995 .
7. Патентна заявка США № 5 347 475, МПК G01J003/02, опублікована 13.09.1994
8. Посібник з експлуатації ІнфралЮМ ФТ-10, 152.00.00.00.РЭ.

