Obrada signala u analitičkoj kemiji

Kasač, Juraj

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:135303

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Juraj Kasač

OBRADA SIGNALA U ANALITIČKOJ KEMIJI

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof.dr.sc. Tomislav Bolanča

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof.dr.sc. Tomislav Bolanča

doc.dr.sc. Šime Ukić

prof.dr.sc. Marko Rogošić

Zagreb, rujan 2015.

SAŽETAK

Tijekom zadnjih desetljeća razvile su se brojne metode za obradu signala u analitičkoj kemiji. Obrada signala u modernoj analitičkoj kemiji podrazumijeva korištenje računala, a prikupljeni podaci o analitu obrađuju se matematičkim i statističkim metodama pomoću računalnih programa. Sustavna obrada dobivenih kvalitativnih i kvantitativnih podataka dovela je do uvođenja pojma *kemometrija*. Svrha ovog rada je stvoriti razumljiv pregled metoda koje se najčešće koriste i sistematski ih opisati.

Nakon pojašnjenja pojma *analitički signal* te opisa njegovih glavnih oblika i karakteristika, težište se prebacuje na razjašnjenje digitalizacije, ostvarene uzorkovanjem analitičkih signala. Metode obrade digitalnih signala uz pomoć kompleksnog matematičkog formalizma inkorporiranog u računalne programe, posebno namijenjene za tu svrhu, opisane su u daljnjem tekstu počevši od jednostavnijih statističkih metoda poput usrednjavanja i pomičnog prosjeka. Objašnjenjem konvolucije počinje opis kompleksnijih metoda za obradu signala, koje koriste složene algoritme i zajedno čine tzv. DSP (Digital Signal Processing). U sklopu digitalnih filtara objašnjen je delikatan odnos između odstranjenja šumova iz signala i mogućnosti njegovog zamućenja tijekom istog procesa.

Razlaganjem vremenskog signala na njegove frekvencijske komponente (amplituda, frekvencija i faza), uz pomoć Fourierovih transformacija, moguća je još preciznija analiza sadržaja informacije. Slijedi objašnjenje dekonvolucije kojom se poništava zamućenje signala nastalo utjecajem mjernih instrumenata i deriviranja signala koje daje još dublji uvid u detalje preklopljenih pikova.

U zaključku se naglašava presudna uloga analitičara, koji temeljem svog iskustva odabire metodu prikupljanja podataka i obradu iz njih dobivenih signala. Na taj način sprječava se pretjerano filtriranje informacije i zamućenje osnovne informacije.

Ključne riječi: moderna analitička kemija, obrada signala, kemometrija, analitički signal, šum, uzorkovanje, digitalna obrada signala, konvolucija, digitalni filtri, Fourierove transformacije, deriviranje signala

ABSTRACT

Numerous methods for signal processing have been developed during past decades. Signal processing in modern analytical chemistry is based on computer data processing. Mathematics and statistics is part of dedicated software packages. Systematic identification and quantification of chemical components is also called *chemometrics.* This paper contemplates logical overview of the methods and systematic description of each.

Introductory explanation of the term *analytical signal* and descriptions of its main forms and characteristics is followed by simple elucidation of digitalization process and basics of sampling. Beginning with simple statistics like averaging and moving average, the explanation of convolution and complex mathematics involved, sets the basics of DSP (digital signal processing) and related methods. While explaining digital filtering, the delicate relation between noise removal and signal blurring is emphasized.

Decomposition of signal components in time domain by Fourier transform enables thorough analysis of the details in frequency domain. Finally, restoration of a blurred signal by deconvolution and extraction of overlapping peaks by differentiation is also explained.

Crucial role of experienced analytical chemist is undoubtedly underlined in conclusive part of the paper. Choosing optimal data collection process and signal processing methods enable the use of optimal digital filtering without excessive blurring of signals.

Keywords: modern analytical chemistry, signal processing, chemometrics, analytical signal, noise, sampling, digital signal processing, convolution, digital filters, Fourier transform, deconvolution, signal differentiation

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. OPĆI DIO 2

2.1. Moderna analitička kemija 2

2.2. Analitički signal i informacija 3

2.2.1. Podjela analitičkih signala 4

2.2.2. Proces prikupljanja informacija-analitički proces 5

2.3. Osnovni oblici i karakteristike tipičnih signala 7

2.3.1. Gaussovi i Lorentzovi pikovi 8

2.3.2. Asimetrični pikovi 9

2.4. Detekcija signala i šumovi 10

2.4.1. Odnos signala i šuma-SNR parametar 13

3. PREGLEDNI DIO 14

3.1. Uvod u obradu signala 14

3.1.1. Digitalizacija signala 15

3.1.2. Domene signala 16

3.1.3. Tehnike obrade signala 17

3.1.4. Konvolucija 18

3.2. Usrednjavanje 18

3.3. Filtriranje 20

3.3.1. Metoda pomičnog prosjeka 21

3.3.2. Filtriranje medijanom 22

3.3.3. Ponderirane metode filtriranja 24

3.3.4. Savitzky-Golayevi filtri 25

3.4. Fourierove transformacije 27
3.4.1. Osnovni principi tehnike 28
3.4.2. Tipovi transformacije 29
3.4.3. Realni i imaginarni parovi spektra 30
3.5. Primjena Fourierovih transformacija 32
3.5.1. FT u izravnavanju signala 33
3.5.2. Filtriranje u Fourierovoj domeni 34
3.5.3. Dekonvolucija 35
3.6. Deriviranje signala 36
4. ZAKLJUČAK 40
5. POPIS KRATICA I AKRONIMI 41
6. LITERATURA 42
7. PRILOZI 44
8. ŽIVOTOPIS 46

1. UVOD

Sve učestalija uporaba matematičkih, statističkih i drugih metoda baziranih na logici u području kemije i to posebice u analitičkoj kemiji, koja se bavi istraživanjem kvalitativnih i kvantitativnih informacija materije, dovelo je do uvođenja pojma *kemometrija*. Taj je izraz po prvi puta je upotrebljen 1971., a danas je kemometrija zasebna interdisciplinarna znanost koja uključuje multivarijabilnu statistiku, matematičko modeliranje, računarstvo i analitičku kemiju, čija se primjena u užem smislu može podijeliti u tri osnovne skupine:

i. kalibracija, validacija i testovi signifikantnosti
ii. optimizacija mjerenja i eksperimentalnih postupaka
iii. ekstrakcija maksimalne količine informacija o materiji iz analitičkih podataka

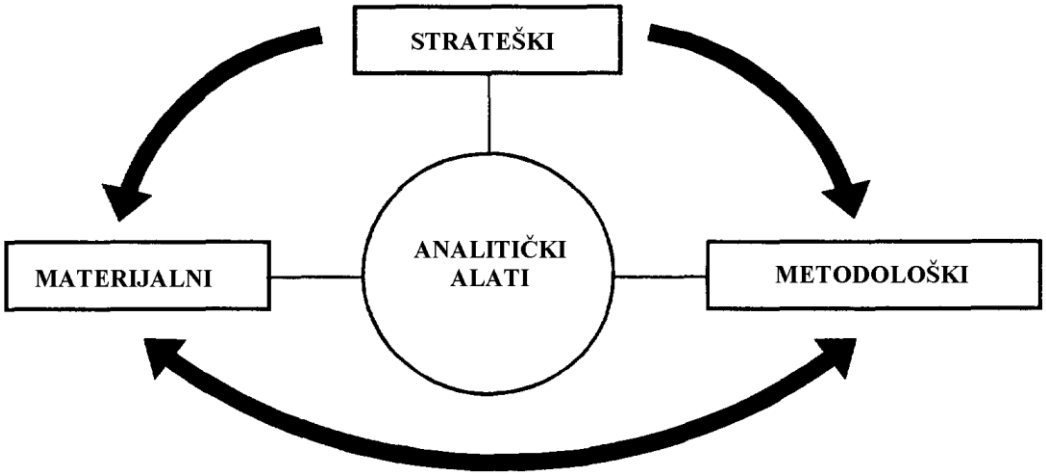
Razvoj tehnologije u proteklih 40-ak godina omogućio je primjenu različitih instrumenata i računalnih metoda u analitičkoj kemiji što je pridonijelo važnosti i razvoju kemometrije kao znanosti. Prednost kemometrijskih metoda leži u multivarijabilnom pristupu. Pažljivim istovremenim razmatranjem više različitih varijabli dobiva se više informacija nego što bi se dobilo razmatranjem svake varijable zasebno. Razmatrajući kemometrijske metode, može se primijetiti holistički pristup u prikupljanju informacija, a rezultat toga jest upravo ta dodatna količina informacije koja je rezultirala korelacijom među varijablama. Kada promatramo svaku varijablu zasebno zanemaruje se korelacija među njima pa time promiče onaj dio informacije koji može biti ključan u rješavanju problema. [1]

Dio kemometrije koji ima važnu ulogu u samom analitičkom procesu zove se *obrada signala*. Obrada signala podrazumijeva operaciju u kojoj informacija o analitu postaje razumljivija. Cilj takve operacije jest raznolik, no može se općenito podijeliti u dvije važnije skupine: a) procjena relevantnih parametara signala (npr. maksimum amplitude, površina signala te općenito oblik signala) i b) povećanje informacijskog sadržaja, kako bi se izvukla što veća količina tih informacija (iii). [2] Takve tehnike imaju vrlo važnu ulogu u svim analitičkim procesima i znatno utječu na preciznost krajnjeg rezultata. Standardizacija mjerenja tijekom obrade signala mora biti jasno definirana da bi rezultati koji potječu iz raznih laboratorija bili usporedivi. [3] Većina tehnika u današnjoj analitičkoj kemiji uključuje brojne mjerne instrumente pa podaci o analitu koji se prikupljaju dolaze u obliku elektroničkih signala i obrađuju se uz pomoć odgovarajućih programskih paketa. Obrada signala je stoga ključna kemometrijska tehnika, koja je u konstantnom razvoju paralelno sa razvojem tehnologije.

2. OPĆI DIO

2.1. Moderna analitička kemija

„Analitička kemija jest ono što analitički kemičar radi“ (C. N. Reilley, 1965.). Pravu definiciju analitičke kemije je danas teško pronaći jer ju svatko može protumačiti na svoj način. Analitička kemija se može definirati kao grana kemije koja se bavi istraživanjem kvalitativnih i kvantitativnih informacija preko kojih dolazi do podataka o sastavu materije, kao što je spomenuto u samom uvodu. No nije li to zadaća svakog kemičara koji će u sklopu svojih istraživanja morati obaviti barem jednu rutinsku kvalitativnu ili kvantitativnu analizu ispitivane tvari? Takva definicija očigledno zanemaruje činjenicu da analitički kemičar koristi svoje znanje iz područja kemije kao „alat“ kojim se služi kako bi unaprijedio već postojeće ili razvio nove metode kemijske analize. [4] Najopsežnija definicija analitičke kemije koja u sebi sadrži i definira primjenu takvih alata (slika 2.1.) zajedno s informacijom o različitim vrstama analita bila bi sljedeća: „Analitička kemija je metrologijska znanost koja razvija, unaprjeđuje te primjenjuje strateške (planiranje, dizajn, unapređivanje, prilagođavanje), metodološke i materijalne (aparatura, instrumenti i kemikalije) alate široke primjene (kemijske, fizikalne, matematičke, biološke i biokemijske, itd.) koji se koriste za prikupljanje što kvalitetnijih (bio)kemijskih informacija o djelomičnoj (prisutnost, koncentracija ili struktura analita) i globalnoj prirodi materijala ili sustava vrlo promjenjive naravi (kemijski, biološki i biokemijski) u prostoru i vremenu da bi se riješili problemi čiji su izvor znanstveni, tehnički ili društveni problemi“.



Slika 2.1. Analitički alati koji se koriste prilikom provođenja analitičkog procesa. [5]

Ovakva definicija svrstava analitičku kemiju u dio metrologije, znanosti o mjerenju (grč. *metron logos*), koja proučava kvantitativne informacije o materijalu (ili sustavu) kojeg proučavamo. [5] Vidi se da je zaista glavna zadaća analitičke kemije dobiti što kvalitetnije i pouzdanije informacije o sastavu materije, ali se pritom ne smije zaboraviti da je dužnost analitičkog kemičara konstantno razvijanje i poboljšavanje analitičkih metoda kojima se do njih dolazi.

Iz predloženih definicija, može se uočiti da su ključne riječi u definiranju što je to analitička kemija uzajamno povezane preko pojma *informacija*, pa se može reći da je analitička kemija postala svojevrsna znanost o informacijama. [6]



Slika 2.2. Charles N. Reilley (1925.-1981.), jedan od najutjecajnijih analitičkih kemičara druge polovice 20. stoljeća, na dodjeli *Fisherove nagrade* 1965. daje definiciju kojom je pokazao autonomnost analitičkih kemičara. [4]

2.2. Analitički signal i informacija

Dobivena informacija uvijek je povezana sa signalima. Pojam *analitički signal* se odnosi na sve tipove odziva koji nastaju različitim analitičkim metodama i posljedica su interakcije između uzorka i mjernog sustava. Vrsta interakcije je karakteristična za primijenjenu analitičku tehniku i nastali se signal može pojaviti u različitim oblicima kao:

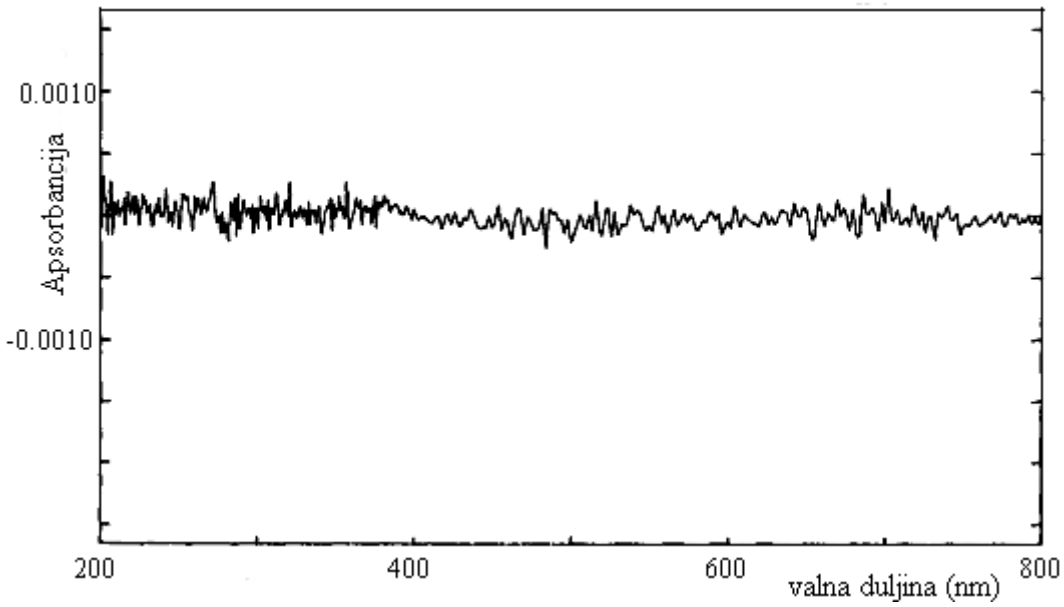
- produkt kemijske reakcije: *precipitati* (njihova pojava; boja i oblik kristala), *boja* u otopinama, *plinovi* (njihova pojava; mjehurići i boja) i *sublimati*
- promjena boje *plamena* (i ostalih izvora svijetlosti), *emisije* i *radijacije*
- razlika u fizikalnim veličinama poput temperature, potencijala i napona, apsorbancije, itd.

Podrijetlo signala dobivenih u analitičkoj kemiji determinira uvijek određena vrsta ili strukturalni odnosi između komponenata koje čine uzorak. [7]

2.2.1. Podjela analitičkih signala

Analitički signali se razlikuju s obzirom na njihovu *složenost* i *vremenske karakteristike*. Prema složenosti razlikujemo jedinstveni signal, periodične signale, slijed signala i funkcije signala. S obzirom na vremensku sastavnicu razlikujemo dinamične, prijelazne i statične signale (npr. boja). Dinamični signali su posljedica električnih, termalnih, optičkih, akustičnih ili kemijskih interakcija. Neovisno o tipu interakcije, danas se svi takvi signali pretvaraju isključivo u električne signale te se u takvom obliku dalje obrađuju i prenose, iz čega se kasnije određuju karakteristike tog signala u prikladnom obliku. [7]

Također, signali se mogu klasificirati s obzirom na izgled i način prikazivanja. [8] Tako razlikujemo *determinističke* i *stohastičke* signale. Deterministički signali su u potpunosti definirani jednom ili više nezavisnih varijabla. Neovisno o broju provedenih mjerenja, takvi signali ostaju nepromjenjivi, stoga su u praksi vrlo rijetki zbog utjecaja nekontroliranih i često nepoznatih faktora mjernog procesa. Posljedicu njihovog djelovanja nazivamo *šumom*, o čemu će više govora biti u poglavlju 2.4. Stoga signale uz odsustvo šumova smatramo determinističkim i u nekim se primjerima mogu opisati prikladnim matematičkim modelom. S druge strane, stohastički signali ovise o brojnim nekontroliranim faktorima. Svakim novim mjerenjem dobivamo različiti stohastički signal. Takve signale opisujemo funkcijama vjerojatnosti najčešće prema Gaussovoj raspodjeli. Primjer stohastičkog signala bila bi šumeća bazna linija (slika 2.3.).

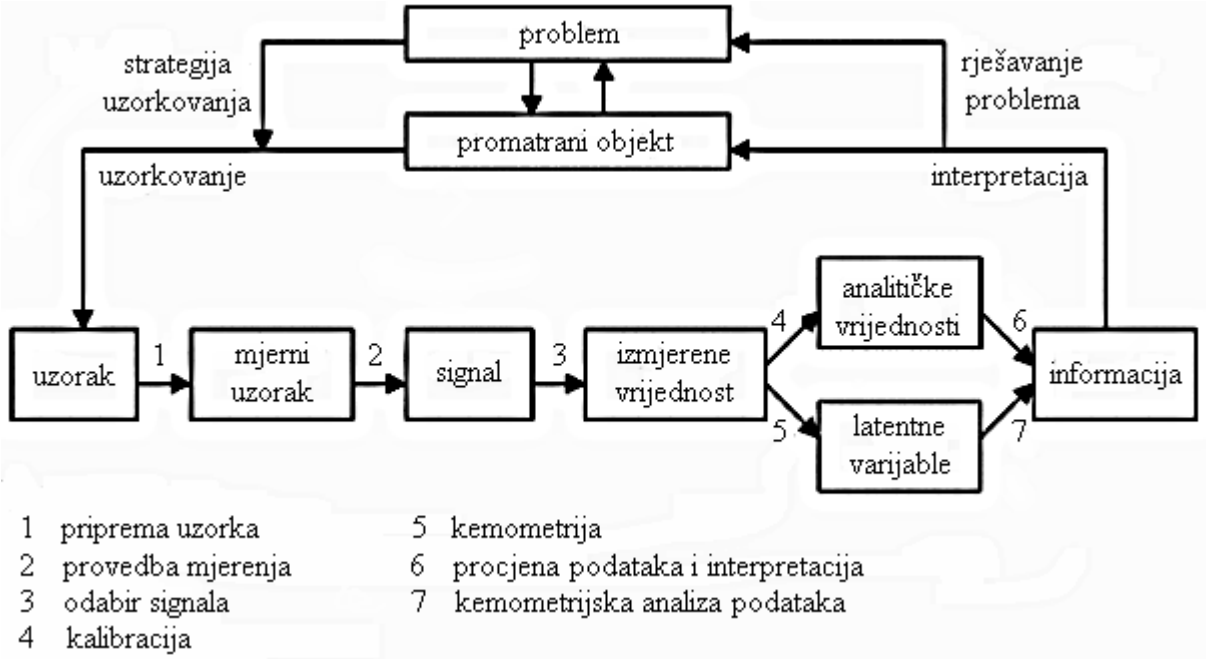


Slika 2.3. Primjer stohastičkog signala. [9]

U praksi će se analitički signali pojaviti kao kombinacija dvaju opisanih. Deterministički dio takvog signala smatra se „pravim signalom“ (npr. spektar, kromatogram, itd.), dok će šumovi predstavljati stohastički dio. Udio determinističkog djela signala je uglavnom veći i on je nosilac informacije koju istražujemo. [9]

2.2.2. Proces prikupljanja informacija-analitički proces

Može se reći da su signali glavni cilj svakog analitičara u svim analitičkim metodama te u svim područjima njihove primjene. Postupak dobivanja analitičkih informacija iz prikladnih signala koji se općenito sastoji od uzorkovanja, analize i procjene naziva se *analitički proces*, koji je shematski prikazan na slici 2.4.



Slika 2.4. Shematski prikaz analitičkog procesa. [10]

Kako bi dobio traženu informaciju o uzorku, analitičar stvara signal prikladnom analitičkom tehnikom. Iz dobivenih signala se izvlače tzv. izmjerene vrijednosti (izmjerene varijable) koje se zatim dekodiraju u analitički rezultat. Izvorni signali potječu iz mjernih uzoraka, a postupak izvlačenja izmjerenih vrijednosti se sastoji od odabira jedinstvenog signala iz funkcije signala. Odabrani signal mora biti valjajući te se iz njega izvlače odgovarajuće vrijednosti (npr. intenzitet signala).

Zatim se iz izmjerenih vrijednosti dobivaju *analitičke vrijednosti* (analitičke varijable kao npr. koncentracija ispitivane tvari u uzorku), no isto se tako u analitičkom procesu prikupljaju i *latentne varijable* koje se dobivaju iz signala pomoću različitih matematičkih operacija. One su rezultat kemometrijskih tehnika obrade i mogu predstavljati prikladan analitički rezultat. Njihov je informacijski sadržaj bogatiji, zbog toga što se ne sastoji samo od kemijskih informacija. Krajnju odluku o kvaliteti, pouzdanosti, autentičnosti, homogenosti pa i o samom podrijetlu uzorka moguće je donijeti na temelju dobivenih analitičkih vrijednosti i/ili kemometrijski obrađenih izmjerenih vrijednosti (latentnih varijabla).

Ovako definiran analitički proces postavlja signale u centar samog procesa, izražavajući njihovu važnost koju predstavljaju u analitičkoj kemiji. [10] Četiri funkcije analitičkog signala su preduvjet za njegovo prevođenje u analitičku informaciju:

i. *sintaktička funkcija*, koja opisuje odnos između ekvivalentnih signala. Primjer sintaktičke funkcije je razlika u visini i širini kromatografskih krivulja koje su signali koncentracije pojedinih sastojaka u uzorku.
ii. *semantička funkcija*, koja opisuje značenje i sadržaj signala pa time i njegovu nedvosmislenu povezanost sa ispitivanom tvari. Tako npr. analitičar prepoznaje odnos između signala i tvari koju ispituje preko semantičke funkcije putem kalibracijske krivulje.
iii. *pragmatična funkcija*, koja opisuje odnos između signala i osobe koja ga je prikladnom tehnikom prouzročila i koja ga na kraju interpretira. Analitičari različitog iskustva tumačiti će isti signal na različiti način.
iv. *denotacijska* (*sigmatična*) *funkcija,* koja opisuje odnos između signala i njegovog informacijskog sadržaja, omogućujući da se iz njega dobije odgovarajuća informacija. Nedvosmisleni signali dati će potpuno jasnu informaciju i u takvom slučaju denotacijska funkcija se smatra semantičkom.

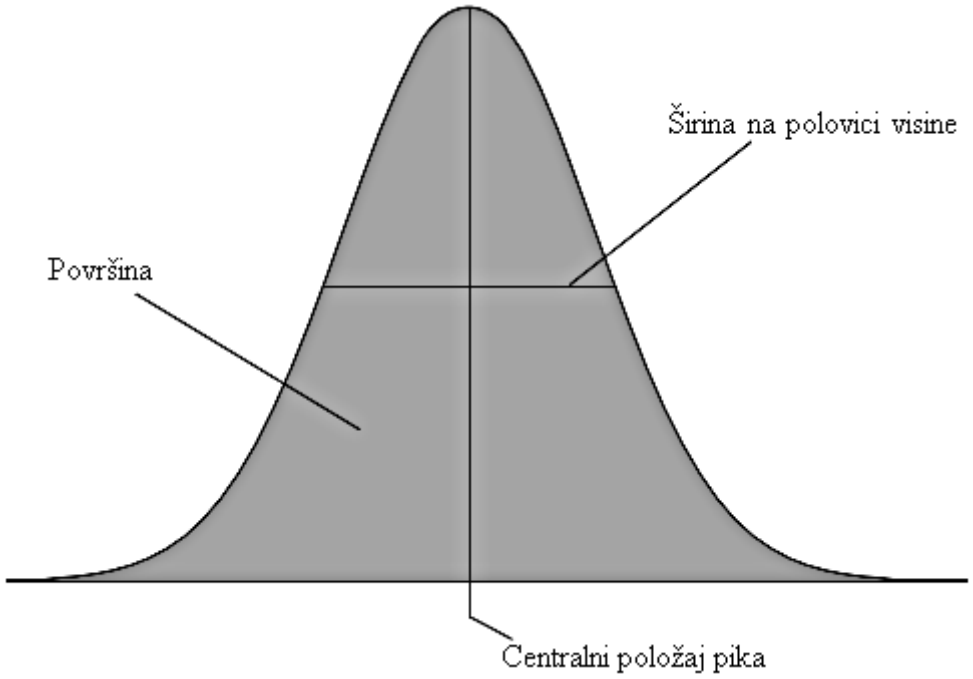
U kemijskim analizama, analitičar prima signal od nekog pragmatičnog, senzorskog sustava. Dobiveni signal obično ima sintaktički slijed i nedvosmisleno semantičko značenje koje se pomoću denotacijske funkcije prevodi s jezika signala na jezik znanstvene komunikacije. Sintaktičke, semantičke i pragmatične funkcije moraju biti usklađene da bi dobivena informacija bila jednoznačna i ispravno interpretirana. Analitičar mora biti vrlo oprezan prilikom interpretiranja semantičke i pragmatične funkcije. Poznavajući cilj svog istraživanja, ispravnom interpretacijom će svaki problem biti riješen u sklopu analitičkog procesa. [8,11]

2.3. Osnovni oblici i karakteristike tipičnih signala

Signali se u analitičkoj kemiji mogu pojaviti u raznim oblicima. Najčešći je oblik zvonolika krivulja Gaussovog ili Lorentzovog tipa (poglavlje 2.3.1.). Danas, brojne analitičke metode omogućuju uz pomoć odgovarajućih instrumenata višekomponentnu analizu uzoraka. Prikupljene funkcije signala sastoje se uvijek od određenog broja jedinstvenih signala, a svaki pojedini signal se odnosi na određenu tvar ili fenomen koji se ispituje. Ti su signali karakterizirani svojim tipičnim parametrima (slika 2.5.), koji ih određuju.

Sljedovi signala (poglavlje 2.2.1.) su vrlo rasprostranjeni u području kemije te su za njihovu analizu potrebne brojne metode, koje se najčešće upotrebljavaju u kromatografiji i spektroskopiji. Kromatogrami i spektri se uglavnom sastoje od serije pikova ili linija koji se u većini slučajeva izobličuju zbog različitih razloga, a to mogu biti šumovi, zamućenja ili preklapanje sa susjednim pikovima. Ti se pikovi mogu karakterizirati na mnogo različitih načina, no uobičajeni pristup je karakterizacija pojedinog pika prema:

i. njegovom centralnom položaju
ii. širini, najčešće na polovici visine pika
iii. površini



Slika 2.5. Osnovni parametri koji karakteriziraju jedan pik. [12]

Odnos površine i visine pika ovisan je o njegovom obliku. Visina pika se lakše može odrediti eksperimentalno te će pikovi istog oblika imati površine proporcionalne određenim visinama.

Površina pika je vrlo dobar pokazatelj kemijskih svojstava kao npr. koncentracije tvari, stoga je potrebno prikupiti što preciznije informacije o obliku pikova, ne oslanjajući se odmah na njihovu visinu.

U većini spektroskopskih tehnika, oblici pikova se mogu vrlo lako predvidjeti kao npr. u NMR tehnikama ili vidljivoj spektroskopiji. To nije slučaj u kromatografskim tehnikama. Oblici pikova su ovisni o kompleksnim fizikalnim procesima i moguće ih je modelirati samo empirijski. Prikupljanje točnih kromatografskih modela nije uvijek izvedivo, pa se koriste brojne empirijske procjene koje nam donose jednako korisne informacije. U tu svrhu se najčešće koriste tri različita oblika pikova, opis kojih slijedi u potonjim poglavljima. [12]

2.3.1. Gaussovi i Lorentzovi pikovi

Gaussovi pikovi su česti oblici pikova u gotovo svim kromatografskim i spektroskopskim tehnikama. Pojednostavljena funkcija za takav oblik pika glasi:

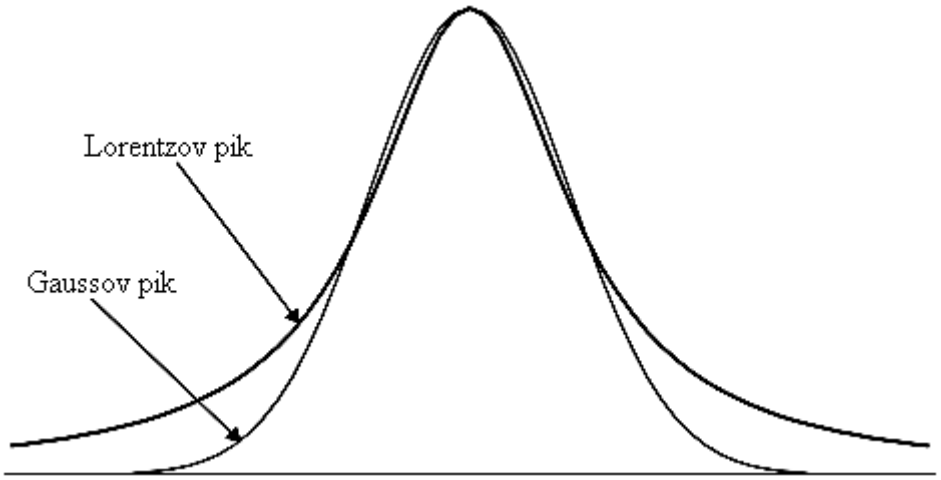
$$x_\mathrm{i} = A\,\mathrm{e}^{-\frac{(x_\mathrm{i}-x_0)^2}{s^2}} \qquad (1)$$

, gdje je A visina pika na centralnom položaju, x_0 njegov centralni položaj i s njegova širina. Gaussovi pikovi odgovaraju normalnoj (Gaussovoj) raspodjeli, gdje x_0 predstavlja aritmetičku sredinu mjerenja, a $s/\sqrt{2}$ standardnu devijaciju. S druge strane, Lorentzovi pikovi odgovaraju statističkoj funkciji raspodjele kontinuirane vjerojatnosti-Cauchyjevoj raspodjeli. Takvi oblici pikova su manje vjerojatni od Gaussovih, no često se susreću u određenim spektroskopskim tehnikama (npr. NMR). Njihova pojednostavljena funkcija je:

$$x_\mathrm{i} = \frac{A}{1+\frac{(x_\mathrm{i}-x_0)^2}{s^2}} \qquad (2)$$

, gdje je ponovno A visina pika na centralnom položaju, x_0 njegov centralni položaj i s njegova širina. Ovakve se pojednostavljene funkcije najčešće koriste za analizu signala.

Osnovna je razlika između ova dva oblika što Lorentzovi pikovi imaju manje strmu silaznu putanju krivulje, čiji je kraj koji nazivamo *rep* zbog toga dulji od onoga kod Gaussovog, kako je to prikazano na primjeru dva pika sa jednakim visinama i širinama na polovici visine (slika 2.6.). [12]

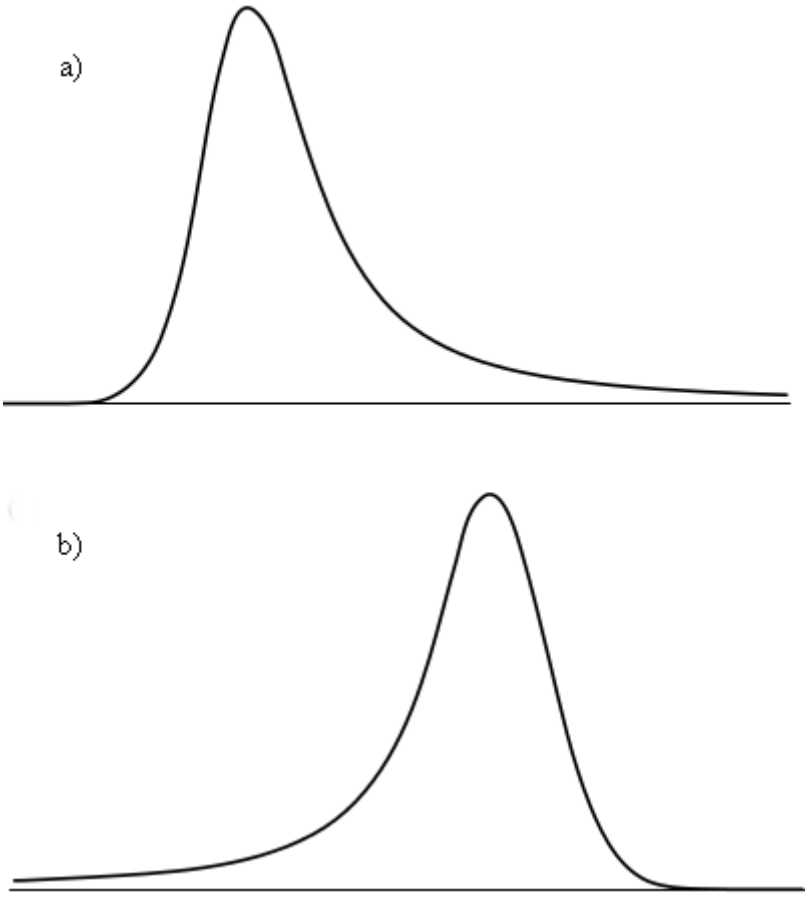


Slika 2.6. Gaussov i Lorentzov pik jednakih širina na polovici visine. [12]

2.3.2. Asimetrični pikovi

U prethodnom poglavlju, oblici i karakteristike signala opisani su na primjeru idealnih, simetričnih signala koji se u praksi baš i ne susreću. U mnogim kromatografskim i spektroskopskim tehnikama teško je postići takve simetrije.

Premda postoje mnogi sofisticirani modeli za opis takvih asimetričnih signala, najjednostavnija prva aproksimacija jest usporedba sa oblicima opisanim u poglavlju 2.3.1. Na slici 2.7. prikazani su a) asimetrični signal čija se lijeva strana opisuje Gaussovim modelom, a desna Lorentzovim. Obratni je slučaj pod b) i takvi su pikovi u praksi puno rjeđi. [12]



Slika 2.7. Asimetrični pikovi opisani Gaussovim/Lorentzovim modelom. [12]

2.4. Detekcija signala i šumovi

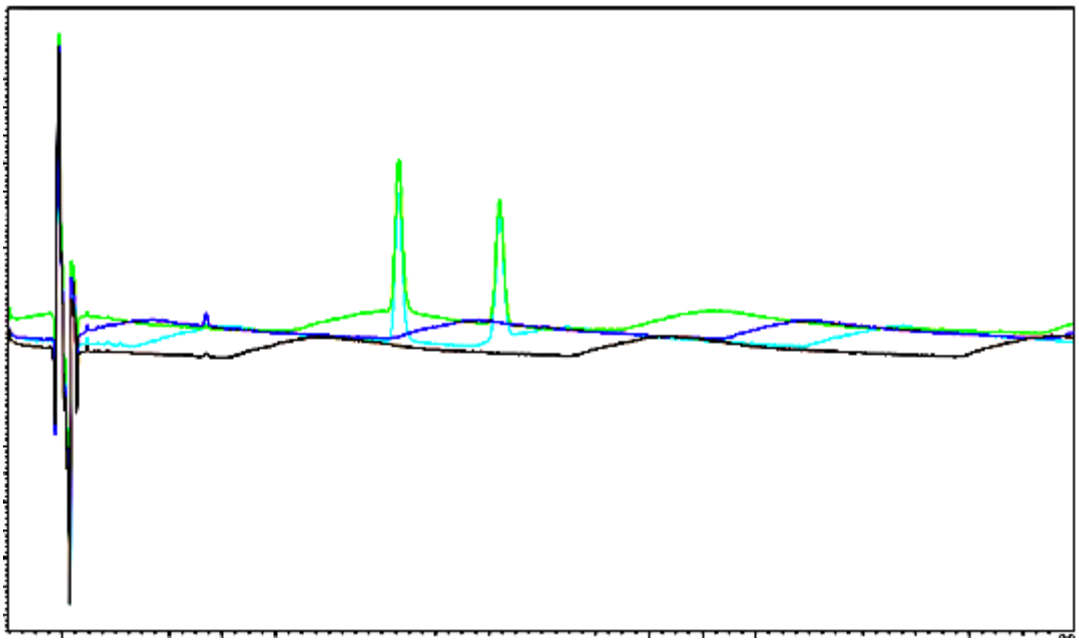
Mogućnost da se odrede tragovi elemenata ili molekula u ispitivanim uzorcima često se opisuje terminom limita (granice) detekcije. Pema IUPAC-ovoj definiciji, granica detekcije jest broj izražen u jedinicama koncentracije koji opisuje najnižu koncentraciju tvari u uzorku koju analitičar može odrediti, a da se statistički razlikuje od slijepe probe; [13]

$$\mathrm{DL} = \bar{x} + z\sigma_{\mathrm{SP}} \qquad (3)$$

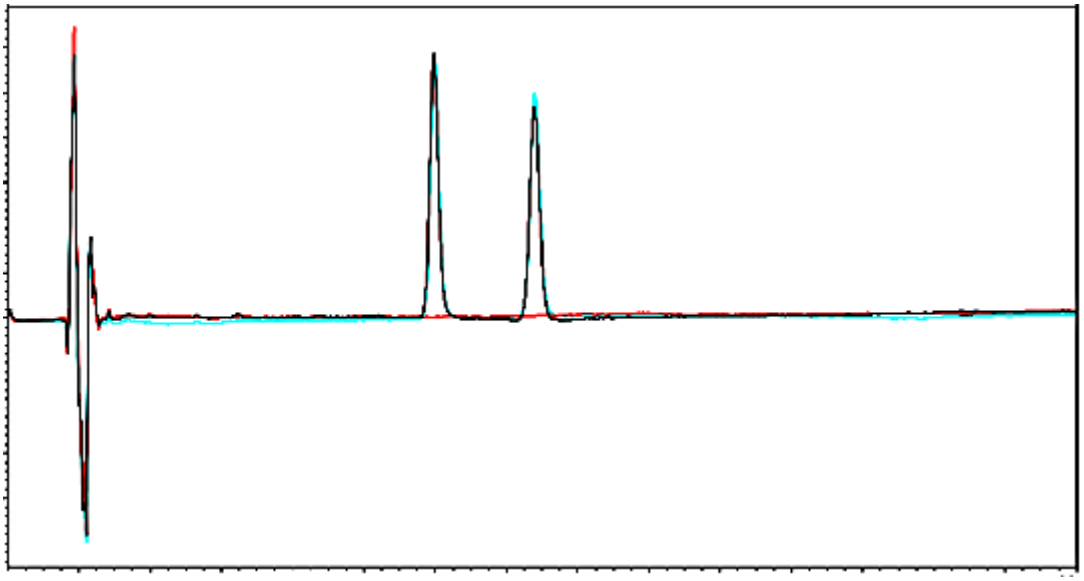
, gdje DL (eng. detection limit) predstavlja vrijednost limita, $\bar{x}$ srednju vrijednost slijepih uzoraka, σ_{SP} poznatu standardnu devijaciju dobivenu mjerenjem slijepih uzoraka, a z numerički faktor koji podrazumijeva željeni interval pouzdanosti.

Osnovni princip granice detekcije leži u nesigurnosti. Nesigurnost je parametar koji je povezan sa mjernih rezultatom, a opisuje njegovo rasipanje. [14] On se računa kod određivanja analitičkih signala zbog prisutnih šumova. Da bi se odredila granica detekcije u različitim okolnostima za definiranu nesigurnost, analitičar mora upotrijebiti sve informacije koje se odnose na uzorak, aparaturu koja se koristi te dobiveni signal. Često se u praksi koriste samo informacije koje pružaju izlazni signali iz mjernog instrumenta, čiji su oblici prepoznatljivi i usporedivi sa onim opisanim u prethodnim poglavljima. U većini slučajeva taj informacijski sadržaj ipak nije dovoljan. Kako bi se nesigurnost svela na minimum, potrebna je precizna analiza dobivenih signala koji sa sobom nose željenu informaciju uz istovremeno statističko razmatranje prisutnih *šumova*. [15]

Svaki će mjerni uređaj imati nižu granicu detekcije ukoliko nasumične fluktuacije u signalima sprječavaju njihov zapis i čine ih nejasnima. Te fluktuacije nazivamo šumovima. Da bi opisali i odredili šum, potrebno je poznavati prirodu samog signala kao i detektora. [16] Neovisno o vrsti detekcije, uvijek valja odabrati što precizniji detektor za svaku pojedinu analizu. Svaki dobar detektor ima visoku osjetljivost i po mogućnosti što nižu razinu šuma. Te šumove mogu izazvati slučajne pogreške detektora kao npr. nestabilnost električnog napajanja i električnih krugova, nestabilnost izvora zračenja, temperaturni gradijent, itd. što direktno utječe na njegovu osjetljivost. [17] I male razlike u temperaturi mogu znatno utjecati na analizu. Utjecaj promjene temperature prilikom kromatografske analize prikazan je na slici 2.8.



a) Valovita bazna linija zbog utjecaja temperaturnog gradijenta.



b) Ispravna bazna linija.

Slika 2.8. Utjecaj promjene temperature sobe u kojoj se nalazio mjerni uređaj (HPLC) na detekciju pikova prilikom kromatografske analize:
a) onemogućena detekcija pikova; b) moguća detekcija pikova.

Premda danas postoje brojni sofisticirani mjerni instrumenti, dobiveni eksperimentalni podaci nikad neće biti savršeni, a razlog tomu su dvije osnovne vrste pogrešaka:

i. sustavne pogreške - svako novo mjerenje sa razlikuje od prethodnog za neki postotak
ii. slučajne pogreške - nepredvidive varijacije u svakom novom mjerenju

Sustavne pogreške se u načelu lako mogu prepoznati i korigirati, no slučajne pogreške je puno teže eliminirati. Te slučajne pogreške u ovom slučaju nazivamo šumom. Osim već navedenih slučajnih pogrešaka detektora, postoje brojni drugi izvori šumova kao npr. brojne vibracije u prostoriji gdje se instrument nalazi, strujanje zraka, fluktuacije u električnim napajanjima i zračenja koja potječu od nekih obližnjih električnih instrumenata, statični elektricitet, turbulencije u protoku plinova ili kapljevina, slučajna termička gibanja elektrona ili molekula, radijacija koja potječe od radioaktivnih tvari u okolišu te sama kvantna priroda materije. Također su prisutne i tzv. grube pogreške, čiji je uzrok najčešće pogrešni pristup analitičara koji je pokazao nerazumijevanje prema metodi koju koristi. [18]

2.4.1. Odnos signala i šuma-SNR parametar

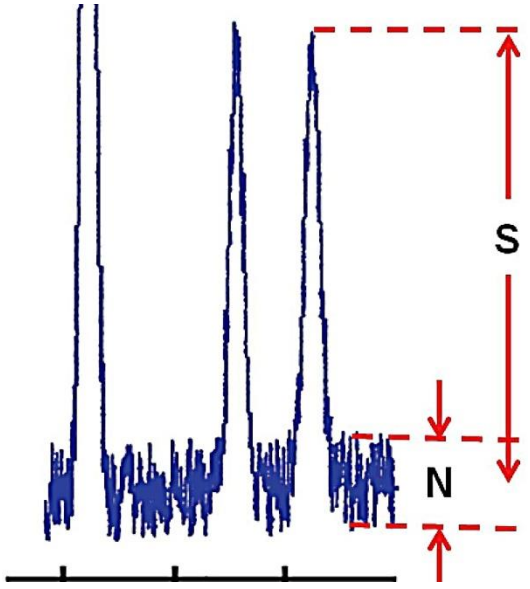
S obzirom da savršeni mjerni instrument ne postoji, svakom će signalu biti nametnut šum. Signali od interesa koje promatramo mogu se opisati jednadžbom (4):

$$x = \tilde{x} + e \tag{4}$$

, gdje $\tilde{x}$ predstavlja tzv. *pravi* signal (poglavlje 2.2.1.-deterministički dio signala), a e funkciju koja opisuje šum. Cilj većine tehnika obrade signala bit će upravo izdvajanje pravog signala od prisutnog šuma. [12] Dobar pokazatelj uspješnosti takvih operacija je parametar SNR (eng. signal to noise ratio) koji definira odnos signala prema šumu (5):

$$\mathrm{SNR} = \frac{H_{\mathrm{MAX}}}{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(\bar{x} - x_i)^2}{n-1}}} = \frac{\mathrm{S}}{\mathrm{N}} \tag{5}$$

, gdje brojnik predstavlja visinu promatranog signala, a nazivnik standardnu devijaciju šuma. Taj je parametar u suštini empirijski i raste s prigušenjem prisutnog šuma (slika 2.9.). Drugim riječima, brojne tehnike obrade signala bit će koncentrirane upravo na povećanje ovog parametra. [12,19]



Slika 2.9. Grafički prikaz SNR parametra iz kojeg se vidi da će veći odnos S/N pridonijeti udjelu determinističkog dijela signala.

3. PREGLEDNI DIO

3.1. Uvod u obradu signala

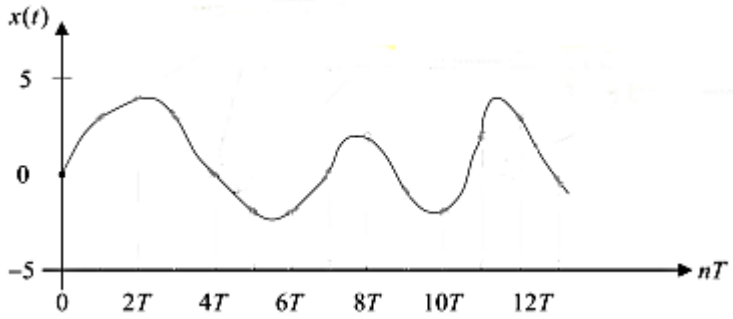
Obrada signala nije jednoznačno određen pojam. Primjena takvih tehnika može se pronaći u brojnim granama znanosti, no nigdje ne postoji njihova univerzalna definicija. Pokušaj definiranja koji bi obuhvatio sva polja znanosti, formulirao je 2009. tadašnji predsjednik Društva za obradu signala na Institutu električnih i elektroničkih inženjera (IEEE) José M. F. Moura: „Obrada signala je prijelomna tehnologija koja obuhvaća fundamentalnu teoriju, aplikacije, algoritme i implementacije obrade i prijenosa informacija, sadržanih u mnogo različitih fizičkih, simboličkih ili apstraktnih oblika široko određenih kao signali te koristi matematičke, statističke, računalne, heurističke i/ili lingvističke prikaze, formalizme i tehnike za prikazivanje, modeliranje, analizu, sintezu, pronalazak, oporavak, osjećanje, stjecanje, učenje, sigurnost ili forenziku“. [20]

Obrada signala se danas rutinski primjenjuje u analitičkoj kemiji jer je pouzdanost analitičkih rezultata značajno ovisna o kvaliteti provedenih mjerenja kojima se do njih dolazi. Obrada signala će se odnositi na skup različitih operacija koje se mogu provoditi u kontinuiranom (analognom) ili diskretnom (digitalnom) slijedu mjerenja kako bi se povećala kvaliteta informacija koju signali prenose. Na taj način se ostvaruju bolji i pouzdaniji rezultati. Općeniti cilj takvih operacija, kako je već prije bilo napomenuto, biti će izdvajanje željenog dijela signala koji je uzajamno povezan sa fizikalnim ili kemijskim svojstvima tvari koje ispitujemo. Premda izvori informacija (instrumenti) mogu prenositi te informacije u analognom i digitalnom obliku, puno će veću važnost za analitičara predstavljati digitalni oblici. Gotovo se svi signali prikupljaju pomoću računala uz odgovarajuće programske pakete te pohranjuju u digitalnom obliku, a potom obrađuju. Stoga se često koriste A/D konverteri (eng. analog-to-digital converter) koji promjenjive analogne signale pretvaraju u diskretne numeričke vrijednosti. Ovaj korak je ključan u brojnim postojećim instrumentima i nužan prije same obrade signala. [21,22]

U sljedećem poglavljima biti će opisane brojne tehnike digitalne obrade signala koje se danas najčešće koriste u modernoj analitičkoj kemiji.

3.1.1. Digitalizacija signala

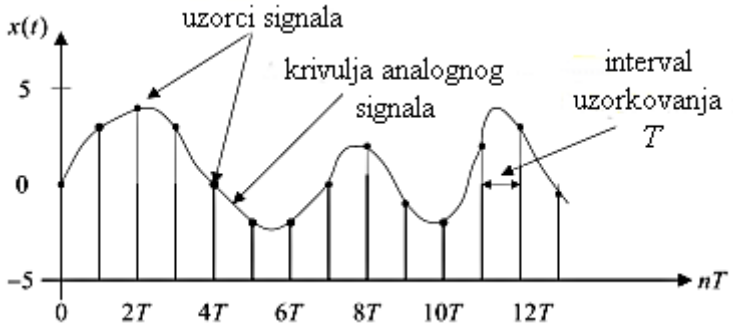
Svaki dio krivulje koja predstavlja analogni signal ima određenu vrijednost koja se mijenja prolaskom vremena (slika 3.1.).



Slika 3.1. Analogni signal. [23]

S obzirom da je svaka krivulja analognog signala sastavljena od beskonačnog niza točaka, nemoguće je svakoj točki pridodati neku vrijednost. Takav bi sustav zahtijevao računalo sa beskonačno velikom memorijom i beskonačno velikom računalnom snagom. Stvaranje uzoraka u fiksnim vremenskim intervalima praktično rješava taj problem (slika 3.2.).

Manji vremenski intervali omogućavaju stvaranje većeg broja uzoraka i preciznije opisuju krivulju analognog signala. Sam proces digitalizacije signala uz pomoć uzoraka nazivamo *uzorkovanje* (eng. sampling). [23]

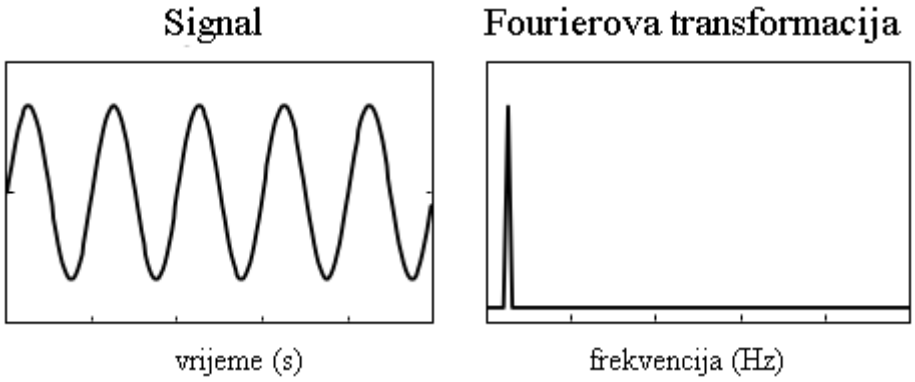


Slika 3.2. Uzorkovanje signala. [23]

3.1.2. Domene signala

Prilikom mjerenja, signali su odziv mjernog instrumenta i bilježe se kao funkcija nezavisnih varijabli. U kromatografiji se signali mjere kao funkcija vremena, a u spektroskopiji kao funkcija valne duljine. Vrijeme i valna duljina predstavljaju domene u kojima su mjerenja provedena. Drugim riječima, kromatogrami se mjere u vremenskoj domeni, a spektri u domeni valnih duljina. U navedenim se domenama signali često već nalaze u obliku kojeg je moguće interpretirati te se prevode u informaciju koja govori npr. o količini tvari u uzorku. Neke domene mogu biti *komplementarne* drugoj, pod čime podrazumijevamo da svaka pojedina vrijednost u jednoj domeni sadrži svoju informaciju u svim varijablama druge domene. Uz prikladne matematičke operacije, moguće je prebacivanje iz jedne domene u drugu. Fourierove transformacije primjer su takvih operacija. Transformacijske metode su jedne od važnijih tehnika obrade signala. [24]

Najčešća domena u kojoj se signali mjere jest vremenska domena, no njihov se informacijski sadržaj isto tako može prenositi i u drugim domenama koje su joj komplementarne, od kojih je najvažnija frekvencijska domena. U nekim se konkretnim slučajevima informacijski sadržaj prebacuje iz vremenske u frekvencijsku domenu, jer će tada biti jasniji za interpretaciju. Primjer takvog slučaja jest NMR analiza, o čemu će više govora biti u transformacijskim tehnikama obrade signala. Na slici 3.3. prikazana je Fourierova transformacija sinusoidalnog signala. Rezultat transformacije jest pik u frekvencijskoj domeni kojeg je puno lakše interpretirati. [22]



Slika 3.3. Fourierova transformacija sinusoidalnog signala. [22]

3.1.3. Tehnike obrade signala

Kvaliteta signala iskazuje se kvantitativno preko SNR parametara [18] (poglavlje 2.4.1.). Stoga je povećanje tog parametra jedan od glavnih ciljeva obrade signala, a takve se operacije mogu provesti u vremenskoj i frekvencijskoj domeni. Interpretaciju deterministčkog dijela signala otežava njegov stohastički dio (šum). Stoga se koriste brojne tehnike povećanja SNR parametra koje naglašavaju suštinski dio signala. Tehnike obrade signala čiji je to primarni cilj nazivamo tehnikama *izravnavanja signala*.

Ponekad su ipak potrebne i zahtjevnije tehnike. Frekvencija šuma je u načelu veća od frekvencije signala pa ih je moguće razlikovati i naposljetku selektivno eliminirati u frekvencijskoj domeni. To se postiže već spomenutim Fourierovim *transformacijskim tehnikama*.

Mnogi se dobiveni signali, neovisno o prisutnosti šuma, mogu pojaviti u iskrivljenom obliku. Tako se npr. u spektroskopiji pravi spektri dobivaju uz monokromatsku svjetlost, a instrumenti za takvu metodu (spektrometri) propuštaju svjetlost kroz određenu pukotinu, čije dimenzije direktno utječu na širenje promatranih pikova. Kasnija korekcija je moguća uz pomoć tehnika *obnove signala* ili *dekonvolucije*. [24]

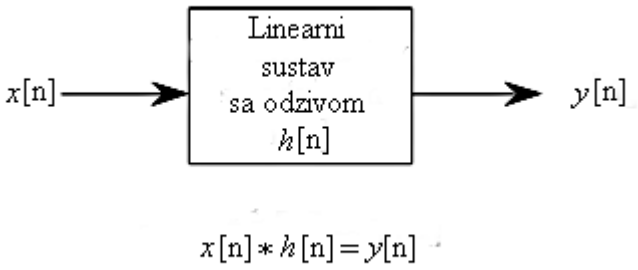
Signali se mogu preklopiti, čime je otežan uvid u njihove parametre. *Deriviranje signala* omogućuje uvid u njihovo pravo stanje.

3.1.4. Konvolucija

Digitalna obrada signala (eng. digital signal processing, DSP) podrazumijeva dekompoziciju signala u njegove sastavne elemente koje nazivamo *impulsi*. Impuls predstavlja samo jednu točku originalnog signala, dok su ostale vrijednosti jednake nuli. Impulsna dekompozicija signala omogućuje pojedinačnu analizu svakog uzorka koji tvore signal.

Prolazeći kroz linearni sustav, svaki impuls stvara novi signal kojeg nazivamo impulsni odziv. U sklopu ovog rada će biti opisani samo digitalni filtri koji spadaju u skupinu linearnih sustava. Kombinacijom dobivenih odziva i originalnog (ulaznog) signala moguće je sintetizirati novi (izlazni) signal. Matematički formalizam kojim se kombiniraju dvije funkcije stvarajući treću, nazivamo *konvolucija* i ona predstavlja najvažniju tehniku u DSP-u. Kao što uz pomoć množenja dvaju brojeva dobivamo treći, tako uz pomoć konvolucije iz dva signala dobivamo treći. [25]

Na slici 3.4. prikazan je princip konvolucije u DSP-u. Ulazni signal, x[n] konvoluiran sa odzivom h[n] tvori izlazni signal, y[n].



Slika 3.4. Princip konvolucije u digitalnoj obradi signala. [25]

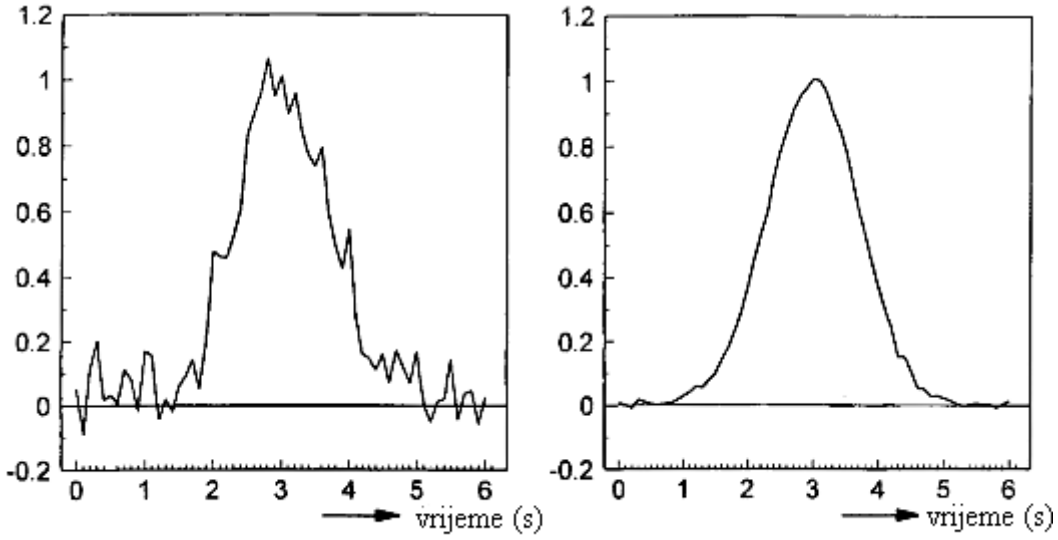
3.2. Usrednjavanje

Jedna od najučinkovitijih tehnika izravnavanja signala jest njihovo usrednjavanje. Za razliku od ostalih tehnika izravnavanja, opisanih u narednim poglavljima, koje koriste korelacije signala unutar jednog cjelokupnog mjerenja, usrednjavanje signala koristi njihovu korelaciju u određenom vremenu za brojna ponovljena mjerenja. Upravo je zbog tog razloga izdvojena kao zasebna tehnika obrade signala. [22]

Ako se signal može višestruko mjeriti, a da se pritom njegov oblik ponavlja u vremenskoj domeni, tada je tehnika usrednjavanja vrlo praktična pa se računaju prosjeci svih mjerenja u svakoj točki. Tako npr. u NMR analizama, instrument može skenirati čitav raspon mjerenja u relativno kratkom vremenu. Stoga se SNR parametar može povećati ponavljajući skeniranje N puta, zatim se uzimaju sve pojedina vrijednost iz svih mjerenja sa setovima podataka x_i i zamjenjuju sa svojom srednjom vrijednosti, $\bar{x}$:

$$\bar{x} = \frac{1}{N}\sum_{i=0}^{N} x_i \tag{6}$$

, iz čega se vidi da varijanca (prosječno kvadratno odstupanje od prosjeka) od $\bar{x}$ iznosi $1/\sqrt{N}$ originalne vrijednosti x_i. Prema tome, SNR parametar se upravo povećava za faktor $\sqrt{N}$. Usrednjavanje ne iskrivljuje mjereni signal, što uglavnom neće biti slučaj u ostalim tehnikama njegovog izravnavanja. Na slici 3.5. prikazan je učinak usrednjavanja uz sto skeniranja na primjeru Gaussovog pika. [24,26]

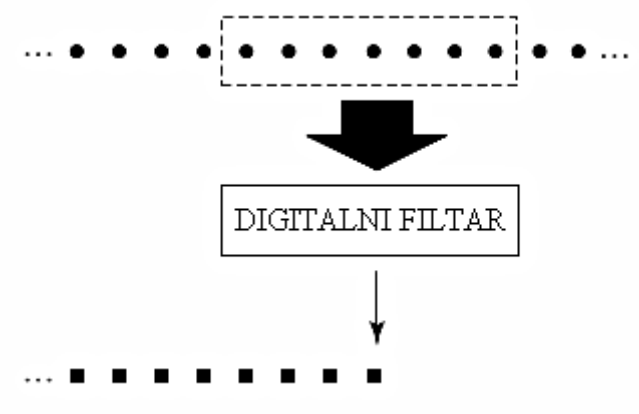


Slika 3.5. Usrednjavanje sto skeniranih setova podataka (N = 100). SNR je povećan za 10 ($\sqrt{100} = 10$) i deterministički dio signala je puno jasniji. [24]

3.3. Filtriranje

Filtri su vrlo važni alati u području obrade signala kojima se uklanjaju neželjene frekvencije signala, a dio frekvencije koji sadrži ključnu informaciju ostaje netaknut. Time je lakše vizualno prepoznati važne parametre signala. Kako su danas gotovo svi signali digitalizirani i pohranjeni na računalima, u ovom će poglavlju biti opisane tehnike digitalnog filtriranja signala, koje se mogu provoditi u vremenskoj i frekvencijskoj domeni. Signal zagađen šumom (x) i filtrirani signal ($\hat{x}$) povezani su funkcijom filtra (h) preko konvolucijskog integrala (*): $\hat{x} = h * x$. Funkcija filtra je određena njegovim koeficijentima, karakterističnim za svaki filtar. [27]

Digitalni filtri općenito su definirani kao operatori koji susjedne podskupove izvornog signalnog slijeda pretvaraju u procijenjene vrijednosti od kojih će se sastojati izlazni, filtrirani signal [22]. Prikaz operacije digitalnog filtra prikazan je na slici 3.6.



Slika 3.6. Princip rada digitalnih filtara. [22]

U vremenskoj domeni, svi filtri rade na principu *pomičnog prozora* koji obuhvaća broj podataka koji se filtrira, a izlazna će vrijednost predstavljati njihovu obrađenu (filtriranu) vrijednost dobivenu prikladnim matematičkim operacijama. Broj podataka koji ulazi u prozor definira njegovu veličinu. Filtriranje šuma pomičnim prozorom je u osnovi konvolucija između signala zagađenog šumom i prozora sa odgovarajućim funkcijama izravnavanja tog signala. Filtriranje u frekvencijskoj domeni biti će opisano u sklopu transformacijskih tehnika. [27]

U svim slučajevima digitalnog filtriranja, potrebno je odrediti optimalne filtre. Ukoliko je signal pretjerano izravnan, gubi na intenzitetu i slabi mu rezolucija. Kada je rezolucija signala vrlo mala, oni se pojavljuju u šiljastom obliku pa ih se lako može pobrkati sa šumom. Ako je signal nedovoljno izravnan, ostaje šum koji će ometati njegovu daljnju analizu. Odabir optimalnog filtra ovisit će o parametrima signala i o prisutnom šumu. [12]

3.3.1. Metoda pomičnog prosjeka

Najjednostavnija tehnika izravnavanja signala jest metoda pomičnog prosjeka (MA-eng. moving average), čija je osnova računanje prosjeka podatkovnih točaka kontaminiranog signala koji se nalaze u prozoru. Veličina (širina) prozora se odabire tako da je broj podatkovnih točaka neparan.

Zatim se računa prosjek tih točaka te se centralna točka prozora zamjenjuje s tim prosjekom, koji predstavlja filtriranu vrijednost ($\hat{x}$):

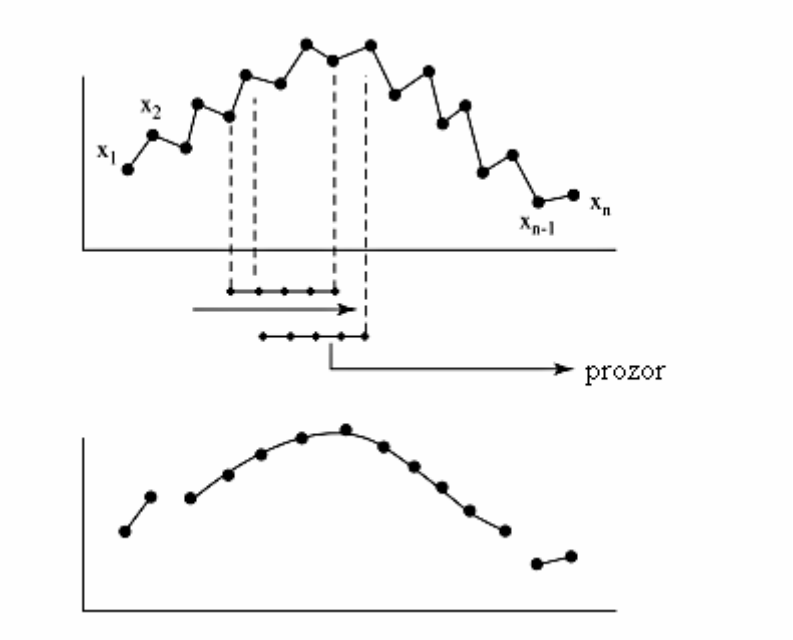
$$\hat{x} = \frac{1}{2M+1} \sum_{j=-M}^{M} x_{i+j} \tag{7}$$

, gdje nazivnik u razlomku ispred sume ($2M + 1$) predstavlja veličinu prozora. Zatim se taj prozor pomiče udesno, za svaku novu točku, i ponavlja se račun za definiranu veličinu prozora sve dok nisu izračunati prosjeci svih podatkovnih točaka u prozoru.

Definiranjem veličine prozora, analitičar utječe na povećanje SNR parametara:

$$\mathrm{SNR}_f = \frac{\mathrm{SNR}_0}{\sqrt{2M+1}} \tag{8}$$

, gdje je SNR_f parametar filtriranog, a SNR_0 parametar kontaminiranog signala. [26,27] Na slici 3.7. prikazana je metoda pomičnog prosjeka uz veličinu prozora od 5 točaka.



Slika 3.7. MA filtar sa veličinom prozora od 5 točaka ($M = 2$). Gornja slika prikazuje izvorni, a donja obrađeni signal. [26]

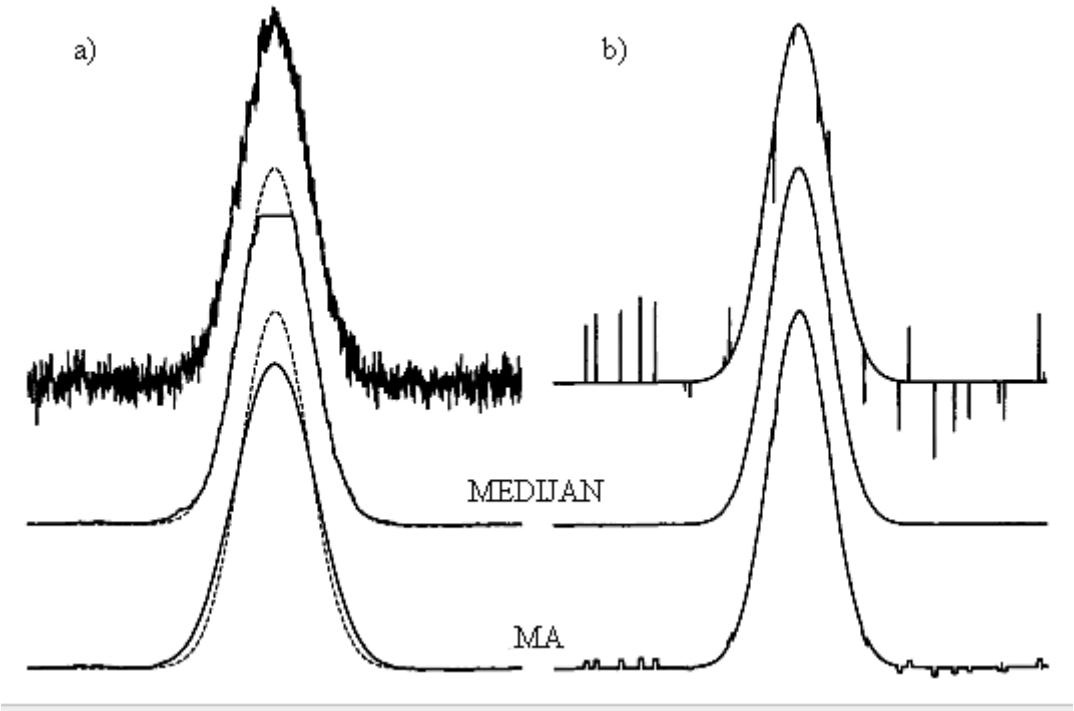
Treba napomenuti da kod lokalnih minimuma nije moguće izračunati izravnane podatke jer se koriste za računanje prvog i zadnjeg prosjeka. Što je više točaka u filtru, to je više šuma uklonjeno, no isto se tako povećava šansa da će filtrirani signal biti zamućen. SNR parametar se također može dalje povećati izravnavajući podatke iznova, no to će za posljedicu imati izbacivanje prvih i zadnjih *M* vrijednosti. Stoga je potrebno odabrati optimalni broj točaka, a njihov odabir ovisit će o širini signala. Najbolje je provesti eksperimente pri različitim veličinama prozora kako bi se utvrdio optimum. [12,28]

3.3.2. Filtriranje medijanom

Još jedna od jednostavnijih metoda filtriranja signala pomičnim prozorom jest filtriranje medijanom koja se pokazala kao odlična tehnika uklanjanja iznenadnih promjena u signalu poput šiljaka, odnosno vrijednosti koje znatno odstupaju.

Princip rada ovih filtara je u načelu isti kao kod prethodnih, samo što se umjesto prosjeka računa medijan. Pomični prozor veličine $2M + 1$ se proteže kroz signal kojeg želimo izravnati, a podaci unutar prozora se razvrstavaju od najmanjeg prema najvećem.

Nakon razvrstavanja, izračunati medijan od $2M + 1$ podatkovnih točaka se postavlja u centar tog prozora i predstavlja filtriranu vrijednost. Usporedba medijan filtra i MA filtra prikazana je na slici 3.8.



Slika 3.8. Usporedba medijan i MA filtara. [27]

U slučaju a) prikazan je rezultat filtriranja kontaminiranog signala. Signal (Gaussov pik) zagađen šumom i obrađeni (filtrirani) signal prikazani su punim linijama, a za usporedbu rezultata dvaju različitih filtara iscrtkanom su linijom ucrtani izvorni Gaussovi pikovi uz odsustvo šuma. Veličina prozora bila je ista u obje metode. Iz dobivenih rezultata obrade, može se uočiti da unatoč njegovog maksimuma, filtriranje medijanom neće imati veći utjecaj na sami oblik pika, dok MA filtri rezultiraju s njegovim širenjem i spljoštenjem, što je njihova karakteristična mana. Karakteristika medijan filtra jest da će odcijepiti vrhove signala ovakvog tipa (pik). Slučaj b) pokazuje rezultat primjene navedenih filtara u uklanjanju šiljaka. Medijan filtar ih je u potpunosti uklonio dok je MA filtar zakazao u ovakvoj operaciji. [27]

3.3.3. Ponderirane metode filtriranja

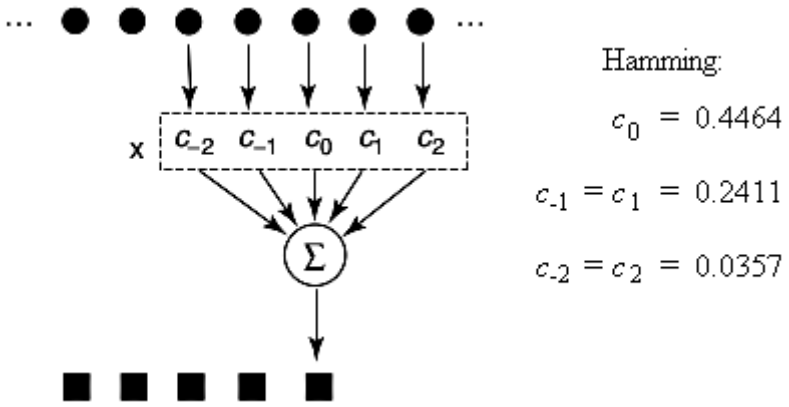
Razumijevanje principa ovakvih filtara zahtjeva definiciju *ponderiranja*, a to je postupak kojim se određuje odgovarajuća vrijednost pojedinih veličina prilikom računanja srednje vrijednosti. Tako unutar pomičnog prozora s određenim brojem podatkovnih točaka neće svaka točka jednako pridonositi prosjeku, odnosno filtriranoj vrijednosti, već se najveća važnost pridodaje centralnoj točki (u centru prozora). Svakoj vrijednosti se stoga pripisuje ponderacijski koeficijent (ponder) koji određuje njenu važnost (slika 3.9.).

$$\hat{x} = \frac{1}{2M+1} \sum_{j=-M}^{M} c_j x_{i+j} \tag{9}$$

, gdje c_j predstavlja ponderacijske koeficijente. Zbroj svih pondera mora iznositi 1.

$$\sum_{j=-M}^{M} c_j = 1 \tag{10}$$

Najpoznatije takve metode su tzv. Hanningovi (Julius von Hann, 1839.-1921.) i Hammingovi (Richard W. Hamming, 1915.-1998.) prozori. Za veličinu prozora $M = 1$, odnosno tri podatkovne točke, Hanning pridodaje centralnoj točki ponder u iznosu 0.5, a ostalim dvjema 0.25. Za pet podatkovnih točaka ($M = 2$), Hamming definira pondere: 0.0357 , 0.2411 , 0.4464, 0.2411, 0.0357. Premda se oba prozora mogu preračunati za drugačiji broj točaka, preporučljivo je da se koriste za navedene veličine. [12]



Slika 3.9. Princip ponderirane metode pomičnog prozora. [22]

3.3.4. Savitzky-Golayevi filtri

Konvolucija, odnosno funkcije izravnavanja u prethodnim su filtrima bile jednostavne, a signali obrađeni takvim filtrima su bili deformirani i odstupali od izvornog oblika što otežava procjenu njihovih parametara. Stoga se javila potreba za nešto kompleksnijim konvolucijskim funkcijama koje će unaprijediti SNR parametar uz što manju deformaciju determinističkog dijela signala. Takav su primjer polinomne funkcije izravnavanja signala.

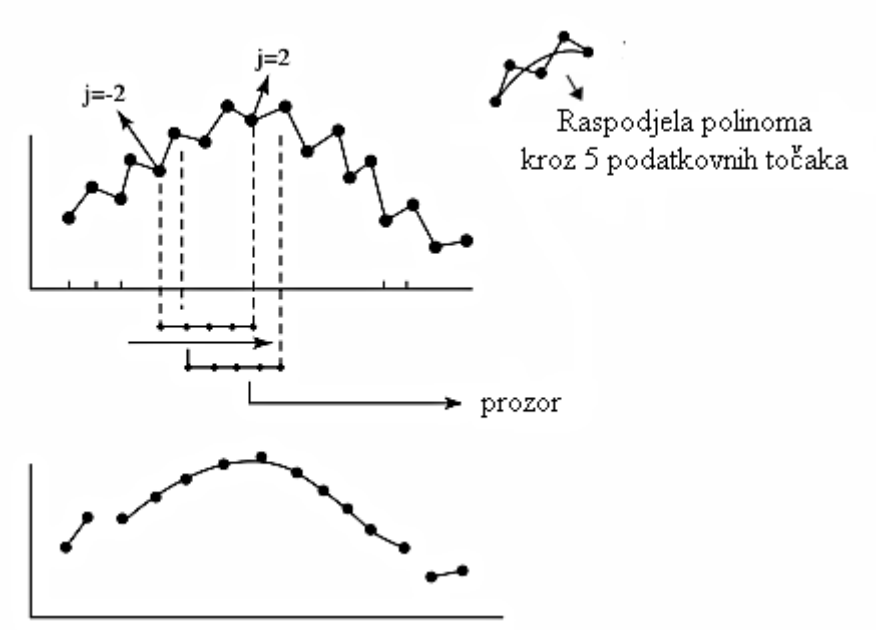
Princip polinomnog izravnavanja jest raspodjela polinomnog modela kroz podatkovne točke pomoću linearne regresije. U slučaju 5 podatkovnih točaka, stupanj polinoma se može protezati od 0 do 4 (stupanj slobode je uvijek za 1 manji od ukupnog broja podatkovnih točaka u prozoru). Raspodjela nultog polinoma (što je u biti ravna, horizontalna linija) bila bi ekvivalentna operaciji MA filtra. Zato treba paziti prilikom odabira stupnja polinoma jer što je on veći, to će nakon njegove raspodjele biti manje ostataka, odnosno model će točno odgovarati danim točkama pa time neće imati utjecaja na SNR parametar. Stoga je potrebno pronaći optimalnu vrijednost polinomnog stupnja s obzirom na veličinu prozora, oblik signala i karakteristike šuma. Za to ne postoje definirana pravila pa je najbolje eksperimentirati sa različitim kombinacijama dok se ne utvrdi optimum.

Prilikom polinomnog izravnavanja, svaka će se centralna točka u pomičnom prozoru zamijeniti sa vrijednošću dobivenom iz danog polinomnog modela, a prozor se kontinuirano pomiče preko cijelog signala. Prema tome, polinomno izravnavanje bi bila klasična metoda pomičnog prozora sa nešto naprednijim funkcijama izravnavanja od prethodnih filtara. No problem jest što bi ovakvim načinom trebali npr. u slučaju 1000 podatkovnih točaka provesti 996 linearnih regresija kojima raspoređujemo polinom određenog stupnja kroz danu veličinu prozora odnosno broja točaka. Takve bi operacije bile nepraktične jer zahtijevaju puno vremena i poprilično opterećuju računala, što bi značilo da bi trajale danima, možda i tjednima na nekim zastarjelim komponentama. [24] Veliki napredak postignut je 1964. godine kada su A. Savitzky i M. J. E. Golay predložili metodu raspodjele polinoma metodom najmanjih kvadrata za čiji račun neće biti potrebno toliko vremena. Takva metoda obuhvaća konvoluciju podatkovnih točaka signala sa prikladnim koeficijentima koji definiraju filtar. Računalni programi za takve račune su poprilično jednostavni i sama metoda nije toliko zahtjevna. [29]

Filtri koji rade po opisanom principu nazvani su prema autorima-SG filtri i danas su najčešće korišteni u analitičkoj kemiji. Savitzky i Golay su u svojem radu pokazali da se raspodjela polinoma metodom pomičnog prozora može numerički riješiti na sličan način kao ponderirane metode pomičnog prosjeka:

$$\hat{x} = \sum_{j=-M}^{M} c_j x_{i+j} \tag{11}$$

, gdje c_j predstavlja Savitzky-Golayeve koeficijente. [26] Na slici 3.10. prikazan je rezultat SG filtra uz veličinu prozora od 5 podatkovnih točaka ($M = 2$).



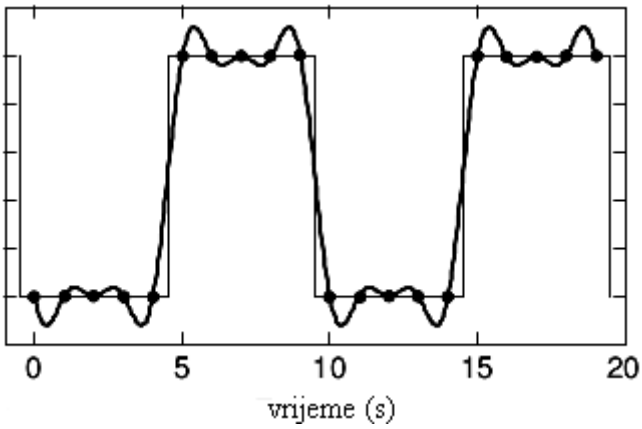
Slika 3.10. SG filtar sa veličinom prozora od 5 točaka ($M = 2$). Gornja slika prikazuje izvorni, a donja obrađeni signal. [26]

Uporaba Savitzky-Golayevih koeficijenata koji određuju filtar, poznatih kao *konvolucijski brojevi*, je ekvivalentna preraspodjeli raspršenih podatkovnih točaka u definirani polinom. Algoritam SG filtara se može koristiti prilikom izravnavanja deriviranih signala, o čemu će biti govora u poglavlju 3.6.-Deriviranje signala. [27,28] Odgovarajući Savitzky-Golayevi koeficijenti za modele koji se u praksi najčešće koriste prilikom polinomnog izravnavanja, nalaze se u prilogu ovog rada.

3.4. Fourierove transformacije

Francuski matematičar Jean Baptiste Joseph Baron Fourier je pokazao da se svaka periodična funkcija, bez obzira na svoju kompleksnost, može izraziti kao kombinacija funkcija sinusa i kosinusa koje nazivamo Fourierovim serijama. Prema tome, svaki će periodični signal biti suma diskretnih sinusoidnih komponenata. [28]

Fourierove transformacije (FT) su najčešće korištene transformacijske tehnike za obradu signala u analitičkoj kemiji. Široko se primjenjuju u spektroskopskim analizama npr. NMR ili IR. Danas su sastavni dio brojnih instrumentalnih metoda kao npr. FTIR, FT/NMR, FTRS i FTMS. Iz već spomenutih razloga, u ovom poglavlju će biti opisana Fourierova transformacija digitalnih (diskretnih) signala, a takvu tehniku nazivamo diskretnom Fourierovom transformacijom (DFT). Svakom se signalu uzorkovanom pri jednakim intervalima u vremenskoj domeni dobivene podatkovne točke mogu reproducirati uz dodatak određenog broja sinusoida, različitih amplituda i faza, pri određenim intervalima frekvencije. To je osnovno načelo DFT, prikazano na jednostavnom primjeru uzorkovanog kvadratnog vala (slika 3.11.).



Slika 3.11. Rekonstrukcija uzorkovanog kvadratnog vala pomoću sume sinusoida. [22]

Neobrađeni podaci se najčešće prikupljaju se u vremenskoj domeni, koja nije uvijek jednostavna za interpretaciju i ovdje se ukazala velika potreba za DFT. [12,22]

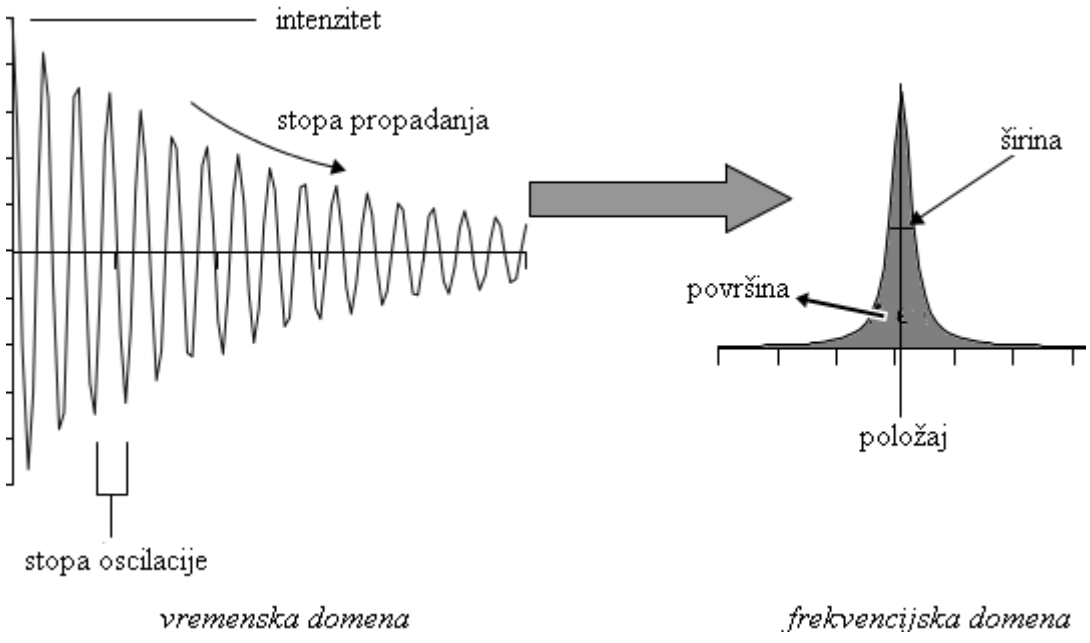
3.4.1. Osnovni principi tehnike

Neobrađeni spektroskopski podaci se snimaju u vremenskoj domeni i dobivene vremenske serije podataka karakteriziramo sljedećim parametrima:

i. početnim intenzitetom
ii. stopom oscilacije
iii. stopom propadanja

Fourierovim transformacijama pretvaramo vremenske serije podataka u prepoznatljiv spektar (slika 3.12.) koji je jednostavan za interpretaciju. Vremenska domena se sastoji od sume vremenskih serija te će svakoj seriji odgovarati jedan pik u dobivenom spektru i zajedno predstavljaju *Fourierov par*. Tako dobiveni spektar u frekvencijskoj domeni se sastoji od niza pikova karakteriziranih tipičnim parametrima (poglavlje 2.3.). Pojedinačni pik ima svoj oblik koji je usporediv sa osnovnim modelima (poglavlja 2.3.1. i 2.3.2.).

Svaki će od navedenih parametara u vremenskoj domeni odgovarati pojedinom parametru u frekvencijskoj domeni. Tako će početni intenzitet vremenske serije odgovarati površini pika. Što je on veći, to je veća površina odgovarajućeg pika. Stopa oscilacije odgovara njegovom položaju odnosno stopa propadanja njegovoj širini. Brže stope oscilacije uzrokuju veći pomak, a brže stope propadanja šire pikove na dobivenom spektru. [12]



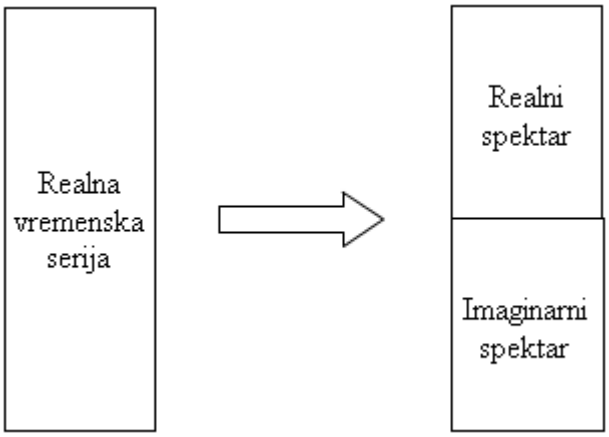
Slika 3.12. Fourierova transformacija iz vremenske u frekvencijsku domenu. [12]

3.4.2. Tipovi transformacije

Dva su osnovna načina kako se podaci mogu transformirati. Pod *naprednom* Fourierovom transformacijom podrazumijeva se prijelaz realnih serija u spektar koji će se sastojati od *realnog* i *imaginarnog* dijela (slika 3.13.), a definira ga jednadžba:

$$F(\omega) = \mathrm{RL}(\omega) - i\ \mathrm{IM}(\omega) \tag{12}$$

, gdje *F* predstavlja Fourierovu transformaciju serije *f*(*t*), *ω* frekvenciju u dobivenom spektru, *i* imaginarnu jedinicu ($\sqrt{-1}$), a RL i IM realni odnosno imaginarni dio spektra.



Slika 3.13. Transformacija realnih vremenskih serija u realni i imaginarni dio spektra. [12]

Realni dio je posljedica *kosinus* transformacija (11) izvornih podataka, dok je imaginarni dio nastao *sinus* transformacijama (12):

$$\mathrm{RL}(n) = \sum_{m=0}^{M-1} f(m) \cos\left(\frac{nm}{M}\right) \tag{13}$$

$$\mathrm{IM}(n) = \sum_{m=0}^{M-1} f(m) \sin\left(\frac{nm}{M}\right) \tag{14}$$

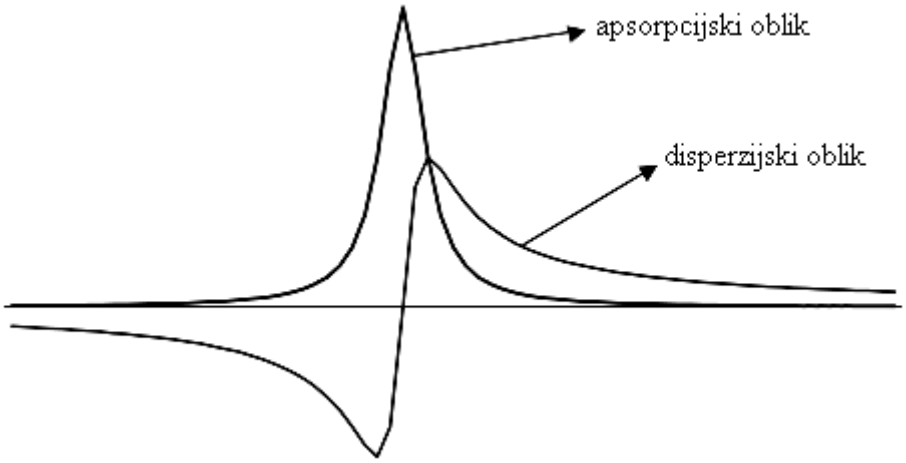
, gdje *M* predstavlja broj izvornih podatkovnih točaka, *m* se odnosi na pojedinu točku u izvornim podacima, a *n* je određena točka u dobivenom spektru.

Obratni slučaj su *inverzne* Fourierove transformacije (IFT). Pomoću IFT vraćamo realne i imaginarne parove spektra natrag u realne serije:

$$f(t) = \mathrm{RL}(t) + i\ \mathrm{IM}(t) \tag{15}$$

3.4.3. Realni i imaginarni parovi spektra

Fourierovom (naprednom) transformacijom dobiva se spektar u frekvencijskoj domeni koji se sastoji od realnog i imaginarnog dijela. Svaki dio će se sastojati od niza pikova koji se međusobno razlikuju po obliku. U idealnim slučajevima, pikovi u realnom dijelu spektra će poprimiti oblik linije *apsorpcije*, dok oni u imaginarnom dijelu poprimaju oblik linije *disperzije* (slika 3.14.). Apsorpcijski oblik je ekvivalentan osnovnim oblicima pikova i najjednostavniji je za interpretaciju.



Slika 3.14. Oblici kojima opisujemo pikove u realnom i imaginarnom dijelu spektra. [12]

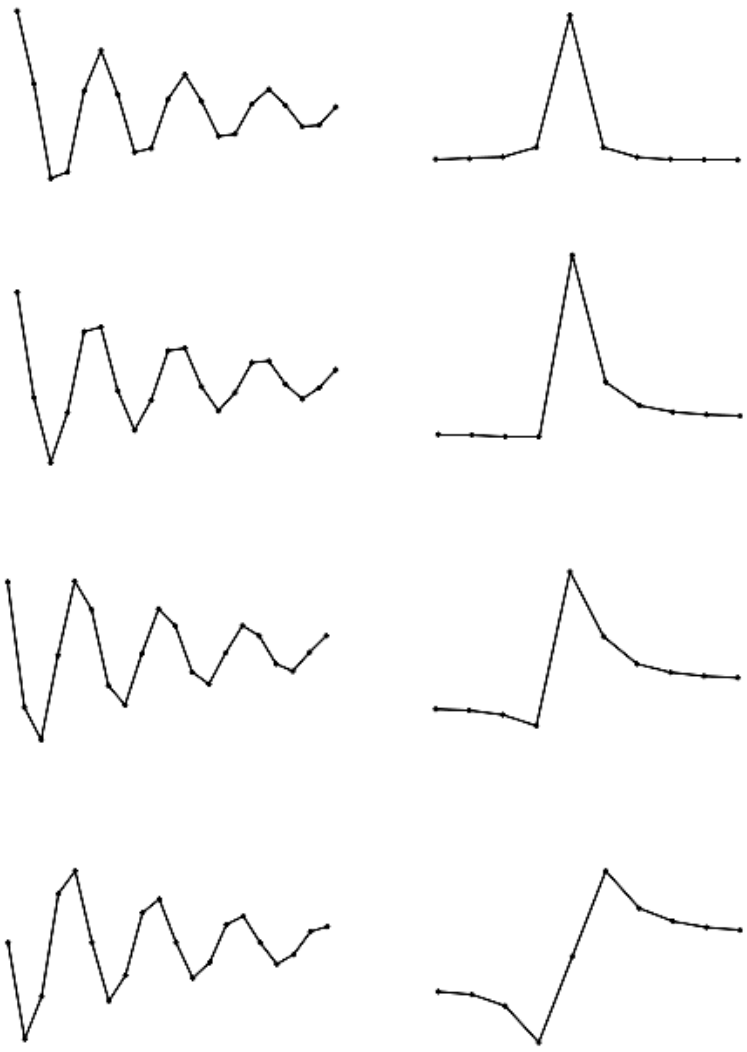
U praksi će se ovakvi oblici nalaziti pomiješani u istom dijelu spektra (realnom) kojeg interpretiramo, a razlog tomu su tzv. fazne pogreške. One su rezultat prikupljanja podataka iz signala koje opisujemo sinusoidalnim valovima (sinus i kosinus). Kako prikupljanje podataka ne kreće uvijek od početka vala, funkcije kojima ih klasično opisujemo:

$$x = A\sin(\omega t) \quad \text{i} \quad x = A\cos(\omega t) \tag{16}$$

prelaze u oblik:

$$x = A\sin(\omega t + \varphi) \quad \text{i} \quad x = A\cos(\omega t + \varphi) \tag{17}$$

, gdje φ predstavlja fazni kut. Kada u vremenskim serijama dosegne vrijednost od -90°, fazni kut prebacuje val iz kosinusa u sinus. Posljedica faznih pogrešaka uslijed faznog kuta jest miješanje komponenti sinusa i kosinusa iz realnog i imaginarnog dijela spektra. Promjenom faznog kuta, oblici pikova u spektru se postepeno izobličuju (slika 3.15.) i odstupaju od idealnog, apsorpcijskog oblika.



Slika 3.15. Prikaz faznih pogrešaka. [12]

Postoje različiti načini da se ovaj problem riješi. Najčešće se zbrajaju proporcije realnih i imaginarnih podataka dok se ne ostvari idealni oblik. Jedan od jednostavnijih načina jest računanje apsolutne vrijednosti spektra (ABS);

$$\mathrm{ABS} = \sqrt{\mathrm{RL}^2 + \mathrm{IM}^2} \qquad (18)$$

Račun je krajnje jednostavan, no treba uzeti u obzir da ovakav pristup nije kvantitativan. Površina pika koja odgovara smjesi dviju komponenata nije jednaka zbroju površina pikova pojedinačnih komponenata. To se može objasniti i sa matematičkog stajališta jer korijen zbroja dvaju kvadrata (18) nije jednak korijenu kvadratnog zbroja ($\sqrt{(\mathrm{RL} + \mathrm{IM})^2}$). Stoga ovakvo ograničenje kvantifikacije treba imati na umu jer se spektroskopski pikovi u kemometriji često koriste za prepoznavanje uzoraka. [12]

3.5. Primjena Fourierovih transformacija

Jedna od glavnih primjena FT jest transformacija podataka iz vremenske domene u frekvencijsku, u kojoj ih je moguće konvencionalno interpretirati. Osim toga, takve se tehnike primjenjuju u sklopu drugih tehnika obrade signala poput izravnavanja i *dekonvolucije*.

Velika korisnost FT u obradi signala proizlazi iz *konvolucijskog teorema* prema kojemu je konvolucija signala u vremenskoj domeni ekvivalentna umnošku elemenata signala u frekvencijskoj domeni:

$$g(t) * f(t) \leftrightarrow G(\omega)F(\omega) \tag{19}$$

Prema tome, ako su g i f funkcije u vremenskoj domeni, a G i F odgovarajuće funkcije u frekvencijskoj domeni, tada vrijedi jednakost:

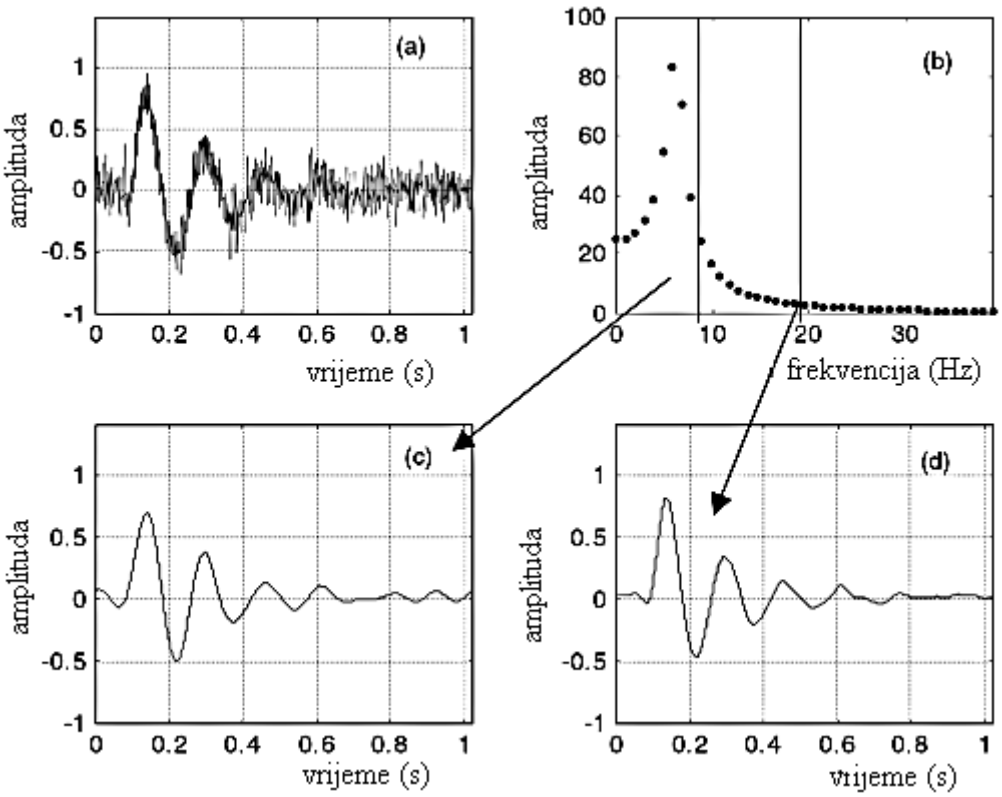
$$g(t) * f(t) = \mathrm{IFT}[G(\omega)F(\omega)] \tag{20}$$

, gdje IFT predstavlja inverznu Fourierovu transformaciju.

Kako je kod digitalnih filtara (poglavlje 3.3.) postupak filtriranja u suštini konvolucija funkcije filtra i kontaminiranog signala, prema gornjoj jednadžbi možemo uočiti primjenu FT u izravnavanju signala. [22]

3.5.1. FT u izravnavanju signala

Šumovi u vremenskoj domeni imaju višu frekvenciju od determinističkog signala. Prema tome, transformacijom u frekvencijsku domenu moguće je selektivno eliminirati područje viših frekvencija i na taj način ukloniti šum. To je osnovno načelo izravnavanja signala pomoću FT. Primjer takvog izravnavanja kontaminiranog signala prikazan je na slici 3.16. Kontaminirani signal prikazan je pod a). Raspodjela intenziteta u frekvencijskom rasponu od 0 - 40 Hz prikazana je pod b), iz čega se može vidjeti da se glavni dio signala nalazi u nižem frekvencijskom području. Obnovljeni signal, dobiven iz suženog frekvencijskog područja do 10Hz, prikazan je pod c). Nakon daljnje modifikacije signala uz pomoć IFT, vidljivo je da je signal izglađen i da ima minimalno izobličenje. Povećanje frekvencijskog opsega do 20 Hz, prikazano pod d), pokazuje daljnje poboljšanje u odnosu na c). Shodno tome, veličina frekvencijskog opsega bitan je parametar prilikom izravnavanja signala Fourierovim transformacijama. [26]

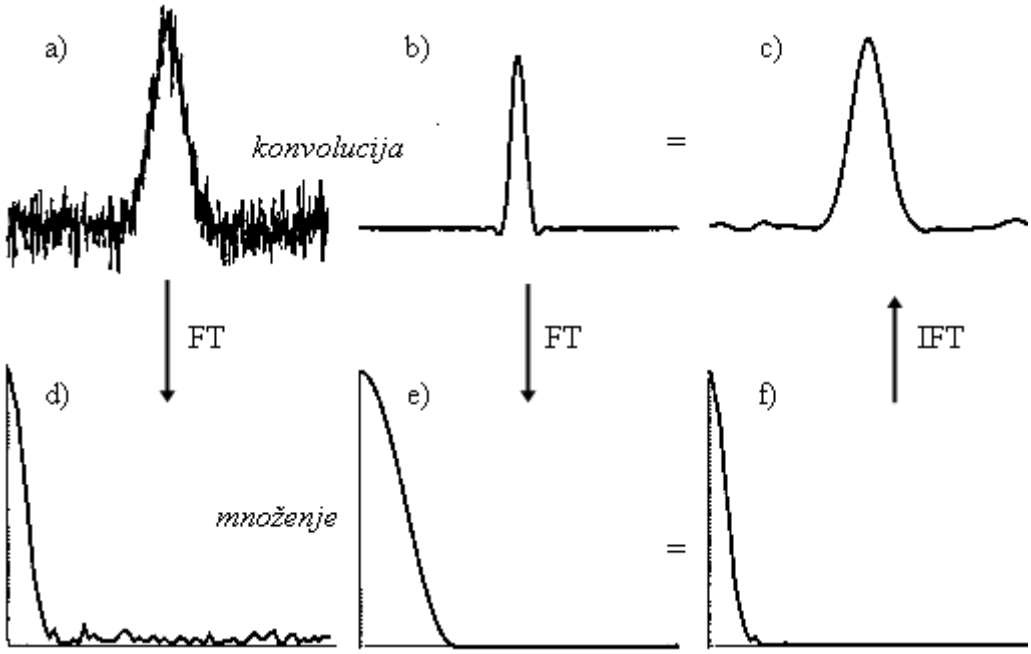


Slika 3.16. Primjena FT u izravnavanju signala i utjecaj frekvencijskog opsega. [26]

3.5.2. Filtriranje u Fourierovoj domeni

Filtriranje u Fourierovoj (frekvencijskoj) domeni se često koristi prilikom obrade signala. Prema konvolucijskom teoremu (poglavlje 3.5.), svaki kontaminirani signal se može transformirati iz vremenske domene u frekvencijsku, a zatim se pomnoži sa odgovarajućom funkcijom filtra. Izravnani signal se dobiva naknadnom inverznom transformacijom. Ekvivalentnost izravnavanja u vremenskoj i frekvencijskoj domeni prikazana je na slici 3.17.

Gornja tri prikaza se odnose na filtriranje signala u vremenskoj domeni metodom pomičnog prozora. Filtrirani signal je nastao konvolucijom kontaminiranog signala i funkcije filtra (pomičnog prozora). Donja tri prikaza se odnose na njihove Fourierove transformacije. Filtrirani signal sada predstavlja produkt kontaminiranog signala i funkcije filtra.



Slika 3.17. Filtriranje u Fourierovoj domeni: a) kontaminirani signal; b) funkcija filtra; c) filtrirani signal; d) FT kontaminiranog signala; e) FT funkcije filtra; f) FT filtriranog signala koji inverznom FT ponovno daje c). [27]

Svi tipovi filtara opisani u prethodnim poglavljima se mogu primijeniti u ovakvim operacijama. Prilikom filtriranja u Fourierovoj domeni uvijek treba obratiti pozornost na tip filtra koji se koristi i odabrati onaj koji donosi najbolji rezultat. Ne postoje jasno definirana pravila za odabir filtara, pa je opet najbolje eksperimentirati sa nekoliko različitih dok se ne utvrdi optimum. Isto tako je bitan i parametar opisan u prethodnom poglavlju s obzirom da će filtri uklanjati neželjene frekvencije u signalu. [27]

3.5.3. Dekonvolucija

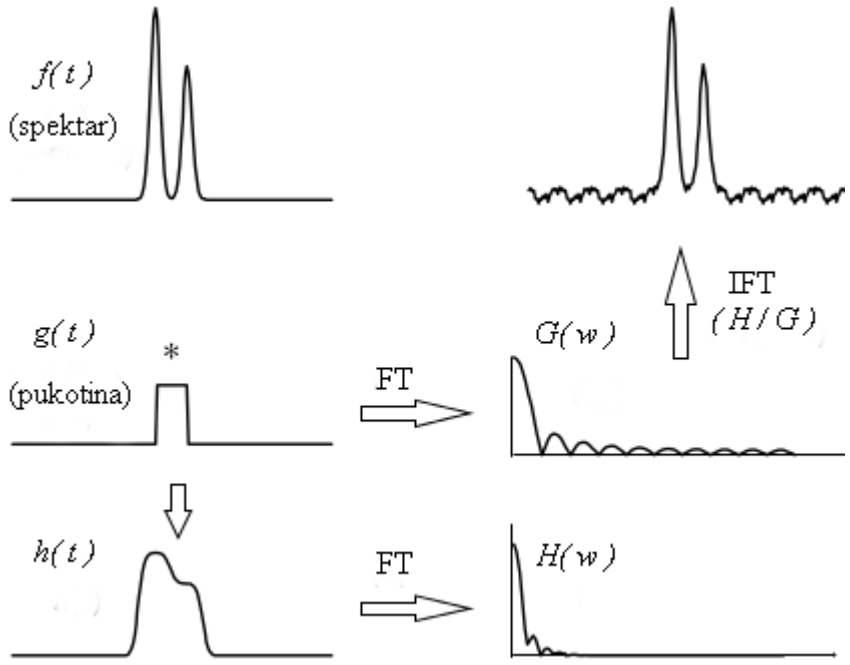
Dekonvolucija je proces koji poništava zamućenje signala nastalo tokom konvolucije. Njen glavni zadatak je da odstrani efekt koji je nastao zbog utjecaja mjernog uređaja na signal. Za razliku od konvolucije, koja nastaje kao produkt signala i njegovog odziva, matematički formalizam dekonvolucije bazira se na dijeljenju poznate konvolucije sa odzivom signala u Fourierovoj domeni (*dekonvolucijski teorem*). [30] Ako h predstavlja konvoluciju dva signala, g i f u vremenskoj domeni ($h = f * g$), a g ima poznatu vrijednost, dekonvoluirani signal f može se dobiti dijeljenjem svakog pojedinog elementa signala u frekvencijskoj domeni:

$$F(\omega) = \frac{H(\omega)}{G(\omega)} \tag{21}$$

, što se vidi iz jednadžbe (17). Također vrijedi izraz:

$$f(t) = \mathrm{IFT}\left[\frac{H(\omega)}{G(\omega)}\right] \tag{22}$$

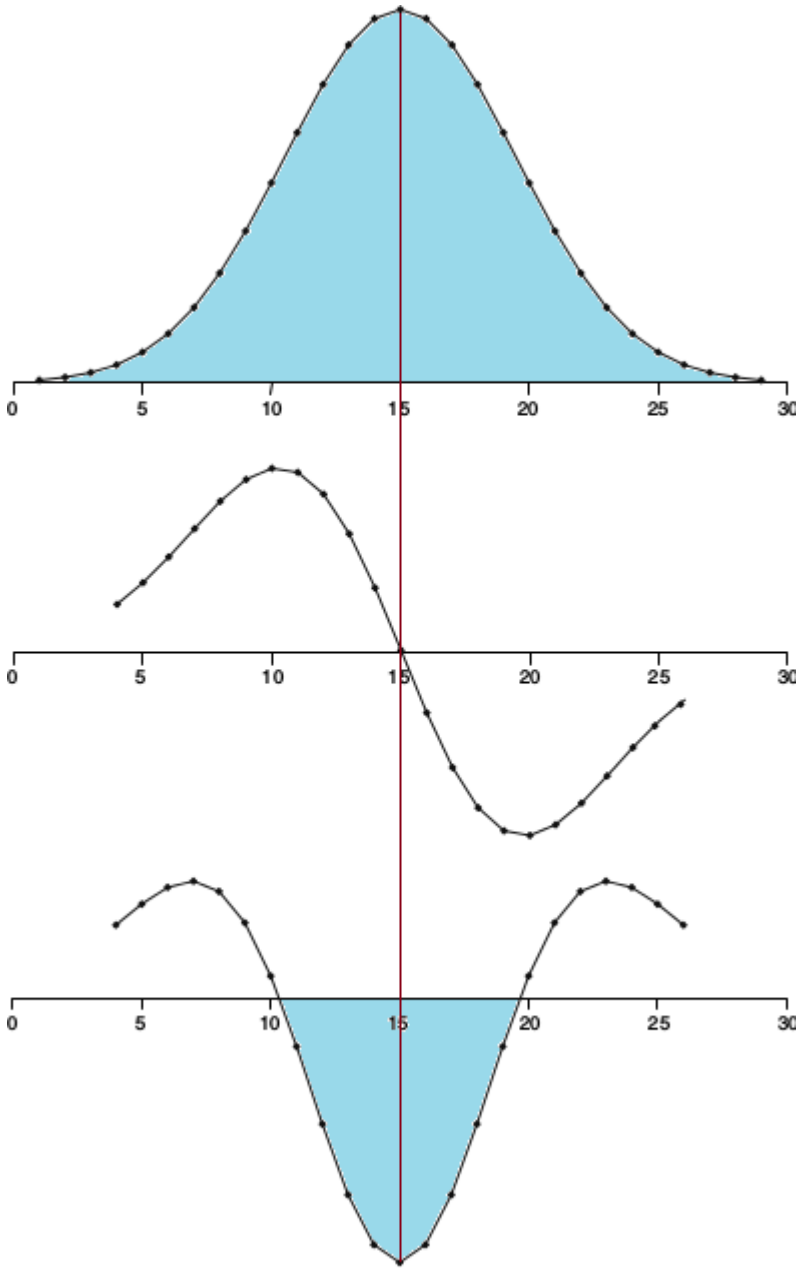
Na slici 3.18., simulirani spektralni dublet konvoluiran je sa odzivom signala koji nastaje prolaskom kroz pukotinu (eng. slit) spektrometra pa zamućuje dva jasno odvojena pika. Takav odziv nazivamo funkcija pukotine (eng. slit function). Uz pomoć dekonvolucije u Fourierovoj domeni, originalni oblik pikova je rekonstruiran. [22]



Slika 3.18. Konvolucija spektralnog dubleta sa funkcijom pukotine i njegova rekonstrukcija dekonvolucijom. [22]

3.6. Deriviranje signala

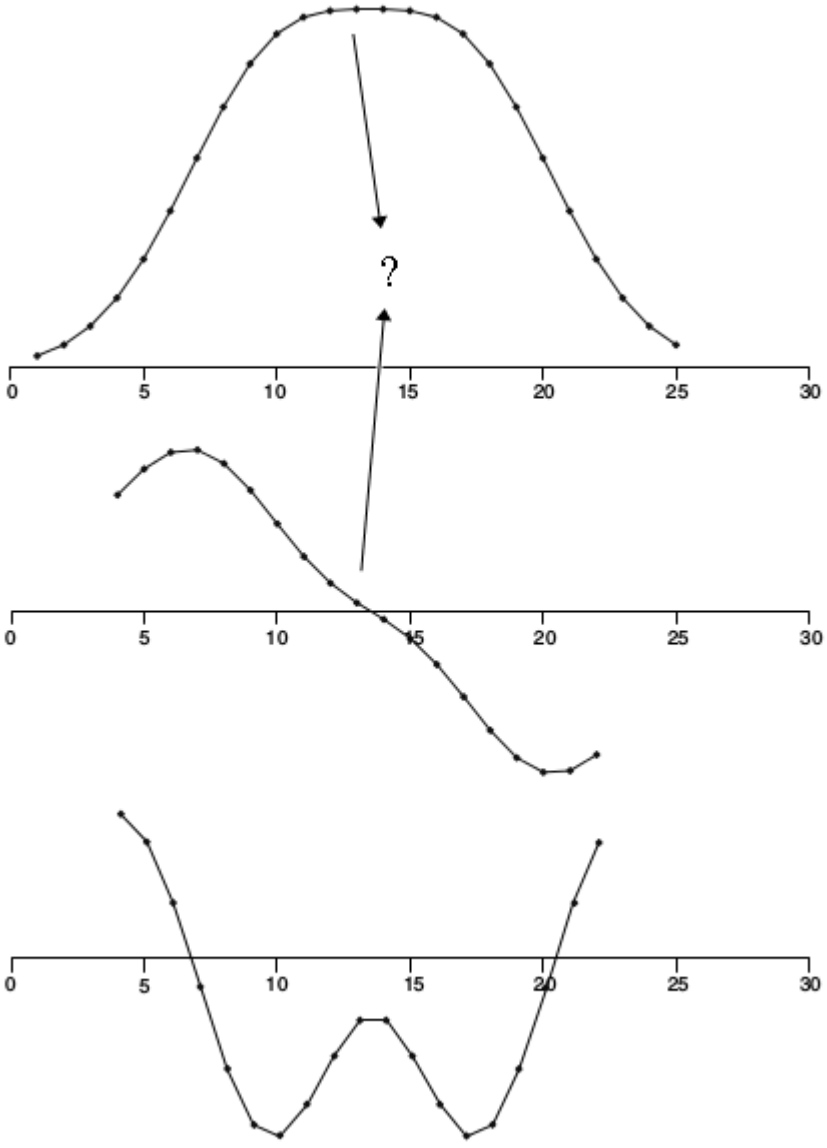
Derivacije u kromatografiji i spektroskopiji su česte matematičke operacije prilikom obrade signala. Deriviranjem analitičkih signala razlučuju se detalji unutar samog signala. Na taj način preklopljeni pikovi koji tvore naizgled jedinstveni signal, postaju jasno vidljivi. Princip deriviranja jest da točke infleksije bliskih pikova postaju točke njihovog zaokreta kada ih deriviramo. Tako će pikovi koji se preklapaju u „normalnom“ spektru ili kromatogramu biti razlučeni u deriviranom spektru. Matematička osnova ovakvog procesa prikazana je na primjeru čistog Gaussovog pika (slika 3.19.).



Slika 3.19. Prva i druga derivacija Gaussovog pika. [31]

i. Maksimum pika pada na nulu u prvoj derivaciji i time možemo precizno odrediti centralni položaj vrlo širokih pikova.
ii. U drugoj derivaciji, centralna točka ishodišnog signala pada ispod nule te postaje minimum.
iii. Derivacije značajno smanjuju površinu ispod pika (označenu plavom bojom).

Kod nejasnih širokih pikova koji vjerojatno predstavlja dva ili više preklopljenih susjednih pikova, prva derivacija u blizini nule pobuđuje sumnju da je ishodišni pik sastavljen od više dijelova. U prvoj derivaciji nije moguće zaključiti o koliko se pikova radi, no druga derivacija i eventualno daljnje derivacije jasno otkrivaju da je ishodišni signal sastavljen od dva pika (slika 3.20.).



Slika 3.20. Prva i druga derivacija dvaju susjednih preklopljenih pikova. [31]

Najjednostavnija metoda računanja derivacija kromatograma, spektra ili bilo kojeg digitaliziranog signala, bazirana je na računanju razlika u poziciji pojedinih točaka (uzoraka) na krivulji koje se dijele sa vremenskim intervalima među njima (interval uzorkovanja) te za prvu derivaciju glasi:

$$x_j' = \frac{x_{j+1} - x_j}{\Delta t} \quad \text{ili} \quad x_j' = \frac{x_j - x_{j-1}}{\Delta t} \tag{23}$$

Za drugu derivaciju, formula glasi:

$$x_j'' = \frac{x_{j+1} - 2x_j + x_{j-1}}{\Delta t^2} \tag{24}$$

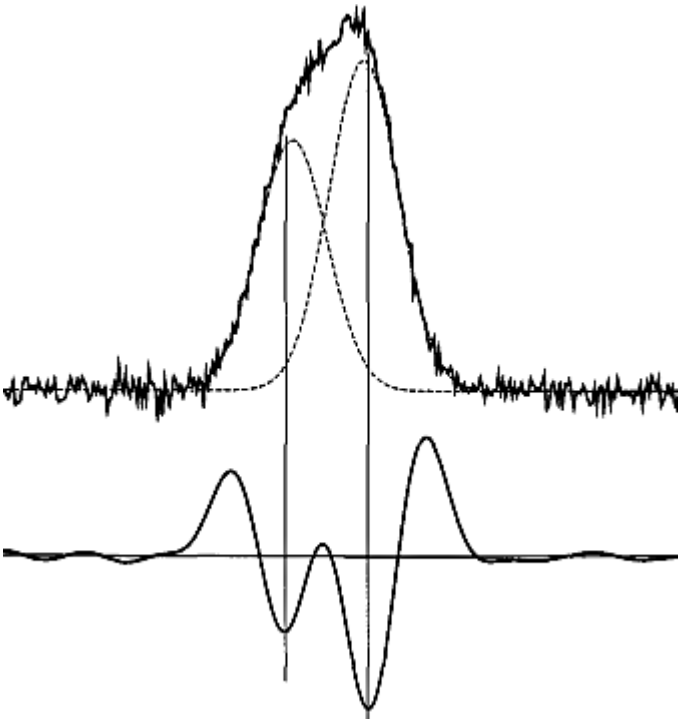
Računanje derivacija ima dvije negativne karakteristike. Derivacije se moraju računati iznova za svaku pojedinu točku signala, što zahtjeva intenzivne računalne operacije. Također, svaka nova derivacija značajno pojačava šum pa su derivacije optimalne pri niskim vrijednostima odnosa signala i šuma (SNR parametar).

Eliminacija šumova proizašlih iz derivacija, najbolje se provodi uz pomoć Savitzky-Golayevog algoritma (9) koji kod računanja derivacija glasi:

$$\hat{x}_i^{(L)} = \sum_{j=-M}^{M} c_j^{(L)} x_{i+j} \tag{25}$$

, gdje $\hat{x}_i^{(L)}$ označava procijenjenu (filtriranu) vrijednost *L*-te derivacije.

Polinomna aproksimacija raspršenih točaka signala koja se koristi u SG algoritmu, omogućuje veći broj derivacija uz simultano izravnavanje signala odnosno uklanjanje šumova (slika 3.21.). [27,31]



Slika 3.21. Simultana detekcija pikova i uklanjanje šuma drugom derivacijom uz pomoć SG algoritma. [27]

Derivacije signala se često koriste u ispitivanju čistoće kromatografskih pikova. Prilikom HPLC-DAD analiza, gdje je moguće istovremeno snimanje spektra uz kromatogram, uobičajeno je ispitivanje čistoće pojedinih komponenti u uzorku.

Takve operacije su ključne u kontroli kvalitete i različitih drugih procesa. Često se prilikom komercijalnih sintetskih reakcija znaju pojaviti tragovi izomera sa vrlo sličnim kromatografskim svojstvima. U farmaceutskoj industriji, i mali tragovi nečistoća imaju značajan utjecaj na djelovanje aktivne supstancije lijeka.

DAD redovito snima spektar preko kromatografskih pikova te se njegovom derivacijom pri različitim valnim duljinama utvrđuje jesu li prisutne nečistoće ili nisu. Kada prvom derivacijom maksimum padne na nulu, komponenta je čista. Sva odstupanja od nule ukazuju na prisutne nečistoće. [31]

4. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je upoznati se sa tehnikama obrade signala u analitičkoj kemiji. Razvoj tehnologije u zadnjih nekoliko desetljeća utjecao je na način prikupljanja podataka i stjecanja informacija iz odgovarajućih signala. Dolaskom računala u svijet znanosti razvile su se brojne metode koje su uvelike olakšale pristup podacima i njihovu obradu. Stoga su ovom radu navedene isključivo digitalne tehnike obrade signala (DSP) i naglašena je važnost digitalizacije analognog signala zbog njegove lakše daljnje obrade. Postoje brojne tehnike za digitalnu obradu signala, od kojih su one najosnovnije predstavljene u ovom radu.

Rezultati pojedinih tehnika obrade digitalnih signala prikazani su grafički u preglednom dijelu, a može ih se pronaći i u navedenoj literaturi. Važnost svih navedenih tehnika potkrijepljena je matematičkim formalizmom za svaku pojedinu metodu.

Naglašen je i međuzavisni odnos digitalne obrade signala i rezolucije. Svako pretjerano uklanjanje šumova rezultirati će zamućenjem osnovnog signala. Precizan odabir mjernih instrumenata u kombinaciji sa pravilno odabranom DSP tehnikom dovodi do optimalne rezolucije ishodišnog signala, pa time i jasnijeg informacijskog sadržaja. Za takav odabir ne postoje jasno definirana pravila, već je od presudne važnosti iskustvo analitičara koji donosi krajnju odluku. Eksperimentiranje sa raznim instrumentima za dobivanje određenog signala i njihovo kombiniranje sa raznovrsnim tehnikama za njegovu obradu, jedini je način za pronalazak optimalne metode.

Daljnjim razvojem tehnologije, posebno računalnog hardvera i softvera, možemo očekivati još preciznije alate za digitalnu obradu signala. Računalna snaga (eng. computing power) kvantnih kompjutera koji su u konstantnom razvoju mogla bi omogućiti rezolucije signala koje su nezamislive u odnosu na postojeće.

5. POPIS KRATICA I AKRONIMI

NMR	nuklearna magnetska rezonancija (spektroskopija)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
DL	limit (granica) detekcije
HPLC	tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti
SNR	odnos signala prema šumu
A/D	konverteri analognih signala u digitalne
DSP	digitalna obrada signala
MA	metoda filtriranja pomičnim prosjekom
SG	Savitzky-Golay
FT	Fourierova transformacija
IR	infracrvena spektroskopija
FTIR	vezana tehnika infracrvene spektroskopije sa Fourierovim transformacijama
FT/NMR	vezana tehnika nuklearne magnetske rezonancije sa FT
FTRS	vezana tehnika Ramanove spektroskopije sa FT
FTMS	vezana tehnika masene spektrometrije sa FT
DFT	diskretna Fourierova transformacija
ABS	apsolutna vrijednost spektra
IFT	inverzna Fourierova transformacija
HPLC-DAD	vezana tehnika tekućinske kromatografije koja omogućuje snimanje spektra
DAD	detektor s nizom dioda

6. LITERATURA

[1] Gemperline, P., *Practical Guide to Chemometrics*, 2. izdanje, Taylor & Francis Group, LLC, New York, 2006., str. 2-3

[2] Sharaf, M. A., Illman, D. L., Kowalski, B. R., *Chemometrics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1986., str. 96-97

[3] Einax, J., *Chemometrics in Environmental Chemistry–Statistical Methods*, Springer, Berlin, 1995., str. 126-127

[4] Harvey, D., *Modern Analytical Chemistry*, The McGraw-Hill Companies, Inc., Greencastle, 2000., str. 2

[5] Valcárcel, M., *Trends in analytical chemistry*, **16** (1997) 4-5

[6] Kowalski, B. R., *Trends in Analytical Chemistry*, **71** (1988) 1

[7] Danzer, K., *Analytical Chemistry*: *Theoretical and Metrological Fundamentals*, Springer, Berlin, 2007., str. 42-49

[8] Kaštelan-Macan, M., *Kemijska Analiza u Sustavu Kvalitete*, Školska knjiga, Zagreb, 2003., str. 9

[9] Massart, L., Vandeginste, B. G. M., Deming, S. M., Michotte, Y., Kaufman, L., *Data Handling in Science and Technology* 2*–Chemometrics*: *a textbook*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2003., str. 157-159

[10] Danzer, K., *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, **380** (2004) 376-377

[11] Danzer, K., Eckschlager, K., *Information Theory in Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994., str. 12-16

[12] Brereton, R. G., *Chemometrics*: *Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*., John Wiley & Sons, Inc., Bristol, 2003., str. 119-181

[13] Long, G. L., Winefordner, J. D., *Analytical Chemistry*, **55** (1983) 1-13

[14] EURACHEM/CITAT Guide: *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, 3. izdanje, 2012., str. 4

[15] Smit, C. H., Walg, H. L., *Chromatographia*, **8** (1975) 311-312

[16] Tissue, B. M., *Basics of Analytical Chemistry and Chemical Equilibria*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2013., str. 85-86

[17] Bolanča, T., Ukić, Š., *Ionska Kromatografija*, Zagreb, 2013., str. 59

[18] O'Haver, T., *A Pragmatic Introduction to Signal Processing with applications in scientific measurement*, College Park, 2015., str. 6-90

[19] Haswell, S., *Practical Guide to Chemometrics*, Marcel Dekker Inc., 1992., str. 241

[20] Moura, J. M. F., *IEEE Signal Processing Magazine*, **26** (2009) 6

[21] Dulaney, G., *Analytical Chemistry*, **47** (1975) 1

[22] Wentzell, P. D., Brown, C. D., *Signal Processing in Analytical Chemistry*, u: Meyers, R. A., *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., Chichester, 2000., str. 9764–9800

[23] Tan, L., Jiang. J., *Fundamentals of Analog and Digital Signal Processing*, 2. izdanje, Bloomington, 2008., str. 156

[24] Vandeginste, B. G. M., *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics*: *part B*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1998., str. 507-573

[25] Smith, S. W., *The Scientist and Engineer's Guide to Digital Signal Processing*, 2. izdanje, California Techincal Publishing, San Diego, 1999., str. 107-109

[26] Chau, Y., Liang, Z., Gao, J., Shao, X., *Chemometrics*: *From Basics to Wavelet Transform*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2004., str 10-69

[27] Felinger, A., *Data Analysis and Signal Processing in Chromatography*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1998., str. 143-183

[28] http://www.chem.uoa.gr/applets/Applet_Index2.htm (PRISTUP: 27.08.2015.)
[29] A. Savitzky, M. J. E. Golay, *Analytical Chemistry*, **36** (1964) 1627
[30] http://www.originlab.com/index.aspx (PRISTUP: 31.08.2015.)
[31] Brereton, R. G., *Applied Chemometrics for Scientists*, John Wiley & Sons, Inc., Bristol, 2007., str. 138-145

7. PRILOZI

TABLICA 1. Savitzky-Golayevi koeficijenti za računanje polinomnog kvadratnog i kvartnog izravnavanja signala.

Quadratic

M	c_0	$c_{\pm1}$	$c_{\pm2}$	$c_{\pm3}$	$c_{\pm4}$	$c_{\pm5}$	$c_{\pm6}$	$c_{\pm7}$	$c_{\pm8}$	$c_{\pm9}$	$c_{\pm10}$	$c_{\pm11}$	$c_{\pm12}$
2	0.486	0.343	−0.086										
3	0.333	0.286	0.143	−0.095									
4	0.255	0.234	0.169	0.061	−0.091								
5	0.207	0.196	0.161	0.103	0.021	−0.084							
6	0.175	0.168	0.147	0.112	0.063	0.000	−0.077						
7	0.151	0.147	0.133	0.110	0.079	0.038	−0.012	−0.071					
8	0.133	0.130	0.121	0.105	0.084	0.056	0.022	−0.019	−0.065				
9	0.119	0.117	0.110	0.099	0.084	0.064	0.039	0.011	−0.023	−0.060			
10	0.108	0.106	0.101	0.093	0.081	0.067	0.049	0.027	0.003	−0.025	−0.056		
11	0.098	0.097	0.093	0.087	0.078	0.067	0.053	0.037	0.019	−0.002	−0.026	−0.052	
12	0.090	0.089	0.086	0.082	0.075	0.066	0.055	0.043	0.028	0.012	−0.006	−0.027	−0.049

Quartic

M	c_0	$c_{\pm1}$	$c_{\pm2}$	$c_{\pm3}$	$c_{\pm4}$	$c_{\pm5}$	$c_{\pm6}$	$c_{\pm7}$	$c_{\pm8}$	$c_{\pm9}$	$c_{\pm10}$	$c_{\pm11}$	$c_{\pm12}$
3	0.567	0.325	−0.130	0.022									
4	0.417	0.315	0.070	−0.128	0.035								
5	0.333	0.280	0.140	−0.023	−0.105	0.042							
6	0.278	0.247	0.160	0.045	−0.056	−0.081	0.045						
7	0.240	0.219	0.162	0.081	−0.004	−0.064	−0.062	0.046					
8	0.210	0.196	0.157	0.099	0.032	−0.028	−0.062	−0.046	0.046				
9	0.188	0.178	0.149	0.106	0.055	0.002	−0.039	−0.057	−0.034	0.046			
10	0.169	0.162	0.141	0.108	0.068	0.025	−0.015	−0.043	−0.050	−0.025	0.045		
11	0.154	0.149	0.133	0.108	0.076	0.040	0.005	−0.025	−0.043	−0.043	−0.017	0.043	
12	0.142	0.137	0.125	0.105	0.079	0.050	0.020	−0.008	−0.030	−0.042	−0.037	−0.011	0.042

TABLICA 2. Savitzky-Golayevi koeficijenti za računanje polinomnog kvadratnog i kvartnog izravnavanja deriviranog signala.

Quadratic

M	c_0	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6	c_7	c_8	c_9	c_{10}	c_{11}	c_{12}
		$-c_{-1}$	$-c_{-2}$	$-c_{-3}$	$-c_{-4}$	$-c_{-5}$	$-c_{-6}$	$-c_{-7}$	$-c_{-8}$	$-c_{-9}$	$-c_{-10}$	$-c_{-11}$	$-c_{-12}$
1	0	0.500											
2	0	0.100	0.200										
3	0	0.036	0.071	0.107									
4	0	0.017	0.033	0.050	0.067								
5	0	0.009	0.018	0.027	0.036	0.045							
6	0	0.005	0.011	0.016	0.022	0.027	0.033						
7	0	0.004	0.007	0.011	0.014	0.018	0.021	0.025					
8	0	0.002	0.005	0.007	0.010	0.012	0.015	0.017	0.020				
9	0	0.002	0.004	0.005	0.007	0.009	0.011	0.012	0.014	0.016			
10	0	0.001	0.003	0.004	0.005	0.006	0.008	0.009	0.010	0.012	0.013		
11	0	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005	0.006	0.007	0.008	0.009	0.010	0.011	
12	0	0.001	0.002	0.002	0.003	0.004	0.005	0.005	0.006	0.007	0.008	0.008	0.009

Quartic

M	c_0	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6	c_7	c_8	c_9	c_{10}	c_{11}	c_{12}
		$-c_{-1}$	$-c_{-2}$	$-c_{-3}$	$-c_{-4}$	$-c_{-5}$	$-c_{-6}$	$-c_{-7}$	$-c_{-8}$	$-c_{-9}$	$-c_{-10}$	$-c_{-11}$	$-c_{-12}$
2	0	0.667	−0.083										
3	0	0.230	0.266	−0.087									
4	0	0.106	0.162	0.120	−0.072								
5	0	0.057	0.098	0.103	0.057	−0.058							
6	0	0.035	0.062	0.075	0.066	0.027	−0.047						
7	0	0.022	0.041	0.053	0.055	0.042	0.012	−0.039					
8	0	0.015	0.029	0.039	0.043	0.040	0.028	0.004	−0.032				
9	0	0.011	0.021	0.029	0.034	0.034	0.029	0.018	0.000	−0.027			
10	0	0.008	0.016	0.022	0.026	0.028	0.027	0.022	0.012	−0.003	−0.023		
11	0	0.006	0.012	0.017	0.021	0.023	0.023	0.021	0.016	0.008	−0.004	−0.020	
12	0	0.005	0.009	0.013	0.017	0.019	0.020	0.019	0.016	0.012	0.005	−0.005	−0.017

TABLICA 3. Savitzky-Golayevi koeficijenti za računanje polinomnog kvadratnog i kvartnog izravnavanja dvostruko deriviranog signala.

Quadratic

M	c_0	$c_{\pm1}$	$c_{\pm2}$	$c_{\pm3}$	$c_{\pm4}$	$c_{\pm5}$	$c_{\pm6}$	$c_{\pm7}$	$c_{\pm8}$	$c_{\pm9}$	$c_{\pm10}$	$c_{\pm11}$	$c_{\pm12}$
1	−1.000	0.500											
2	−0.143	−0.071	0.143										
3	−0.048	−0.036	0.000	0.060									
4	−0.022	−0.018	−0.009	0.008	0.030								
5	−0.012	−0.010	−0.007	−0.001	0.007	0.017							
6	−0.007	−0.006	−0.005	−0.002	0.001	0.005	0.011						
7	−0.005	−0.004	−0.004	−0.002	−0.001	0.002	0.004	0.007					
8	−0.003	−0.003	−0.003	−0.002	−0.001	0.000	0.002	0.003	0.005				
9	−0.002	−0.002	−0.002	−0.002	−0.001	0.000	0.000	0.001	0.003	0.004			
10	−0.002	−0.002	−0.001	−0.001	−0.001	−0.001	0.000	0.001	0.001	0.002	0.003		
11	−0.001	−0.001	−0.001	−0.001	−0.001	−0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.002	0.002	
12	−0.001	−0.001	−0.001	−0.001	−0.001	−0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.002

Quartic

M	c_0	$c_{\pm1}$	$c_{\pm2}$	$c_{\pm3}$	$c_{\pm4}$	$c_{\pm5}$	$c_{\pm6}$	$c_{\pm7}$	$c_{\pm8}$	$c_{\pm9}$	$c_{\pm10}$	$c_{\pm11}$	$c_{\pm12}$
2	−1.250	0.667	−0.042										
3	−0.265	−0.072	0.254	−0.049									
4	−0.108	−0.061	0.044	0.108	−0.037								
5	−0.055	−0.040	0.000	0.043	0.051	−0.026							
6	−0.032	−0.026	−0.008	0.014	0.030	0.025	−0.019						
7	−0.021	−0.018	−0.009	0.003	0.014	0.020	0.013	−0.014					
8	−0.014	−0.012	−0.008	−0.001	0.006	0.012	0.013	0.007	−0.011				
9	−0.010	−0.009	−0.006	−0.002	0.002	0.007	0.009	0.009	0.004	−0.008			
10	−0.007	−0.007	−0.005	−0.003	0.000	0.003	0.006	0.007	0.006	0.002	−0.006		
11	−0.006	−0.005	−0.004	−0.003	−0.001	0.002	0.004	0.005	0.005	0.004	0.001	−0.005	
12	−0.004	−0.004	−0.003	−0.002	−0.001	0.001	0.002	0.003	0.004	0.004	0.003	0.000	−0.004

Koeficijenti u priloženim tablicama se mogu upotrijebiti u Savitzky-Golayevim algoritmima [jednadžbe (11) i (25)], i služe za opis raspodjele polinoma drugog odnosno četvrtog stupnja.

8. ŽIVOTOPIS

Moje ime je Juraj Kasač. Rođen sam 10. ožujka 1994. u Zagrebu gdje sam završio osnovnu školu i gimnaziju. Pri završetku gimnazije, iste godine upisujem Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Primijenjena kemija. U sklopu nastavnog kurikuluma, na ljeto 2015. odradio sam stručnu praksu u PLIVI d.o.o. - Kontrola kvalitete, Stabilnost uz mentorstvo gđe Nataše Marijan, gdje sam se upoznao se sa sustavom kontrole kvalitete i modernim analitičkim tehnikama na industrijskoj sceni. Iste godine sam izradio završni rad na temu *Obrada signala u analitičkoj kemiji* uz mentorstvo prof.dr.sc. Tomislava Bolanče.