

Decizie de indexare a faptei de plagiat la poziția 00059 / 07.07.2013 și pentru admitere la publicare în volum tipărit

care se bazează pe:

A. Nota de constatare și confirmare a indicilor de plagiat prin fișa suspiciunii inclusă în decizie.

Fișa suspiciunii de plagiat / Sheet of plagiarism's suspicion	
Opera suspicionată (OS)	Opera autentică (OA)
Suspicious work	Authentic work
OS	BOJIȚĂ, M.; ROMAN, L.; SĂNDULESCU, R. și OPREAN, R. <i>Analiza și controlul medicamentelor, vol.2: Metode instrumentale în analiza și controlul medicamentelor.</i> Deva: Intelcredo. 2003.
OA	BEEBE, K.R.; PELL, R.J. and SEASHOLTZ, M.B. <i>Chemometrics: A Practical Guide.</i> John Willy & Sons, 1998.
Incidența minimă a suspiciunii / Minimum incidence of suspicion	
p.677:20 – p.694:21	p.27:01 – p.44:27
p.678: Figura 16.1	p.28: Figure 3.1
p.679: Figura 16.2	p.29: Figure 3.2
p.681: Figura 16.3	p.31: Figure 3.3
p.682: Figura 16.4	p.32: Figure 3.4
p.683: Figura 16.5	p.33: Figure 3.5
p.683: Figura 16.6	p.34: Figure 3.6
p.684: Figura 16.7	p.34: Figure 3.7
p.685: Figura 16.8	p.35: Figure 3.8
p.686: Tabelul 16.1	p.36: Table 3.2
p.687: Figura 16.9	p.37: Figure 3.9
p.687: Figura 16.10	p.38: Figure 3.10
p.688: Figura 16.11	p.39: Figure 3.11
p.688: Tabelul 16.2	p.40: Table 3.3
p.690: Figura 16.12	p.40: Figure 3.12
p.690: Figura 16.13	p.41: Figure 3.13
p.692: Figura 16.14	p.42: Figure 3.14
p.693: Figura 16.15	p.43: Figure 3.15
p.694: Figura 16.16	p.45: Figure 3.16
Fișa întocmită pentru includerea suspiciunii în Indexul Operelor Plagiate în România de la Sheet drawn up for including the suspicion in the Index of Plagiarized Works in Romania at www.plagiate.ro	

Notă: Prin „p.72:00” se înțelege paragraful care se termină la finele pag.72. Notația „p.00:00” semnifică până la ultima pagină a capitolului curent, în întregime de la punctul initial al preluării.

Note: By „p.72:00” one understands the text ending with the end of the page 72. By „p.00:00” one understands the taking over from the initial point till the last page of the current chapter, entirely.

B. Fișa de argumentare a calificării de plagiat alăturată, fișă care la rândul său este parte a deciziei.

Echipa Indexului Operelor Plagiate în România

Fișa de argumentare a calificării

Nr. crt.	Descrierea situației care este încadrată drept plagiat	Se confirmă
1.	Preluarea identică a unor pasaje (piese de creație de tip text) dintr-o operă autentică publicată, fără precizarea întinderii și menționarea provenienței și înșușirea acestora într-o lucrare ulterioară celei autentice.	✓
2.	Preluarea a unor pasaje (piese de creație de tip text) dintr-o operă autentică publicată, care sunt rezumate ale unor opere anterioare operei autentice, fără precizarea întinderii și menționarea provenienței și înșușirea acestora într-o lucrare ulterioară celei autentice.	
3.	Preluarea identică a unor figuri (piese de creație de tip grafic) dintr-o operă autentică publicată, fără menționarea provenienței și înșușirea acestora într-o lucrare ulterioară celei autentice.	✓
4.	Preluarea identică a unor tabele (piese de creație de tip structură de informație) dintr-o operă autentică publicată, fără menționarea provenienței și înșușirea acestora într-o lucrare ulterioară celei autentice.	✓
5.	Republicarea unei opere anterioare publicate, prin includerea unui nou autor sau de noi autori fără contribuție explicită în lista de autori.	
6.	Republicarea unei opere anterioare publicate, prin excluderea unui autor sau a unor autori din lista inițială de autori.	
7.	Preluarea identică de pasaje (piese de creație) dintr-o operă autentică publicată, fără precizarea întinderii și menționarea provenienței, fără nici o intervenție personală care să justifice exemplificarea sau critica prin aportul creator al autorului care preia și înșușirea acestora într-o lucrare ulterioară celei autentice.	✓
8.	Preluarea identică de figuri sau reprezentări grafice (piese de creație de tip grafic) dintr-o operă autentică publicată, fără menționarea provenienței, fără nici o intervenție care să justifice exemplificarea sau critica prin aportul creator al autorului care preia și înșușirea acestora într-o lucrare ulterioară celei autentice.	✓
9.	Preluarea identică de tabele (piese de creație de tip structură de informație) dintr-o operă autentică publicată, fără menționarea provenienței, fără nici o intervenție care să justifice exemplificarea sau critica prin aportul creator al autorului care preia și înșușirea acestora într-o lucrare ulterioară celei autentice.	✓
10.	Preluarea identică a unor fragmente de demonstrație sau de deducere a unor relații matematice care nu se justifică în regăsirea unei relații matematice finale necesare aplicării efective dintr-o operă autentică publicată, fără menționarea provenienței, fără nici o intervenție care să justifice exemplificarea sau critica prin aportul creator al autorului care preia și înșușirea acestora într-o lucrare ulterioară celei autentice.	
11.	Preluarea identică a textului (piese de creație de tip text) unei lucrări publicate anterior sau simultan, cu același titlu sau cu titlu similar, de un același autor / un același grup de autori în publicații sau edituri diferite.	
12.	Preluarea identică de pasaje (piese de creație de tip text) ale unui cuvânt înainte sau ale unei prefete care se referă la două opere, diferite, publicate în două momente diferite de timp.	

Notă:

a) Prin „proveniență” se înțelege informația din care se pot identifica cel puțin numele autorului / autorilor, titlul operei, anul apariției.

b) Plagiatul este definit prin textul legii¹.

„...plagiatul – expunerea într-o operă scrisă sau o comunicare orală, inclusiv în format electronic, a unor texte, idei, demonstrații, date, ipoteze, teorii, rezultate ori metode științifice extrase din opere scrise, inclusiv în format electronic, ale altor autori, fără a menționa acest lucru și fără a face trimitere la operele originale...”

Tehnic, plagiatul are la bază conceptul de **piesă de creație** care²:

„...este un element de comunicare prezentat în formă scrisă, ca text, imagine sau combinat, care posedă un subiect, o organizare sau o construcție logică și de argumentare care presupune niște premise, un raționament și o concluzie. Piesa de creație presupune în mod necesar o formă de exprimare specifică unei persoane. Piesa de creație se poate asocia cu întreaga operă autentică sau cu o parte a acesteia...”

cu care se poate face identificarea operei plagiata sau suspicionate de plagiat³:

„...O operă de creație se găsește în poziția de operă plagiată sau operă suspicionată de plagiat în raport cu o altă operă considerată autentică dacă:

- i) Cele două opere tratează același subiect sau subiecte înrudite.
- ii) Opera autentică a fost făcută publică anterior operei suspicionate.
- iii) Cele două opere conțin piese de creație identificabile comune care posedă, fiecare în parte, un subiect și o formă de prezentare bine definită.
- iv) Pentru piese de creație comune, adică prezente în opera autentică și în opera suspicionată, nu există o menționare explicită a provenienței. Menționarea provenienței se face printr-o citare care permite identificarea piesei de creație preluate din opera autentică.
- v) Simpla menționare a titlului unei opere autentice într-un capitol de bibliografie sau similar acestuia fără delimitarea întinderii prelăuirii nu este de natură să evite punerea în discuție a suspecțiunii de plagiat.
- vi) Piese de creație preluate din opera autentică se utilizează la construcții realizate prin juxtapunere fără ca acestea să fie tratate de autorul operei suspicionate prin poziția sa explicită.
- vii) În opera suspicionată se identifică un fir sau mai multe fire logice de argumentare și tratare care leagă aceleași premise cu aceleași concluzii ca în opera autentică...”

¹ Legea nr. 206/2004 privind buna conduită în cercetarea științifică, dezvoltarea tehnologică și inovare, publicată în Monitorul Oficial al României, Partea I, nr. 505 din 4 iunie 2004

² ISOC, D. *Ghid de acțiune împotriva plagiatului: bună-conducită, preventire, combatere*. Cluj-Napoca: Ecou Transilvan, 2012.

³ ISOC, D. *Prevenitor de plagiat*. Cluj-Napoca: Ecou Transilvan, 2014.

MARIUS BOJIȚĂ
ROBERT SĂNDULESCU

LIVIU ROMAN
RADU OPREAN

ANALIZA ȘI CONTROLUL MEDICAMENTELOR

**VOLUMUL 2. Metode instrumentale în
analiza și controlul medicamentelor**



ISBN 973-8197-15-5

Copyright Intelcredo © 2003

Publicată de Intelcredo SA 2700-Deva

Editură ☎ tel. 0264-194.914 FAX: 0264/194914

Serv. comercial ☎ tel. 0722-234.058

Toate drepturile asupra acestei lucrări aparțin autorilor și editurii Intelcredo S.A. Deva.

Nici o parte din acest volum nu poate fi copiată sau transmisă prin nici un mijloc, electronic sau mecanic, inclusiv fotocopiere, înregistrare audio sau prin orice alt sistem de stocare și redare a informației, fără permisiunea scrisă din partea autorilor și editurii Intelcredo Deva.

Tipărită în România

prin Intelcredo SA Deva și Imprimeria Ardealul Cluj-Napoca



Lucrarea executată

la Imprimeria „ARDEALUL” Cluj

B-dul 21 Decembrie nr. 146 Cluj-Napoca

Tel.: 413871; Fax: 413883

Comanda nr. 3019/2003

CAPITOLUL 16

UTILIZAREA CHEMOMETRIEI ÎN ANALIZA ȘI CONTROLUL MEDICAMENTELOR

Analiza și controlul medicamentelor are ca obiectiv obținerea de date experimentale (separare, detecție, determinare cantitativă) din care să rezulte cât mai multe informații referitoare la compoziția, la puritatea lor precum și la impuritățile pe care le conțin, cu alte cuvinte, obținerea de date referitoare la calitatea și siguranța medicamentelor.

Cea mai bună metodologie de abordare a unor astfel de probleme este chemometria. Trebuie subliniat, că pentru optimizarea și validarea metodelor de analiză utilizate în controlul medicamentelor cel mai bun mijloc este proiectul sau designul experimental, deoarece experimentele proiectate statistic sunt deosebit de eficiente, oferind cantități importante de informații, obținute cu un efort uman mult mai mic decât printr-o abordare clasică variabilă la un moment dat. Informațiile care se obțin privesc interacțiunile dintre factorii analitici statistici implicați în procesele analitice de separare, detecție, dozare.

16.1. Preprocesarea probelor

Din punctul de vedere al instrumentelor (procedeeelor) de preprocesare a probelor există patru procedee care operează asupra fiecărei probe și care se descriu succint în continuare.

16.1.1. Normalizarea

Acest procedeu se poate utiliza pentru a elimina (de la probă la probă) variabilitatea absolută, cum este cazul volumelor de injecție variabile în cromatografie. Rezultă că toate probele trebuie să fie ordonate (așezate) pe aceeași scală, prin împărțirea cu o constantă. Prin urmare, normalizarea unui vector-probă se realizează prin împărțirea fiecărei variabile la o constantă, existând trei căi de normalizare.

(1) Normalizarea la o unitate de arie (suprafață)

În acest caz se împarte fiecare element din vector cu "norma-1", care este suma valorilor absolute a tuturor celor "j" intrări în vectorul x , potrivit ecuației:

$$\text{norma - 1} = \sum_{j=1}^{\text{n vars}} |x_j| \quad (16.1)$$

(2) Normalizarea la o unitate de lungime, care se face împărțind fiecare element al vectorului cu norma-2, care se calculează scoțând rădăcina pătrată din suma pătratelor valorilor din vector:

$$\text{norma - 2} = \sqrt{\sum_{j=1}^{\text{n vars}} x_j^2} \quad (16.2)$$

(3) Normalizarea făcută astfel încât intensitatea maximă să fie egală cu 1

Se realizează prin împărțirea fiecărui element al vectorului cu o infinitate de norme, prin aceasta definindu-se maximul în valoare absolută al vectorului.

Normalizarea este necesară pentru eliminarea variației sistematice, asociată de regulă cu cantitatea totală de probă.

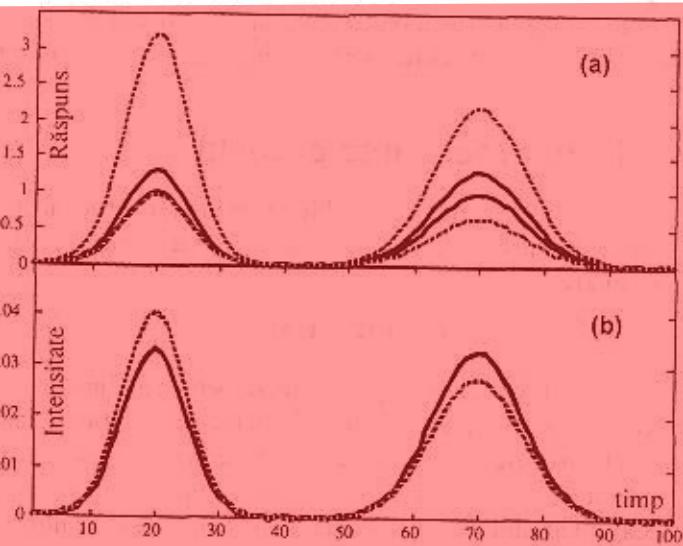
Un astfel de exemplu, se întâlnește în spectrometria de masă, ea având scopul de a obține cel mai mare raport (maxim) m/z pentru un pic.

În cromatografie normalizarea unei întregi chromatograme în raport cu unitatea de suprafață se utilizează pentru eliminarea efectului volumului de injecție variabil. Normalizarea la unitatea de arie se mai utilizează și în cercetarea bibliotecii de spectre, în spectrometria de masă și a rezoluției a două substanțe componente dintr-o curbă. Pentru exemplificare, se consideră o chromatogramă cu două componente-analiti care interesează. În figura 16.1 se prezintă două chromatograme brute obținute din două injecții a două probe.

Figura 16.1

Cromatograma a doi comprienți cu aceeași concentrație relativă, dar variind volumele de injecție

(a) înainte de normalizare;
(b) după normalizarea la unitatea de suprafață.



Cromatograma normalizată la unitatea de suprafață (b) (norma-1) arată eliminarea variației volumelor de injecție, adică a cromatogramelor ascunse (suprapuse) ale aceleiași probe; este vorba de cazul celor mai mici picuri pentru care linia continuă și liniile punctate sunt practic suprapuse.

Un al doilea exemplu se referă la normalizarea în spectrometria în IR-apropiat prin reflectanță, pentru sortarea containерelor de plastic reciclate (și pentru recunoașterea lor). În figura 16.2 (a) sunt reprezentate spectrele unor probe de polietilenă, de fapt derivata a două a datelor. Din cauza lungimii parcursului, intensitatea spectrelor variază, iar normalizarea la unitatea de arie (divizând cu norma-1) reduce variația parcursului, așa cum se vede din figura 16.2 (b).

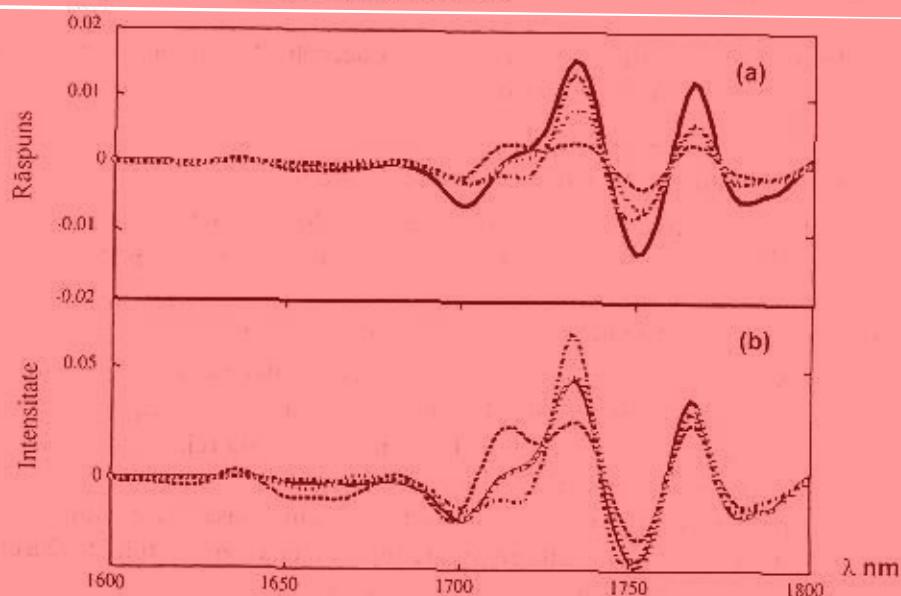


Figura 16.2 Derivata a două a spectrelor IR-apropiat a containерelor de polietilenă reciclate, înainte (a) și după (b) normalizarea la unitatea de arie

Suprapuneră (ascunderea sau înăbușirea) spectrelor mai ales în domeniul 1750-1800 nm este limitată. Diferențele spectrale rămase se datorează variațiilor chimice ale probelor.

A patra cale de preprocesare a probelor o constituie îngreunarea, care se realizează prin înmulțirea fiecărui element dintr-o probă-vector cu o constantă. În acest mod se poate manipula matematic influența unei probe. Îngreunarea probei este similară normalizării, dar diferă criteriile de definire a constantelor. Greutățile pot avea orice valoare, cu toate că îngreunarea trebuie să se aplique numai când informația aferentă este disponibilă, cu referire la importanța relativă a unor probe față de altele. Spre exemplu, datele provenind de la un analist cu experiență pot fi date cu greutate mai mare decât cele ale unuia care se instruiește (fiind în curs de formare).

O altă utilizare a îngreunării este aceea de a satisface asumarea primei metode de analiză, cum ar fi presupunerea erorilor homoscedastice în regresia liniară.

Alte metode de preprocesare a probelor sunt netezirea (curățirea) semnalelor analitice pentru reducerea zgomotului de fond, adică a cantității variației întâmplătoare. De asemenea se poate lua în considerare operațiunea de corectare a liniei de bază (baseline) pentru reducerea variației sistematice.

16.2. Netezirea sau curățirea semnalului analitic de zgomotul de fond

În determinările analitice este cunoscut și acceptat faptul că semnalul analitic măsurat este alcătuit din două componente:

- semnalul analitic adevărat, propriu-zis;
- semnalul întâmplător, parazit, sau zgomotul de fond;
- cantitatea și structura zgomotului depinde de experiment, deci de tipul și condițiile de lucru/operare (vezi și Vol. I din această lucrare, p. 362-374).

Mijloacele de curățire/netezire a semnalului au drept scop:

- reducerea matematică a zgomotului (semnalului parazit);
- creșterea raportului semnal analitic / zgomot;
- este admisă ideea că zgomotul este de o frecvență relativă mai înaltă decât aceea a semnalului analitic care interesează;
- unele surse de zgomot contribuie la frecvența joasă a semnalului;
- este (în context) dificilă eliminarea matematică a zgomotului fără a elimina unele informații chimice de mare interes;
- baza metodelor de corecție constă în eliminarea semnalelor de joasă frecvență.

Metodele de curățire/netezire folosesc o fereastră care poate fi o reflectare/imaginărie a regiunii influenței. Toate punctele ferestrei sunt utilizate pentru a determina valoarea la centrul ferestrei și de aceea lărgimea ei afectează direct curățirea rezultată. Există 5 metode de curățire.

16.2.1. Curățirea medie

Curățirea medie este utilizată pentru reducerea numărului variabilelor într-un vector al probei, ceea ce este necesar dacă, de exemplu, trebuie să se mărească viteza calculului. Pentru început se alege o lărgime a ferestrei (n) și se calculează media primelor n puncte în vectorul probei.

A doua intrăje (înregistrare) se calculează ca medie a $n+1$ la $2n$ puncte în vectorul original al probei.

Acest proces este repetat pentru toate elementele în vectorul original. Vectorul curățat rezultat are un factor al câtorva elemente (mai puține), n .

Curățirea medie, cu o fereastră cu lărgime rezonabilă, este mai bună decât vectorul contractat prin luarea fiecărui al n -lea punct, deoarece calculul mediu rezultă din semnalul mediu.

Figura 16.3 (a) prezintă un spectru conținând 800 variabile, iar în figura 16.3 (b) curățirea medie cu o lărgime a ferestrei de 20, prin care s-a redus numărul variabilelor la 39 !

Curățirea medie reduce întotdeauna rezoluția, ceea ce se observă în figura 16.3 (b), prin eliminarea trăsăturilor mai asuțite. Prin urmare, alegând o fereastră cu lărgime nepotrivită, se pot elimina unele date caracteristice importante.

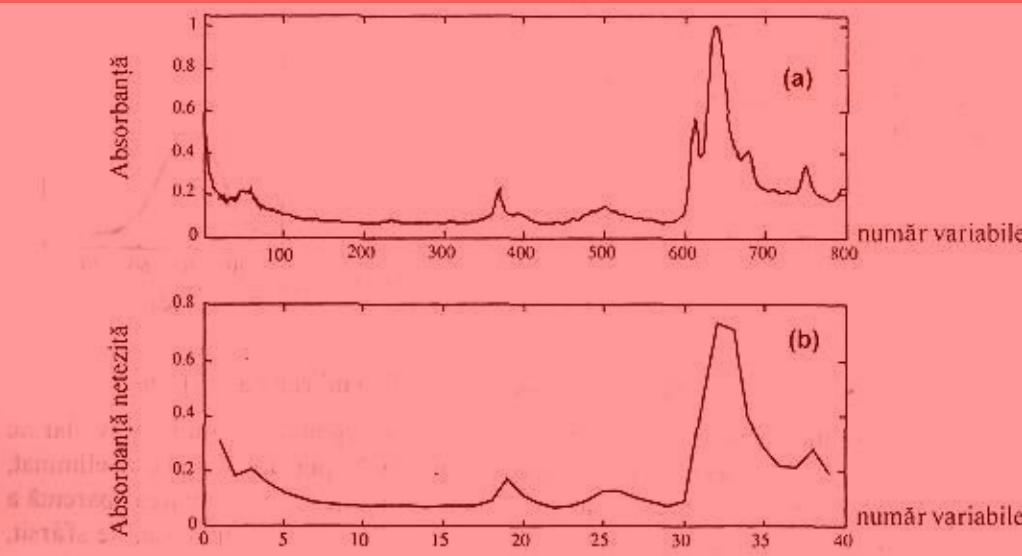


Figura 16.3 Spectrul înainte (a) și după (b) aplicarea curățirii medii cu o fereastră largă de 20

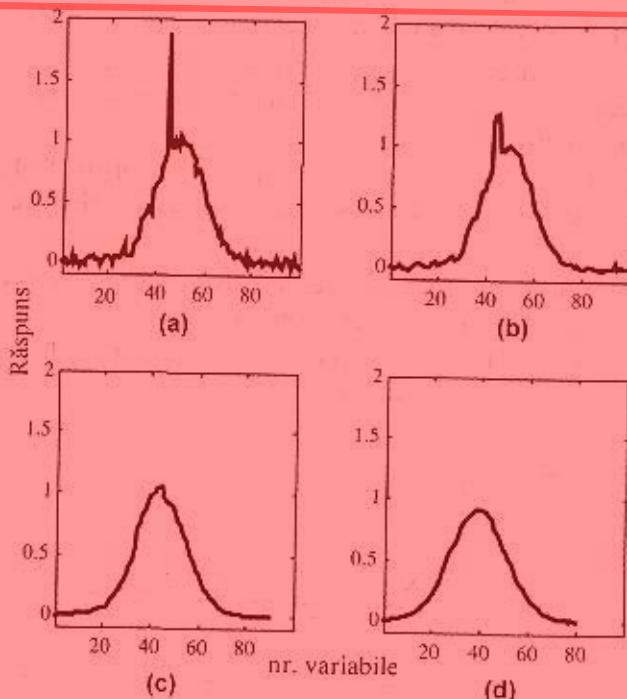
16.2.2. Curățirea medie succesivă (continuă, ciclică)

Această tehnică operează prin mișcarea diagonalei ferestrei datelor vectorului unui element. Rezultă un vector curățat care are aceeași, sau aproape aceeași lungime ca vectorul probei originale. Pentru succesiunea curățirii medii este specific că al j -lea element în noul vector este media datelor originale fixate/blocate în centrul ferestrei în jurul elementului j . Curățirea de acest tip introduce caracteristici în sfârșitul vectorului probei, numite efecte terminale. De exemplu, primul element în vector este adesea șters deoarece el nu poate fi în centrul ferestrei. De fapt, punctele corespunzănd raportului

mărimilor ferestrelor 1/2 ale oricărui final/sfârșit al vectorului nu poate fi curățat în același mod ca punctele rămase. Din figura 16.4 se observă că această curățire este o cale de îmbunătățire a raportului semnal/zgomot.

Figura 16.4 Rezultate după aplicarea curățirii medii successive cu lărgimi variabile ale ferestrăi, la vectorul probei

- a) date inițiale;
- b) curățirea medie, fereastra de 3 puncte;
- c) curățirea medie, fereastra de 11 puncte;
- d) curățirea medie, fereastra de 21 puncte



Datele originale au același zgomot aleator vizibil și mărimea vârfului.

Curățirea medie cu o fereastră de 3 puncte reduce zgomotul semnificativ, dar nu elimină vârful. Cu o fereastră mai mare, de exemplu de 21 puncte, vârful este eliminat, dar forma picului se schimbă (este mai larg și mai puțin intens). Schimbarea aparentă a picului la un număr variabil mai redus se datorează efectului terminal, sau de sfârșit, (pentru fiecare sfârșit/capăt al vectorului probei au fost eliminate câte 10 puncte).

16.2.3. Curățirea mediană succesivă

Această metodă este similară celei anterioare, dar se deosebește de aceasta prin faptul că în locul mediei se utilizează mediana. De remarcat că mediana nu este așa sensibilă ca media în punctele extreme, ceea ce-i conferă acesteia o mare eficacitate pentru eliminarea vârfurilor din datele analitice. Totuși, trebuie spus că această metodă nu este atât de eficientă cum este filtrarea zgomotului. Ea se aplică datelor brute prezentate în figura 16.4 și se observă în figura 16.5. De altfel, fereastra de trei puncte este asemănătoare (comparabilă) cu datele prezentate în aceste figuri. Pentru unele seturi de date se poate face o combinare a curățirii succesive medii cu cea mediană, datorită naturii complementare a celor două abordări.

Figura 16.5 Rezultate după aplicarea unei curățiri medii succesive, cu lărgimi variate ale ferestrei, la aceleasi date prezentate în figura 16.4

- a) date inițiale;
- b), c) și d) curățiri mediane cu ferestre de 3, 11 și 21 de puncte.

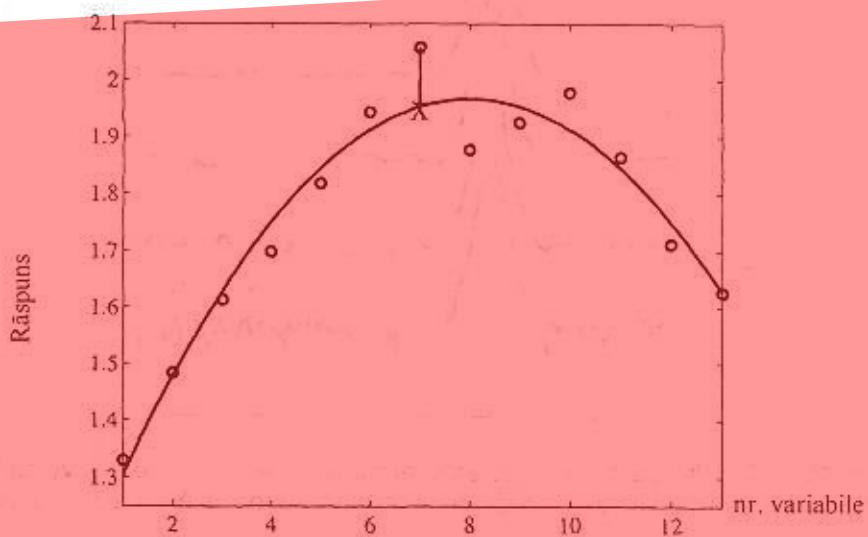
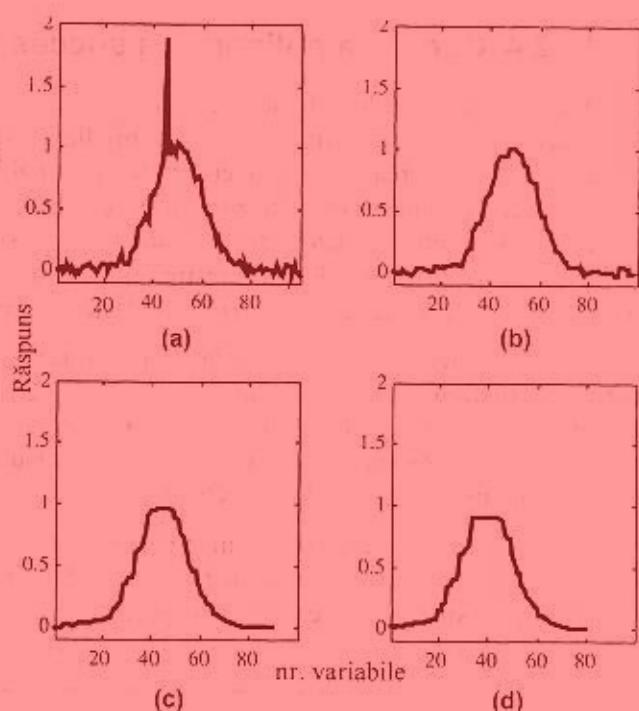


Figura 16.6 Ajustarea polinomială cu o lărgime a ferestrei de 13 puncte.
Valoarea curățată a celui de-al 7-lea punct este notată cu X.

16.2.4. Curățirea polinomială succesivă

Această tehnică se deosebește de cele două anterioare (medie și mediană). Elementul j în vectorul datelor curățite este egal cu predicția polinomială a elementului j , iar Savitzky și Golay au realizat o implementare convenabilă a acestei abordări. Pentru exemplificare, în figura 16.6. este prezentată o ajustare polinomială cu o lărgime a ferestrei de 13 puncte, iar datele din această fereastră sunt utilizate pentru calcularea valorii curățate-netezite în mijlocul ferestrei. Linia continuă arată ajustarea polinomială de ordinul II a datelor, iar X este valoarea curățată pentru punctul 7.

Utilizarea metodei Savitzky-Golay conduce la eliminarea a două puncte pentru fiecare capăt (extremitate) al vectorului probei. Dacă aceasta este de neacceptat, se poate aplica procedeul Gorry care nu conduce la eliminarea acestor puncte. Trebuie spus că, păstrând numărul original de variabile, acest procedeu poate introduce caracteristici (trăsături) aberante la extremitățile vectorului probei.

Alegerea mărimii ferestrei în curățirile polinomiale este foarte importantă. După Barak se pot face curățiri polinomiale de ordinul doi sau trei. În figura 16.7 este dată, pentru exemplificare, aplicarea curățirii polinomiale de ordinul doi cu o lărgime a ferestrei de 7, 13 și 25 puncte.

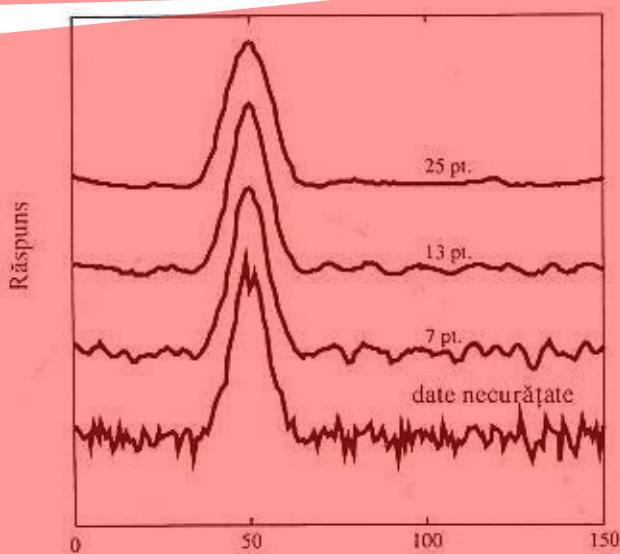


Figura 16.7 Rezultatele după aplicarea unei curățiri polinomiale succesive cu lărgimi variati ale ferestrei, la vectorul probei (compensările au fost adăugate pentru claritate)

Cu cât mărimea ferestrei crește, cu atât zgomotul se reduce mai mult. Dar dacă fereastra este prea largă, ascuțimea picului poate fi eliminată, iar picurile rămasă se deformază, ceea ce este ilustrat în figura 16.8 în care spectrul inițial (linia continuă) se deformază (linia punctată) prin aplicarea unei curățiri polinomiale de ordinul doi cu 49 de puncte.

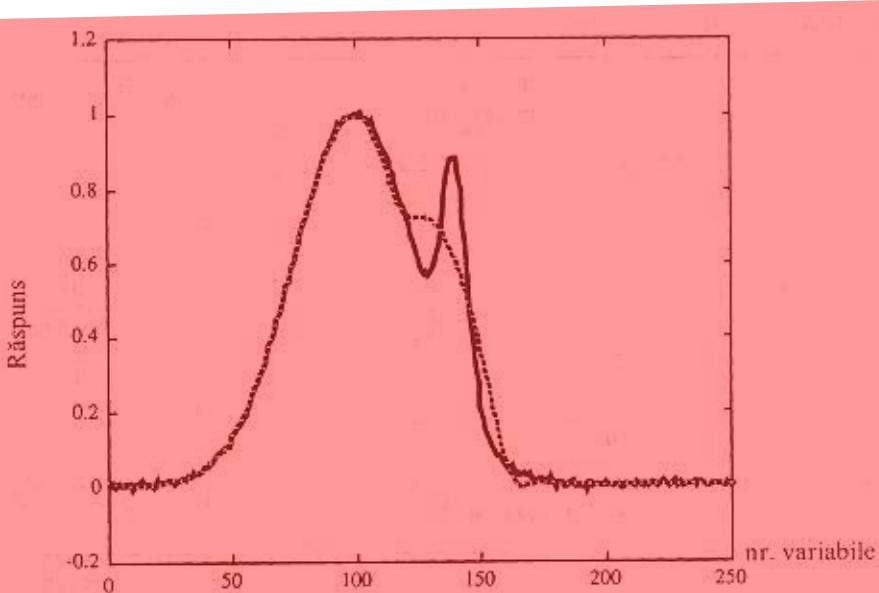


Figura 16.8 Ilustrarea deformării picului dacă se utilizează o curățire/netezire cu o fereastră prea largă, 49 puncte (linia continuă pentru date brute, iar linia punctată pentru datele curățate)

Pentru un set de date, mărimea optimă a ferestrei și ordinul polinomial depinde de natura datelor. În primul rând este importantă lărgimea picurilor în raport cu lărgimea ferestrei (ex.: alegând o fereastră de 10 ori mai largă decât lărgimea picului, acesta va fi cel mai probabil deformat sau eliminat). O abordare pentru selectarea unei lărgimi rezonabile a ferestrei și a ordinului polinomial necesită aplicarea câtorva combinații și evaluarea datelor prelucrate obținute și a rezultatelor finale.

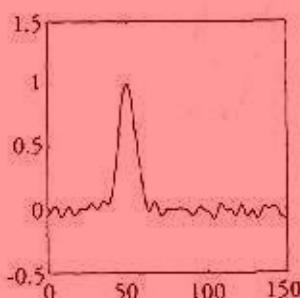
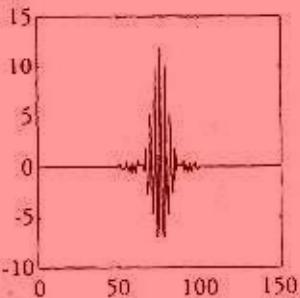
16.2.5. Curățirea cu filtrul Fourier

Filtrarea Fourier se poate utiliza pentru curățirea (netezirea) generală sau pentru eliminarea componentelor specifice de frecvență. Ambele căi se realizează prin transformarea Fourier a semnalului, cîntărind (cumpănind) transformarea cu o funcție apodizată și retransformând la unitățile originale.

Analiza Fourier are multe domenii de aplicare, de aceea notarea este variată și uneori contradictorie (Tabelul 16.2).

Notățiile spectroscopiei IR și cele matematice sunt complet opuse; datorită acestei ambiguități, coloana 3 din tabelul 16.1 se denumește ca domeniul de apodizare deoarece ea este aplicată (apodizarea) întotdeauna. În lipsa unui termen mai bun, ne referim la coloana 2-a ca domeniu.

Tabelul 16.1 Notații ale analizei Fourier

	domeniul de timp (programare)	domeniul de apodizare
grafic tipic		
cromatografie FTIR, FT-RMN FTNIR	temp de lucru; frecvență (ex. λ , nr. de undă)	frecvență, temp de relaxare FID, poziție, temp, interferogramă
Matematică	Temp	Frecvență

De regulă, efectuarea unei curătări cu filtru Fourier se face utilizând o funcție de apodizare în domeniul de apodizare. Prin funcția de apodizare interferograma se multiplică înainte de a se transforma în domeniul programat.

Există mai multe tipuri de funcții de apodizare și poate că cea mai simplă este apodizarea acoperită (boxcar = vagon acoperit!). Un exemplu de astfel de apodizare este aducerea la zero a coeficienților Fourier de înaltă frecvență. În figura 16.9 a se prezintă datele vectorului care este transformat la domeniul de apodizare din figura 16.9 b. Primele și ultimele 50 de puncte ale acestei interferograme sunt aduse la zero, (Figura 16.9 c). Aceasta este retransformată în unități originale, (Figura 16.9 d). Acest final al vectorului probei este mai curat decât vectorul original, deoarece sunt îndepărtați componenții de înaltă frecvență. Modificând numărul coeficienților Fourier, care sunt aduși la zero în figura 16.9 b, se produce un rezultat diferit. Figurile 16.10 a și 16.10 b arată rezultatul aducerii la zero a 70 de coeficienți, în loc de 50, ceea ce produce o lărgire semnificativă a picului și introduce artefacte la linia de bază.

Filtrarea Fourier poate fi utilizată de asemenea pentru a elimina o frecvență specifică prezentă în date. Exemple comune (obișnuite) ale acesteia includ îndepărțarea compensării liniei de bază (frecvență joasă) și linia de zgomot de 60 Hz. Figura 16.11 a arată un vector probă cu o caracteristică periodică. După aplicarea transformării Fourier, această caracteristică apare în interferogramă ca un singur punct la variabila 100 (figura 16.11 b). Figura 16.11 c aduce la zero această frecvență care la retransformare apare în datele curățite/netezite, fără zgomotul periodic (figura 16.11 d). Datele/concluziile acestei discuții și recomandările sumare ce se fac sunt date în tabelul 16.2.

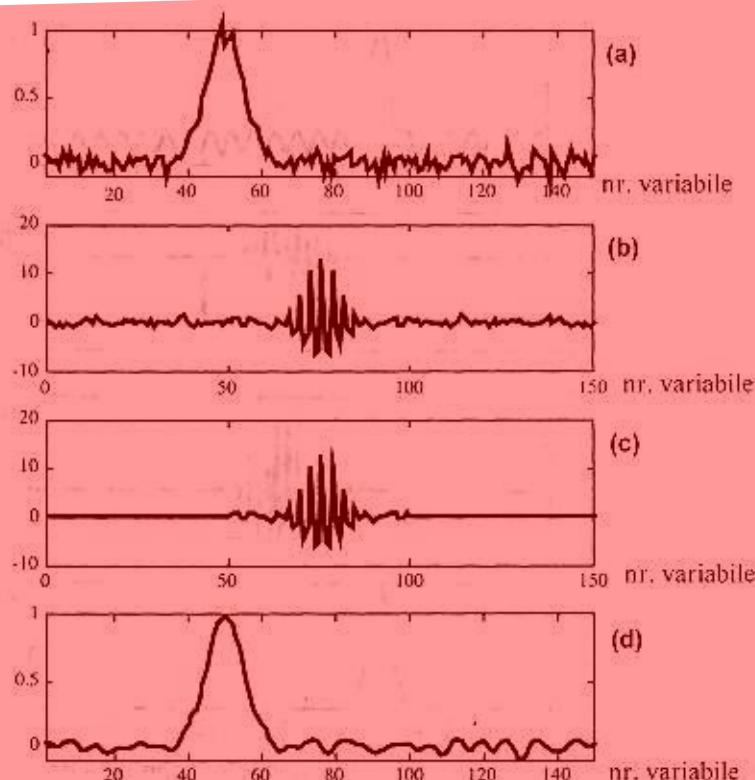


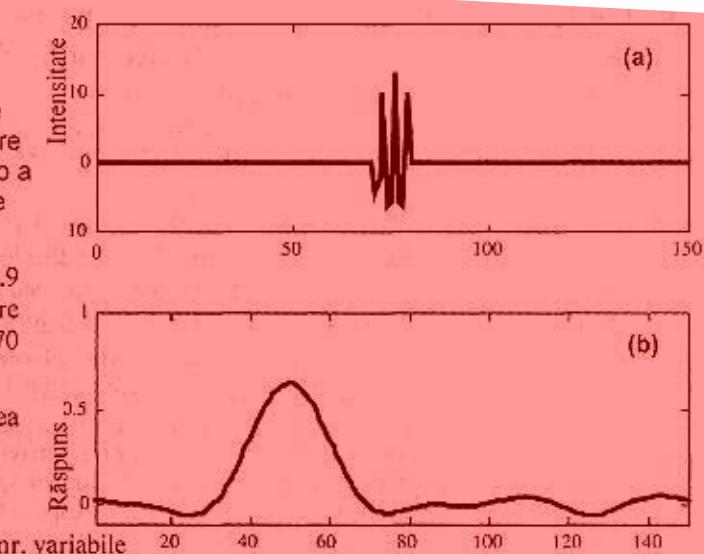
Figura 16.9 Exemplu de curățire Fourier cu apodizare boxcar, aducând la zero câte 50 puncte pentru fiecare extremitate

(a) spectrul original; (b) spectrul în domeniul de apodizare; (c) potrivirea la zero a primelor și ultimelor 50 puncte; (d) după retransformarea la unitățile inițiale.

Figura 16.10 Exemplu de curățire Fourier cu apodizare cu boxcar; aducerea la zero a 70 de puncte pentru fiecare extremitate

(a) spectrul din figura 16.9 în domeniul de apodizare cu primele și ultimele 70 puncte aduse la zero;

(b) după retransformarea în unitățile originale.



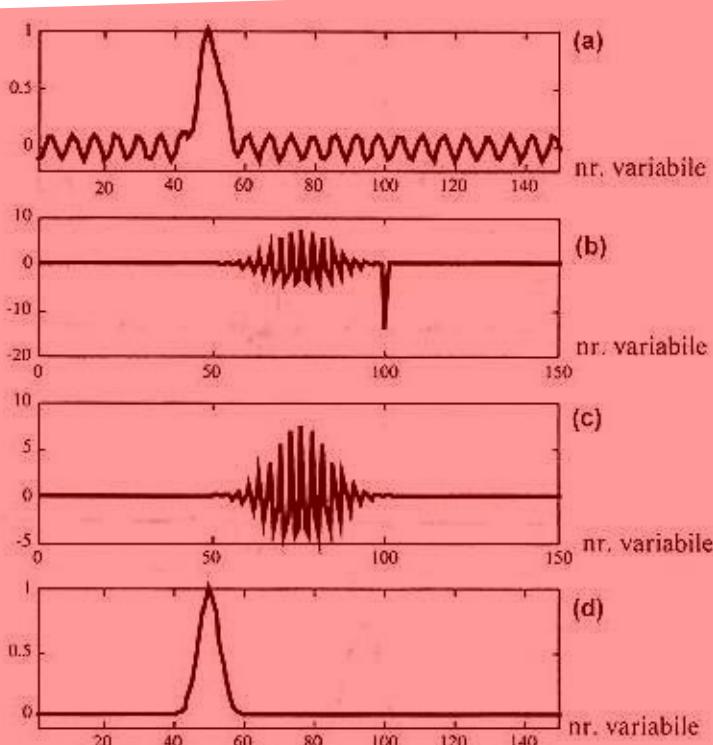


Figura 16.11 Exemplu de eliminare a componentei-zgomot periodic într-un vector al probei utilizând netezirea Fourier

(a) spectrul original cu linia zgomotului de 60 Hz; (b) spectrul în domeniul de apodizare; (c) vârful la setarea variabilei 100 la zero; (d) după retransformarea în unități originale.

Tabelul 16.2 Mijloace de netezire/curățire a semnalului analitic

Procedeul	Ce se face și unele recomandări
media	prin acest procedeu se reduce numărul variabilelor, dar se evită scăderea rezoluției; media este preferată simplei redări a fiecărui al n -lea punct, deoarece semnalul arată care sunt mediile ce rezultă din calcul.
media experiențelor	acest procedeu lucrează rezonabil pentru curățirea generală; se utilizează când nu avem metode mai bune de curățire.
mediana experiențelor	se utilizează pentru îndepărțarea scindărilor de înaltă frecvență, dar nu are eficiența mediei experiențelor pentru reducerea zgomotului.
experiente (cycluri) polinomiale	este procedeul preferat pentru reducerea zgomotului; este preferat procedeului Gorry, deoarece nu trunchiază datele obținute.
filtrarea Fourier	este o metodă bună pentru curățirea generală, dar necesită selectarea unei unei funcții de apodizare potrivită; este, însă, o metodă mai bună pentru eliminarea trăsăturilor specifice periodice din datele brute oferite de frecvențele corespunzătoare, care pot fi identificate în domeniul apodizării.

16.3. Corecția liniei de bază

În afară de componente de zgomot de înaltă frecvență, semnalul măsurat poate să mai conțină surse de joasă frecvență ale variației, care nu sunt legate de chimismul investigației și care sunt numite caracteristici ale liniei de bază. Aceste caracteristici, (variații sistematice) pot fi mari față de modificările semnalului care interesează și pot domina analiza dacă nu sunt înlăturate. Intensitatea lor poate varia întâmplător și ca formă, de la probă la probă. Reducerea particularităților liniei de bază se poate face în mai multe moduri.

16.3.1. Abordarea prin modelare explicită

Orice vector probă se poate scrie ca o funcție a numărului variabil (x):

$$r = f(x) \quad (16.3)$$

Această funcție este egală cu suma semnalelor care interesează plus suma particularităților liniei de bază, prezente. Linia de bază se poate aproxima folosind un polinomial de felul următor:

$$r = \tilde{r} + \alpha + \beta x + \gamma x^2 + \delta x^3 \quad (16.4)$$

în care \tilde{r} este semnalul care interesează, iar restul ecuației aproximează particularitățile liniei de bază. Postulând un model pentru linia de bază (ex.: compensare, liniar, polinomial), acesta se poate calcula direct prin scădere. De exemplu, un vector probă cu o compensare a particularităților liniei de bază (ex.: o linie orizontală) se poate scrie astfel:

$$r = \tilde{r} + \alpha \quad (16.5)$$

În acest caz linia de bază poate fi îndepărtată prin estimarea lui α și scăderea lui din vectorul probă (r), ilustrată în figura 16.12 a, în care sunt reprezentate o serie de vectori probă cu compensarea particularităților liniei de bază. Compensarea poate fi îndepărtată prin scăderea intensității unei variabile din toate variabilele pentru fiecare vector probă. Variabila optimă este cea care conține numai informații ale liniei de bază (α din ecuația 16.5). În acest exemplu variabila 60 este utilizată pentru estimarea lui α , care se scade din toate elementele în vectorul probă. Datele preprocesate, prezentate în figura 16.12 b dezvăluie două grupuri de probe care evident nu au fost preprocesate anterior. De subliniat că, în figura 16.12 b toți vectorii probă au intensitatea zero la variabila 60. Intensitatea medie a câtorva variabile ale liniei de bază este utilizată adesea pentru estimarea lui α , ea produce o estimare mai bună a lui α și reduce cantitatea zgomotului introdus în vectorii probă prin scăderea liniei de bază.

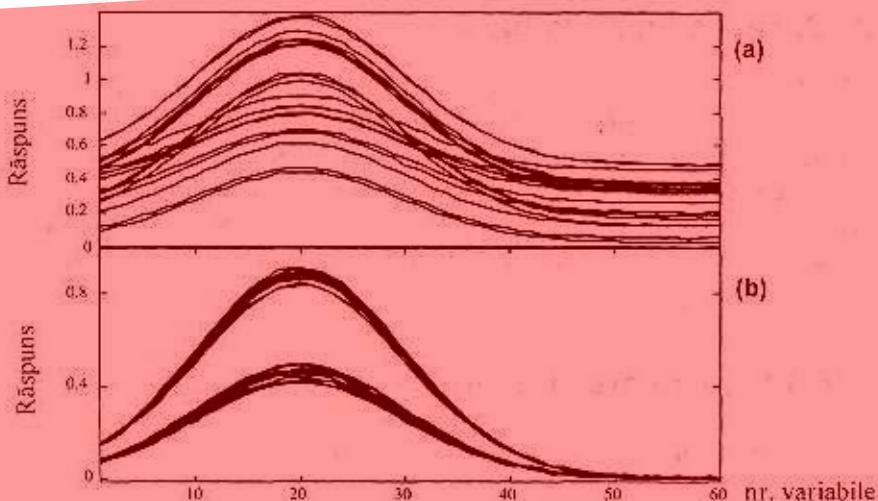


Figura 16.12 Date cu o compensare a liniei de bază înainte (a) și după (b) corecția liniei de bază folosind modelul explicit potrivit

În figura 16.13 este prezentat un alt exemplu de modelare a liniei de bază, în care vectorul probei conține o linie de bază liniar înclinată, care este întâlnită în spectroscopie și în cromatografie, datorându-se (probabil) gradienților de solvent în cromatografie sau lungimii de undă dependentă de dispersie.

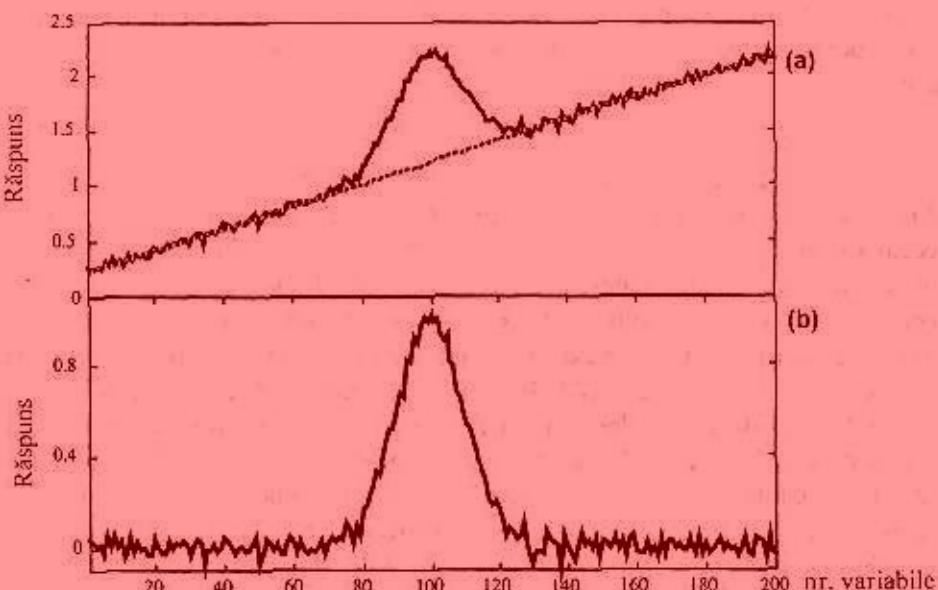


Figura 16.13 Date cu particularități liniare ale liniei de bază înainte (a) și după corecția liniei de bază prin aplicarea modelării explicite (b)

Din punct de vedere matematic, acest fapt se poate exprima prin ecuația următoare:

$$r = \tilde{r} + \alpha + \beta x \quad (16.6)$$

Pentru eliminarea componentei linici de bază, aceasta este estimată (α și β) utilizând două, sau mai multe puncte, care sunt presupuse a conține numai informații ale liniei de bază. Linia estimată pentru acest exemplu este prezentată în figura 16.13 a (linia punctată), iar pentru a elimina caracteristica liniei de bază, se scade linia din vectorul probei, așa cum se poate vedea în figura 16.13 b.

Se pot estima și alte funcții, dacă o linie de bază are o formă mai complexă. Indiferent de funcția utilizată, cheia problemei este alegerea acelor puncte pentru estimarea coeficienților din ecuația (16.6) ($\alpha, \beta, \gamma, \dots$) care sunt influențate numai de linia de bază. Dacă punctele sunt incorect alese, o porțiune a variației chimice va fi eliminată în plus din linia de bază.

16.3.2. Derivarea

O altă cale de îndepărțare a particularităților (trăsăturilor) liniei de bază, cu scopul de a varia numărul, este derivarea. În acest caz nu mai este necesar să se selecteze puncte care conțin numai informații ale liniei de bază. Metoda este utilă mai ales în cazurile în care punctele liniei de bază sunt imposibil sau greu de identificat.

Pentru a înțelege esența acestei căi, se revine la ecuația (16.4) și se face prima derivată a vectorului probă, cu scopul de a varia numărul (x), când se obține:

$$r' = \tilde{r}' + 0 + \beta x + 2\gamma x^2 + \dots \quad (16.7)$$

în care \tilde{r}' este derivata semnalului care interesează. Această ecuație evidențiază că prima derivată elimină complet trăsătura compensată a liniei de bază (α). Dacă linia de bază este cuprinsă numai într-o compensare, ceilalți coeficienți ai ecuației (16.4) și deci ai ecuației (16.7) sunt egali cu zero.

Dacă este vorba de o linie de bază mult mai complexă ($\beta, \gamma, \delta, \dots \neq 0$), se repetă aplicarea derivelei, când se elimină succesiv termenii de ordin mai înalt.

Spre exemplu, efectuând derivata ecuației (16.7), se obține:

$$r'' = \tilde{r}'' + 0 + 0 + 2\gamma + 6\delta x + \dots \quad (16.8)$$

Această ecuație este echivalentă cu cea de a doua derivată a ecuației (16.4), iar caracteristica liniară (α și β) este complet eliminată.

16.3.3. Diferență simplă continuă (succesivă)

Diferența simplă dintre datele punctelor adiacente poate fi utilizată pentru estimarea primei derivate. De exemplu, pentru vectorul probă $r' = [r_1 + r_2 + \dots + r_n]$, prima derivată se poate exprima astfel:

$$r' = [r_2 - r_1, r_3 - r_2, \dots, r_n - r_{(n-1)}] \quad (16.9)$$

Procedeul se poate repeta pentru estimarea celei de a doua derivate și așa mai departe.

În figura 16.14 (a) este prezentat un pic Gaussian lipsit de zgomot cu o compensare constantă de o unitate, iar în figura 16.14 (b) este prezentată derivata a doua calculată prin diferență simplă. Linia de bază a fost eliminată (regiunea în care nu a existat nici un pic în datele brute, acum intensitatea este zero) și așa cum s-a așteptat, picul are forma derivatei Gaussiene.

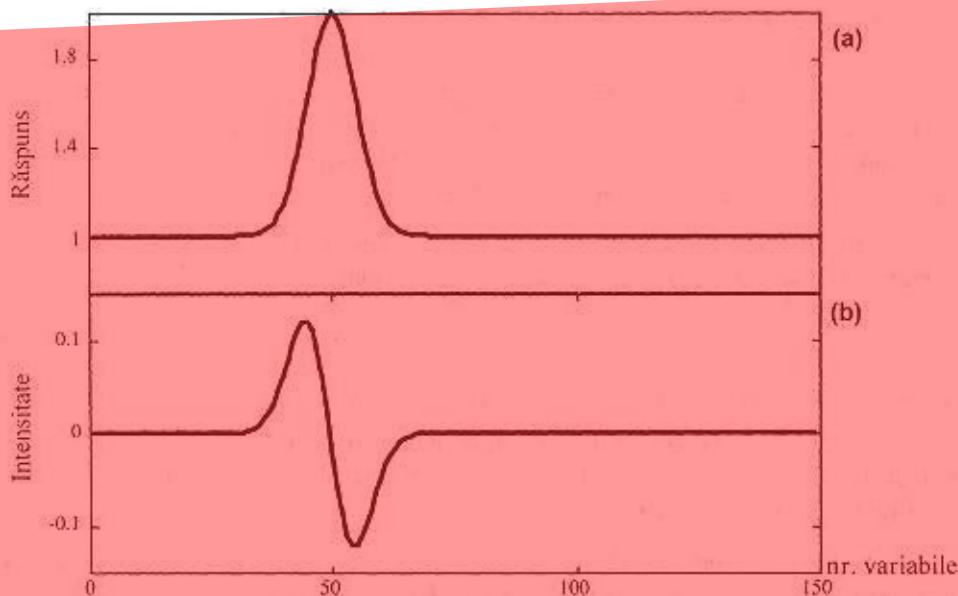


Figura 16.14 Date cu linie de bază compensată, lipsită de zgomot, înainte (a) și după (b) corecția liniei de bază prin derivata diferenței simple

Dacă există zgomot nu este eficientă abordarea simplei diferențe pentru calcularea derivatei. Diferența calculată propagă erori în derivată, care degradează raportul semnal/zgomot. Figura 16.15 (a) și (b) ilustrează acest fapt, adică același pic Gaussian cu zgomot adăugat și diferența simplă. Este evident că raportul semnal/zgomot a fost micșorat prin prelucrare.

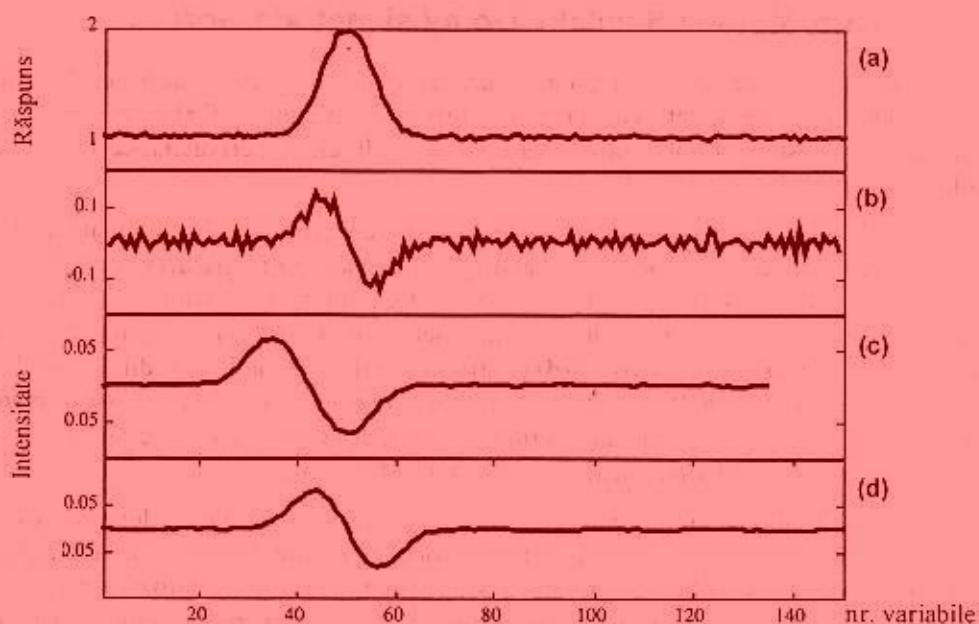


Figura 16.15 Rezultatele după aplicarea prelucrării (preprocesării) prin trei derive
diferite ale vectorului probă

(a) o probă vector cu zgomot și o compensare de o unitate; (b) derivata calculată prin diferență simplă; (c) derivata calculată prin diferență medie succesivă (continuă) cu o lărgime a ferestrei de 15; (d) derivata calculată utilizând metoda Gorry cu lărgime a ferestrei egală cu 15.

16.3.4. Diferența medie succesivă (continuă)

O cale de îmbunătățire a proprietăților de propagare a erorilor metodei diferenței simple este utilizarea diferenței mediilor pentru calcularea derivatei. În acest caz se selectează o lărgime a ferestrei, făcându-se diferență dintre medii (în locul folosirii diferenței dintre punctele individuale). De exemplu, cu o fereastră de 3 puncte, prima derivată a vectorului probei $r = [r_1, r_2, \dots, r_n]$ se poate estima astfel:

$$r' = \left[\frac{r_2 + r_3 + r_4}{3} - \frac{r_1 + r_2 + r_3}{3} \right] \quad (16.10)$$

Figura 16.15 (c) arată rezultatul aplicării derivatei diferenței medii succesive cu o fereastră de 15, la datele Fig. 16.15 (a). Raportul semnal/zgomot al acestei derive este mult mai bun decât derivata diferenței simple (b). Modificarea aparentă a derivatei se datorează efectelor extremităților (capetelor).

16.3.5. Metoda Savitzky-Golay și metoda Gorry

Acstea metode ajustează polinomialul simplu la regiunea succesiunii locale a vectorului probei. Se selectează o lărgime a ferestrei, iar punctul din centrul ferestrei se înlocuiește cu estimata polinomială a acelui punct. În ciuda derivatei, acest punct este înlocuit cu derivata polinomialului său.

Deoarece sunt utilizate polinomiale, metoda reprezintă o cale matematică simplă de a determina derivata. Gorry a elaborat o metodă pentru tratarea extremităților (capetelor) vectorului în aşa fel încât să nu fie eliminate punctele. Îmbunătățirea raportului semnal/zgomot realizată folosind metoda lui Gorry cu o lărgime a ferestrei de 15 este ilustrată în figura 16.15 (d) pentru prima derivată a datelor din figura 16.15 (a). Deși raportul semnal/zgomot obținut prin procedeul mediei succesive și metoda Gorry sunt similare, se recomandă utilizarea metodei Gorry deoarece ajustarea unui polinomial, păstrează formă picului mai bună decât media succesivă.

Pentru a sublinia importanța netezirii, mai ales când se calculează derivate de ordin înalt, în figura 16.16 (a-c) se arată vectorul probei cu o linie de bază liniară a derivatei a două a diferenței simple și a derivatei a două prin metoda Gorry, utilizând o fereastră cu 11 puncte. Folosind metoda diferenței simple, propagarea erorii este mai problematică dacă se compară derivata a două calculată cu prima derivată (se compară figurile 16.15 b cu 16.16 b). Prin urmare, metoda derivatei de netezire a lui Gorry, este mai importantă pentru derivatele de ordin mai înalt. În figura 16.16 (c) metoda Gorry a introdus particularități aberante la extremitățile derivatei a două.

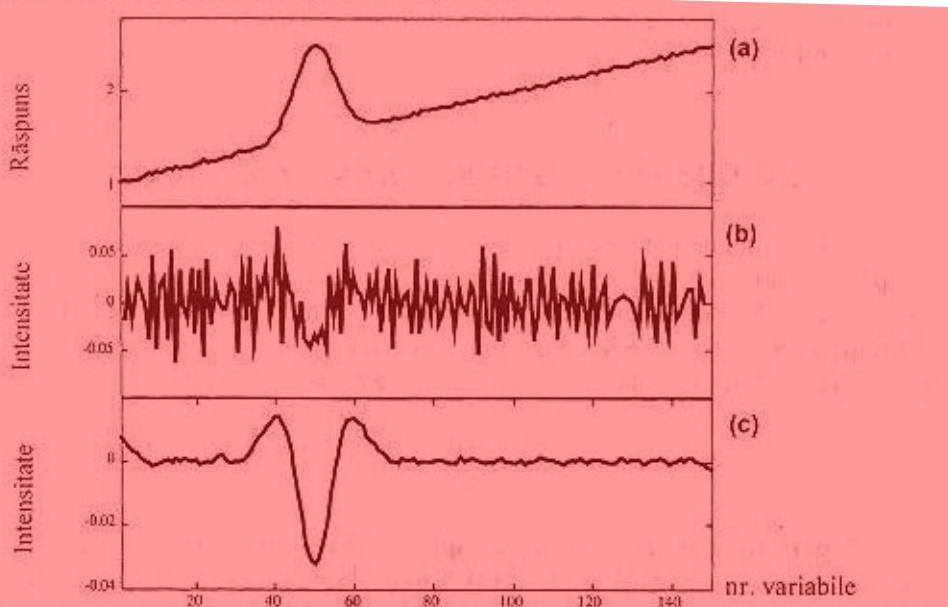


Figura 16.16 Compararea celei de a două derivate calculată a vectorului probei cu o linie de bază liniară (a), utilizând diferență simplă (b) și metoda Gorry cu o fereastră de 11 (c)