

PL9700859



PL9700859

**RAPORTY IChTJ. SERIA B nr 12/96**

**WYGLĄDZANIE WIDM PROMIENIOWANIA X  
METODAMI  
REGRESYJNYCH FUNKCJI SKLEJANYCH  
I SZYBKIEJ TRANSFORMATY FOURIERA**

**Waldemar Antoniak, Piotr Urbański**

Warszawa 1996

2

## **ZESPÓŁ REDAKCYJNY**

dr Wiktor Smulek, Ewa Godlewska, Sylwester Wojtas

## **WYDAWCA**

Instytut Chemii i Techniki Jądrowej  
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa  
tel.: (0-22) 11 06 56; telex: 813027 ichtj pl; fax: (0-22) 11 15 32;  
e-mail: sekdyrn@orange.ichtj.waw.pl

Symbol UKD: 721.3

Symbol INIS: D22

Słowa kluczowe: FLUORESCENCJA RENTGENOWSKA,  
WIDMA PROMIENIOWANIA X, WYGŁADZANIE WIDM

*Raport został wydany w postaci otrzymanej od Autorów*

## **Wygładzanie widm promieniowania X metodami regresyjnych funkcji sklepanych i szybkiej transformaty Fouriera**

Zastosowano dwie metody: regresyjnych funkcji sklepanych i szybkiej transformaty Fouriera do wygładzania widm promieniowania X otrzymywanych z liczników proporcjonalnych. Programy zostały napisane w języku MATLAB i służą do obliczania i optymalizacji wygładzanych przebiegów. Wykazano, że zastosowanie wygładzonych widm do wyznaczania wielowymiarowych modeli wzorcowania może prowadzić do znacznego zmniejszenia błędów pomiarowych.

### **Smoothing X-ray spectra with regression splines and fast Fourier transform**

Regression splines and fast Fourier transform (FFT) methods were used for smoothing the X-ray spectra obtained from the proportional counters. The programs for computation and optimization of the smoothed spectra were written in MATLAB language. It was shown, that application of the smoothed spectra in the multivariate calibration can result in a considerable reduction of measurement errors.

# SPIS TREŚCI

1. WSTĘP	7
2. WYGŁADZANIE WIDM ZA POMOCĄ FUNKCJI SKLEJANYCH	7
3. WYGŁADZANIE WIDM PRZY UŻYCIU SZYBKIEJ TRANSFORMATY FOURIERA (FFT)	8
4. KRYTERIA JAKOŚCI WYGŁADZANIA	10
5. WYNIKI POMIARÓW	11
6. WNIOSKI	12
7. LITERATURA	12
RYSUNKI	14

## 1. WSTĘP

Filtracja cyfrowa jest powszechnie stosowanym narzędziem do wygładzania i filtrowania sygnałów zawierających szumy. Jeżeli filtr cyfrowy jest wykorzystywany w trakcie zbierania danych pomiarowych, powoduje on zmniejszenie szumów filtrowanego sygnału w czasie rzeczywistym. Jeżeli natomiast cyfrowy „filtr” jest zastosowany po zebraniu danych, to mówimy wówczas o wygładzaniu filtrowanego przebiegu.

Przebieg rozkładu energetycznego (widma)  $y_r$  promieniowania X otrzymany z licznika proporcjonalnego, a wyznaczony za pomocą wielokanałowego analizatora amplitudy można przedstawić w postaci sumy dwóch wektorów

$$y_r = y + s \quad (1)$$

gdzie:

$y$  - wektor rozkładu „idealnego”

$s$  - wektor szumów.

Przyjmuje się, że wektor szumów ma rozkład normalny o średnicy równej zero. Założenie, że składowe sygnału idealnego oraz szumu są addytywne i nieskorelowane jest powszechnie przyjmowane w analizie danych pomiarowych [1].

Wygładzanie przebiegu  $y_r$  polega na znalezieniu nowej funkcji (lub wektora)  $y_w$  takiej, aby jej przebieg był możliwie najbliższy do  $y$ , np. według kryterium:

$$\min [\|y_w - y\|] \quad (2)$$

Zasadnicza trudność w znalezieniu takiej funkcji polega na tym, że znany jest tylko wektor  $y_r$ , natomiast nieznan jest wektor  $y$ , do którego należy jak najlepiej dopasować szukaną funkcję  $y_w$ .

W niniejszej pracy przedstawiono dwa sposoby wygładzania widm promieniowania X z liczników proporcjonalnych:

- Regresyjnych funkcji sklejanych, w których metodą najmniejszych kwadratów dopasowuje się pewną ciągłą funkcję do przebiegu widma rzeczywistego  $y_r$ .
- Szybkiej transformaty Fourier (FFT), gdzie wykorzystuje się różne własności wektorów  $y$  i  $s$  przetransformowanych do dziedzin częstotliwości.

Programy obliczeń wygładzonych przebiegów zostały przygotowane w języku MATLAB, a na przykładzie oznaczenia siarki w węglu pokazano, jaki wpływ ma wygładzanie widma na parametry wielowymiarowego modelu procedury wzorcowania.

## 2. WYGŁADZANIE WIDM ZA POMOCĄ FUNKCJI SKLEJANYCH

Zasada wykorzystania funkcji sklejanych do wygładzania przebiegów zawierających szumy polega na aproksymacji odcinkowej wygładzonego przebiegu wielomianem stopnia  $n$  w taki sposób, aby w punktach łączenia (węzłach) aproksymowane funkcje i  $n-1$  jej pochodnych były ciągłe. Najczęściej wykorzystuje się do tego celu wielomian stopnia trzeciego. Regresyjną funkcję sklejaną trzeciego stopnia  $y_w^*$ , będącą aproksymacją wektora  $y_r$ , można przedstawić za pomocą następujących równań:

$$y_w^* = b_0 + b_1 k + b_2 k^2 + b_3 k^3 + \sum_{j=1}^l b_{j+3} (k - kw_j)_+^3 \quad (3)$$

gdzie:

$$(k - kw_j)_+ = k - kw_j \quad \text{dla } k > kw_j \\ = 0 \quad \text{dla } k \leq kw_j,$$

$k$  - numer kanału w widmie  $k = [1, 2, \dots, m]$ ,

$kw_j$  - położenie węzłów,

$l$  - liczba węzłów.

Współczynniki  $b$  modelu (3) wyznacza się metodą najmniejszych kwadratów ze zbiorów danych  $y_r$  (wartości zliczeń) i  $k$  (odpowiadających im numerów kanałów). Dla funkcji sklejaney stopnia nie wyższego niż 3 zaleca się aby [2-5,6]:

- węzły znajdowały się w tych samych punktach co dane pomiarowe;
- co najwyżej 4-5 obserwacji powinno mieścić się pomiędzy węzłami;
- pomiędzy węzłami nie powinno znajdować się więcej niż jedno ekstremum i jeden punkt przegięcia (wielomian 3-stopnia nie może dopasowywać się do kilku ekstremów);
- ekstrema powinny znajdować się w środku pomiędzy węzłami, a punkty przegięcia powinny wypadać możliwie blisko węzłów.

### 3. WYGŁADZANIE WIDM PRZY UŻYCIU SZYBKIEJ TRANSFORMATY FOURIERA (FFT)

Szybka transformata Fouriera jest dzisiaj narzędziem szeroko stosowanym w spektrometrii w tym również spektrometrii promieniowania jądowego [6]. Ponieważ wyniki pomiarów spektrometrycznych są na ogół przedstawiane w postaci wektorów lub macierzy, stosuje się w tym przypadku tzw. dyskretną transformację Fouriera obliczaną najczęściej przy wykorzystaniu tzw. szybkiej transformacji fourierowskiej (FFT). Transformacja wektora  $y_r$  z dziedziny energii do dziedziny częstotliwości ( $\omega$ ) realizuje się według zależności:

$$y_{r,k}(\omega) = \sum_{j=1}^m y_{r,j} \exp\left[-\frac{2\pi i}{N}(j-1)(k-1)\right] \quad (4)$$

Transformatę odwrotną (IFFT) oblicza się następująco:

$$y_{r,j}^F = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m y_{r,k}(\omega) \exp\left[\frac{-2\pi i}{N}(j-1)(k-1)\right] \quad (5)$$

gdzie:

$y_{r,k}, y_{r,j}$  - element wektora  $y_r$  o numerze  $j$  lub  $k$ ;

$y_{r,k}(\omega)$  - element wektora  $y_r$  o numerze  $k$  w dziedzinie częstotliwości;

$m$  - liczba kanałów w widmie;

$k, j = 0, 1, \dots, m$ ;

$i = (-1)^{\frac{1}{2}}$ .

Stosując szybką transformację Fouriera do równania (1) otrzymamy:

$$\text{FFT}(y_r) = y_r(\omega) = y(\omega) + s(\omega) \quad (6)$$

Okazuje się, że w dziedzinie częstotliwości, składniki  $y(\omega)$  i  $s(\omega)$  zachowują się w całkiem odmienny sposób [5].  $y(\omega)$  jest transformatą "idealnego widma" i informacja ta jest skupiona w zakresie niskich częstotliwości, podczas gdy transformata szumów  $s(\omega)$  obejmuje zakres wyższych częstotliwości. Tak więc zastosowanie filtru dolnoprzepustowego w dziedzinie częstotliwości powinno prowadzić do odcięcia szumów i w konsekwencji wygładzenia przebiegu przetransformowanego do dziedziny energii. Stosuje się w tym celu filtry o różnych charakterystykach [5], w niniejszej pracy zastosowano filtr o charakterystyce prostokątnej:

$$P(\omega) = \begin{cases} 1 & \text{dla } |\omega| < \omega_0 \\ 0 & \text{dla } |\omega| \geq \omega_0 \end{cases} \quad (7)$$

gdzie  $\omega_0$  jest tzw. częstotliwością graniczną.

Stosując filtr o takiej charakterystyce do równania (6) otrzymujemy

$$P(\omega) y_r(\omega) = P(\omega) y(\omega) + P(\omega) s(\omega) \quad (8)$$

Uwzględniając (7) można przyjąć, że

$$\begin{aligned} P(\omega) s(\omega) &\approx 0 \\ P(\omega) y(\omega) &\approx y(\omega) \end{aligned} \quad (9)$$

tak więc odwrotna transformata Fouriera  $\text{IFFT}(y_r)$

$$y_w^F = \text{IFFT}[y_r(\omega)] \approx y \quad (9a)$$

będzie reprezentować wygładzony przebieg wektora  $y_r$ .

Charakterystykę filtru (7) zamiast w funkcji częstotliwości wygodniej jest przedstawić w zależności od liczby kanałów  $k$ :

$$P(k) = \begin{cases} 1 & \text{dla } 1 \leq k \leq w+1 \\ & m-w+1 \leq k \leq m \\ 0 & \text{dla } w+1 < k < m-w+1 \end{cases} \quad (10)$$

gdzie:

$k$  - numer kanału;

$w$  - tzw. "szerokość okna" wyrażona w liczbie kanałów, a odpowiadająca częstotliwości granicznej  $\omega_0$ .

#### 4. KRYTERIA JAKOŚCI WYGŁADZANIA

Podstawowym problemem przy wygładzaniu widm jest przeprowadzenie tego procesu w taki sposób, aby uzyskać jak najbardziej gładki przebieg a nie stracić jeszcze informacji zawartej w widmie.

W przypadku funkcji sklepanych parametrami, które determinują jakość wygładzania są: stopień wielomianu, rozmieszczenie węzłów oraz odległość pomiędzy węzłami. Przyjmując, że wielomian stopnia trzeciego wystarczająco dobrze może aproksymować odcinki widm oraz uwzględniając warunki determinujące rozmieszczenie węzłów, jedynym liczbowym parametrem wpływającym na jakość wygładzania będzie odległość pomiędzy węzłami  $\Delta\omega$ . Minimalna liczba punktów pomiarowych pomiędzy węzłami nie może być mniejsza niż 4-5. Z drugiej strony, przy dużej odległości pomiędzy węzłami wielomian trzeciego stopnia nie będzie w stanie odwzorować bardziej skomplikowanych kształtów. Tak więc węzły powinny być rozłożone nierównomiernie, bowiem zbyt duża liczba węzłów na odcinkach monotonicznych przebiegu prowadzi do pogorszenia gładkości przetwarzanego przebiegu.

W przypadku transformacji Fouriera parametrem determinującym jakość wygładzania jest szerokość okna  $w$ . Przy zbyt szerokim oknie w wygładzonym przebiegu pozostanie część nieodfiltrowanych szumów, natomiast za wąskie okno może spowodować zdeformowanie kształtu widma i w rezultacie utratę części informacji zawartej w widmie.

Ilościową ocenę jakości wygładzania przeprowadzono za pomocą następujących kryteriów:

Średniokwadratowy błąd dopasowania

$$\text{MSE} = \frac{1}{m} \|\mathbf{y}_w - \mathbf{y}_r\|^2 \quad (11)$$

jest miarą na ile wygładzony przebieg odbiega od przebiegu rzeczywistego  $\mathbf{y}_r$ .

Średniokwadratowy błąd dopasowania do przebiegu idealnego

$$\text{MSE}(J) = \frac{1}{m} \|\mathbf{y}_w - \mathbf{y}\|^2 \quad (12)$$

można wyznaczyć tylko wtedy, gdy znany jest wektor  $\mathbf{y}$ , czyli np. dla przebiegów symulowanych.

Informacyjna entropia wygładzanego widma

$$H = - \frac{\mathbf{y}_w}{\|\mathbf{y}_w\|} \log \frac{\mathbf{y}_w}{\|\mathbf{y}_w\|} \quad (13)$$

Maksymalizacja informacyjnej entropii wygładzonego wektora widma prowadzi do tego, że wektor  $\mathbf{y}_w$  staje się najbardziej prawdopodobną wersją wektora idealnego  $\mathbf{y}$  [1].

Współczynnik gładkości

$$g = \frac{1}{m} \|\mathbf{y}_w'\|^2 \quad (14)$$

Suma kwadratów drugiej pochodnej wygładzonego widma w poszczególnych kanałach jest miarą jego gładkości.



## 5. WYNIKI POMIARÓW

Porównanie obu metod wygładzania przeprowadzono na widmach "sztucznych". Zmierzono w 140 kanałach 12 widm charakterystycznego promieniowania żelaza (na tej samej próbce), wzbudzając promieniowanie źródłem Cd-109 i używając jako detektora licznika proporcjonalnego z wypełnieniem argonowym. Średnie widmo z 12 pomiarów zostało wygładzone, a następnie dodano do niego składową stałą (ok. 6% wartości natężenia promieniowania w maksimum pików żelaza). Wygenerowano dyskretny szum biały o rozkładzie normalnym o wartości średniej równej zero, którego pierwiastek z wariancji odpowiadał jednej trzeciej wartości składowej stałej. Szum taki dodawano do wygładzonego widma otrzymując w ten sposób widmo "sztuczne" ( $y_r$ ), ale o znanym widmie idealnym ( $y$ ) i szumach ( $s$ ). Na rys. 1 przedstawiono przebiegi omawianych widm. Dodając różne próbki generowanego szumu do wygładzonego widma wyznaczono kilkanaście różnych sztucznych widm, na których powtarzano obliczenia w celu sprawdzenia ich poprawności.

Na rys.2 przedstawiono przebieg parametrów wygładzania metodą funkcji sklepanych w zależności od odległości między węzłami ( $\Delta w$ ). Analogiczne przebiegi, ale w funkcji szerokości okna ( $w$ ) dla przypadku wygładzania metodą transformacji Fouriera pokazano na rys. 4. Na rys. 3 i 5 przedstawiono widmo wygładzone przy zastosowaniu obu metod. W przypadku funkcji sklepanych zwiększanie odległości pomiędzy węzłami powoduje wzrost wartości MSE i MSE(J) oraz spadek współczynnika gładkości  $g$ . Tłumaczyć to można tym, że przy większej odległości pomiędzy węzłami, funkcja sklejana staje się gładzsza, ale jej przebieg zaczyna coraz bardziej odbiegać od aproksymowanego widma. Nieco inne mechanizmy występują przy wygładzaniu za pomocą transformacji Fouriera. Tutaj zwiększanie szerokości okna ( $w$ ) powoduje włączenie do wygładzonego przebiegu coraz większej ilości szumów, w wyniku czego przebieg wygładzony coraz mniej odbiega od widma rzeczywistego (MSE maleje) i jednocześnie staje się mniej "gładki" ( $g$  rośnie). Analiza przebiegu MSE(J) wskazuje, że istnieje taka szerokość okna, dla której wygładzony przebieg jest najbliższy przebiegowi idealnemu, co potwierdzałoby słuszność rozważań przeprowadzonych w rozdziale 3.

Również przebieg wartości entropii informacyjnej w funkcji  $\Delta w$  czy  $w$  pozwala na wyznaczenie optymalnych wartości  $\Delta w_{opt}$  i  $w_{opt}$ , powyżej (lub poniżej) których następuje gwałtowny spadek entropii.

Porównanie przebiegów widm wygładzonych oboma metodami dla optymalnych parametrów  $\Delta w$  i  $w$  (rys. 3 i 5) pokazuje, że praktycznie nie ma między nimi istotnych różnic. Należy jednak zwrócić uwagę, to, że optymalne wartości  $\Delta w$  i  $w$  będą dla różnych kształtów widma, dlatego w każdym przypadku wygładzania należy przeprowadzić analizę przebiegów MSE,  $H$  i  $g$ , aby zoptymalizować proces wygładzania. Wydaje się, że najprostszym kryterium optymalizacji będzie maksymalizacja wartości entropii informacyjnej  $H$ .

Wpływ wygładzania widma metodami funkcji sklepanych i transformacji Fouriera na parametry modelu wzorcowania badano metodą fluorescencji rentgenowskiej na przykładzie pomiaru zawartości siarki i popiołu w węglu [7, 8]. Na rys. 6a pokazano widmo promieniowania fluorescencyjnego wzbudzonego za pomocą promieniowania ze źródła Cd-109 w typowej sproszkowanej próbce węgla. Rys. 6b przedstawia przebieg widma po wygładzeniu metodą funkcji sklepanych przy różnych odległościach pomiędzy węzłami w różnych obszarach widma. To samo widmo wygładzone metodą transformacji Fouriera pokazano na rys. 7a i 7c. rys. 7b pokazuje transformatę fourierowską widma do dziedziny częstotliwości. Okno ( $w$ ) wynosi w tym przypadku 20, czyli sygnał od 21 do 179 kanału z

rys. 7c został wycięty i widmo wygładzone jest transformatą odwrotną tak wyciętego przebiegu.

Wygładzone widma mają ciągłe pochodne. Na rys. 8 przedstawiono przebieg widma niewygładzonego oraz jego pierwszej i drugiej pochodnej, a także przebiegi widm wygładzonych oboma metodami i ich pochodnych. Z przedstawionych przebiegów widać wyraźnie, że w pochodnych niewygładzonego przebiegu dominują szумы. Druga pochodna przebiegu wygładzonego za pomocą funkcji sklejanых ma charakter liniowy, co wynika ze wzoru (3).

Wpływ wygładzania widma na parametry wyznaczonego wielowymiarowego modelu procedury wzorcowania pokazano na rys. 9. Stosując wygładzanie można o około 50% zmniejszyć średniokwadratowy błąd krosvalidacji modelu wzorcowania metodą częściowej sumy najmniejszych kwadratów (PLS) przy oznaczaniu siarki w węglu metodą fluorescencji rentgenowskiej. Wszystkie obliczenia przeprowadzono przy wykorzystaniu pakietu programowego MATLAB. Opracowano trzy programy pozwalające obliczać optymalny odstęp pomiędzy węzłami, czy optymalne okno w przypadku wygładzania fourierowskiego.

## 6. WNIOSKI

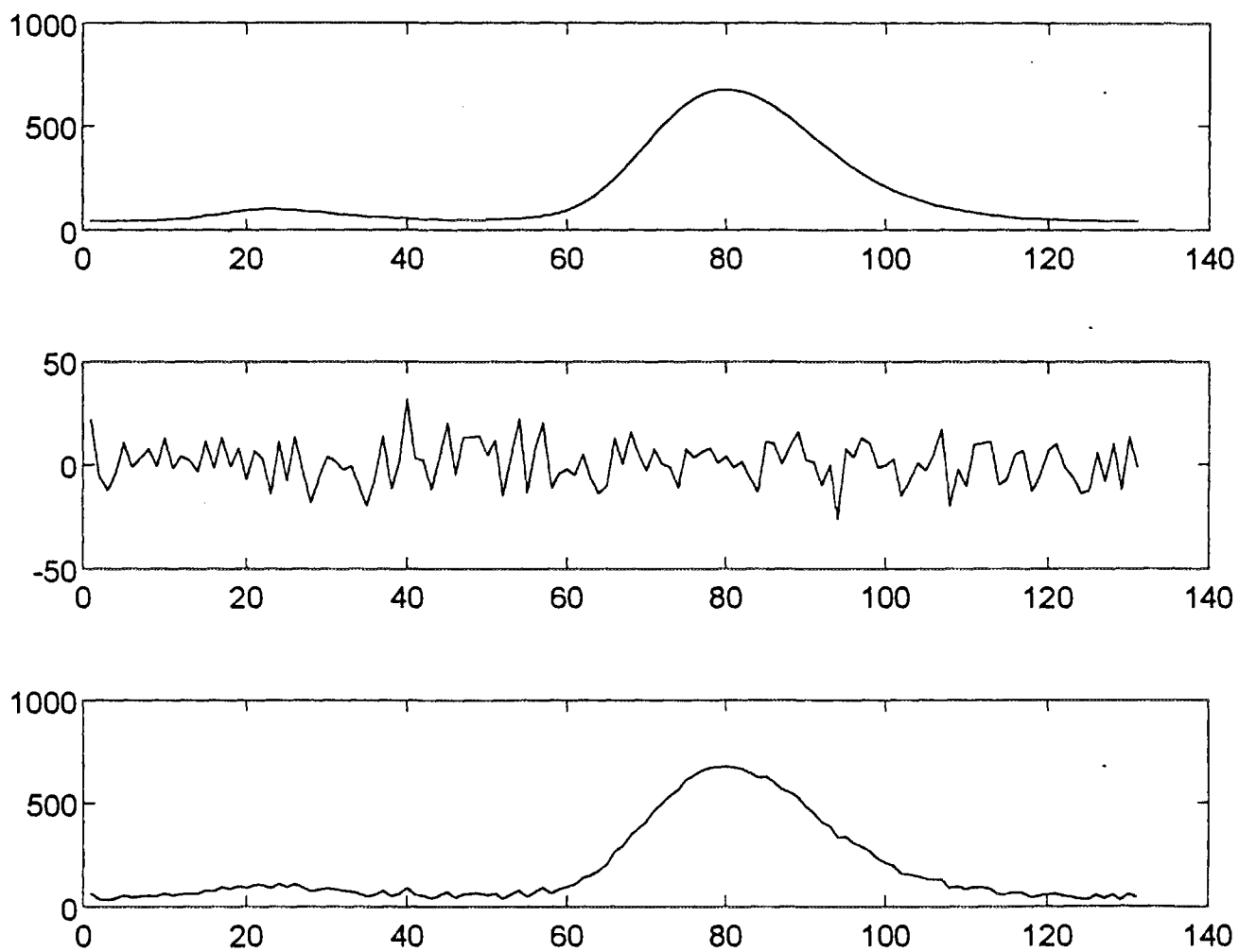
Zarówno metoda funkcji sklejanых, jak i transformacji Fouriera mogą być stosowane do wygładzania widm promieniowania X z liczników proporcjonalnych. Wydaje się, że dobrym kryterium optymalnego doboru parametrów wygładzania jest maksymalizacja wartości informatycznej entropii. Dobór optymalnych parametrów wygładzania powinien być przeprowadzony dla każdego przebiegu oddzielnie, a w przypadku zbliżonego ich kształtu dla danej grupy czy serii widm. Wygładzone widma są ciągłe i mają ciągłe pierwszą i drugą pochodną.

Przeprowadzone wstępne badania wpływu wygładzania danych na parametry wielowymiarowych modeli procedur wzorcowania pokazały że w niektórych przypadkach można uzyskać znaczącą poprawę średniokwadratowego błędu krosvalidacji. Jednakże nie jest jasne, dlaczego taka poprawa następuje tylko w niektórych przypadkach i jakie czynniki mają na to wpływ. Wymagać to będzie dalszych badań, czemu sprzyjać będzie fakt istnienia oprogramowania pozwalającego na wyznaczenie wygładzonych przebiegów oraz dobór optymalnych parametrów wygładzania. Można również przypuszczać, że opisana metodyka wygładzania będzie mogła znaleźć zastosowanie również w innych aplikacjach, poza niskorozdzielczą spektrometrią promieniowania X.

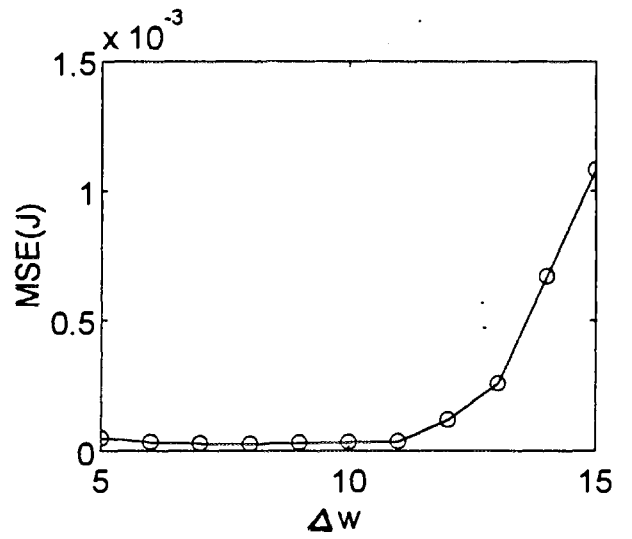
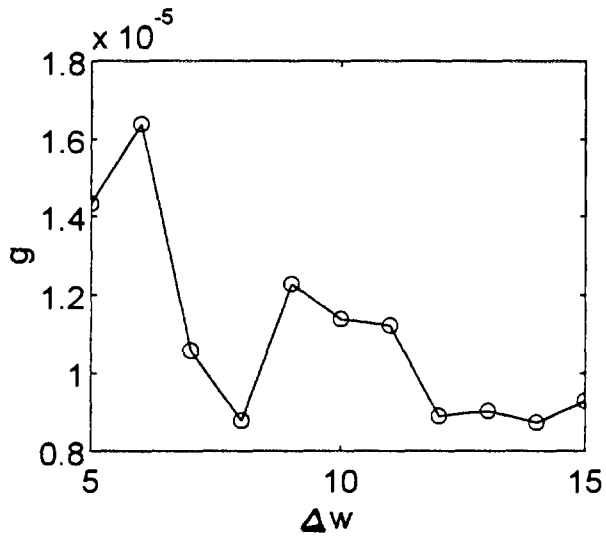
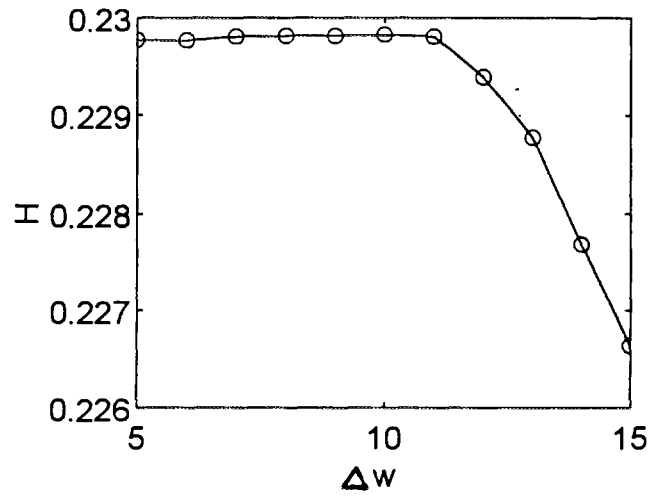
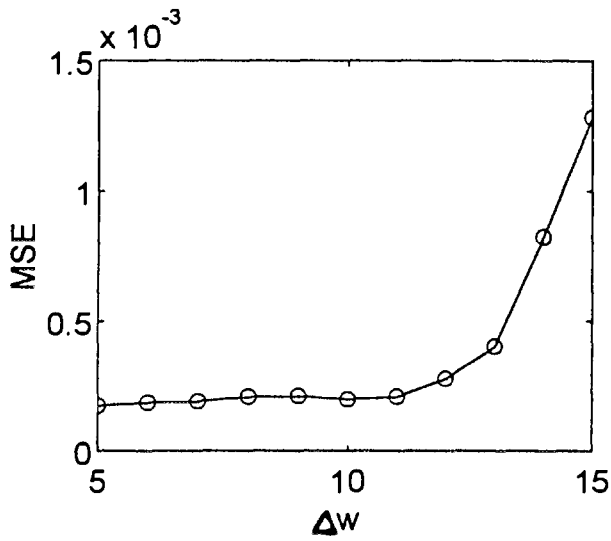
## 7. LITERATURA

- [1]. Larivee R. J., Brown S. D.: Near - Optimal Smoothing using a Maximum Entropy Criterion, *Anal. Chem.*, **64**, 2057, 1992.
- [2]. Wold S.: Spline Functions in Data Analysis, *Technometrics*, **16**, 1, 1974.
- [3]. Wegman J., Wright I. W.: Splines in Statistics, *JASA*, **78**, 351, 1983.
- [4]. Wold S.: Nonlinear Partial Least Squares Modelling. II. Spline Inner Relation Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, **14**, 71, 1992.
- [5]. Wahba G., Wold S.: A Completely Automatic French Curve: Fitting Spline Functions by Cross - Validation, *Communications in Statistics*, **4**, 1, 1975.
- [6]. Garcia - Torano E.: On the Application of Fourier - transform - based Methods to the Analysis of Alpha - particle Spectra, *Applied Radiation and Isotopes*, **43**, 229, 1992.

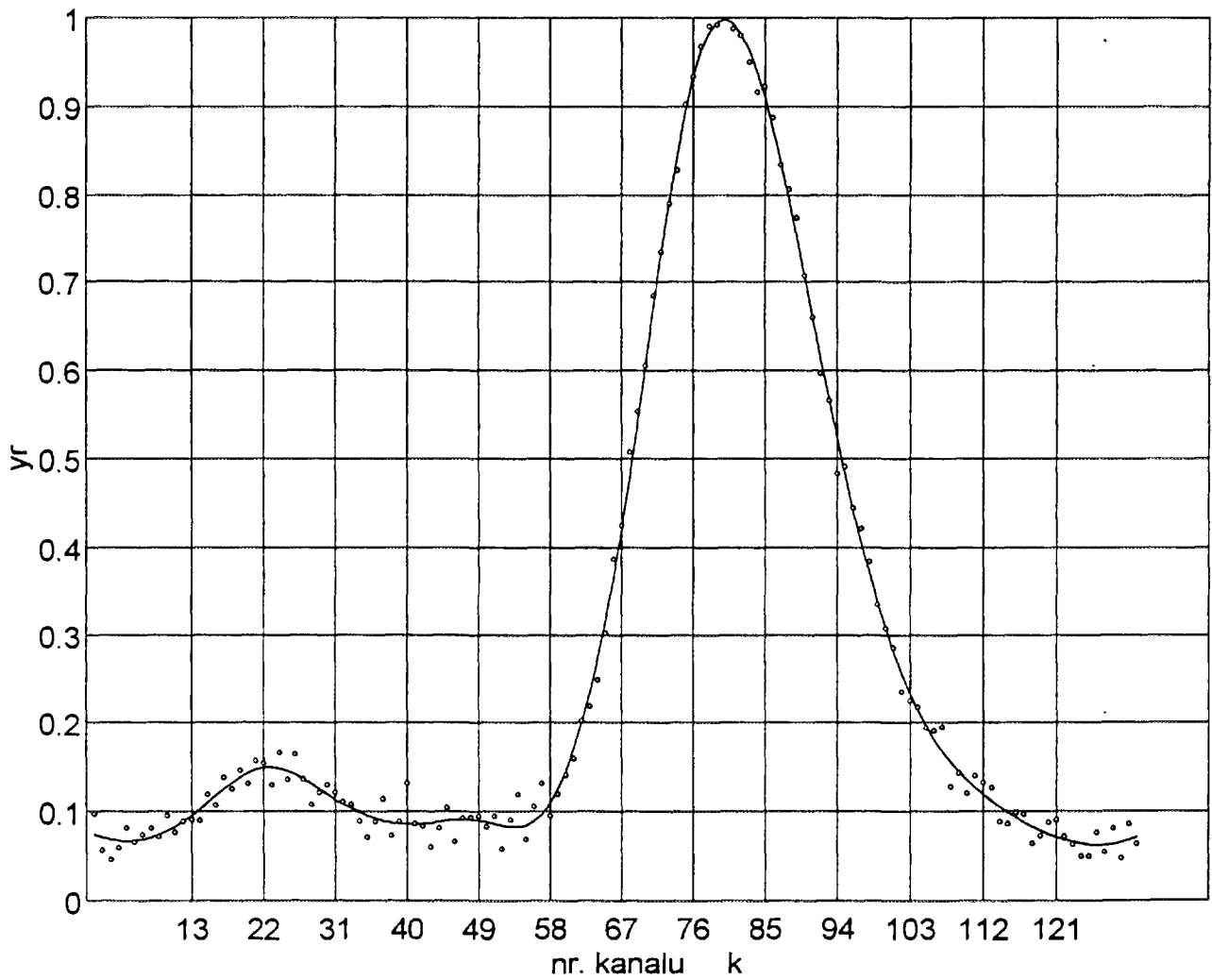
- [7]. Kowalska E., Urbański P.: Advantages and Limitations of XRF Method for Rapid Sulphur Determination in Coal Samples, *Nukleonika*, **37**, 77, 1993.
- [8]. Urbański P., Kowalska E. Application of Partial Least Squares Calibration Methods in Low-Resolution EDXRS, *X-ray Spectrometry*, **24**, 70, 1995.



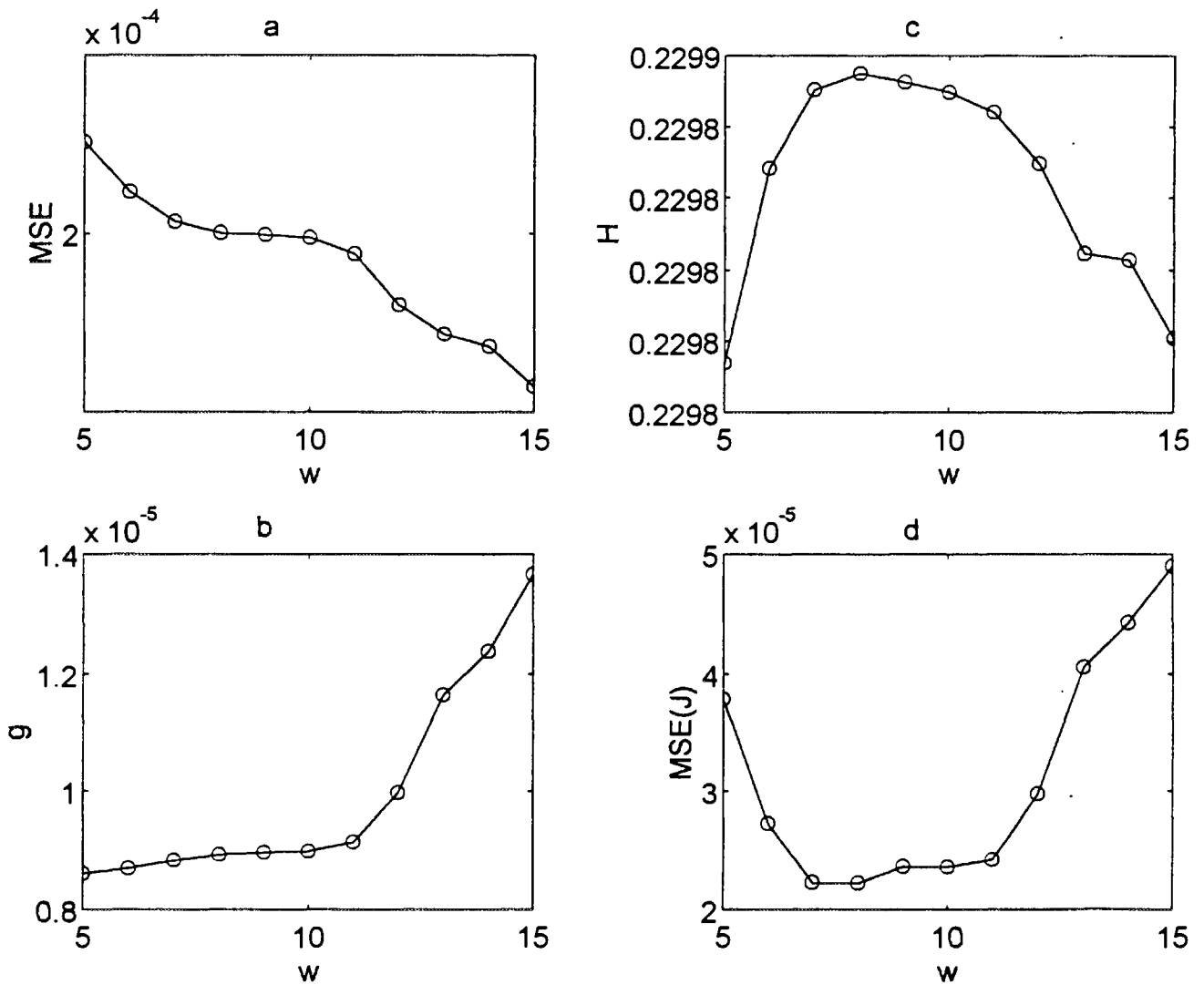
Rys. 1. Generowanie widma „sztucznego”: a - widmo żelaza wygładzone z dodaną składową stałą ( $y$ ), b - widmo szumów ( $s$ ), c - widmo „sztuczne” ( $y_r$ ).



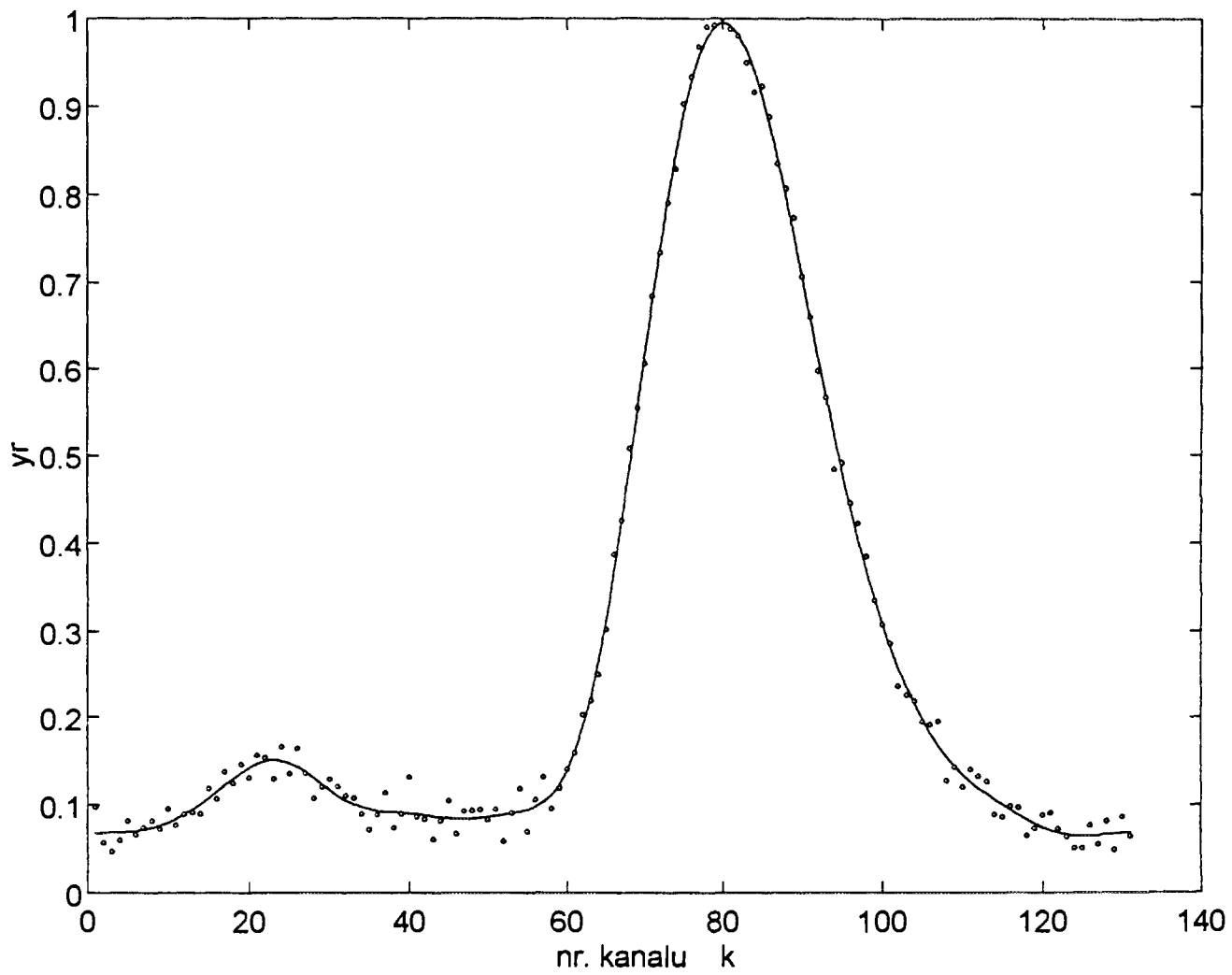
Rys. 2. Przebieg parametrów wygładzania dla metody funkcji sklepanych w zależności od odległości pomiędzy węzłami  $\Delta w$ : a - średniokwadratowy błąd dopasowania MSE, b - współczynnik gładkości g, c - entropia informacyjna H, d - błąd dopasowania do przebiegu idealnego MSE(J).



Rys. 3. Wykres widma wygładzonego metodą funkcji sklejących (linia ciągła) dla optymalnej odległości pomiędzy węzłami ( $\Delta w=9$ ). Linie pionowe oznaczają położenie węzłów.

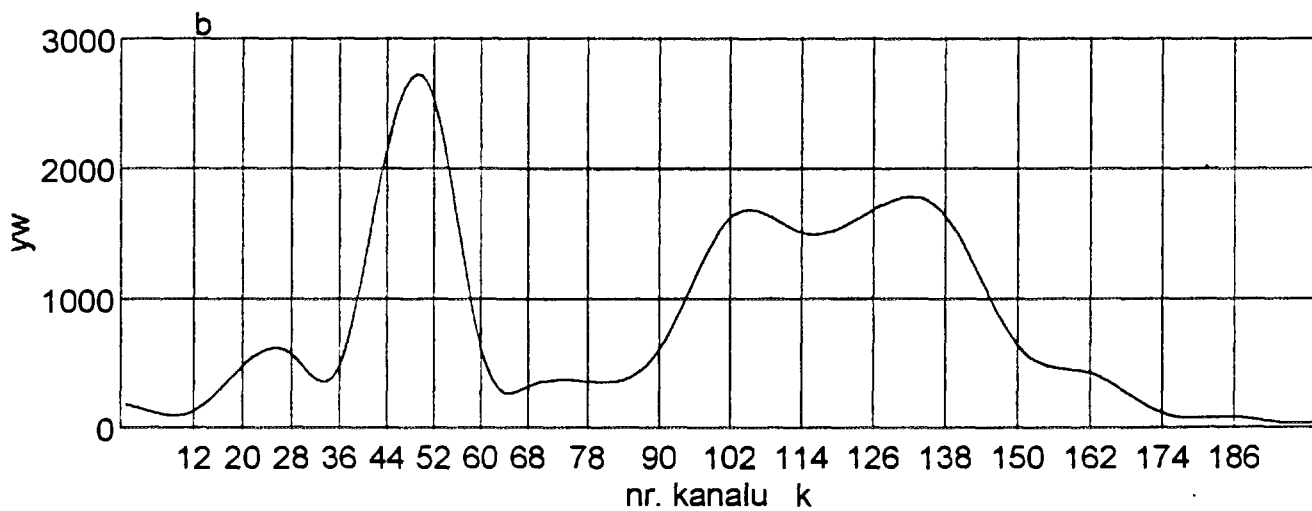
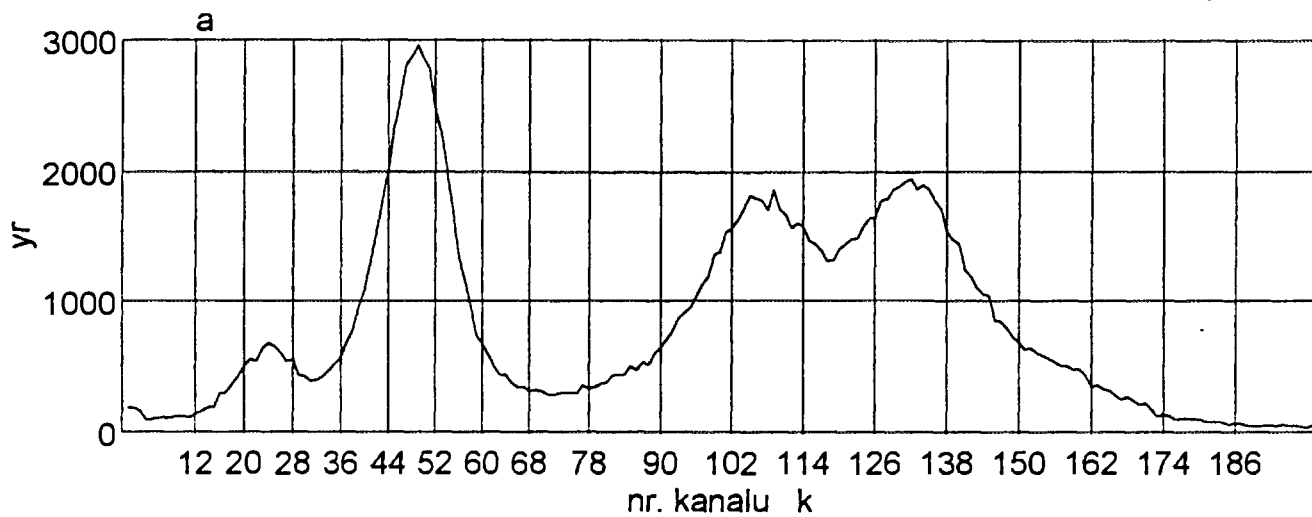


Rys. 4. Przebieg parametrów wygładzania dla metody transformacji Fouriera w zależności od szerokości okna  $w$ : a - średniokwadratowy błąd dopasowania MSE, b - współczynnik gładkości  $g$ , c - entropia informacyjna  $H$ , d - błąd dopasowania do przebiegu idealnego MSE(J).

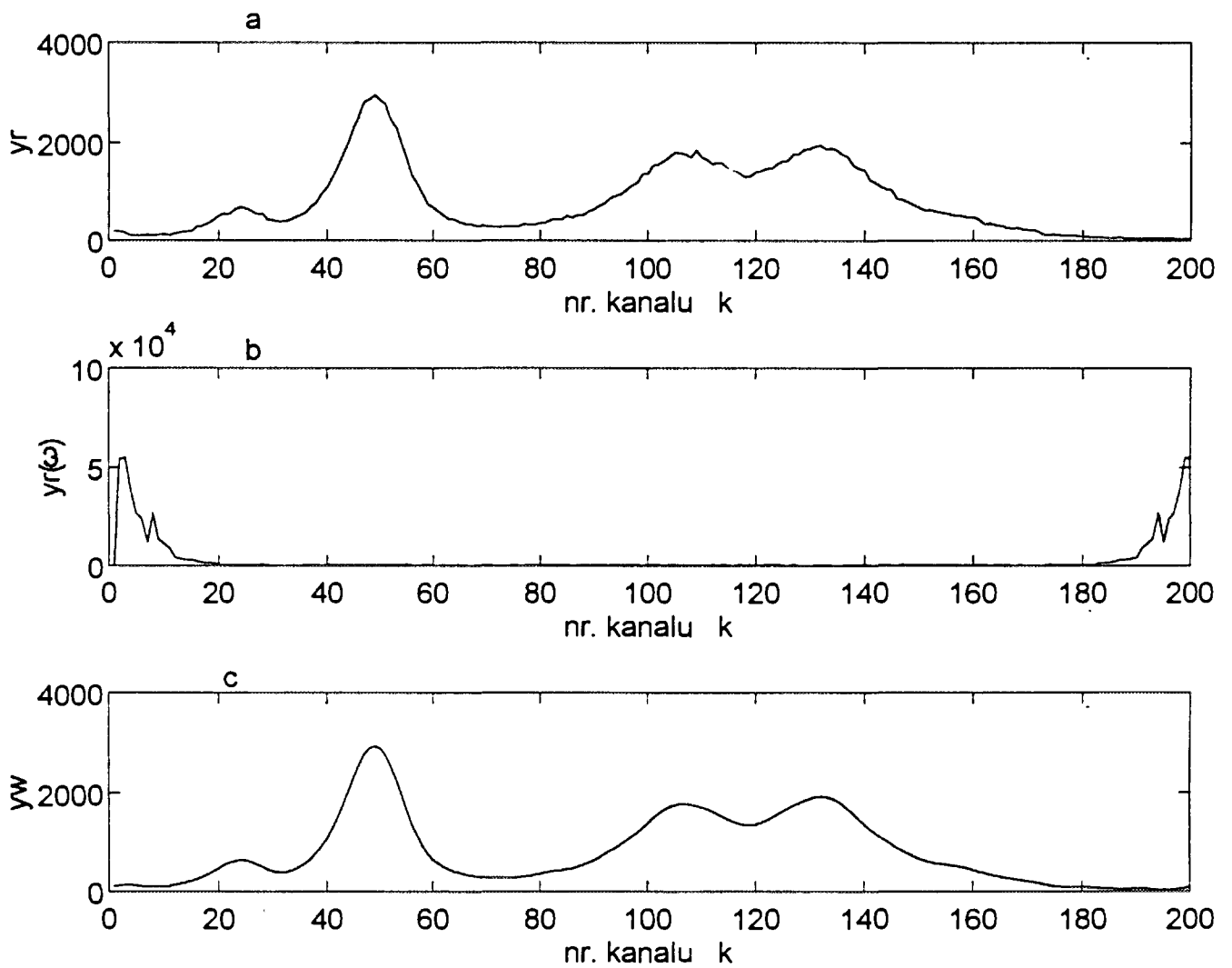


Rys. 5. Wykres widma wygładzonego metodą transformacji Fouriera (linia ciągła) dla optymalnej szerokości okna  $w=8$ .

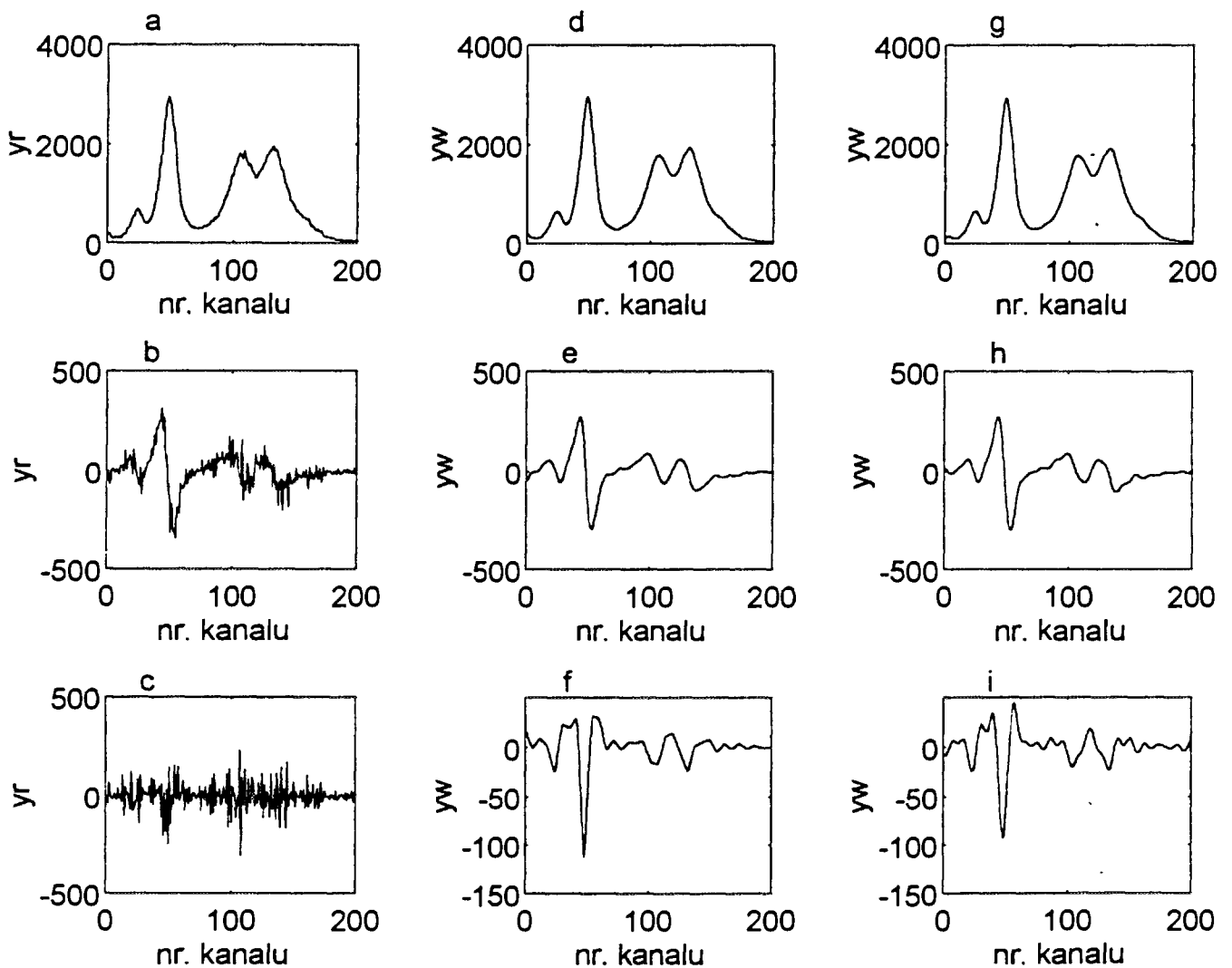




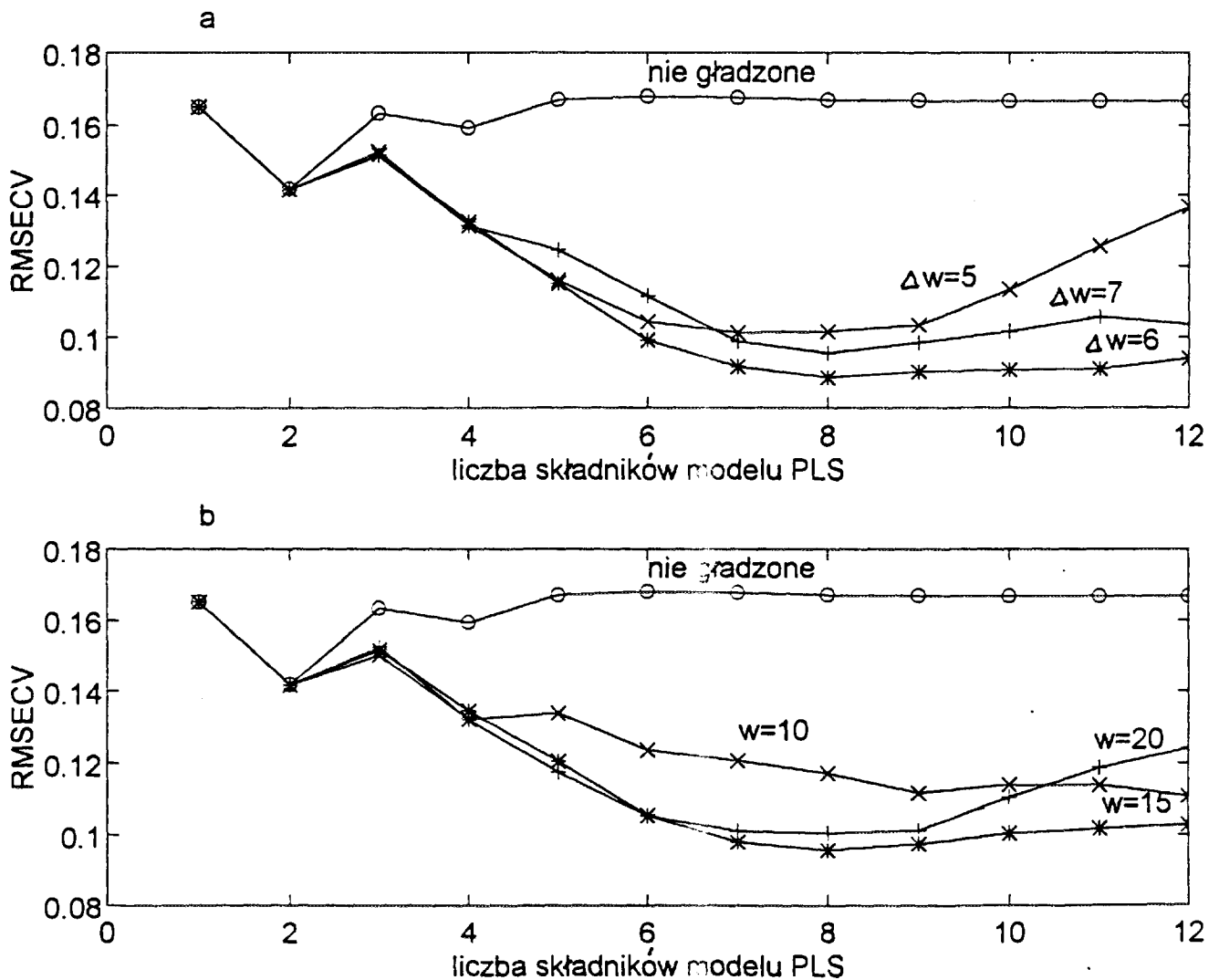
Rys. 6. Widmo promieniowania X wzbudzonego w próbce węgla źródłem Cd-109: a - przed wygładzeniem, b - po wygładzeniu metodą funkcji sklepanych.



Rys. 7. Widmo z rys. 6 wygładzone za pomocą transformacji Fouriera: a - widmo przed wygładzeniem, b - transformata do dziedziny częstotliwości, c - po wygładzeniu. Szerokość okna wyniosła 20, czyli sygnał  $y_r(\omega)$  w kanałach 21 do 179 został wycięty.



Rys. 8. Wpływ wygładzania na przebieg pochodnych widma: a, b, c - widmo niewygładzone oraz jego pierwsza i druga pochodna; d, e, f - widmo wygładzone za pomocą funkcji sklepanych oraz jego pierwsza i druga pochodna; g, h, i - widmo wygładzone za pomocą transformacji Fouriera oraz jego pierwsza i druga pochodna.



Rys. 9. Wpływ wygładzania widma na przebieg zależności średniokwadratowego błędu krosvalidacji dla modelu procedury wzorcowania siarki w węglu wyznaczonego metodą częściowej sumy najmniejszych kwadratów (PLS): a - wygładzanie za pomocą funkcji sklejanych, b - wygładzanie za pomocą transformacji Fouriera.