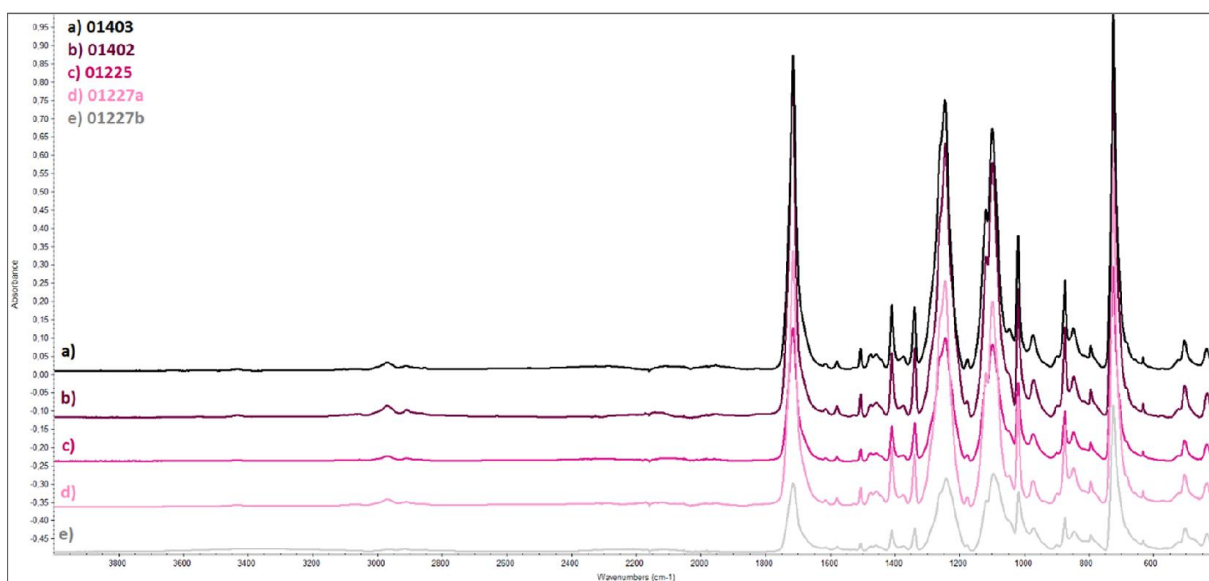


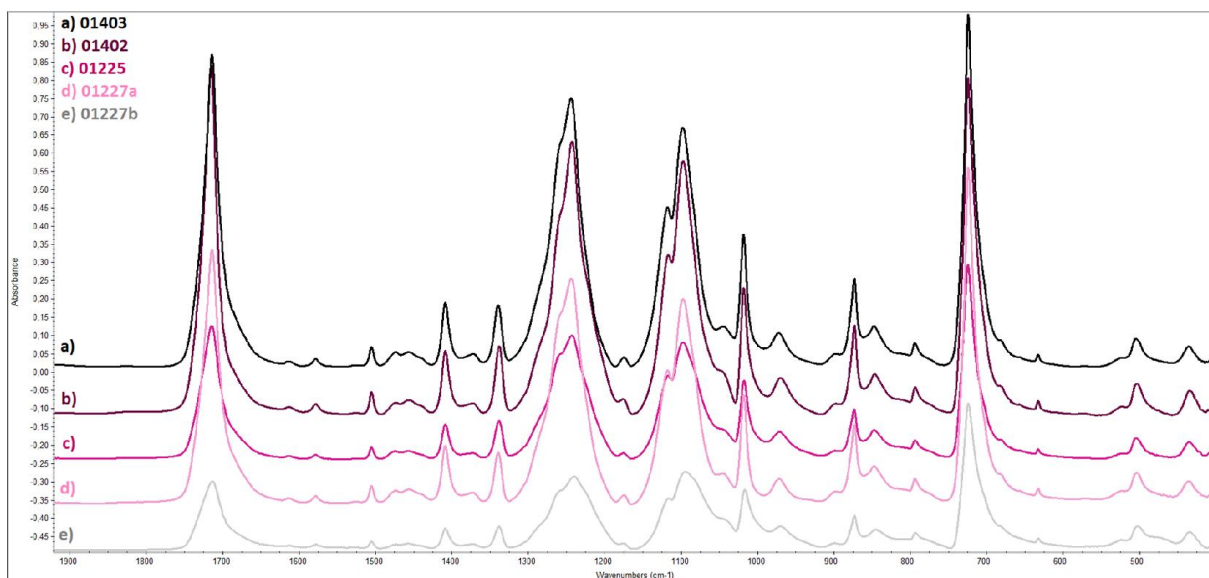
Linery

1. Průměrná infračervená spektra

Spektra byla měřena na infračerveném spektrometru Nicolet iS50 FT-IR (Thermo Nicolet, USA) s jedno-odrazovým diamantovým ATR nástavcem při rozlišení 2 cm^{-1} a 128 skenů (jedno spektrum vzniklo průměrem 128 spekter při rozlišení 2 cm^{-1}) v oblasti $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$. Detektorem byl pyroelektrický detektor DLaTGS (L-alanine-doped deuterated triglycine sulfate). Celkem bylo naměřené od každého vzorku 10 spekter. U všech spekter byla provedena korekce základní linie (zvednuté pozadí by mohlo významně ovlivnit statistiku). Níže jsou uvedena průměrná spektra všech vzorků (Obr. 1 a 2). Je vidět, že spektra se od sebe liší už na první pohled převážně v intenzitách charakteristických pásů (posuny pásů větší než $2 \times 2\text{ cm}^{-1}$ pozorovány nebyly).

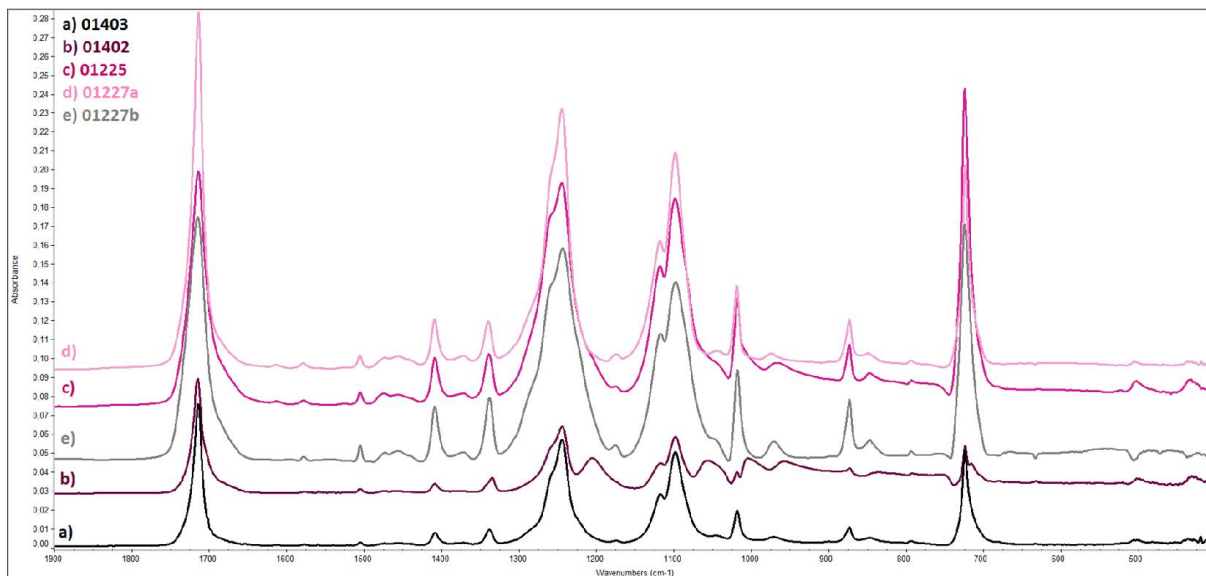


Obr. 1: Průměrná spektra všech vzorků



Obr. 2: Výřez průměrných spekter všech vzorků v oblasti $1800 - 400\text{ cm}^{-1}$

Směrodatné odchylky průměrných spekter, ze kterých je patrná variabilita mezi jednotlivými body na vzorku, jsou uvedeny na Obr. 3. Nejnížší variabilitu dat mají vzorky 01403 (srovnávací) a 01402.



Obr. 3: Směrodatné odchylky průměrných spekter tříd

2. Statistické zpracování dat

Statistické zpracování dat bylo prováděno na intervalu $1800 - 400 \text{ cm}^{-1}$ (vyšší vlnočty nemělo smysl do statisticky zahrnovat, jelikož neobsahovaly charakteristicky významné vibrační pásy).

a. Analýza hlavních komponent (PCA)

Tato statistická metoda je metoda náhledová – ukáže nám, zdali se spektra samy o sobě dělí do určitých skupin, aniž bychom předem programu nadeřinovali, které spektrum náleží které třídě (skupině). Hlavní komponenty v sobě nesou informace o variabilitě dat. Cílem je popsat míru variability co nejmenším počtem hlavních komponent (ideálně dvěma, maximálně třemi – co nejvíce se přiblížit 100% variability).

Nejprve byla provedena PCA analýza pouze pro všechny 4 různé vzorky, nebyla zahrnuta spektra „rzi“ (vzorek 01227b). Na Obr. 4 je ukázáno 3D rozložení dat (spekter vzorků) kolem hlavních komponent. Spektra se zjevně dělí do skupin podle původu vzorku.

b. Měkké nezávislé modelování třídy analogie (SIMCA)

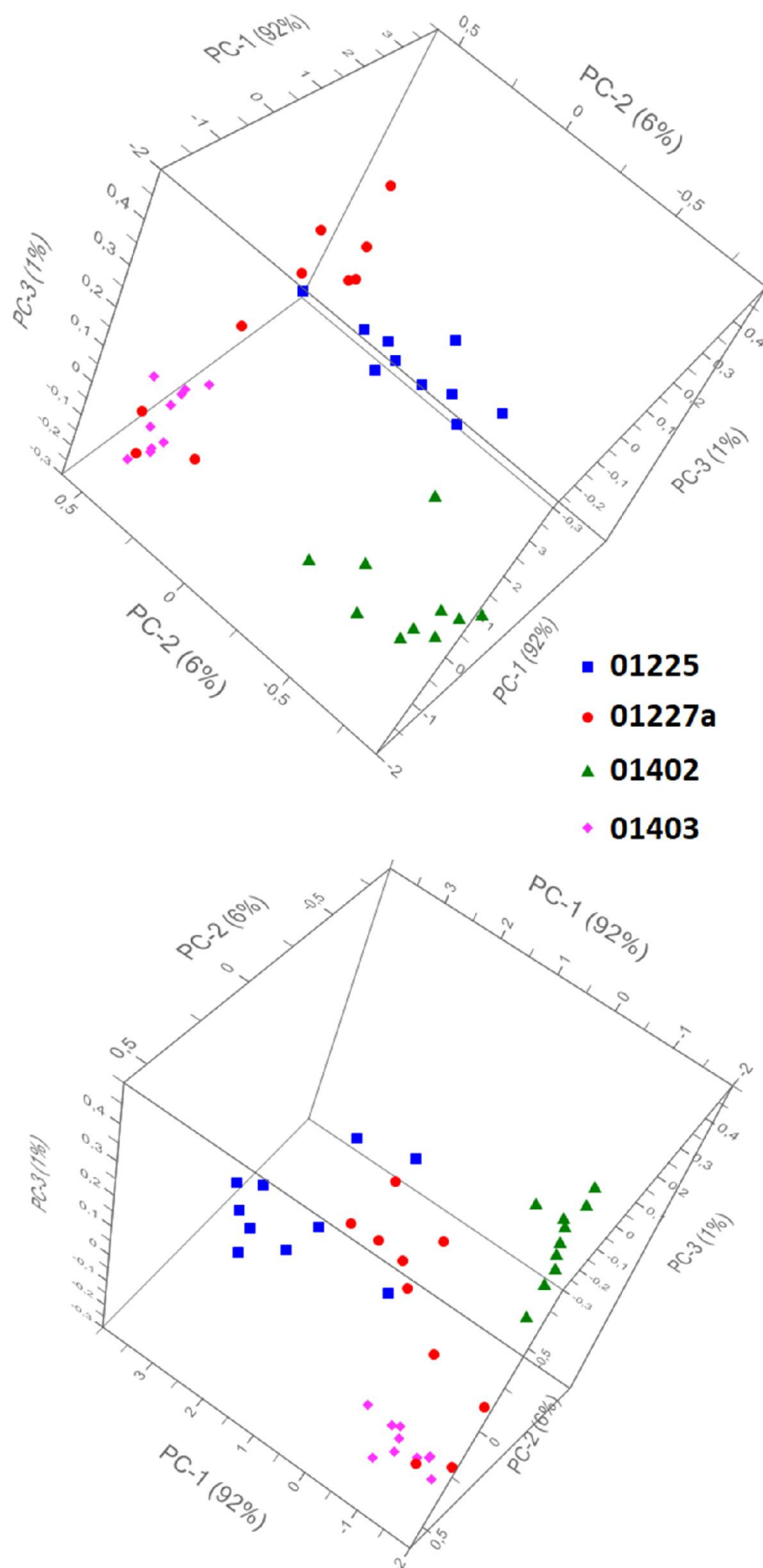
Statistická metody SIMCA je schopna na základě PCA modelů dané třídy (skupiny spekter) vypočítat vzdálenosti spekter od sebe a ukázat, jak moc se spektra od sebe liší, která spektra jsou podobná jiným a dají se zaměnit apod. Na Obr. 5 je tabulka vzdáleností jednotlivých tříd od sebe. Čím větší vzdálenost,

tím méně podobná jsou si spektra dané skupiny se skupinou jinou. Je patrné, že od srovnávacího vzorku 01403 se odlišují všechny další třídy dat, nicméně vzorek 01227a je srovnávacímu vzorku 01403 velmi podobný.

Obr. 5: Vzdálenosti jednotlivých tříd: všechny vzorky BEZ „rzi“

BC = baseline correct

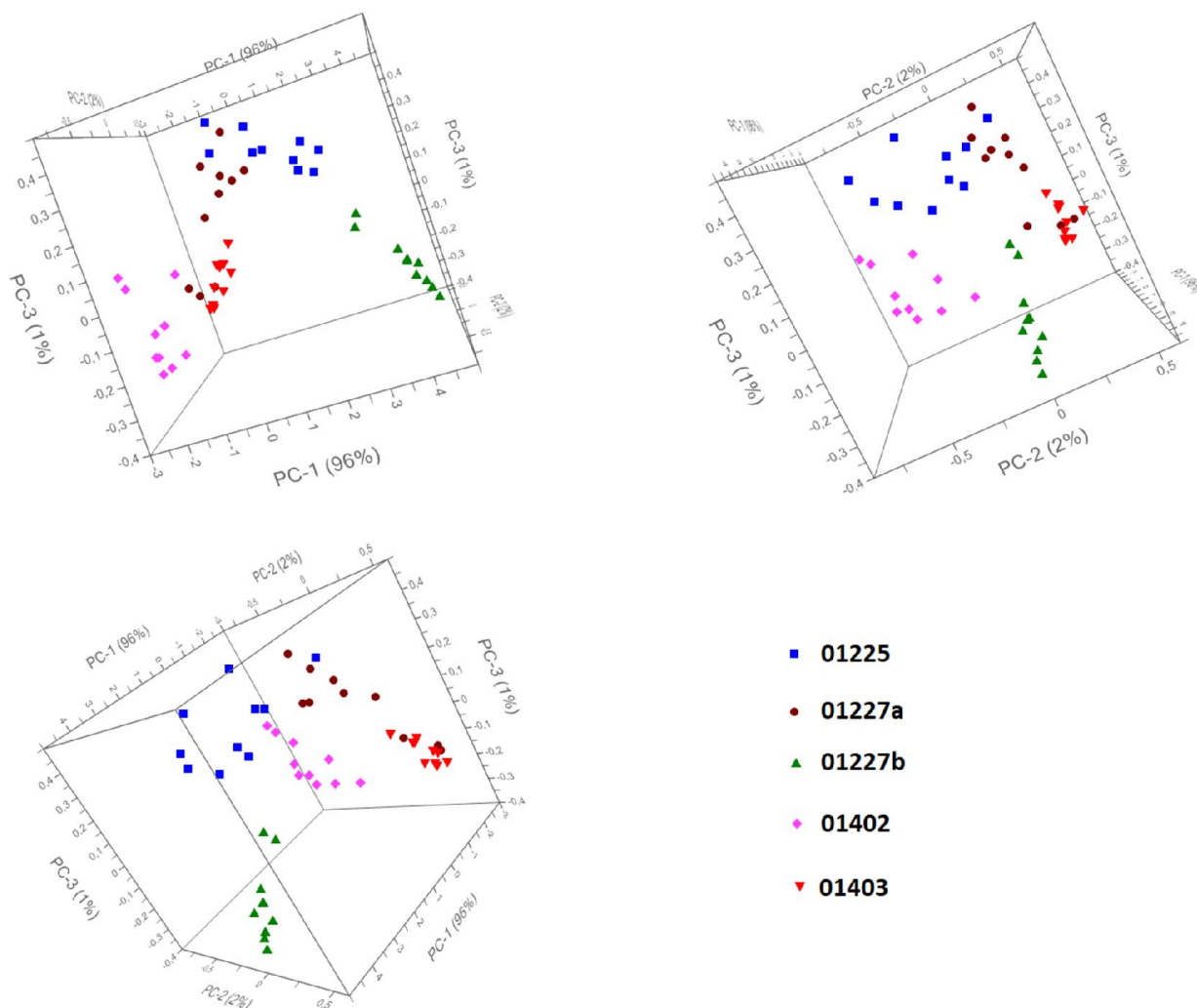
BC	PCA_01225	PCA_01227a	PCA_01402	PCA_01403
PCA_01225	1,0	19,8	134,5	36,9
PCA_01227a	19,8	1,0	38,0	5,1
PCA_01402	134,5	38,0	1,0	68,6
PCA_01403	36,9	5,1	68,6	1,0



Obr. 4: Všechny vzorky BEZ „rzi“: vždy 10 spekter

c. PCA všech VČETNĚ „rzi“

Dále byla provedena PCA analýza pro všechny vzorky, čili byla zahrnuta i spektra vzorku 01227b („rzi“). Výsledky byly obdobné jako v předchozím případě. Opět došlo k oddělení jednotlivých spekter daných skupin od sebe (Obr. 6).



Obr. 6: 3D PCA modely, různé natočení podle os hlavních komponent

d. SIMCA: všechny vzorky VČETNĚ „rzi“

Z analýzy metodou SIMCA bylo zjištěno, že vzorek 01227a (bez „rzi“) je velmi podobný, špatně odlišitelný od srovnávacího vzorku 01403 (40% spektrum vzorku 01227a bylo zařazeno chybně jako spektrum vzorku 01403). Dále je patrné, že vzorek 01227a (bez „rzi“) se statisticky významně liší od vzorku 01227b (se „rzi“). Největších rozdílů oproti srovnávacímu vzorku 01403 vidíme opět u vzorku 01402 (Obr. 7).

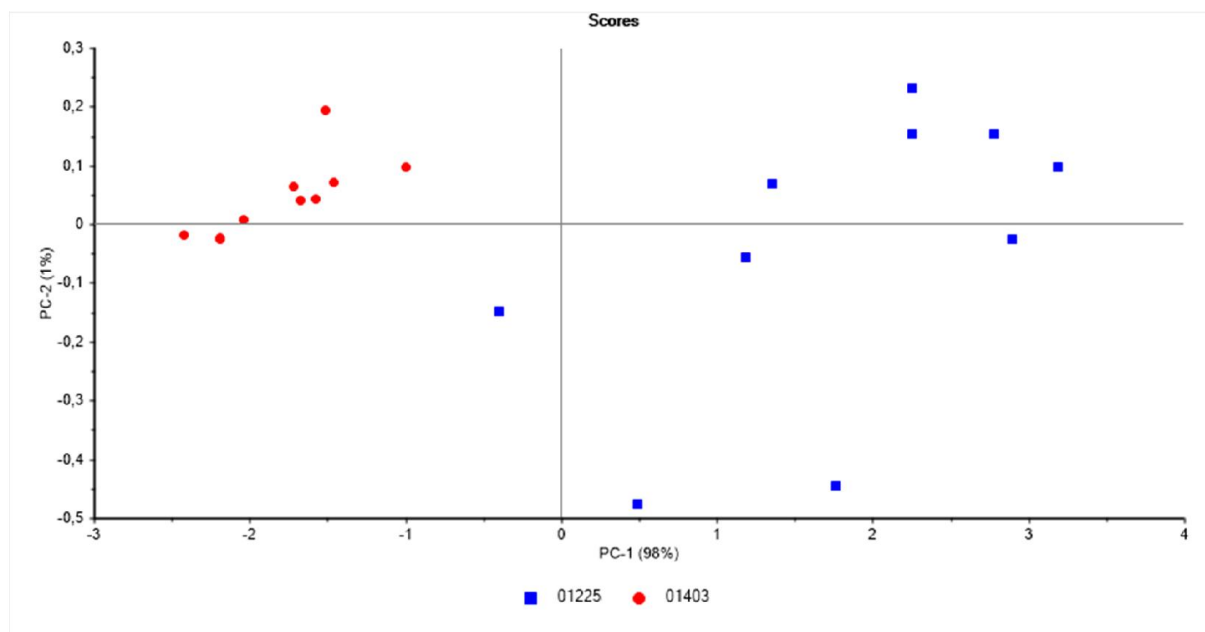
BC	PCA_01225	PCA_01227a	PCA_01227b	PCA_01402	PCA_01403
PCA_01225	1,0	19,8	40,8	134,5	36,9
PCA_01227a	19,8	1,0	71,3	38,0	5,1
PCA_01227b	40,8	71,3	1,0	945,8	136,9
PCA_01402	134,5	38,0	945,8	1,0	68,6
PCA_01403	36,9	5,1	136,9	68,6	1,0

01227a velmi podobné - špatně odlišitelné od 01403
 40% spekter zařazeno do 01403
 statisticky významně se liší od 01227b ("rez")

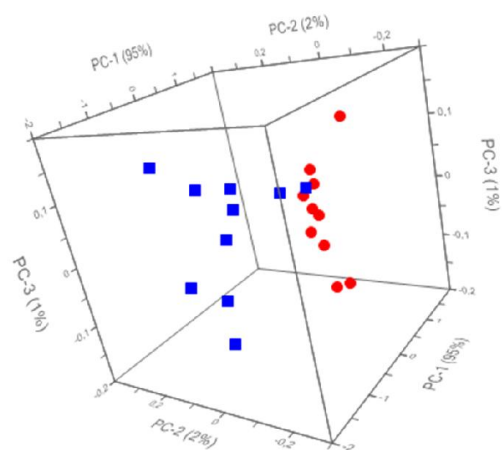
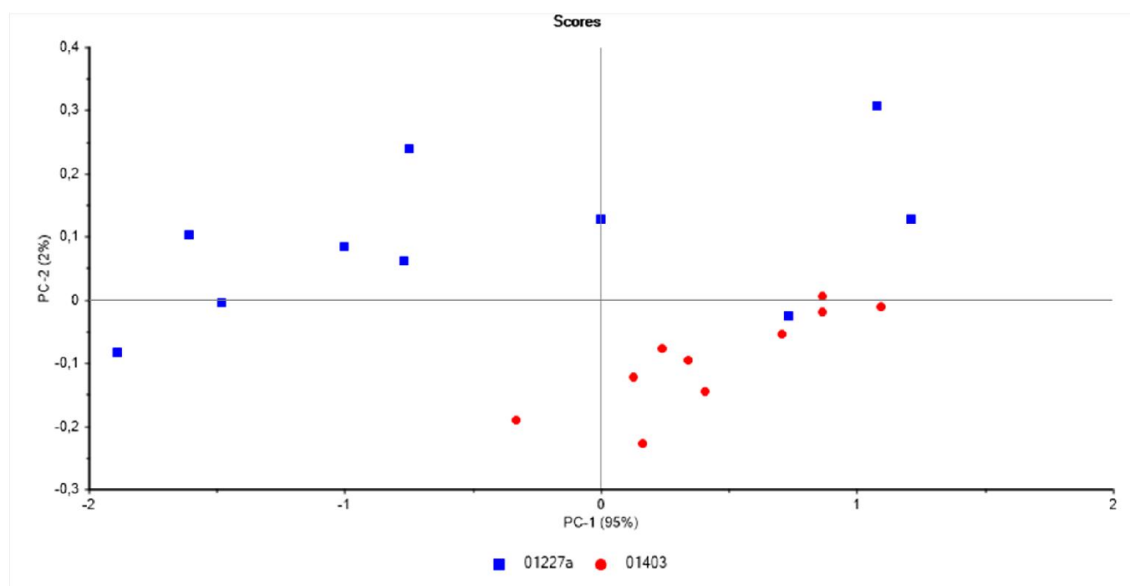
Obr. 7: Výsledky z metody SIMCA

e. PCA jednotlivých dvojic – 01403 vs. degradovaný vzorek

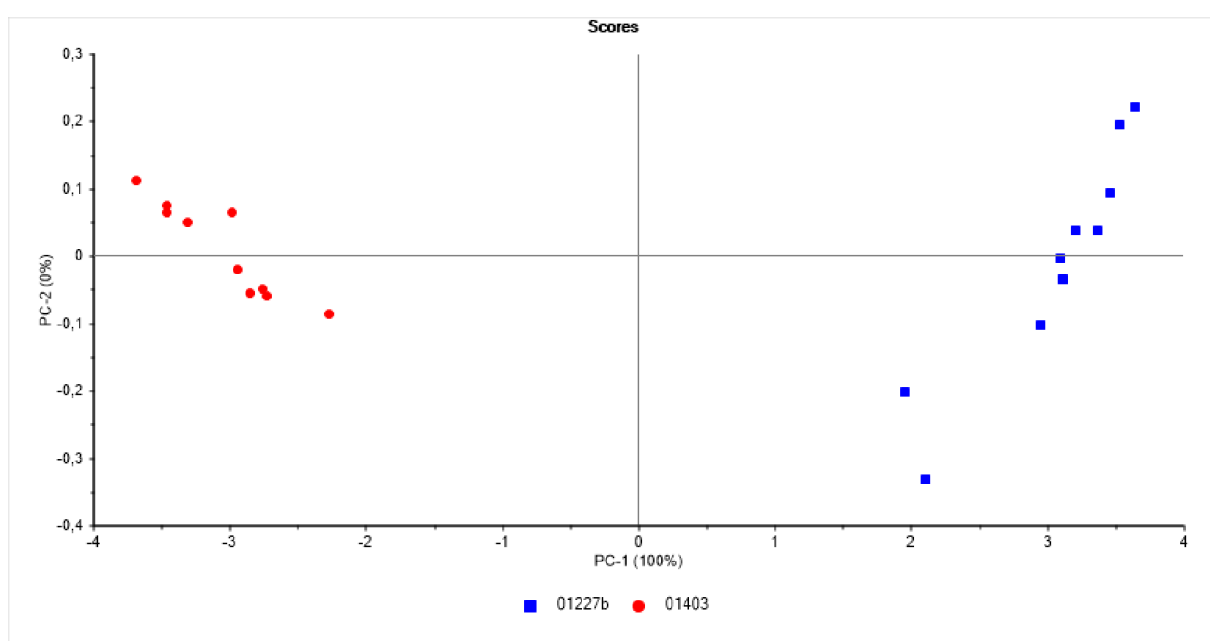
Dále byly provedeny PCA analýzy dvojic vzorků srovnávacího 01403 a degradovaného, abychom mohli lépe popsat/ukázat změny ve spektrech způsobených degradací. Obecně platí, že data vzorků degradovaných jsou méně organizovaná – vykazují větší rozptyl dat oproti vzorku srovnávacímu 01403. Vyšší rozptyl dat je dán menší homogenitou vzorku vzniklou degradací. Pouze vzorek 01402 vykazuje podobný rozptyl dat jako srovnávací 01403, nicméně skupiny jsou od sebe tak daleko, že zde není pochyb o statisticky významném rozdílu ve spektrech – viz Obr. 3. Uvedené PCA analýzy jsou zobrazeny na Obr. 8 – 11.



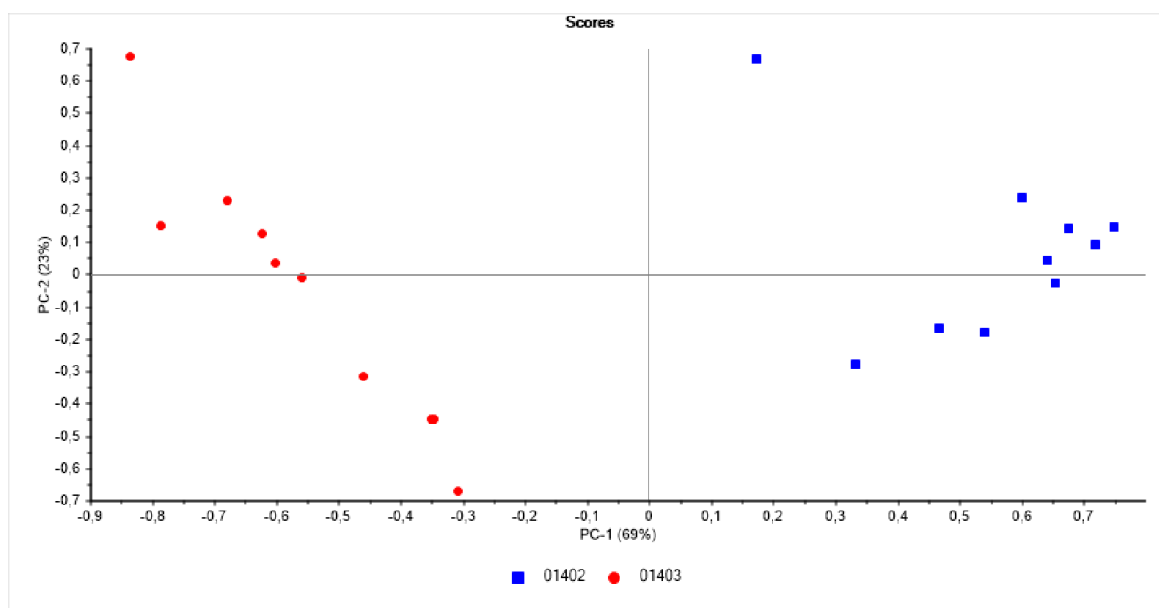
Obr. 8: PCA pro dvojici 01403 – 01225



Obr. 9: PCA pro dvojici 01403 – 01227a



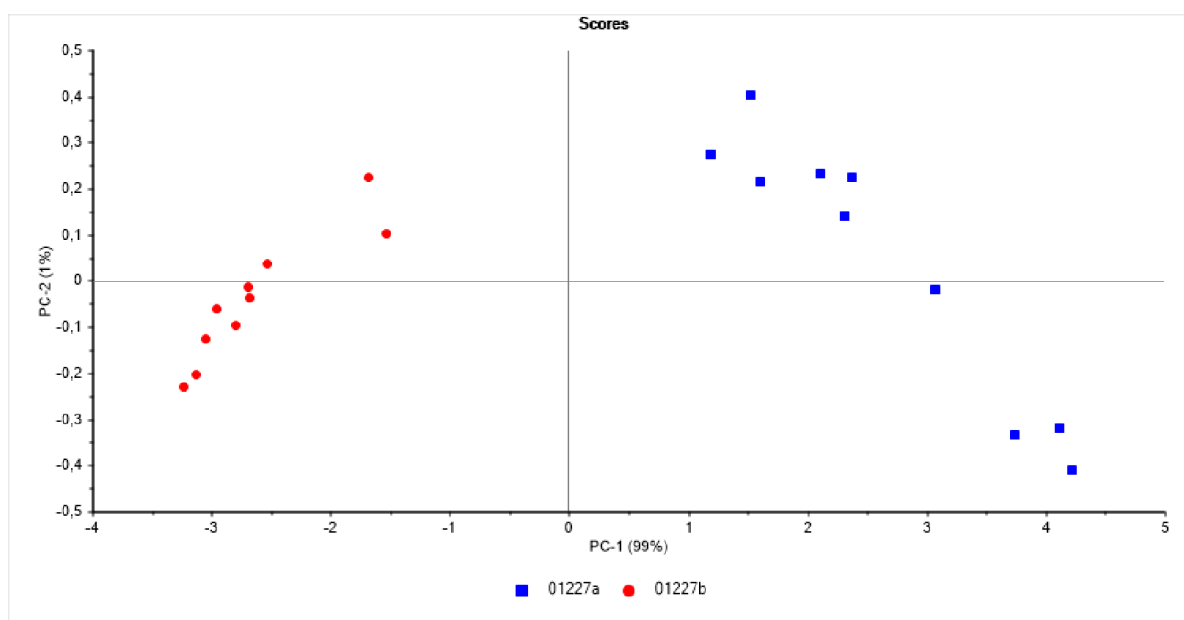
Obr. 10: PCA pro dvojici 01403 – 01227b



Obr. 11: PCA pro dvojici 01403 – 01402

f. PCA: porovnání 01227a vs. 01227b („bez rzi“ vs. „se rzí“)

Jen na ukázkou, jak moc se liší data pro stejný vzorek se „rží“ a bez „rzi“. Data se „rží“ jsou blíž sebe, nejsou tolik nehomogenní (což může být dáno tou „rží“, která přebila trochu zbytek materiálu).



Obr. 12: PCA pro dvojici 01227a – 01227b

Z těchto analýz je zjevné, že dochází ke změnám (strukturním?) v materiálu. Rozdílné intenzity daných vibračních pásů mohou být, resp. nejspíš jsou způsobeny nerovnoměrnou degradací materiálu v čase.