



Wie man stabile und robuste Kalibrationen erstellt

Das Thema dieses Beitrages ist die Erstellung robuster und stabiler NIR-Kalibrationen. Nach Diskussion einiger genereller Aspekte zum Datensatz und der Entwicklung von Kalibrationen werden gezielte Ansätze zum Schutz gegen bekannte Störeinflüsse beschrieben.

Auswahl von Proben für die Kalibration
Der wichtigste Schritt bei der Entwicklung einer NIR-Kalibration ist die Wahl des Probenatzes für die Kalibration. Für diese Proben liegen die spektralen wie auch die referenzanalytischen Daten vor. Egal welche Algorithmen man zur Erstellung der Kalibrationsmodelle verwendet, dieser Datensatz ist entscheidend für die Kalibration. Wendet man dann diese berechnete Kalibration bei Proben an, die nicht im Kalibrationsset enthalten waren, kann man kein zufriedenstellendes Ergebnis erzielen. Die für eine Kalibration verwendeten Proben sollten auch jegliche Probenvariation repräsentieren, die von zu untersuchenden Proben erwartet werden können. Die Schwierigkeit liegt darin, zu entscheiden, was wirklich wichtig ist. Einige Faktoren, besonders die Partikelgröße und der Feuchtegehalt, spielen bei vielen Anwendungen eine Rolle. Andere Faktoren sind spezifisch für

bestimmte Anwendungen und können weitere Überlegungen erfordern. Eine möglichst große Anzahl von Proben im Testset ist immer noch der beste Weg, um sich generell vor dem zufälligen Ausschluss wichtiger Ursachen für Variationen zu schützen.

Wahl und Anwendung eines Kalibrationsmodelles

Die normale Vorgehensweise mit Hilfe der PCR (Principal Components Regression) und der PLSR (Partial Least Squares Regression) führen beide bei einer Vielzahl von routinemäßigen NIR-Anwendungen zu guten Ergebnissen und in meinen Augen besteht kein großer Unterschied zwischen beiden Methoden. Anders ist es, wenn der Messbereich sehr groß ist, z.B. bei Proteingehalten in einem Bereich von 0-40%, oder wenn das Kalibrationsset sehr heterogen ist, wie es bei Futtermitteln mit unterschiedlicher Zusammensetzung der Fall ist. Hier ist die Anwendung der oben genannten Standardmodelle oft nicht flexibel genug. Man kann dann mit LOCAL-Methoden, d.h. linearen Modellen innerhalb eines sehr begrenzten Bereiches, oder mit nicht-linearen Modellen, wie künstlichen neuronalen Netzwerken (ANN) oder SVMs (Support Vector Machines)

zu verbesserten Modellen gelangen. Egal welcher Algorithmus gewählt wird, gilt es, eine Überanpassung (Overfitting) zu vermeiden. Gewöhnlich wird das Overfitting durch eine Kreuzvalidation oder ein Testset minimiert. Je ausgefeilter der verwendete Algorithmus ist, desto wichtiger wird es, ihn daran zu hindern, sich zu genau an die Proben, mit denen er rechnet, anzupassen und damit seine Fähigkeit, neue, unbekannte Proben auszuwerten, zu reduzieren. Am sichersten ist es, die einfachste Methode zu wählen und innerhalb dieser das einfachste Modell. Man sollte nicht der Versuchung erliegen, die Komplexität einer Kalibration für marginale Verbesserungen der Leistungsfähigkeit enorm zu erhöhen.

Wie man die Kalibration unempfindlich gegenüber externen Schwankungen macht

Zusätzlich zu der natürlichen Variabilität der Proben werden Kalibrationen auch durch Faktoren wie die Proben temperatur und durch Unterschiede zwischen den NIR-Geräten beeinflusst. Eine Möglichkeit, eine Kalibration stabil gegenüber derartigen externen Schwankungen zu machen, besteht darin, diese einfach in das Kalibrationsset einzubeziehen

hen. Man kann z.B. Proben unterschiedlicher Temperatur und Proben, die auf verschiedenen NIR-Geräten gemessen wurden, einbeziehen. Können wir jedoch die störenden Faktoren ganz bewusst manipulieren und damit ihren Einfluss experimentell bestimmen, wird auch eine andere Vorgehensweise möglich.

Nehmen wir einmal an, der störende Faktor ist die Temperatur. Das notwendige Experiment wäre dann, die Spektren einer begrenzten Anzahl von Proben bei einer bestimmten Anzahl von Temperaturen aufzunehmen. Getrennt für jede Probe schaffen wir dann einen Satz mit Differenzspektren, indem wir die Spektren voneinander oder von einem gemittelten Spektrum für diese Probe subtrahieren. Danach legen wir die Differenzspektren aller Proben zusammen und fangen damit die spektralen Unterschiede, die durch Temperaturänderungen hervorgerufen werden, ein.

Nun gibt es zwei Möglichkeiten. Der Ansatz über die Repeatability-Datei^[1] addiert im Wesentlichen diese Spektren mit einem Referenzwert Null zum Kalibrationsset. Dadurch wird dem Kalibrationsalgorithmus mitgeteilt, dass spektrale Veränderungen dieser Art nicht zu geänderten Vorhersagen führen dürfen. Das Ergebnis entspricht dem offenbaren Ansatz, Proben unterschiedlicher Temperatur von vorne herein im Trainingsset einzuschließen. Der Vorteil ist, dass Differenzspektren in der Kalibration extra gewichtet werden können. Dadurch und durch die Genauigkeit der durchgeführten Messungen kann die Aufgabe mit einer relativ kleinen Zahl von zusätzlichen Messungen gelöst werden.

Nach einem alternativen, neueren Vorschlag^[2,3] können die Differenzspektren dazu verwendet werden, Richtungen im spektralen Raum zu identifizieren, in denen die Temperatur-Variabilität liegt. Durch eine Vorbehandlung des Kalibrationssets können dann diese Richtungen entfernt werden (siehe Abb. 1.) Jeder Punkt in Abb. 1 repräsentiert ein Spektrum, das bei drei verschiedenen Wellenlängen gemessen wurde (nicht sehr viel, aber es reicht zur Veranschaulichung) und in einem dreidimensionalen Raum, indem jede Achse der Absorption einer der Wellenlängen entspricht, dargestellt wurde. Die blauen Punkte sind die Kalibrationsproben. Die violetten Punkte sind die Differenzspektren des Experimentes, wobei der externe Störfaktor variiert wurde. Die violette Linie stellt die Richtung der ersten Hauptkomponente einer PCA (Principal Components Analysis) dieser Differenzspektren dar. Beinahe die gesamte spektrale Variabilität aufgrund dieses Störfaktors liegt in dieser Richtung. Diese Hauptkomponente wird dazu benutzt, die gelbe Fläche, die orthogonal zur

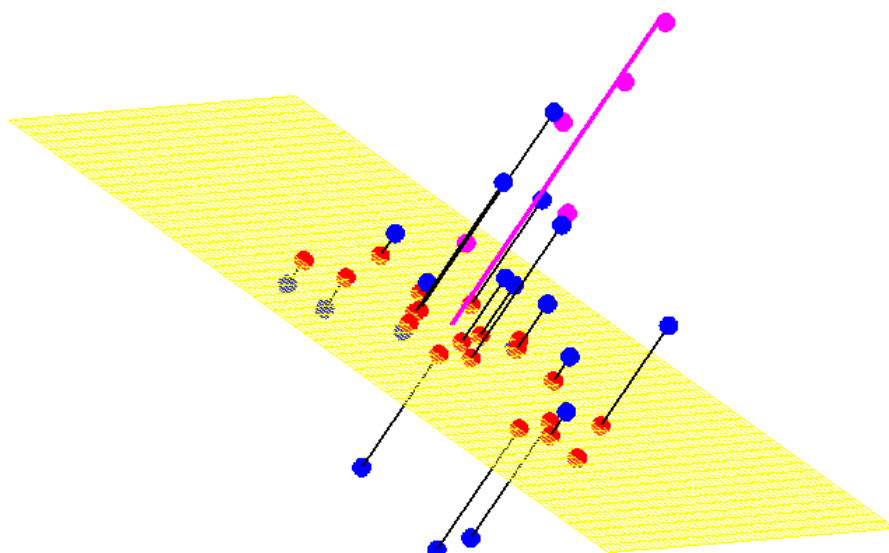


Abb. 1. Entfernung einer Störungsdimension

Richtung der Hauptkomponente liegt, zu definieren. Die Spektren des Kalibrationssets (blaue Punkte) werden jetzt auf diese Ebene projiziert (rote Punkte). Die roten Punkte auf der gelben Ebene liegen jeweils am nächsten zu den blauen Punkten, welche die jeweiligen Spektren repräsentieren.

Zur Erstellung der Kalibration verwenden wir jetzt die projizierten Spektren, d.h. die roten Punkte, anstelle der originalen Spektren, d.h. der blauen Punkte. Da diese Spektren nun keine Variabilität in der Richtung haben, die durch den Störfaktor am meisten beeinflusst wird, wird auch die resultierende Kalibration unempfindlich gegenüber diesem Faktor sein. Die erforderlichen Berechnungen sind relativ einfach: Eine PCA der Differenzspektren und eine orthogonale Projektion der Trainingspektren, d.h. eine einfache Matrix-Multiplikation.

Der Reiz dieser Vorgehensweise liegt darin, dass man wahrscheinlich einfachere und bessere Modelle erhält, da Variationen aufgrund von Störfaktoren subtrahiert und nicht zu dem Modell hinzugefügt werden.

Würden wir die violetten Punkte mit dem Referenzwert Null in das Kalibrationsset aufnehmen, würde eine Faktorenmethode wie PLS die störende Variabilität unausweichlich in ihren Faktorraum aufnehmen, nämlich in der violetten Richtung. Wegen der Referenzwerte von Null würde diese Richtung nur wenig Gewicht in einer Kalibrationsgleichung erhalten. Statt diese Richtung nun zu verstärken, erscheint es mir sinnvoller, die Richtung von Anfang an auszuschließen. Es ist logischer, sie, wie beschrieben, im Faktorraum zu modellieren und dann zu unterdrücken.

Jede Kalibrationsmethode hat natürlich Grenzen. Liegt die spektrale Variabilität des

Parameters für den wir kalibrieren wollen in derselben Dimension wie die Störgröße, wird eine Eliminierung oder Herabgewichtung dieser Größe die Kalibration zerstören oder stark schwächen.

Zum Glück liegt eine der Stärken der NIR darin, dass Informationen für eine bestimmte Größe wiederholt an verschiedenen Stellen des Spektrums vorkommen. Eine vollständige Überlappung der spektralen Information von zwei bestimmten Quellen ist daher selten und die beschriebene Vorgehensweise kann daher in vielen Fällen zur Verbesserung der Robustheit von Kalibrationen angewendet werden, ohne dabei Einbußen bei der Genauigkeit in Kauf zu nehmen.

Literaturhinweise

1. Westerhaus, M.O., in: Biston R. and Bartiaux-Thill (Eds), *Proc. 3rd International Conference on Near Infrared Spectroscopy, Agric. Res. Ctr. Publ, Gembloux, Belgium, 1991.*
2. Roger, J.-M., Chauchard, F. and Bellon-Maurel, V., *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 66, 2003, 191-204.
3. Andrew, A. and Fearn, T., *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 72, 2004, 51-56.

von Tom Fearn, Department of Statistical Science, University College London