

DeneySEL tasarım ve optimizasyon

7.1 Giriş

Bu kitabın en önemli amaçlarından biri, istatistiksel yöntemlerin yalnızca deneysel verilerin analizinde çok önemli ve değerli olmadığı, ayrıca deneylerin tasarlanması ve optimize edilmesinde de çok önemli olduğunu göstermektir. Bir çok deney amacına ulaşmadan sonlandırılır, çünkü öncelikle bu deneyler üzerinde yeterince düşünülmemiş ve deneyler tasarlanmamıştır, böyle durumlarda öngörü ve planlama eksikliği nedeniyle oluşan boşluk en iyi veri analizi yöntemi kullanılsa dahi doldurulamaz. Bu bölümde deneysel tasarım ve optimizasyonun temel kavramları verilecek, herhangi bir yeni deneysel çalışmaya başlamadan önce çok dikkatle değerlendirilmesi ve kullanılması gereken yöntemler de özetlenecektir.

Faktör kavramı ilk olarak Bölüm 3 de kullanılmıştı. Faktör, bir deneyden elde edilen sonuçları etkileyen herhangi bir deneysel koşula verilen isimdir. Kısım 3.9 da verilen örnekte, çözeltinin floresans sinyalinin çözeltinin saklandığı koşullara bağlı olduğu gösterilmişti. Bu deneyde faktör, çözeltinin saklandığı koşullardır ve araştırmacı tarafından değiştirilebildiği için de **kontrollü faktör** olarak adlandırılır. Kısım 4.3 de verilen diğer bir örnekte ise, bir varilin farklı kısımlarından alınan tuz örnekleri saflık açısından kontrol edilmişti. Bu örnekte ilgili faktör ise varilin tuz alınan bölümüdür ve rastgele seçilmiştir. Bu nedenle de bu faktör, **kontROLSÜZ faktör** olarak adlandırılır. Olası ‘değerler’ sayısal bir şekilde düzenlenemediği için bu faktörlerin her ikisine de **nitel** faktörler adı verilir. Olası değerlerin sayısal olarak düzenlenebildiği, örneğin sıcaklık gibi, faktörlere ise **nicel** faktörler denir. Bir faktörün aldığı farklı değerlere ise farklı **seviyeler** adı verilmektedir.

Bölüm 3 ve 4 de gösterildiği gibi, bu deneyler varyans analizi (VA) içeren hesaplamalara bir giriş teşkil etmesi amacıyla verilmiştir. Sonuçları etkileyecek faktörleri ortaya çıkaracak deneysel koşullar hakkında herhangi bir bilgi verilmediğinden bu durum deneysel tasarıma bir örnek teşkil etmez. Gerçekte floresans deneyi daha başka faktörlerden de etkilenebilir. Bu faktörlere örnek olarak, çevre sıcaklığı, her deneyde aynı floresans spektrometresinin kullanılıp kullanılmadığı veya hesaplamaların aynı gün içerisinde, aynı kişi tarafından yapılıp yapılmadığı verilebilir. Bu faktörlerden herhangi biri gözlenen davranışın esas nedeniyse, bulunan saklama koşullarının etkisi geçerliliğini yitirecektir. Bir deneyden doğru bir sonuç elde etmek isteniyorsa, sonucu etkileyecek bir çok değişik faktörün belirlenmesi ve eğer mümkünse kontrol edilmesi gerektiği açıkça görülmektedir.

DeneySEL tasarım terimi genellikle şu seviyeleri tanımlamak için kullanılır

1 deney sonuçlarını etkileyebilecek faktörlerin belirlenmesi;

- 2 kontrol edilemeyen faktörlerin etkisini en aza indirecek şekilde deneyin tasarlanması;
- 3 mevcut değişik faktörlerin etkisini ayırdedebilmek için istatistiksel analiz yapılması.

Deney sonuçları bir çok faktör etkileyeceğinden, oldukça karmaşık deneysel tasarımlar da gerekebilir. Bu faktörlerin en iyi uygulama seviyesinin seçimi, yani deneysel koşulların optimize edilmesi için de oldukça ayrıntılı çalışmalara gerek duyulacaktır. Bu yöntemler ve bir sonraki bölümde verilecek çok değişkenli yöntemlerin de aralarında bulunduğu yöntemleri tanımlamak için genel olarak **kemometri** terimi kullanılır.

7.2 Rastgeleleştirme ve kümeleme

Tek-yollu (ve diğer) varyans analizinin (VA) varsayımlarından birisi kontrolsüz varyasyonun tümüyle rastgele meydana geldiğidir. Bu varsayıma rağmen, belirli bir zaman aralığı içerisinde yapılan ölçümlerde basınç, sıcaklık, araçların eskimesi vb. gibi kontrolsüz faktörlerde meydana gelen değişiklikler, sonuçlarda belirli bir eğilimin oluşmasına neden olabilirler. Ardışık ölçümlerdeki hatalar *birbirleriyle ilişkili* olduklarından kontrolsüz varyasyon nedeniyle oluşan hatalar artık rastgele olmayacaklardır. Fakat, **rastgeleleştirme** tekniği kullanılarak bu sorunun kolayca üstesinden gelinebilir. Bir tek faktörün etkisinin kıyaslanmasının arzu edildiği bir durumu düşünelim. Örneğin, üç farklı seviyede (0.1M, 0.5M ve 1.0M) bulunan sulu perklorik asit çözeltisi derişiminin, kinin bileşiminin (çoğunlukla floresans spektrometrisinde birincil standart olarak kullanılır) floresans şiddetine etkisinin kıyaslandığını varsayalım. Her bir durumda, yani her bir perklorik asit çözeltisi içerisinde dört adet ardışık floresans şiddeti ölçülecektir. Önce 0.1M, sonra 0.5M, daha sonra da 1M asit içerisinde bu dört ölçümü yapmak yerine, rastgele sayılar tablosu kullanarak rastgele bir sırada 12 adet deney yapılabilir. Her bir işleme ait deney bir numara verilerek belirlenir.

0.1M	0.5M	1M
01 02 03 04	05 06 07 08	09 10 11 12

(Her numarada aynı sayıda rakam olduğuna dikkat ediniz). Rastgele sayılar tablosuna (bkz. Tablo A.8) keyfi bir noktadan girilerek alınan bir sayıdan, sayı çiftleri 00 ve 13 ile 99 arasındaki sayılar dışlanarak tekrar tekrar okunur. Bu sıranın 02, 10, 04, 03, 11, 01, 12, 06, 08, 07, 09, 05 olduğu varsayalım. Daha sonra yukarıda verilen numaralar kullanılarak farklı asit seviyelerinde yapılacak ölçümlerin sırası da 0.1M, 1M, 0.1M, 0.1M, 1M, 0.1M, 1M, 0.5M, 0.5M, 0.5M, 1M, 0.5M olacaktır. Ölçümlerin rastgele bir sırada yapılması sonucunda her bir asit seviyesinde kontrolsüz faktörler nedeniyle oluşan hatalar da rastgele olacaktır.

Tam rastgeleleştirmenin bir dezavantajı da, deneysel materyaldeki herhangi bir doğal alt grubun avantajının kullanılamamasıdır. Örneğin, bu örnekte verilen 12 ölçümün tamamının aynı gün içerisinde yapılamadığı ve birbiri ardına gelen dört güne bölündüğünü varsayalım. Daha önceki sıra kullanıldığında durum aşağıdaki gibi olacaktır:

1. Gün	0.1M	1M	0.1M
2. Gün	0.1M	1M	0.1M
3. Gün	1M	0.5M	0.5M

4. Gün 0.5M 1M 0.5M

Bu şekilde yapılan bir tasarımda kinin çözücüsü olarak kullanılan 0.1M perklorik asitle yapılacak tüm ölçümler ilk iki günde (şans eseri), buna karşılık 0.5M perklorik asitle yapılacak tüm ölçümler ise son iki günde yer alacaktır. Eğer bu iki asit seviyesi arasında bir fark gözlenmişse, bu farkın gerçek mi, yoksa iki işlemin farklı günlerde yapılmasından mı kaynaklandığını söylemek mümkün olmayacaktır. Daha iyi bir tasarım, her bir işlemi rastgeleştirilmiş bir sırada, günde bir kez yaparak gerçekleştirilebilir. Örneğin:

1. Gün 0.1M 1M 0.5M
 2. Gün 0.1M 0.5M 1M
 3. Gün 1M 0.5M 0.1M
 4. Gün 1M 0.1M 0.5M

Her bir işlem için bir ölçüm içeren sonuç grubu (burada, her bir günde yapılan ölçümler) **küme** olarak, bu tür tasarım ise **rastgeleştirilmiş küme** tasarımı olarak adlandırılır. Rastgeleleştirmeyi hiç kullanmayan daha ileri tasarımlar da vardır, bu tasarımlar Kısım 7.4 de anlatılacaktır.

7.3 İki-yollu varyans analizi

Eğer bir deneyin sonuçları iki faktörden etkileniyorsa, bu faktörlerin etkilerini çalışmak için iki-yollu varyans analizinin kullanılması gereklidir. Tablo 7.1, bu yöntemin genel uygulama şeklini göstermektedir. N adet ölçümden her biri, x_{ij} , **işlem seviyeleri** ve **kümelere** adı altında sınıflandırılırlar: bu ikincisi bir önceki kısımda gösterilmişti. (Bu terimler ilk olarak varyans analizinin R.A. Fisher tarafından tarımsal deneylerde kullanımından türetilmiştir, halen de kullanılmaktadır.) Alışıldık semboller kullanılarak c adet işlem seviyesi ve r adet küme olacağından $N=cr$ olacaktır. Satırların toplamı (T_1, T_2, \dots) ve sütunların toplamı ($T_{.1}, T_{.2}, \dots$) ayrıca, hesaplamalarda kullanıldığı için büyük toplam T verilmiştir. (Satır ve sütun toplamlarında kullanılan noktalar her bir durumda iki faktörden sadece birinin çalıştığını hatırlatmaktadır.) Üç farklı kaynaktan, yani işlemler-arası, kümeler-arası ve deneysel hatadan kaynaklanan varyasyonları hesaplamak için kullanılan formüller Tablo 7.2 de verilmiştir. Bu formüllerin türetilmesi burada ayrıntılarıyla verilmeyecektir: temel olarak tek-yollu VA formüllerine çok benzemektedirler (Kısım 3.9) ve Kaynaklar kısmında listelenen kitaplarda daha ileri bilgi ve ayrıntı bulunabilir.

Tablo 7.1 İki-yollu varyans analizinin genel tablo şekli

	İşlem						Satır toplamı
	1	2	...	j	...	c	
Küme 1	x_{11}	x_{12}	...	x_{1j}	x_{1c}	...	T_1
Küme 2	x_{21}	x_{22}	...	x_{2j}	x_{2c}	...	T_2
·	·	·	...	·	·	...	·
Küme i	x_{i1}	x_{i2}	...	x_{ij}	x_{ic}	...	T_i
·	·	·	...	·	·	...	·
Küme r	x_{r1}	x_{r2}	...	x_{rj}	x_{rc}	...	$T_{.c}$
Sütun toplamı	$T_{.1}$	$T_{.2}$		$T_{.j}$			T =büyük toplam

Tek-yollu VA hesaplamalarında olduğu gibi hesaplamalar T^2/N teriminin sürekli tekrar edildiği ve kalıtsal (rastgele deneysel) hatanın da çıkarma yoluyla elde edildiği gerçeği yardımıyla basitleştirilebilirler. Bu deneysel hatanın, her bir işlem seviyesi ve küme kombinasyonunda tek bir ölçüm yapılsa dahi elde edilebileceği not edilmelidir (örn. aşağıda verilen örnekte her bir şelat yapıcı madde her gün sadece bir kez test edilmiştir).

Tablo 7.2 İki-tarafli VA hesaplamaları için gerekli formüller

Varyasyon Kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi
İşlemler-arası	$\sum T_{.j}^2 / r - T^2 / N$	$c - 1$
Küme-arası	$\sum T_{i.}^2 / c - T^2 / N$	$r - 1$
Kalıntı	çıkarma işlemiyle	çıkarma işlemiyle
Toplam	$\sum \sum x_{ij}^2 - T^2 / N$	$N - 1$

ÖRNEK 7.3.1

Sulu çözelti ortamından metal iyonlarını ekstrakte etmek amacıyla kullanılan farklı türden şelat yapıcı maddelerin, ekstraksiyon verimini (%) kıyaslamak amacıyla bir deney düzenlenmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Şelat yapıcı madde				
Gün	A	B	C	D
1	84	80	83	79
2	79	77	80	79
3	83	78	80	78

Her gün, metal iyon çözeltisi (belirtilen derişimde) taze olarak hazırlanmış ve ekstraksiyon, rastgele bir sırayla alınan şelat yapıcı madde kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Bu deneyde farklı şelat yapıcı maddeler kullanmak, kontrollü bir faktördür, çünkü şelat yapıcı maddeler deneyi yapan kişi tarafından seçilmişlerdir. Deneyin yapıldığı gün içerisinde ise, laboratuvar sıcaklığı, basıncı vs. ve ayrıca metal iyonu derişiminde meydana gelen küçük değişiklikler kontrolsüz varyasyonlara neden olacaktır, yani deneyin yapıldığı gün rastgele bir faktördür. Kontrollü faktör nedeniyle oluşan anlamlı bir etkinin VA ile nasıl test edilebileceği veya kontrolsüz bir faktörün varyansının nasıl hesaplanacağı önceki bölümlerde anlatılmıştı. Her iki faktörün de mevcut olduğu bu deneyde iki-yollu VA, iki farklı şekilde kullanılabilir: (i) farklı şelat yapıcı maddelerin etkilerinin anlamlı bir şekilde farklı olup olmadığı test edilebilir ve (ii) gündengüne varyasyonun ölçümlerde rastgele hatalar nedeniyle oluşan varyasyondan anlamlı bir şekilde büyük olup olmadığı test edilebilir ve eğer büyükse, gündengüne varyasyonun varyansının hesaplanmasında da kullanılabilir. Tek-yollu VA de olduğu gibi, her bir ölçümden keyfi bir sayı çıkarmak suretiyle hesaplamalar basitleştirilebilir. Aşağıda verilen tablo her birinden 80 çıkartılmış ölçümleri göstermektedir.

Küme	İşlemler				Satır toplamı, T_i	T_i^2
	A	B	C	D		
Gün 1	4	0	3	-1	6	36
Gün 2	-1	-3	0	-1	-5	25
Gün 3	3	-2	0	-2	-1	1
Sütun top. T_j	6	-5	-3	-4	0= Büyük toplam, T	$\sum T_i^2 = 62$

$T^2_{.j}$	36	25	9	16	$\sum T^2_{.j} = 86$	
------------	----	----	---	----	----------------------	--

Ayrıca $r=3$, $c=4$, $N=12$ ve $\sum_i \sum_j x_{ij}^2 = 54$ dür.

VA tablosunun hesaplanması aşağıdaki sonuçları verecektir.

Varyasyon Kaynağı	Kareler toplamı	S.D.	Ortalama kare
İşlemler-arası	$86/3-0^2/12=28.6667$	3	$28.6667/3=9.5556$
Kümeler-arası	$62/4-0^2/12=15.5$	2	$15.5/2=7.75$
Kalıntı	çıkarma ile=9.8333	6	$9.8333/6=1.6389$
Toplam	$54-0^2/12=54.0$	11	

Kareler toplamının kalıntısı hesaplanırken çıkarma işlemi yapıldığından, farkın küçük olduğu durumlarda yapılacak önemli hatalardan kaçınmak için mümkün olduğunca fazla anlamlı rakam kullanılması gerektiği not edilmelidir.

Bu işlemin işlemler-arası ve kümeler-arası etkileri birbirinden ayırdığını belirtmek okuyucu açısından daha öğretici olabilir. Örneğin, bir küme içerisindeki tüm değerler belirli bir miktar artırıldığında ve kareler toplamı yeniden hesaplandığında, kümeler-arası ve toplam kareler toplamı değişirken, işlemler-arası ve kalıntı kareler toplamının değişmeden kaldığı görülecektir.

Eğer ekstraksiyon verimi ve günden-güne varyasyon arasında bir fark yoksa, üç ortalamakarenin tümü σ_0^2 değerini, yani deneysel hata nedeniyle oluşan rastgele varyasyonun varyansını vermelidir (bkz. Kısım 3.9). Tek-yollu varyans analizinde olduğu gibi, tahmini varyansların anlamlı bir şekilde farklı olup olmadığını görmek için F -testi kullanılır. İşlemler-arası ortalama kareyle, kalıntisal ortalama karenin kıyaslanması aşağıdaki sonucu verecektir:

$$F = 9.5556/1.6389 = 5.83$$

Tablo A.3 den bulunan kritik $F_{3,6}$ değeri 4.76 (tek-tarafli, $P=0.05$), varyanslar arasındaki farkın anlamlı olduğunu göstermektedir, yani, farklı şelat yapıcı maddelerin ekstraksiyon verimleri %5 seviyesinde anlamlı bir şekilde farklıdır. Kümeler-arası (yani, günler-arasının) ve kalıntisal ortalama karenin kıyaslanması aşağıdaki sonucu verecektir:

$$F = 7.75/1.6389 = 4.73$$

Kritik değer 5.14 olduğundan günler arasında anlamlı bir farklılık yoktur. Fakat, kümeler-arası ortalama kare, kalıntisal ortalama kareden anlamlı bir şekilde büyüktür. Eğer deney kümelenmemiş olsaydı deneysel hatanın hesaplanmasında bu iki etki birleşecek ve deney muhtemelen farklı *işlemlerin* anlamlı bir şekilde farklı sonuçlar üretip üretmediğini belirleyemeyecekti. Eğer günler arasındaki fark önemli bulunmuş *olsaydı*, sıcaklık, basınç, çözelti hazırlanması vb. diğer faktörlerin de etkili olduğu görülecekti. Kümeler-arası ortalama karenin $\sigma_0^2 + c\sigma_b^2$ değerinin yaklaşık değerini verdiği gösterilebilir, burada, σ_b^2 değeri rastgele günden-güne değişim varyansıdır. Kalıntisal ortalama kare σ_0^2 değerinin yaklaşık bir değeri olduğundan, σ_b^2 değerinin yaklaşık değeri bulunabilir.

Bu örnek, bir deneyin gerçekleştirilmeden önce tasarlanmasının faydalarını açık bir şekilde ortaya koymaktadır. Her birisi aynı sayıda ölçüm içeren bir kümelenmiş ve bir de kümelenmemiş olarak yapılan deneyden ilki daha duyarlıdır ve daha fazla bilgi vericidir. Bir deneyin duyarlılığı rastgele varyasyonun büyüklüğüne bağlıdır: bu değer ne kadar küçükse, işlemler arasında belirlenebilecek fark da küçülür. Kümelenmemiş bir deneyde günden-güne varyasyondan gelen katkılar da bulunacağından rastgele varyasyon daha büyük bulunacak ve duyarlılık da azalacaktır.

Yukarıda verilen iki yollu VA hesaplamaları, şelat yapıcı maddelerin ve eğer varsa günlerin etkilerinin toplanabilir olduğu ve *birbirini etkilemediği* varsayımı üzerine kurulmuştur. Bu nokta ileride kısım 7.5 de daha ileri boyutta tartışılacaktır.

7.4 Latin kareleri ve diğer tasarımlar

Bazı deneysel tasarımlarda, yapılan deneylerin sayısını büyük ölçüde artırmadan fazladan bir faktörün daha hesaba katılması mümkündür. Bir önceki kısımda verilen ve ölçümlerin yapıldığı günün saati gibi kontrolsüz bir faktörün hesaba katılmadığı şelat yapıcı maddeyle yapılan çalışma bu konuda basit bir örnek olarak verilebilir. Bir gün içerisinde çözeltilerde meydana gelen bozulmadan doğan sistematik varyasyon veya laboratuvar sıcaklığında meydana gelen bir yükselme nedeniyle sonuçlarda bir eğilim ortaya çıkmış olabilir.

Böyle durumlarda, eğer *eşit sayıda* küme ve işlem mevcutsa (bir önceki örnekte böyle değildir) böyle bir fazladan faktörün ayrılmasını sağlayacak deneysel bir tasarım kullanılabilir. İşlemlerin A, B ve C şeklinde basitçe etiketlendiğini ve olası tasarımın aşağıdaki gibi yapıldığını düşünelim.

1. Gün	A	B	C
2. Gün	C	A	B
3. Gün	B	C	A

Her bir işlemin, her satır ve her sütunda yalnızca bir kez tekrar edildiği bu küme tasarımı **Latin kareleri** olarak bilinir. Bu tasarım, mevcut varyasyonu işlemler-arası, kümeler-arası, günün saatleri-arası ve rastgele deneysel hata bileşenlerine ayırmaya yardımcı olur. Kümelerin ve işlemlerin eşit sayıda olması zorunluluğunu ortadan kaldıran daha karmaşık tasarımlar da mevcuttur. Eğer küme ve işlem sayısı üçten daha fazlaysa, çok sayıda Latin kareleri tasarımının mümkün olduğu açıkça görülmektedir (bunlardan biri rastgele seçilebilir). Şimdiye kadar tartışılan deneysel tasarım türleri, ölçümlere faktörlerin mümkün olan tüm kombinasyonlarını sunması nedeniyle **çapraz-sınıflandırılmalı** tasarım olarak adlandırılır. Fakat diğer durumlarda (örneklerin farklı laboratuvarlara gönderildiği ve her bir laboratuvarında iki ya da daha fazla analizcinin örnekleri analiz ettiği durumlarda), kullanılan tasarımlar analizciler kendi laboratuvarları dışında bir laboratuvarında ölçüm yapmadıklarından **içiçe geçmeli** veya **hiyerarşik** tasarımlar olarak adlandırılırlar. Kısmen çapraz-sınıflandırılmalı, kısmen de içiçe geçmeli karışık tasarımların yapılması da mümkündür.

7.5 Etkileşimler

Kısım 7.3 de verilen örnekte, iki-yollu VA hesaplamalarında iki faktörün (şelat yapıcı madde ve günler) etkisinin toplanabilir olduğunun varsayıldığı görülmüştü. Bunun anlamı eğer, örneğin, A ve B şeklinde iki şelat yapıcı madde varsa ve her iki gün içerisinde ikisi birden çalışılıyorsa elde edilecek sonucun büyük olasılıkla aşağıdaki gibi olacağıdır.

		<i>Şelat yapıcı madde</i>	
		A	B
1. Gün	80	82	

2. Gün 77 79

Buna göre A yerine B şelatlaştırıcısının kullanılması her iki gün içerisinde ekstraksiyon verimliliğinde %2 artışa neden olmuştur; ve hangi şelatlandırıcı kullanılırsa kullanılsın ikinci gün elde edilen ekstraksiyon verimi birinci günden %3 daha düşüktür. Gösterilen basit tablodan, üç ölçüm bilindiğinde dördüncüsünün tahmin edilebileceği anlamı çıkartılabilir. İkinci gün B şelatlandırıcısı için ekstraksiyon veriminin %79 yerine %83 bulunduğunu varsayalım. Bu durumda iki madde arasındaki farkın ölçümlerin alındığı günle ilişkili olduğu veya iki gün içinde elde edilen sonuçlar arasındaki farkın kullanılan maddeye bağlı olduğu sonucuna varılacaktır. Bunun anlamı ise sonuçları etkileyen iki faktör arasında bir **etkileşme** olduğudur. Bu tür etkileşmeler uygulamada son derece önemlidir: yapılan yeni çalışmalar, kimya endüstrisindeki süreçlerin üçte ikisinin, toplanabilir faktörlerin tersine, etkileşmeli faktörlerden etkilendiğini göstermektedir.

Ne yazık ki, etkileşmelerin belirlenmesi yukarıdaki örnekte görüldüğü gibi kolay değildir ve rastgele hataların varlığı durumu daha da karışık hale getirir. Yukarıdaki gibi basit bir tabloya iki-yollu VA uygulandığında kalıntısız kareler toplamının sıfır olduğu, fakat bu dört değerden herhangi biri değiştirildiğinde bu durumun da değiştiği görülecektir. Bu şekildeki bir deneysel tasarımla sıfırdan farklı bir kalıntısız kareler toplamının rastgele hatalar, iki faktör arasındaki etkileşmeler veya bu etkilerin her ikisi nedeniyle oluşup oluşmadığını söylemek mümkün değildir. Bu sorunu çözmek için her bir hücredeki ölçümler mutlaka tekrar edilmelidir. Bu tekrarın yapılma şekli oldukça önemlidir: ölçümler öyle bir şekilde yapılmalıdır ki, tüm rastgele hata kaynakları her bir durumda bulunmalıdır. Buna göre, verilen örnekte farklı şelat yapıcı maddelerle yapılan deneylerde eğer farklı cam veya başka malzemeler kullanılmışsa, her gün, her bir şelat yapıcı maddeyle tekrar edilen ölçümlerde de farklı malzemelerin kullanılması gerekir. Eğer bu tekrarlar yapılırken aynı malzemeler kullanılırsa ölçümlerdeki rastgele hatalar daha küçük bulunur. Tekrarlar uygun bir şekilde yapıldığında, etkileşme kareler toplamı ve rastgele hataların birbirinden ayrılabilmesi yöntemi aşağıdaki yeni örnek üzerinde gösterilmiştir.

ÖRNEK 7.5.1

Sıvı absorbans standardı olarak bir çözeltinin kullanılabilirliğini araştırmak için yapılan bir deneyde molar absorplama katsayısı, ϵ , üç farklı derişimde çözelti kullanılarak dört farklı dalga boyunda belirlenmiştir. Her bir derişim ve dalga boyu kombinasyonu için iki kez ölçüm yapılmıştır. Ölçümlerin yapılma sırası rastgeleştirilmiştir. Sonuçlar Tablo 7.3 de sunulmuştur: hesaplamaları kolaylaştırmak için ölçülen değerler 100 ile bölünerek tabloya yerleştirilmiştir.

Tablo 7.4 ise bu sonuçlar için Minitab hesaplamalarının sonuçlarını göstermektedir. (Bu programın etkileşmeli iki-yollu VA hesaplamaları için kullanılması sırasında, toplanabilir bir model seçmekten kaçınmak gerekir: çünkü bu model arzu edilen etkileşme etkisini yok sayar. Excel de iki-yollu VA hesaplamalarında etkileşme etkisini dikkate alacak olanaklar sunar.)

Tablo 7.3 Deneyde alınan ölçümlerin sonuçları

Derişim, g L ⁻¹	Dalga boyu, nm			
	240	270	300	350
0.02	94, 96	106, 108	48, 51	78, 81
0.06	93, 93	106, 105	47, 48	78, 78

0.10 93, 94 106, 107 49, 50 78, 79

Tablo 7.4 Örnek 7.5.1 için Minitab çıktısı**İki yollu varyans analizi**

Analysis of variance for response

Source	DF	SS	MS
Conc.	2	12.33	6.17
Wavelength	3	11059.50	3686.50
Interaction	6	2.00	0.33
Error	12	16.00	1.33
Total	23	11089.83	

Hesaplamanın ilk aşaması hücre toplamlarının bulunmasıdır. Bu işlemin yapılışı ve hesaplamalarda gereken diğer büyüklükler Tablo 7.5 de verilmiştir. Daha önce olduğu gibi T_i değeri, i .nci satırın, T_j değeri j .ci satırın toplamını, T ise büyük toplamı gösterir.

Tablo 7.6 İki-yollu VA hesaplamaları için hücre toplamları

	240 nm	270 nm	300 nm	350 nm	T_i	T_i^2
0.02 g L ⁻¹	190	214	99	159	662	438244
0.06 g L ⁻¹	186	211	95	156	648	419904
0.10 g L ⁻¹	187	213	99	157	656	430336
T_j	563	638	293	472	$T=1966$	
T_j^2	316969	407044	85849	222784		
		$\Sigma_j T_{j,j}^2 = 1032646$		$\Sigma_i T_i^2 = 1288484$		

Daha önce olduğu gibi, burada da satırlar-arası, sütunlar-arası ve toplam kareler toplamı hesaplanır. Her bir hesaplamada T^2/nrc terimine ihtiyaç duyulur (burada n , her bir hücredeki tekrar ölçümlerin sayısı, bu durum için 2 dir, r satır sayısı ve c sütun sayısıdır). Bu terim bazen **düzeltilme terimi**, C , olarak da adlandırılır. Buna göre:

$$C = T^2/nrc = 1966^2/(2 \times 3 \times 4) = 161048.16$$

Kareler toplamı artık hesaplanabilir:

$$\begin{aligned} \text{Satırlar-arası kareler toplamı} &= \sum_i T_i^2 / nc - C \\ &= 1288484/(2 \times 4) - 161048.16 \\ &= 12.33 \end{aligned}$$

$r - 1 = 2$ serbestlik derecesiyle.

$$\begin{aligned} \text{Sütunlar-arası kareler toplamı} &= \sum_j T_j^2 / nr - C \\ &= 1032646/(2 \times 3) - 161048.16 \\ &= 11059.50 \end{aligned}$$

$c - 1 = 3$ serbestlik derecesiyle.

$$\text{Toplam kareler toplamı} = \sum x_{ijk}^2 - C$$

Burada x_{ijk} , i .nci satır ve j .inci sütundaki k .inci aynen tekrardır, yani $\sum x_{ijk}^2$ Tablo 7.3 de verilen bireysel ölçümlerin karelerinin toplamıdır.

$$\begin{aligned} \text{Toplam kareler toplamı} &= 172138 - 161048.16 \\ &= 11089.83 \end{aligned}$$

$nrc - 1 = 23$ serbestlik derecesiyle.

Rastgele hatalar nedeniyle oluşan varyasyon (genellikle **kalıntisal varyasyon** olarak adlandırılır), hücreler-içi varyasyondan, yani tekrarlar-arası varyasyondan hesaplanır.

Kalıntisal kareler toplamı = $\sum x_{ijk}^2 - \sum T_{ij}^2 / n$ olacaktır. Burada T_{ij} değeri i .nci satır ve j .inci sütundaki hücre toplamıdır, yani i .nci satır ve j .inci sütundaki tekrar ölçümlerinin toplamıdır.

$$\begin{aligned} \text{Kalıntı kareler toplamı} &= \sum x_{ijk}^2 - \sum T_{ij}^2 / n \\ &= 172138 - 344244/2 \\ &= 16 \end{aligned}$$

$(n - 1)rc = 12$ serbestlik derecesiyle.

Etkileşme kareler toplamı ve serbestlik derecesi artık çıkarma yapılarak bulunabilir. Her varyasyon kaynağı kalıntisal kareler toplamıyla kıyaslanarak anlamlı olup olmadığı test edilir. Bu hesaplamaların sonuçları aşağıda özetlenmiştir.

1 Etkileşme. Etkileşme kareler ortalamasının kalıntisal kareler ortalamasından daha küçük olduğu açıkça görülmektedir ve bu nedenle de anlamlı değildir.

2 Sütunlar-arası (yani dalgaboyları-arası). Bu oldukça anlamlıdır çünkü,

$$F = 3686.502/1.3333 = 2765$$

$F_{3,12}$ için kritik değer 3.49 ($P=0.05$) dur. Absorbans dalga boyuna bağlı olduğundan zaten anlamlı bir sonuç beklenmektedir.

3 Satırlar-arası (yani derişimler-arası). Aşağıdaki gibi:

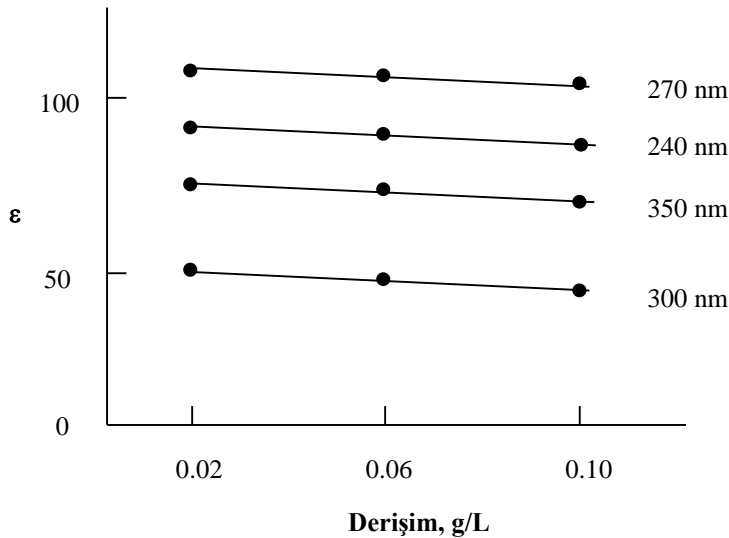
$$F = 6.17/1.3333 = 4.63$$

$F_{2,12}$ için kritik değer 3.885 ($P=0.05$) olması, satırlar-arası varyasyonun çok büyük olduğunu ve rastgele varyasyondan kaynaklandığının söylenemeyeceğini göstermektedir: yani çözelti bir absorbans standardı olarak kullanılmaya uygun değildir. Şekil 7.1 de molar absorplama katsayıları dalga boyuna karşı grafiğe geçirilmiş, aynı derişime sahip değerler bir doğruyla birleştirilmiştir. Bu grafik, analizin sonucunu aşağıda verildiği şekilde açıklar:

1 doğrular paralel olduğundan etkileşme yoktur;

2 doğrular tam yatay olmadığından, molar absorplama katsayısı derişimle değişmektedir;

3 doğruların grafikte farklı yüksekliklerde bulunması molar absorplama katsayısının dalga boyuna bağlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 7.3 İki-terafı VA örneğinde ilişkiler (Örnek 7.5.1).

Yukarıdaki hesaplamalarda kullanılan formüller Tablo 7.6 da özetlenmiştir. Bu deneyde her iki faktör de, yani dalga boyu ve çözelti derişimi kontrollü faktörlerdir. Analitik kimyada VA nin önemli uygulamalarından birisi, optimizasyon deneylerinde iki veya daha fazla kontrollü faktörün ve bu faktörlerin birbirleriyle etkileşmelerinin incelenmesidir. Bu nokta kısım 7.7 de tartışılacaktır.

Tablo 7.6 İki-terafı etkileşmeli VA hesaplamaları için formüller

Varyasyon Kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi
Satırlar-arası	$\sum_i T_i^2 / nc - C$	$r - 1$
Sütunlar-arası	$\sum_j T_j^2 / nr - C$	$c - 1$
Etkileşme	Çıkarma işlemiyle	Çıkarma işlemiyle
Kalıntısal	$\sum x_{ijk}^2 - \sum T_{ij}^2 / n$	$rc(n - 1)$
Toplam	$\sum x_{ijk}^2 - C$	$rcn - 1$

Kısım 4.12 de tartışıldığı gibi, VA nin diğer bir önemli uygulaması da işbirlikli araştırmalarda laboratuvarların arasındaki duyarlık ve doğruluğun incelenmesidir. Tam bir işbirlikli yargılamada bir dizi laboratuvara bir çok farklı türde örnek gönderilir ve her bir laboratuvar, her bir örnek üzerinde bir dizi ardışık ölçüm yapar. Sonuçların matematiksel analizi belirtilen şu kareler toplamalarını üretecektir: laboratuvarlar-arası, örnekler-arası, laboratuvar-örnek etkileşmesi, ve kalıntısal. Böyle bir deneyin amacı, ilk olarak, laboratuvar ile örnek arasında bir etkileşmenin olup olmadığını test etmek, yani bazı örnekler için bazı laboratuvarların beklenmedik bir şekilde düşük ve yüksek sonuçlar elde edip etmediğini test etmek olabilir. Bu test, etkileşme ve kalıtı kareler toplamının kıyaslanmasıyla gerçekleştirilir. Eğer etkileşme yoksa, bu durumda laboratuvarların anlamlı bir şekilde farklı sonuç üretip üretmedikleri test edilir, yani laboratuvarlar arasında sistematik bir farklılık olup olmadığı araştırılır. Eğer varsa, bu durumda laboratuvar-ıçi varyans hesaplanabilir. Bununla birlikte, eğer anlamlı bir etkileşme varsa, laboratuvarlar arasındaki farklılığın anlamlı olup olmadığını test edilmesi çok fazla önemli değildir.

İki-yollu VA nin geçerli olabilmesi için aşağıdaki koşulların mutlaka mevcut olması gereklidir (bkz. ayrıca Kısım 3.10):

1 Faktörlerin seviyelerinin bütün kombinasyonlarının rastgele hataları aynı olmalıdır.

2 Rastgele hatalar yaklaşık normal bir dağılım göstermelidir.

7.6 Her-seferinde-bir tasarımıyla faktöriyel tasarımın karşılaştırılması

Bir önceki örnekteki benzer şekilde yanıt değişkeninin (yani, molar absorpsiyon katsayısının) seçilen bir faktör seviyesinde tüm mümkün kombinasyonları kullanılarak ölçüldüğü bir deney **tam faktöriyel tasarım** olarak adlandırılır. Bu deneysel tasarımın, sırasıyla her bir faktör incelenirken diğer faktörlerin sabit seviyede tutulduğu klasik yaklaşıma tamamen aykırı olduğuna okuyucu dikkat etmelidir. Yanıtın faktör seviyesine bağlı olup olmadığının test edildiği deneylerde, klasik tasarım yerine faktöriyel tasarım kullanılmasının iki temel nedeni vardır:

1 Faktöriyel deneyler, etkileşimleri saptayarak hesaplama yapılmasını sağlar. Her-seferinde-bir şeklinde tasarlanmış deneyler bu konuda yetersiz kalırlar;

2 Eğer faktörlerin etkisi toplanabilir ise, bu durumda aynı duyarlılığı elde etmek için faktöriyel tasarım klasik yaklaşımdan daha az sayıda ölçüme ihtiyaç duyar. Bu nokta molar absorpsiyon deneylerine geri dönülerek görülebilir. Burada dalga boyunu değiştirmenin etkisini hesaplayabilmek için 24 ölçümün tamamı ve derişimi değiştirmenin etkisini hesaplayabilmek için de yine *aynı* 24 ölçümün tamamı kullanılmıştır. Her-seferinde-bir şeklinde tasarlanmış bir deneyde, ilk olarak, derişimin sabitlenmesi gerekecektir ve dalga boyunu değiştirmenin etkisi için aynı duyarlılığı elde etmek amacıyla, her bir dalga boyunda 6 adet ölçüm yapılması gerekecektir, yani ölçümlerin tamamı 24 olacaktır. Daha sonra dalga boyu sabitlenerek farklı derişimlerde 24 ölçüm daha yapılması gerekecektir. Yani tamamı 48 olacaktır. Genelde k adet faktör içeren bir durumda, faktöriyel bir yaklaşımla aynı duyarlılığı elde etmek için, klasik yaklaşımda k kere fazla ölçüm yapılması gerekmektedir.

7.7 Faktöriyel tasarım ve optimizasyon

Bir çok analitik teknikte kullanılan ölçüm sisteminin verdiği yanıt kullanıcının kontrolü altında olan bir dizi deneysel faktöre bağlıdır. Örneğin, enzim çalışmalarında doğrudan veya dolaylı olarak reaksiyon hızının ölçülmesi gerekir. Verilen bir deneyde reaksiyon hızı, sıcaklık, pH, iyonik kuvvet, tampon çözeltinin kimyasal bileşimi ve enzim derişimi vs. faktörlere bağlı olacaktır. Belirli bir uygulamada bu faktörlerin seviyelerini (örneğin) reaksiyon hızının mümkün olduğunca yüksek olmasını sağlayacak şekilde ayarlamak da önemli olacaktır. Bu en uygun faktör seviyesinin belirlendiği sürece **optimizasyon** adı verilir. Bir çok optimizasyon yöntemi daha sonraki kısımlarda ayrıntılarıyla tartışılacaktır. Fakat optimizasyon süreci başlamadan önce hangi faktörlerin ve bunların arasındaki hangi etkileşimlerin yanıtı önemli derecede etkileyeceğinin belirlenmesi gerekmektedir: ayrıca gereksiz deneylerle zaman ve kaynakların kaybını önlemek açısından hangi faktörlerin yanıtı etkilemediği veya çok az etkilediğini bilmek de çok değerlidir.

Bu tür çalışmalar her bir faktörün genellikle 'düşük' ve 'yüksek' olarak bilinen iki seviyede bulunduğu bir faktöriyel deney yaparak gerçekleştirilir. Nicel değişkenlerin söz konusu olduğu bir durumda 'düşük' ve 'yüksek' terimleri bilinen anlamlarıyla kullanılırlar. Seviyelerin isabetli bir şekilde seçiminde ilke olarak araştırmacının bilgisi, deneyimi ve kullanılan sistemin kısıtlamaları önemli rol oynar, örneğin, çözücü eğer su ise ancak 0-100°C arasında bir sıcaklık aralığı kullanılabilir. Seviyelerin seçimini etkileyen bazı sorunlar aşağıda tartışılmıştır. Nitel bir değişken için 'düşük' ve 'yüksek' terimleri ise

farklı koşul çiftlerini temsil eder, örneğin, bir katalizörün ortamda bulunması veya bulunmaması, mekanik veya magnetik karıştırma, analiz edilen örneğin toz veya granüle olması vs. Şimdiye kadar yapılan incelemelerde hep iki-faktörlü deneyler için bazı ayrıntılar verilmiştir, artık üç faktörlü: A, B, C bir deneye dönülebilir. Bu üç faktörün anlamı, aşağıdaki tabloda da gösterildiği gibi faktör seviyelerinin $2 \times 2 \times 2 = 8$ adet mümkün kombinasyonunun olacağıdır. Tablodaki artı işaretleri faktörün yüksek seviyede, eksi işaretleri ise faktörün düşük seviyede olduğunu göstermektedir. İlk sütun çoğunlukla kombinasyonları tanımlamakta kullanılan simgeleri göstermektedir. Bu sütunda uygun bir küçük harfin bulunması faktörün yüksek seviyede olduğunu, bulunmaması ise faktörün düşük seviyede olduğunu, 1 sayısı tüm faktörlerin aynı seviyede bulunduğunu gösterir.

Kombinasyon	A	B	C	Yanıt
1	-	-	-	y_1
a	+	-	-	y_2
b	-	+	-	y_3
c	-	-	+	y_4
bc	-	+	+	y_5
ac	+	-	+	y_6
ab	+	+	-	y_7
abc	+	+	+	y_8

Faktörlerin etkisinin ve etkileşmelerinin hesaplanmasını gösteren yöntem aşağıdaki örnekte verilmiştir.

ÖRNEK 7.7.1

Bir yüksek performanslı sıvı kromatografi deneyinde, kolonda tutma parametresinin, k' , üç faktöre nasıl bağlı olduğu araştırılmıştır. Bu faktörler pH (faktör P), karşı-iyonun derişimi (faktör T) ve hareketli fazdaki çözücü derişimidir (faktör C). Her bir faktör için iki seviye kullanılmış ve her bir kombinasyon için iki tekrar ölçüm yapılmıştır. Ölçümler rastgeleleştirilmiştir. Aşağıdaki tabloda, her bir çift tekrar değerinin ortalaması verilmiştir.

Faktör seviyelerinin kombinasyonu	k'
1	4.7
p	9.9
t	7.0
c	2.7
pt	15.0
pc	5.3
tc	3.2
ptc	6.0

Bireysel faktörlerin etkisi

P seviyesini değiştirmenin etkisi, sabit C ve T seviyelerinde P faktörünün yüksek seviyeden düşük seviyeye değiştirilmesiyle elde edilen yanıtların ortalama farkından bulunabilir. Aşağıdaki tabloda gösterildiği gibi P seviyesinin etkisinin hesaplanmasında kullanılan dört çift yanıt vardır.

C seviyesi	T seviyesi	P seviyesi		Fark
		+	-	
-	-	9.9	4.7	5.2
+	-	5.3	2.7	2.6
-	+	15.0	7.0	8.0

+	+	6.0	3.2	2.8
Toplam=18.6				

P seviyesini değiştirmenin ortalama etkisi = $18.6/4 = 4.65$

T seviyesini ve C seviyesini değiştirmenin ortalama etkisi benzer yolla bulunabilir. Sonuçlar

C seviyesini değiştirmenin ortalama etkisi= - 4.85

T seviyesini değiştirmenin ortalama etkisi= 2.15

İki faktör arasındaki etkileşme

P ve T olarak iki faktörü göz önüne alalım. Eğer bu faktörlerin arasında hiçbir etkileşme yoksa, bu durumda, iki P seviyesi arasındaki yanıt değişikliği T seviyesinden bağımsız olmalıdır. Yukarıda verilen tablonun son sütundaki ilk iki sayı, düşük T seviyesinde P faktörünün yüksek seviyeden düşük seviyeye geçtiği durumdaki yanıt değişikliğini verir. Bu sayıların ortalaması $(5.2+2.6)/2=3.9$ dur. Aynı sütundaki son iki sayı ise yüksek T seviyesinde P deki değişikliğin etkisini gösterir. Bu sayıların ortalaması ise $(8.0+2.8)/2=5.4$ dür. Eğer etkileşme ve rastgele hata yoksa (bkz. Kısım 7.5), P seviyesindeki değişim etkileri için bulunan değerler aynı olmalıdır. Kabul edilen yaklaşım, bunların farklarının yarısını etkileşme ölçüsü olarak almaktır:

PT etkileşmesinin etkisi= $(5.4-3.9)/2 = 0.75$

Bu büyüklük ayrıca P ve T etkilerinin birbirine toplanabilir olmama derecesini de gösterir ve iki T seviyesinin yanıtının P seviyesinden ne kadar bağımsız olduğu göz önüne alınarak da iyi bir şekilde hesaplanabilir.

Diğer etkileşmeler de aynı yöntemle hesaplanır.

CP etkileşmesinin etkisi= - 1.95

CT etkileşmesinin etkisi= - 1.55

Üç faktör arasındaki etkileşme

Yukarıda hesaplanan PT etkileşmesi C seviyesine göre iki kısma ayrılabilir. Düşük seviyedeki C için etkileşme $(8.0-5.2)/2=1.4$ ve yüksek seviyedeki C için etkileşme $(2.8-2.6)/2 = 0.1$ olarak bulunur. Eğer bu üç faktör arasında bir etkileşme ve rastgele hata yoksa, bu PT hesaplamalarından bulunan sonuçlar da birbirine eşit olacaktır. Üç-faktör etkileşmesi farklarının yarısı alınarak bulunur $[(0.1-1.4)/2 = - 0.65]$. Üç-faktör etkileşmesi, PT etkileşmesinin etkisiyle C etkileşmesinin etkisinin toplanabilir olmadığı aralığı belirler: düşük ve yüksek T seviyelerindeki PC etkileşmeleri arasındaki fark veya düşük ve yüksek P seviyelerindeki TC etkileşmeleri arasındaki fark göz önüne alınarak kolayca hesaplanabilir. Bu sonuçlar aşağıdaki tabloda özetlenmiştir.

	Etki
Tek faktör (esas etki)	
P	4.65
T	2.15
C	-4.85
İki-faktör etkileşmeleri	
TP	0.75
CT	-1.55
CP	-1.95
Üç-faktör etkileşmeleri	
PTC	-0.65

Bu hesaplamalar, kullanılan ilkeleri daha açık hale getirmek için biraz daha ayrıntılı bir şekilde sunulmuştur. Yates (bkz. Kaynaklar) algoritmasını kullanmak hesaplamaları daha da basitleştirir.

Eğer varyanslar homojen se hangi etkilerin önemli olduğunu test etmek için VA kullanılabilir. Verilen örnekte olduğu gibi iki-seviyeli bir deneyde, gerek duyulan kareler toplamı hesaplanan etkiler yardımıyla aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$\text{Kareler toplamı} = N \times (\text{hesaplanan etkiler})^2/4$$

Burada N , toplam ölçüm sayısıdır. Bu örnekte, her faktör seviyesinin her bir kombinasyonu için iki tekrar ölçüm yapıldığından $N=16$ olacaktır. Hesaplanan kareler toplamları aşağıda verilmiştir.

Faktör (ler)	Kareler toplamı
C	89.49
P	18.49
T	94.09
PT	2.25
TC	9.61
PC	15.21
PTC	1.69

Ortalama kare aşağıdaki gibi verildiğinden, her bir kareler toplamının serbestlik derecesinin bir olduğu gösterilebilir.

$$\text{Ortalama kare} = \text{Kareler toplamı} / \text{serbestlik derecesi}$$

Her bir ortalama kare basitçe, kareler toplamına karşılık gelir. Bir etkinin anlamlılığını test etmek için ortalama kare, hata (kalıntisal) ortalama kare ile kıyaslanır. Bu, Kısım 7.5 de molar absorplama katsayısı deneyinde tanımlanan yöntem kullanılarak bireysel ölçümlerden hesaplanabilir. Bu deneyde hesaplanan kalıntisal ortalama kare 8 serbestlik derecesi için 0.012 dir. Anlamlılığı test etmek için en yüksek dereceli etkileşmeden yani, PTC etkileşmesinden başlanır:

$$F = 1.69/0.012=141$$

Bunun, anlamlı olduğu açıkça görülmektedir. Üç faktör arasında bir etkileşme varsa, optimizasyon sürecinde tüm faktörler göz önüne alınacağından faktörleri tek tek veya çiftler halinde alarak anlamlılık testi yapılmasının bir gereği yoktur. Eğer tek bir faktör diğerleriyle etkileşmiyorsa ancak anlamlılık açısından test edilebilir.

Tam faktöriyel tasarım şeklinde düzenlenen bir deneyde ortaya çıkan bir sorun, faktör sayısının artmasıyla yapılacak deney sayısının da hızla artmasıdır: k adet faktörün 2 seviyede bulunduğu ve her bir kombinasyon seviyesi için 2 tekrarın yapıldığı bir tasarımda 2^{k+1} adet deneye gerek duyulacaktır, yani 5 faktör için 64 deney yapılması gerekecektir. Üç den fazla sayıda faktör bulunduğu zaman ekonomik açıdan, üç-yollu ve daha yüksek dereceli etkileşmelerin ihmal edilebilir seviyede olduğu varsayılabilir. Bu etkileşmelere karşılık gelen kareler toplamları da daha sonradan kalıntı kareler toplamının tahmini bir değerini vermek üzere birleştirilebilirler ve tekrar ölçümlere de gerek kalmaz. Bu yaklaşımın yapılmasının nedeni, yüksek dereceli etkilerin genellikle esas etki ve iki-faktör etkileşmesinden çok daha küçük olmasıdır. Eğer yüksek dereceli etkileşmelerin ihmal edilebileceği varsayılırsa, faktör seviyelerinin tüm mümkün kombinasyonlarının uygun bir kısmı, esas ve iki-faktör etkileşmelerinin hesaplanması için yeterli olacaktır. Kısım 4.11 de bahsedildiği gibi, böyle bir deneysel tasarım **tamamlanmamış** veya **kısmi faktöriyel tasarım** olarak adlandırılır.

Tamamlanmamış faktöriyel tasarımlar arasında en basit ve en tanınmış olanları faktörlerin ana etkileri üzerine bilgi sağlayan, fakat etkileşimler hakkında bilgi vermeyen **Plackett-**

Burman tasarımlarıdır. Bu yöntemlerin en önemli özelliği tümünün $4n$ adet deney yapmaya dayalı olmasıdır, burada $n=1, 2, 3, \text{vs.}$, olup 4, 8, 12, vs. deney sayısı üretirler. Kısım 4.12 de sağlamlık testinde olduğu gibi, bu tür tasarımlar 3, 7, 11, vs. kadar faktör içeren çalışmalar için uygundur. Fakat yaygın olarak, çalışılacak faktörlerin sayısı verilen bir tasarım için olası en yüksek faktör sayısından daha az olduğu durumlarda kullanılırlar. Örneğin, göz önüne alınması gereken dört faktörün olduğu bir durumu düşünelim. Sadece üç faktöre yeterli olduğundan, dört deney yapılması yetersiz olacak, bu nedenle, yedi faktöre kadar izin veren sekiz deneyli bir tasarımın kullanılması gerekecektir. Kalan üç faktör hiçbir kimyasal anlamı olmayan **sahte faktörler** olarak adlandırılırlar. Bariz etkileri Kısım 4.12 ve Örnek 7.7.1 de belirtildiği gibi belirlenen bu faktörler ölçüm hatasının hesaplanmasında kullanıldıkları için oldukça önemlidirler. Diğer bazı tasarımlarda (bkz. yukarı) yüksek dereceli etkileşimlerin gözardı edilmesine benzeyen Plackett-Burman tasarımlarının bu çekiçi özelliği, verilen herhangi bir güvenilirlik seviyesinde gerçek faktörlerin hangisinin anlamlı olduğunun belirlenmesine izin verir. Bu hesaplamaların ayrıntılarının bulunduğu kitaplar Kaynaklar kısmında listelenmiştir.

Bir yanıt üzerine hangi faktörlerin anlamlı etkisinin olduğunun belirlenmesinde kullanılan faktöriyel tasarımın uygulanmasında ortaya çıkan diğer bir sorun da, bu etkinin sürekli değişken faktörler için kullanılan düşük veya yüksek seviyelere bağlı olmasıdır. Eğer yüksek ve düşük seviyeler birbirlerine çok yakınsa, tüm olası faktör seviyelerinde bu faktörün etkisinin ihmal edilebilir olmayacağı gerçeğine rağmen bu faktörün etkisi anlamlı bulunmayabilir. Diğer taraftan, eğer seviyeler birbirinden oldukça farklıysa, bir maksimumun her iki tarafına da düşebilirler ve yanıtta anlamlı olmayan bir farklılık yaratabilirler. Bu sorunun bir çözümü, iki yerine üç seviyenin bulunduğu bir tasarım kullanmaktır. Bu tür tasarımlar eğrisel yanıt yüzelerini modellemede kullanılabilirler için bazen **yanıt yüzeyi tasarımları** olarak adlandırılırlar. Üç seviyeli tasarımların en önemli sorunu, beklendiği gibi, yapılması gereken deney sayısıdır. Örneğin, sadece iki faktör içeren üç seviyeli bir tam faktöriyel tasarım $3^2=9$ adet deneye gereksinim duyar. İki den fazla faktör sayısı için bu tür bir tasarımın boyutu uygulama açısından uygun değildir, bu nedenle, çoğu zaman iki farklı yöntemin bir **kompozit tasarım** oluşturmak üzere birleştirildiği kısmi tasarımlar kullanılırlar. Yine Kaynaklar kısmında bu tür yöntemlerin daha ileri ayrıntılarını bulmak mümkündür. Minitab® gibi programlar makul sayıda sorun türüne uygun tasarımlar hakkında tavsiyelerde bulunurken, daha gelişmiş deneysel tasarım yazılımları da mevcuttur (Kaynaklar kısmına bkz.).

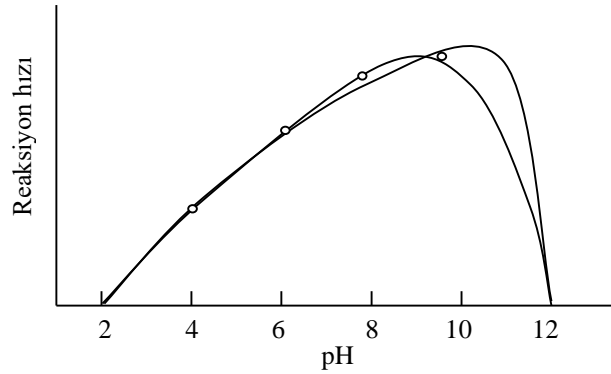
7.8 Optimizasyon: temel ilkeler ve tek değişkenli yöntemler

Bir deneyin sonucunu bir çok faktörün ve etkileşimin etkilediği belirlendikten sonra, optimum yanıtı sağlayacak faktör seviyelerinin kombinasyonunu belirlemek için daha farklı yöntemlere gerek duyulur. Öncelikle 'optimum yanıt' kavramının verilen bir analitiksel prosedür için ne anlama geldiğinin dikkatlice tanımlanması gereklidir. Bazı durumlarda hedef sadece kullanılan ölçüm cihazından *en yüksek* yanıt sınılinin, yani mümkün olduğunca büyük absorbans, akım, emisyon şiddeti vb. elde edilmesidir. Bununla birlikte diğer bir çok durumda, bir deneyin optimum sonucu en yüksek sinyal-gürültü oranı veya sinyal-temel çizgi oranı, en iyi çözünürlük (ayırma yöntemlerinde) veya hatta en küçük yanıt (girişimlerin incelendiği durumlarda) elde etmektir. Matematiksel anlamda en yüksek veya en düşük değeri bulmak birbiriyle aynı süreçlerdir, bu nedenle verilen son örnek bir soruna neden olmaz. Optimizasyon deneylerinin hedefinin mutlaka önceden ve

dikkatle belirlenmesi gerektiğinin bir kez daha önemle belirtilmelidir, uygulamada bir çok optimizasyon süreci hedefin yeterince açık bir şekilde belirlenmemesi nedeniyle başarısız olur.

İyi bir optimizasyon yönteminin iki önemli özelliği vardır. Optimum veya en azından optimuma yakın bir yanıtı sağlayacak olan deneysel koşulları üretir: bunu yaparken mümkün olduğunca az sayıda deneysel deneme basamağı kullanmalıdır. Uygulamada optimizasyon prosedürünün hızı ve uygunluğu son derece önemlidir ve bazı durumlarda az sayıda basamak kullanarak gerçek optimuma oldukça yakın değerler veren bir yöntemin kullanılması yeterlidir.

Bu kapsamda tek faktörlü bir optimizasyonda dahi ilginç sorunların ortaya çıkabileceği not edilmelidir. Enzimle katalizlenen bir reaksiyonun pH 2-12 aralığında optimum pH değerinin bulunmasının arzu edildiği bir durumu düşünelim, bu durumda en iyi pH, reaksiyon hızının en yüksek olduğu pH dır. Her bir reaksiyon hızının ölçüldüğü deney belirli bir zaman ve çaba harcayan, farklı bir tampon çözeltinin kullanıldığı tamamen ayrı bir deney olacaktır ve mümkün oldukça en az sayıda deneyle mümkün olduğunca fazla bilginin elde edilmesi özellikle önem kazanacaktır. Burada iki farklı yaklaşım ortaya çıkmaktadır. Birincisi, reaksiyon hızı için belirlenmiş bir sayıda, örneğin, ilgilenilen pH aralığını eşit sayıda bölgelere bölerek deney yapmak. İkinci ve daha mantıklı olan yöntem ise, ölçümleri her bir deneyin pH değerinin bir önceki deneyin pH değerine bağlı olacak şekilde birbiri ardına yapmaktır.

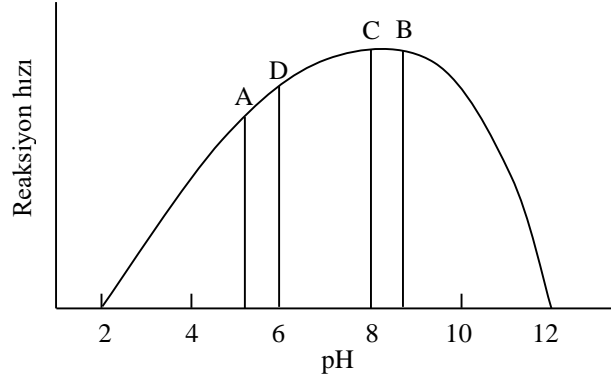


Şekil 7.2 Eşit aralıklı faktör seviyeleri kullanılarak yapılan optimizasyon deneyi.

Şekil 7.2 pH 4, 6, 8 ve 10 değerlerinde yapılan dört farklı hız ölçümünün sonuçlarını göstermektedir. Bu dört sonucu değerlendirirken hemen tüm optimizasyon hakkında yapılacak tartışmaları kapsayan, çalışılan faktör seviyeleri aralığında sadece bir tek maksimum vardır varsayımının yapılması gereklidir. (Elbette bu her zaman doğru değildir, bu noktaya daha sonra tekrar dönülecektir.) Grafik üzerindeki dört nokta yapılan deney sonuçlarını göstermektedir: en yüksek reaksiyon hızı pH 10 da, sonraki en yüksek hız pH 8 de bulunmuştur. Yapılan bir tek maksimum vardır varsayımına rağmen bu noktalar arasından iki farklı eğrinin çizilmesi mümkündür, yani maksimum değer pH 8 ile 10 arasında veya pH 10 ile 12 arasında bulunabilir. Buna göre pH 2 ile 12 aralığında yapılan dört deneyin sonuçlarına bakılarak, optimum pH değerinin 8 ile 12 arasında bir değer

olduğu sonucuna varılabilir, yani optimum değerin bulunduğu olası aralık 4/10 oranında daraltılmıştır. Bu sonuç, genelde elde edilen sonuçlara bir örnektir, eğer eşit aralıklı faktör seviyeleri kullanılarak n adet deney yapılmışsa, optimum değerin bulunduğu aralık $2/(n+1)$ faktörüyle veya bu örnekte olduğu gibi 2/5 oranında daralır. Bu etkileyici bir sonuç değildir! Bu yöntemin zayıflığını göstermek için optimum pH değerinin 0.2 birim aralık içerisinde belirlenmesinin arzu edildiğini düşünelim, bu orjinal olarak 10 birim olan aralığın 50 kat azaltılması demektir ve bunun için 99 adet deney yapılması gerekmektedir ve bu mümkün değildir.

Daha üstün olan ve reaksiyon hızı ile pH arasındaki olası ilişkiyi gösteren adım-adım yaklaşımının ilkeleri Şekil 7.3 de gösterilmiştir. (Bu eğri elbette deneyi yapan kişi tarafından önceden bilinmemektedir.) Özet olarak prosedür şöyledir: ilk iki deney A ve B adı verilen ve uç pH değerlerine eşit uzaklıklarda bulunan pH larda yapılmıştır. (Bu ilk deneylerde kullanılacak pH değerlerinin seçimi aşağıda tartışılmıştır.) B değerinde yapılan deney daha yüksek reaksiyon hızı verecektir ve eğri üzerinde sadece bir tek maksimum olacağından, eğrinin 2 ile A arasındaki kısmı reddedilecektir. A ile pH 12 arasında kalan pH aralığı ise kesinlikle maksimum değeri içerecektir ve zaten bu aralıkta B değerinde de bir okuma mevcuttur. Yeni bir ölçüm olan C , A ile C arasındaki pH farkı, B ile 12 arasındaki farka eşit olacak bir değerde yapılır. C değerinde yapılan ölçümler B değerinden daha yüksek sonuç verdiklerinden eğrinin B ile 12 arasındaki kısmı reddedilir. Daha sonra yeni ölçüm olan D , A - D ve C - B aralığı eşit olacak şekilde alınır. Yapılacak daha ileri ölçümlerde de aynı ilke kullanılacağından, geriye sadece başlangıç noktaları A ve B nin yerlerinin ve kaç adet adımın gerekli olduğunun belirlenmesi kalacaktır.



Şekil 7.3 Tek değişkenli bir durumda adım-adım yaklaşarak araştırma.

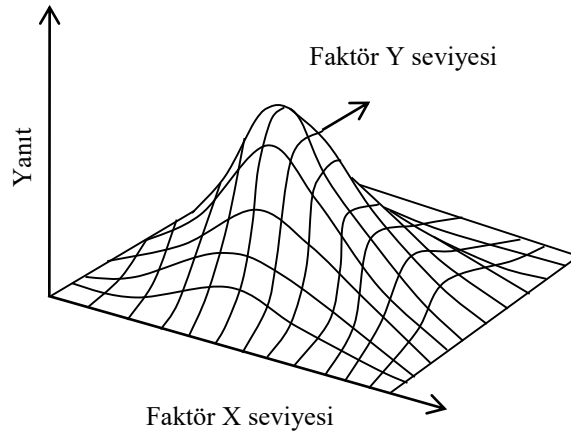
Bir Yaklaşımında, ölçüm çiftlerinin arasındaki uzaklıklar ve verilen aralığın uç noktaları **Fibonacci serileri** ile ilişkilidir. On üçüncü yüzyıldan beri bilinen bu sayı serileri 1 ve 1 ile (bu terimler F_0 ve F_1 olarak adlandırılır) başlar ve sonradan gelen her bir terim, önceki iki terimin toplamından oluşur. Buna göre F_2, F_3 vs. 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, 89... olacaktır. Belirli bir aralıkta tek bir faktörün bu serileri kullanılarak optimize edilmesine, ya gerekli olan deneylerin sayısını otomatik olarak belirleyen optimizasyonun derecesine karar verilmesi, ya da otomatik olarak optimizasyonun derecesini gösteren yapılması gereken deney sayısının belirlenmesiyle başlanır. Daha önce olduğu gibi, optimum pH değerinin 0.2 birim aralığında bilinmesinin gerektiğini varsayalım, bu durumda 10 birim olan orjinal

pH aralığı 50 kat azalacaktır. Bu durumda 50 den büyük ilk Fibonacci sayısının alınması zorunludur: bu sayı F_9 olan 55 dir. Alt indis olan dokuz, arzu edilen sonuca ulaşmak için yapılması gereken deney sayısını göstermektedir. Aralıktaki ilk iki nokta A ve B arasındaki uzaklık yine seriler tarafından verilmektedir. Bu amaçla F_9 ve iki altındaki üye F_7 kullanılarak F_7 / F_9 oranı, yani $21/55$ oluşturulur. A noktası daha sonra $pH(2+[10 \times 21/55])$ ve B noktası $pH(12-10 \times 21/55)$, yani sırasıyla 5.8 ve 8.2 olarak hesaplanır. (bu ifadelerde yer alan 10 sayısı ilgilenilen pH aralığını gösterir.) Bu ilk noktalar belirlendikten sonra, C , D , vs noktaları simetri kullanılarak otomatik olarak belirlenir. ‘Eşit aralıklar’ yöntemiyle 99 deney yaparak gerçekleştirilen bir optimizasyona, Fibonacci araştırma yönteminde sadece dokuz deneyin yapıldığı bir optimizasyon derecesi ile ulaşmak mümkündür. Fibonacci yöntemi, verilen bir aralık için optimizasyon derecesi biliniyorsa veya önceden kararlaştırılabiliyorsa tek değişkenli araştırma prosedürlerinin gerçekten de en iyisidir. Diğer optimizasyon yöntemlerinde, yapılacak deneylerin sayısı veya gerek duyulan optimizasyon derecesine önceden karar verilmesine gerek yoktur. Bu tür yöntemlerle ilgili daha ileri bilgiler Kaynaklar kısmında listelenen kitaplarda bulunabilir.

Optimizasyon prosedürünün başarısı, rastgele ölçüm (yukarıdaki örnekte reaksiyon hızı) hatalarının, faktör seviyesine (pH) bağlı olarak yanıtta meydana gelen değişimin hızından anlamlı bir şekilde küçük olduğu şeklinde yapılan varsayıma bağlıdır. Bu varsayım, yanıtın optimum değerine yakın bölgelerde, yani yanıt eğrisinin eğiminin sıfıra yakın olduğu durumlarda büyük bir olasılıkla geçersiz kalacaktır. Bu da, bir çok uygulama sırasında, az sayıda deney yaparak optimum değere oldukça yaklaşan bir yöntemin kullanılmasının ne derece değerli olacağını göstermektedir. Eğer deneysel hatalar yanıltıcı sonuçlar veriyor ise, optimum değer için çok sayıda deney yaparak iyileştirilmesi de başarısız olacaktır.

7.9 Değişen değişkenli araştırma yönteminin optimizasyonda kullanılması

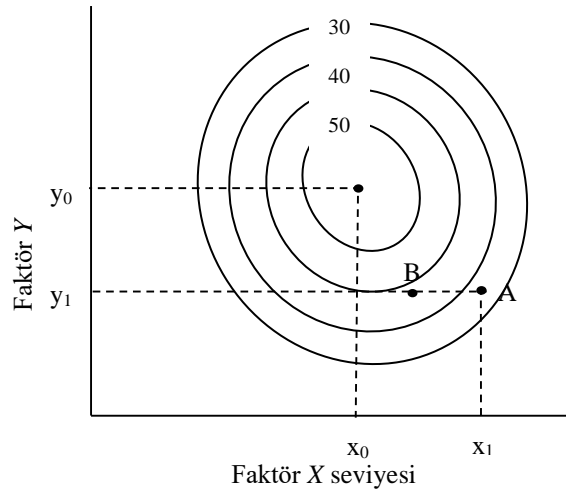
Analitiksel bir sistemin yanıtı sürekli değişen iki faktöre bağlı olduğunda, yanıt ile iki faktörün seviyeleri arasındaki ilişki Şekil 7.4 de verildiği gibi üç boyutlu bir yüzey ile gösterilebilir. Bu yüzey, ‘dağın’ zirvesinin hedeflenen optimum değer olduğu, **yanıt yüzeyi** olarak bilinir. Daha uygun bir gösterim şekli ise **eşyükselti diyagramıdır** (Şekil 7.5). Burada her bir eşyükselti üzerindeki yanıt sabittir ve hedeflenen optimum eşyükseltilerin merkezine yakındır. Eşyükselti çizgilerinin şekilleri, elbette ki, X ve Y faktörleri için optimum seviyeler olan x_0 ve y_0 değerlerini belirlemeyi arzu eden araştırmacı tarafından bilinmemektedir.



Şekil 7.4 İki faktör için yanıt yüzeyi.

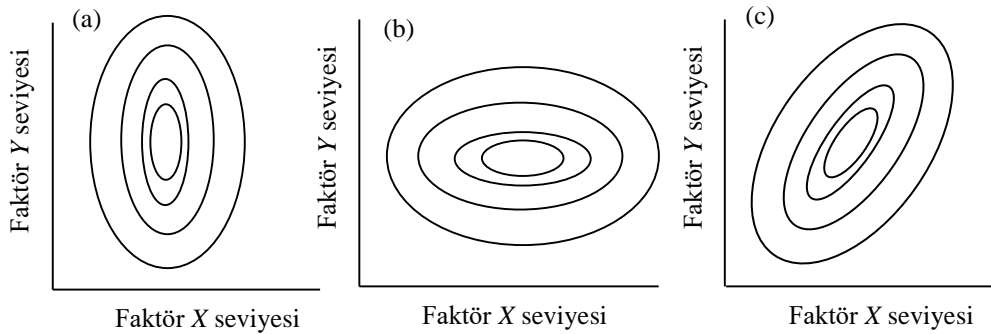
Her-seferinde-bir yaklaşımını kullanan bir araştırma yöntemi, başlangıç X seviyesini belirli bir x_1 değerinde sabitleyecek ve Y seviyesi y_1 olduğunda yanıtın A noktasında en büyük olmasını sağlayacak şekilde Y seviyesini değiştirecektir. Daha sonra, Y seviyesini y_0 de tutarak B noktasında en büyük değeri verecek şekilde X seviyesini değiştirecektir. Bu değer, x_1 için seçilen başlangıç değerine bağlı olduğundan bunun gerçek maksimum olamayacağı açıkça görülmektedir.

Bu sürecin X ve Y seviyeleri için sırasıyla değiştirilerek tekrarlanmasıyla daha iyi yanıt elde edilebilir. Bu yöntem **değişen değişkenli araştırma** veya **tek değişkenli yaklaştırma yöntemi** olarak adlandırılır. İki faktör arasında etkileşme olmadığında bu yöntem son derece kullanışlıdır. Böyle durumlarda yanıt yüzeyi Şekil 7.6(a) veya (b) de verildiği şekildedir ve X ardından da Y bir kez değiştirildiğinde en yüksek yanıt elde edilecektir. Fakat eğer iki faktör arasında bir etkileşme varsa, yanıt yüzeyi Şekil 7.6(c) de verildiği gibi olacak, X ve Y sırasıyla bir çok kereler değiştirilmek zorunda kalacaktır.

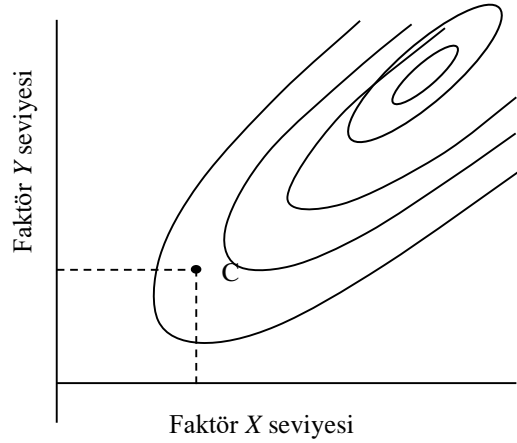


Şekil 7.5 İki-faktörlü yanıt yüzeyi için eşyükselti diyagramı.

Bazı durumlarda bu yapılsa dahi gerçek maksimum bulunamaz: bu durum Şekil 7.7 de gösterilmiştir. Burada C gerçek maksimum olmamasına rağmen yanıt hem X , hem de Y yönünde bu noktanın her iki tarafına da düşmektedir.



Şekil 7.6 Basitleştirilmiş eşyükselti diyagramları. (a) ve (b) X - Y etkileşiminin olmadığı; (c) önemli X - Y etkileşiminin olduğu durumu göstermektedir.



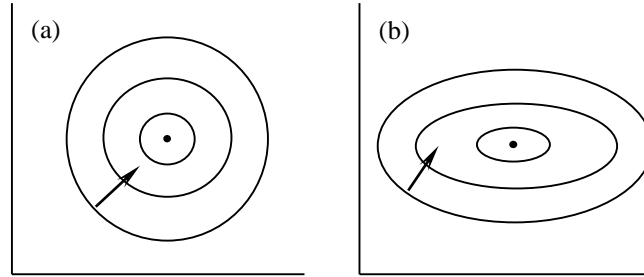
Şekil 7.7 Eşyükselti diyagramı: her-seferinde-bir yönteminin maksimumun yerini bulmada başarısız olduğu durum.

Değişen değişkenli araştırma yöntemi analitik kimyada çok sık kullanılmamaktadır. Eğer yanıt sürekli bir şekilde izlenebiliyorsa ve faktör seviyesi, örneğin spektrometride olduğu gibi monokromatör dalga boyu veya yarı genişliği, kolaylıkla değiştirilebiliyorsa ancak uygulanabilir. Eğer bu şekilde bir izleme mümkün değilse, her bir faktörü değiştirmek için bir adım büyüklüğünün seçilmesi gerekmektedir. Bu adımlar yanıtta gözlenen değişime bağlı olarak değişebilir, fakat uygulamada daha az ayrıca deneye gereksinim duyan yaklaşımlar tercih edilirler. Her seferinde bir optimizasyonda ortaya çıkan sorunların üstesinden gelmek için bir dizi farklı yöntem kullanılır. Bu yöntemlerin tümü herhangi bir sayıda faktöre uygulanabilir, fakat üç veya daha fazla faktör bulunduğunda yanıt yüzeyi kolaylıkla görsel hale getirilemez: bu nedenle, bundan sonraki kalan tartışmalar büyük ölçüde iki faktör içeren deneyler üzerine yapılacaktır.

7.10 Dikine çıkma yöntemi

Optimizasyon süreci, bir tepenin üstünde (Şekil 7.4) ve kalın bir sis tabakasının içerisinde bulunan bir adamın, tepenin zirvesini bulmaya çalışmasına benzetilebilir! Böyle bir durumda yapılacak en mantıklı yaklaşım, tepenin sürekli yükselen yönlerine doğru yürümektir. Bu yaklaşım, **dikine çıkma yönteminin** temelidir. Olası iki eşyükselti haritası Şekil 7.8 de verilmiştir. Dikkat edilirse, herhangi bir noktadan dikine çıkma yönü, ok ile gösterildiği gibi eşyükselti çizgilerine dik olan yöndür. Eğer eşyükselti çizgileri dairesel bir yapıya sahipse, bu işlem zirveye doğru yönelmeyi sağlayacak, fakat eğer eşyükselti

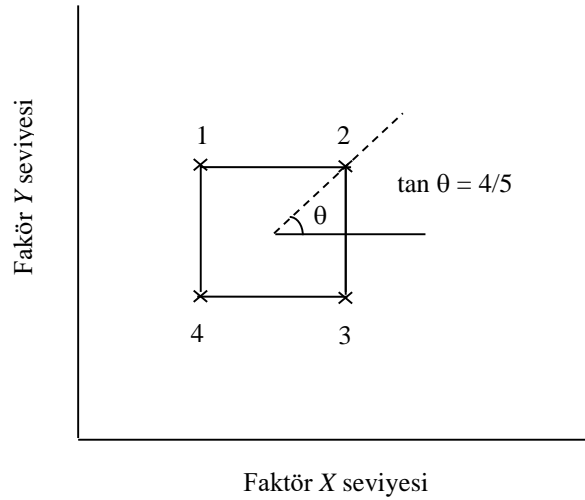
çizgileri elips şeklindeyse her zaman doğru bir yönlenme sağlanamayacaktır. Eşyükselti çizgilerinin şekilleri, eksenler için seçilen ölçeklere bağlıdır: her iki yönde birim değişiklik yapıldığında kabaca eşit yanıtın elde edileceği bir ölçeklendirme en iyi sonucu verecektir. İlk basamak, her bir faktörün iki seviyede bulunduğu faktöriyel bir deney yapmaktır. Seviyeler öyle seçilmelidir ki, tasarımın şekli Şekil 7.9 da gösterildiği gibi bir kare oluşturmalsın.



Şekil 7.8 Eşyükselti diyagramları: her bir diyagramdaki ok, dikine çıkma yolunu göstermektedir. (a) maksimuma yaklaşılır, (b) maksimuma yaklaşılamaz.

Örneğin, bu deneyin enzimle katalizlenmiş bir reaksiyon olduğunu ve reaksiyon hızının, ki bu örnekte yanıt, pH (X) ve sıcaklığa (T) karşı maksimize edileceğini varsayalım. Başlangıç faktöriyel deneyin sonuçları aşağıdaki tabloda verildiği gibi olacaktır (reaksiyon hızı keyfi bir birimde ölçülmüştür).

		pH (X)	
		6.8	7.0
Sıcaklık, °C (Y)	20	30	35
	25	34	39



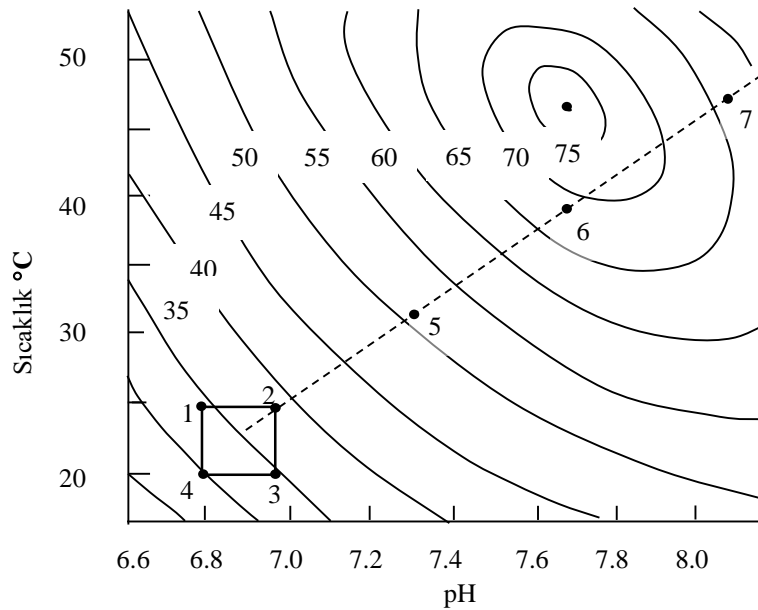
Şekil 7.9 Dikine çıkma yönünü belirlemek için yapılan bir 2 x 2 faktöriyel tasarım, kesikli çizgiyle belirtilmiştir.

İki faktörün etkisi Kısım 7.7 da belirtildiği gibi birbirinden ayrılabilir. Tablo bu kısımda verilen gösterim şekli kullanılarak yeniden yazıldığında:

Seviyelerin kombinasyonu	Reaksiyon hızı
1	30
x	35
y	34
xy	39
X seviyesindeki değişimin ortalama etkisi = $[(35-30)+(39-34)]/2=5$	
Y seviyesindeki değişimin ortalama etkisi = $[(34-30)+(39-35)]/2= 4$	

X ve Y etkileri, en yüksek yanıtın Şekil 7.9 daki ilk bölgenin sağ tarafında ve üstünde aranması gerektiğini göstermektedir. X yönünde oluşan değişimler Y yönündekilerden büyük olduğundan, X yönünde gidilen uzaklık daha büyük olacaktır. Daha kesin konuşmak gerekirse, X yönünde gidilen uzaklık Y yönündekine göre 5:4 oranında, yani Şekil 7.9 da noktalı çizgiyle gösterilen doğrultuda olacaktır.

Optimizasyonda bir sonraki aşama, Şekil 7.10 da noktalı çizgiyle belirtilen doğrultuda, örneğin, 5, 6 ve 7 olarak numaralandırılmış noktalarda daha fazla deney yapılmasıdır. Bu işlem, 6 nolu noktanın kabaca bu yöndeki maksimumun yeri olduğunu gösterecektir. Dikine çıkmanın yeni yönünü belirleyebilmek için 6 nolu nokta etrafında başka bir faktöriyel deney yapılır.



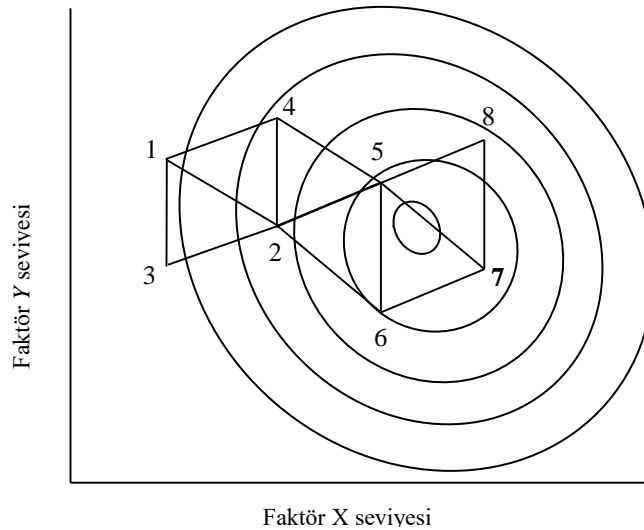
Şekil 7.10 Eşyüksekti diyagramı: dikine çıkmanın başlangıç yönü kesikli çizgiyle gösterilmiştir. 5, 6 ve 7 nolu noktalarda yeni deneyler yapılması gerekmektedir.

Bu yöntem, eğer faktöriyel tasarım bölgesi boyunca eşyüksektiler yaklaşık olarak düz ise maksimuma doğru tatmin edici bir şekilde ilerlemeyi sağlar. Bu, matematiksel olarak x ve y terimlerinin doğrusal bir kombinasyonu ile tanımlanan düzlemsel bir yanıt yüzeyine eşdeğerdir. Zirveye yakın yerlerde yüzeyin tanımlanması için ayrıca xy , x^2 ve y^2 terimlerine de ihtiyaç duyulur. xy terimi X ve Y arasındaki etkileşmeyi temsil eder ve Kısım 7.7'de belirtildiği gibi tekrarlı yapılar tahmin edilebilir. Yüzeyin eğrisel kısmını temsil eden kare terimler, faktöriyel tasarımın merkezindeki yanıtları, köşelerdeki yanıtların ortalamasıyla kıyaslayarak tahmin edilebilirler. Etkileşme ve eğrisel etki, deneysel hatayla kıyaslandığında eğer kabul edilebilir bir seviyede ise (bu tekrar yoluyla hesaplanır) eğrisel yüzeyin şeklinin ve maksimumun yaklaşık yerinin belirlenmesine izin veren daha ayrıntılı bir faktöriyel tasarım kullanılabilir.

Çok sayıda faktör bulunduğu faktöriyel tasarım ve dikine çıkma yönteminin oldukça karmaşık hale geleceği açıkça görülmektedir. Bir sonraki kısımda, kavramsal olarak daha basit olan bir optimizasyon yöntemi tanımlanacaktır.

7.11 Simpleks optimizasyonu

Simpleks optimizasyonu bütün faktörler sürekli şekilde değişken olduğu zaman uygulanabilir. **Simpleks**, k adet faktöre karşı yanıtların optimize edildiği bir durumdur, $k+1$ köşeden oluşan geometrik bir şekildir. Örneğin, iki faktör için simpleks, bir üçgen olacaktır. Bu optimizasyon yöntemi Şekil 7.11'de gösterilmiştir. Başlangıç simpleksi 1, 2, 3 olarak etiketlenen noktalarla tanımlanır. İlk deneylerde, üçgenin çizgileriyle verilen üç faktör seviyesinin her bir kombinasyonunda yanıt ölçülür.



Şekil 7.11 Simpleks optimizasyonu.

Bu durumda en kötü yanıt 3 nolu köşede bulunacak ve 3 nolu köşenin, 1 ve 2 çizgisini birleştiren çizgiye göre yansıdığı köşeden, yani 4 nolu köşeden, daha iyi bir sonucun elde edilebileceğini düşünmek de mantıklı olacaktır. 1, 2 ve 4 nolu köşeler yeni bir simpleks oluşturur ve yanıt 4 nolu köşe ile verilen faktör seviyelerinin kombinasyonu için yeniden ölçülür. (Simpleks yönteminin en büyük avantajının optimizasyonun her bir aşamasında fazladan sadece bir deneye gereksinim duyması olduğu hemen görülebilir.) 1, 2 ve 4 nolu köşelerin yanıtları karşılaştırıldığında 1 nolu köşenin en kötü nokta olduğu sonucu çıkar. Yansıtma işlemi tekrar edilerek 2, 4 ve 5 nolu köşelerle gösterilen simpleks elde edilir. Bu işlemin devamı şekilde gösterilmiştir. 6 ve 8 nolu köşelerin her ikisinin de 5 ve 7 nolu köşelerden daha kötü olması nedeniyle, şekilde gösterilen aşamadan daha ileri gitmenin mümkün olmadığı açıkça görülmektedir, yani simpleks gerçek maksimumun bulunduğu bölgede salınmaktadır. Yanıt yüzeyinin şekline bağlı olarak, simpleks optimuma yakın olmasa dahi bu tür bir salınım oluşabilir. Simpleksi yeni bir yönde devam ettirirken bazen en kötü nokta yerine *sonraki-en kötü nokta* yansıtılarak daha ileri geliştirmeler yapılabilir.

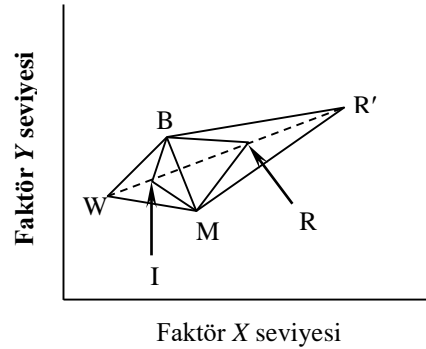
Uygulamada bir simpleksin yeni köşe noktasının yeri, çizimden çok hesaplama yapılarak bulunur: eğer ikiden fazla faktör mevcutsa bunun yapılması zorunludur. Hesaplamalar (sabit adım büyüklüğünde) Tablo 7.7 de verildiği gibi kolaylıkla yapılabilir, hesaplama satırları (i)-(v) olarak etiketlenmiştir. Bu örnekte beş adet faktör vardır ve simpleks altı köşeye sahiptir. (Her bir köşede her bir faktörün farklı seviyelerde bulunması gerektiği not edilmelidir: örneğin, 3 ile 6 arasındaki her bir köşede A faktörü 2.5 değerini almaktadır.) Başlangıç simpleksinde en düşük yanıt 4 nolu köşe için elde edildiğinden bu köşe yer değiştirmelidir. *Yerinde kalacak olan* köşelerin merkezinin koordinatları, kalan köşelerin koordinatlarının toplanıp faktör sayısına, k , bölünmesiyle bulunur. Yeni noktanın merkezi noktadan kayması (iv) = (ii) – (iii) olarak ve yeni köşe noktasının (nokta 7) koordinatları (v) = (ii) + (iv) olarak verilir.

Tablo 7.7 Simpleks optimizasyonuna örnek.

	Faktörler					Yanıt
	A	B	C	D	E	
Köşe 1	1.0	3.0	2.0	6.0	5.0	7
Köşe 2	6.0	4.3	9.5	6.9	6.0	8
Köşe 3	2.5	11.5	9.5	6.9	6.0	10
Köşe 4 (reddedildi)	2.5	4.3	3.5	6.9	6.0	6
Köşe 5	2.5	4.3	9.5	9.7	6.0	11
Köşe 6	2.5	4.3	9.5	6.9	9.6	9
(i) Toplam (Köşe 4 hariç)	14.50	27.40	40.00	36.40	32.60	
(ii) Toplam/n (Köşe 4 hariç)	2.90	5.48	8.00	7.28	6.52	
(iii) Reddedilen Köşe, yani 4	2.50	4.30	3.50	6.90	6.00	
(iv) Yer değiştirme= (ii)-(iii)	0.40	1.18	4.50	0.38	0.52	
(v) Köşe 7= (ii)+(iv)	3.30	6.66	12.50	7.66	7.04	

Simpleks yöntemini kullanılmasında ortaya çıkan soru, başlangıç simpleksinin seçimidir. Eğer bu, k boyut için *düzenli* bir şekil olarak kabul edilirse, köşelerin böyle bir şekli oluşturmak üzere alacağı konumlar da eksenlerde kullanılan ölçeğe bağlı olacaktır. Dikine çıkma yönteminde olduğu gibi eksenlerin ölçükleri, her bir faktördeki meydana gelen birim değişikliğe karşı yanıtta kabaca aynı miktar değişiklik gözlenecek şekilde seçilmelidir. Eğer bunu gerçekleştirmek için yeterli bilgi mevcut değilse, her bir faktörün alabileceği en yüksek ve en düşük değer arasındaki fark aynı büyüklükte bir aralıkla temsil edilebilir. Bu yöntemde ortaya çıkan en önemli sorun, başlangıç simpleksinin çok küçük olması ve optimuma yaklaşmak için çok sayıda deneye gereksinim duyulmasıdır. Eğer başlangıç simpleksi çok büyük ise, optimumun belirlenme duyarlılığı da düşük olacaktır (bkz. Şekil 7.11). Başlangıç simpleksinin büyüklüğü, yöntem ilerledikçe genişletilebilir veya daraltılabilir olması koşuluyla çok da kritik değildir (aşağıya bkz.). köşelerin başlangıç konumlarını hesaplamakta kullanılan algoritmalar geliştirilmiştir: normalde köşelerden biri faktörlerin halen kabul edilmiş seviyelerine yerleştirilir. Bu son nokta analizcinin optimizasyona başlarken nadiren karaklıkta kalacağını göstermektedir: önceden kazanılan deneyimler başlangıç simpleksinin köşelerinin alabileceği değerler konusunda yardımcı olacaktır.

Simpleks yönteminin performansını geliştirmek için bir çok değişiklik önerilmiştir. Özellikle de, simpleksteki yeni bir köşe için yanıtın diğer köşelere kıyasla nasıl değiştiğine bakılarak adım büyüklüğünün değiştirilmesiyle optimum noktaya doğru gidilmesi mümkündür. Bu ilke, üç başlangıç köşesinin W (en kötü yanıt), B (en iyi yanıt) ve M (orta yanıt) olarak adlandırıldığı Şekil 7.12 de gösterilmiştir. W köşesinin, B ve M köşelerini birleştiren çizgiye göre yansıtılmasıyla elde edilen yanıt R olarak isimlendirilir. Eğer R deki yanıt B deki yanıtın daha iyiyse, yani R yeni bir en iyi değer ise, bu da simpleksin sağ tarafa doğru hareket ettiğini gösterir, bu nedenle, simpleks yeni bir R' köşesi vermek üzere 2 faktörü (normalde) kullanılarak uzatılır. Eğer R' deki yanıt B den daha iyi ise, R' noktası yeni BMR' simpleksinin bir köşesi olur. Eğer R' deki yanıt B den daha iyi değilse, simpleksin uzatılması başarısız olur ve mevcut BMR simpleksi bir sonraki adım için temel oluşturur. Bazı durumlarda R noktası B den daha kötü, fakat bu haliyle bile M den daha iyi olan bir yanıt üretir, bu durumda yine bir sonraki yansıtma için BMR simpleksi kullanılır. Eğer R yanıtı M den daha kötü ise, simpleks çok uzatılmış demektir. Böyle durumlarda yeni bir köşe olan C, kullanılır ve yapılan yansıtma normal boyutunun yarısı (genellikle) ile sınırlı kalır: oluşan yeni simpleks ise BMC olur. Son olarak, eğer R deki yanıt W de olduğundan daha kötü ise, yeni bir BMI simpleksi oluşturan yeni I köşesi orijinal simpleks içerisinde bulunmalıdır. Tüm bu değişiklikler Tablo 7.7 deki (iv) sütununa uygun pozitif ve negatif sayısal faktörler girilerek hesaplanabilirler.



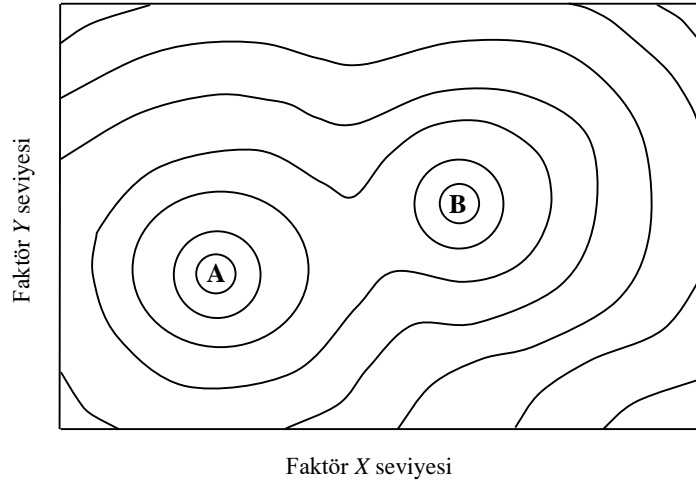
Şekil 7.12 Değişken boyutlu simpleksler kullanılarak yapılan optimizasyon: ayrıntılar için metne bakınız.

Bu değişken adım boyutunun etkisiyle (iki faktörle çalışıldığında) her bir simpleksi oluşturan üçgenlerin eşkenar olması da gerekmez. Değişken adım boyutunun faydası başlangıçta simpleksin büyük olması ve optimuma doğru hızlı bir şekilde yaklaşmasıdır. Optimuma yaklaşıldığında ise tersine, optimum noktanın daha doğru bulunmasına yardımcı olur. Bir çok faktörle çalışıldığında, bu faktörlerden bazılarını sabit adım boyutu, kalan diğer faktörleri ise değişken adım boyutu kullanarak değiştirmek faydalı olabilir.

Görüldüğü gibi, dikine çıkma yönteminde kullanılan faktöriyel tasarımın tersine, simpleks yönteminde gerek duyulan deneylerin sayısı faktör sayısına bağlı olarak hızla artmaz. Bu nedenle yanıt üzerine etkili olduğu düşünülen bütün faktörler optimizasyon işlemine dahil edilmelidir.

Optimum bir kez bulunduktan sonra, bir faktörün değiştirilip, diğerlerinin optimum seviyede sabit tutulmasının yanıt üzerine etkisi sırasıyla her bir faktör kullanılarak araştırılabilir. Bu prosedür optimizasyonu kontrol etmede kullanılabilir. Ayrıca, her bir faktör için optimum seviyeden sapmaların ne derece önemli olduğunu da gösterir: optimum bölgede yanıt pikinin daha keskin olması, faktör seviyesindeki herhangi bir değişikliğin daha kritik olduğunu gösterir.

Simpleks optimizasyonu analitik kimyanın bir çok alanında, örneğin, atomik-absorpsiyon spektrometrisi, gaz kromatografisi, kolorimetrik analiz yöntemleri, plazma spektrometrisi ve klinik kimyada santrifüsel analizörlerde başarıyla kullanılmaktadır. Bir cihaz, eğer mikro bilgisayar desteği ile çalışıyorsa, simpleks optimizasyonunun sonuçları cihaz değişkenlerinde otomatik değişiklik yapmak amacıyla da kullanılabilir.



Şekil 7.13 Yerel maksimum (A) ve gerçek maksimum (B) gösteren eşyükseleli diyagramı.

Simpleks optimizasyonunun bazı dezavantajları da vardır. Optimum civarında eğer rastgele ölçüm hataları yanıt yüzeyinin eğiminden daha büyük ise, her zaman olduğu gibi,

bazı güçlükler ortaya çıkabilir. Bunun da ötesinde, az sayıda deney yapılması, uygulamada avantaj sayılsa bile, yanıt yüzeyinin tam şekli hakkında daha az bilgi elde edilmesi anlamına gelecektir. Nadir de olsa Şekil 7.13 de olduğu gibi birden fazla maksimum içeren yanıt yüzeyleri de bulunabilir. Değişen değişkenli araştırma ve simpleks optimizasyon yönteminin her ikisi de gerçek optimum B yerine, yerel bir optimumu A bulabilirler. Farklı bir faktör uzayı bölgesinden başlayıp, aynı optimum koşullarının elde edilip edilemediğinin belirlenmesi, bu noktanın doğruluğunun kontrol edilmesine olanak verir. Simpleks yöntemi, gereksinim duyulan iş miktarını en aza indireceğinden yine burada da oldukça değerlidir.

7.12 Düzgün soğutma (tavlama) simülasyonu

Son yıllarda doğal süreçlere çok benzeyen hesaplama yöntemlerinin uygulanmasına büyük bir ilgi vardır: bu yöntemlerin tümüne **doğal hesaplama** yöntemleri adı verilir. Sinirdoku ağları (bkz Bölüm 8) günümüzde analitik kimyada daha sık kullanılmakta ve **düzgün soğutma (tavlama) simülasyonu** kullanılarak yapılan optimizasyonlarda (global optimizasyon) bazı uygulamaları görülmektedir. Düzgün soğutma, erimiş bir metalin veya ısıtılmış başka bir maddenin kontrollü koşullar altında yavaş yavaş soğutularak düşük enerjili bir duruma getirilme sürecine verilen isimdir. İlke olarak düzgün soğutma süreci boyunca tüm sistemin dengede olduğu varsayılmaktadır, fakat uygulama sırasında enerjide kısa ömürlü ve/veya yerel *artışlarla* sonuçlanan rastgele süreçler de meydana gelir. Benzer süreç bir optimizasyon sorununa uygulandığında kullanılan algoritma, faktör uzayında bir önceki noktadan *daha kötü* bir yanıtın elde edileceği noktalara ulaşılmasına yardımcı olur. Hemen hemen zorunlu olarak başlangıç noktasına en yakın olan optimum noktanın belirlendiği değişen değişkenle araştırma veya simpleks yönteminden farklı olarak, düzgün soğutma simülasyonu yöntemi tüm yerel optimumları dikkate alır ve bu optimumların arasından gerçek optimumu başarıyla belirler.

Yöntemin çalışma şekli en basit şekliyle şöyle ifade edilebilir: İlk basamakta, k adet faktör için deneyimler yardımıyla veya rastgele bir şekilde başlangıç değerleri belirlenir. Bu değerler başlangıç yanıtı olan R_1 değerini verirler. İkinci basamakta, k adet rastgele sayı kullanılarak elde edilen rastgele vektörler başlangıç değerlerine eklenir ve yeni bir deneysel koşul takımı oluşturulur: bu işlem sonucunda yeni yanıt R_2 elde edilir. Diğer optimizasyon yöntemlerinde olduğu gibi, eğer R_2 yanıtı R_1 den daha iyi bir yanıtıysa, bu iyi bir sonuçtur ve rastgele ekleme sürecine devam edilir. Bu yöntemin en önemli özelliği, R_2 yanıtının R_1 den daha kötü olsa dahi çok kötü olmadığı sürece kabul edilebilir olmasıdır. (Bu kararın verilebilmesi için sayısal kuralların uygulanmasının gerektiği açıktır.) Sonuç olarak, elde edilen yanıtın reddedileceği bir durum ortaya çıkar, örneğin, rastgele üretilen beş seçenek de kabul edilemez derecede kötü yanıtlar verdikleri için reddedileceklerdir. Böyle bir durumda bir önceki yanıtın optimum yanıt olduğu kabul edilir. Düzgün soğutma simülasyon yöntemleri UV-görünür ve yakın-IR spektroskopisinde kullanılmakta ve bazı durumlarda simpleks yöntemlerinden daha üstün bulunmaktadır.

Kaynaklar

Brereton, R. G. 2003. *Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*, John Wiley, Chichester. (Deneysel tasarımı oldukça kapsamlı işleyen, bir çok örnek bulunduran ve simpleks optimizasyonu kısaca kapsayan bir kaynak.)

Gardner, W. P. 1997. *Statistical Analysis Methods for Chemists; A Software Based Approach*. Royal Society of Chemistry, Cambridge. (Kimyanın bir çok dalını kapsayan deneysel tasarımıyla ilgili oldukça kapsamlı bilgi içermektedir.)

Massart, D. L., Vandeginste, B. G. M., Buydens, L. M. C., De Jong, S., Lewi, P. J. and Smeyers-Verbeke, M. 1997. *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics, Part A*. Elsevier, Amsterdam. (Genel optimizasyon ve deneysel tasarım hakkında iyi bir kaynak.)

Morgan, G. E 1991. *Chemometrics: Experimental Design*. Wiley, Chichester. (Faktöriyel tasarıma oldukça açık bir giriş.)

Otto, M. 1999. *Chemometrics; Statistics and Computer Applications in Analytical Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim. (Bu kitapta Bölüm 7 ve 8 de verilen başlıkların kapsandığı mükemmel bir kitap.)

www.statease.com. *Design-Ease*. (Statease'nin ürettiği en kolay, fakat geniş aralıkta deneysel tasarımları içeren iki yazılımdan birisidir. Bir çok öğretim materyali içeren program ve kullanma klavuzu 45 günlük deneme sürümü olarak bedava indirilebilir.)

Alıştırmalar

- Her biri %16.00 (ağırlıkça) klor içeren dört standart çözelti hazırlanmıştır. Her birinin dönüm noktasının farklı bir teknikle belirlendiği üç titrasyon yöntemi kullanılarak her bir standart çözelti analiz edilmiştir. Deney sırası rastgeleleştirilmiştir. Elde edilen klor sonuçları % w/w olarak aşağıda verilmiştir.

Çözelti	Yöntem		
	A	B	C
1	16.03	16.13	16.09
2	16.05	16.13	16.15
3	16.02	15.94	16.12
4	16.12	15.97	16.10

- Farklı çözeltilerdeki klor derişimleri ve b) farklı yöntemlerden elde edilen sonuçlar arasında anlamlı bir fark olup olmadığını test ediniz.
- Toprak örneklerinden 2-klorofenol kazanımı için geliştirilen yeni bir mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemi, üç gün boyunca beş farklı toprak örneğine uygulanarak değerlendirilmiştir. Elde edilen % geri kazanımlar aşağıda verilmiştir.

Toprak	Gün		
	1	2	3

1''	67	69	82
2	78	66	76
3	78	73	75
4	70	69	87
5	69	71	80

(a) topraklar arasında ve/veya (b) günler arasında % geri kazanım değerleri arasında anlamlı bir farklılığın olup olmadığını belirleyiniz. (Veriler Egizabal, A., Zuloaga, O., Ettxebarria, N., Fernández, L. A. And Madariaga, J. M. 1998. *Analyst* 123: 1679 dan alınmıştır.)

3. Anyonik yüzeyaktif bir madde olan sodyum dodesil sülfatın (SDS) florometrik yöntemle belirlendiği bir çalışmada, dört farklı organik maddenin girişim etkisi üç farklı SDS seviyesi: bileşik molar oranı çalışılmış, geri kazanılan % SDS değerleri aşağıdaki gibi bulunmuştur.

Organik bileşik	Molar oranlar		
	1:1	1:2	1:3
2,3-naptalin dikarboksilik asit	91	84	83
Tanik asit	103	104	104
Fenol	95	90	94
Difenilamin	119	162	222

SDS gerikazanımının organik bileşiklerin varlığına ve/veya molar oranlarına bağlı olup olmadığını belirleyiniz. Herhangi bir etkileşme etkisinin bulunup bulunmadığını test etmek için deneyler nasıl değiştirilmelidir? (Recalde Ruiz, D. L., Carvalho Torres, A. L., Andrés Garcia, E and Díaz García, M. E. 1998. *Analyst* 123: 2257)

4. Polimer içerisinde bulunan kalayla ilişkili olarak polipropilen şişelerde saklanan çözeltilerden cıva kaybı olmaktadır. Bu tür şişelerde saklanan standart sulu cıva çözeltilerinin absorbanları aşağıda verilen faktörlerin iki seviyesinde ölçülmüştür.

Faktör	Düşük	Yüksek
A - Şişenin çalkalanması	Yok	Mevcut
B - Şişenin temizlenmesi	Bir kez	İki kez
C - Kalma süresi	1 saat	18 saat

Aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Esas ve etkileşme etkilerini hesaplayınız.

Faktör seviyelerinin kombinasyonu	Absorbans
1	0.099
a	0.084
c	0.097
t	0.076
ac	0.082
ta	0.049
tc	0.080
atc	0.051

(A. Kuldvere, *Analyst*, 1982, 107: 179 makaleden alınmıştır)

5. Kömür içerisindeki arsenik miktarının belirlenmesi üzerine yapılan laboratuvarlar arası bir işbirlikli yargılama deneyinde, üç farklı bölgeden alınan kömür örnekleri üç farklı laboratuvara gönderilmiştir. Her laboratuvar her bir örneği iki kez analiz etmiş ve sonuçlar aşağıda verilmiştir (ölçümler $\mu\text{g g}^{-1}$ olarak).

Örnek	Laboratuvar		
	1	2	3
A	5.1, 5.1	5.3, 5.4	5.3, 5.1
B	5.8, 5.4	5.4, 5.9	5.2, 5.5
C	6.5, 6.1	6.6, 6.7	6.5, 6.4

Anlamlı bir laboratuvar-örnek etkileşiminin olmadığını gösteriniz ve laboratuvarlar arasındaki farkların anlamlı olup olmadığını test ediniz.

6. Enzimle katalizlenen bir reaksiyonun optimum pH değerinin 5 ile 9 arasında bulunduğu bilinmektedir. Aşağıdaki durumlarda pH değerinin belirlenmesi için optimizasyon sürecinin hangi ilk iki deneyinin yapılması gerektiğini belirleyiniz.

(a) Yapılacak deney sayısı ve gereken optimizasyon derecesinin önceden belirlenmediği.

(b) Optimum pH değerinin en fazla 0.1 pH birim aralıkla bulunmasının gerektiği.

(c) Sadece altı deneyin yapılabildiği.

Ayrıca (c) için elde edilen optimizasyon derecesi nedir?

7. Simpleks optimizasyonu hakkında verilen örnekte (Sh.208-9) eğer 7 nolu köşe için yanıt 12 olarak bulunmuşsa, yeni bir simpleksin oluşturulabilmesi için hangi köşenin reddedilmesi gereklidir. Yeni köşenin koordinatları nedir?

SEKİZİNCİ BÖLÜM

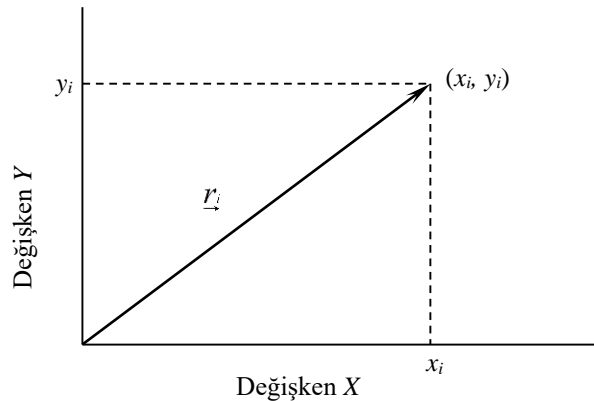
Çok değişkenli analiz

8.1 Giriş

Modern otomatik analiz yöntemleri büyük miktarda verinin kolaylıkla toplanmasına olanak tanımaktadır. Örneğin, klinik kimyada her bir kan, idrar vb. numunelerin içerisinde bir çok maddenin aynı anda belirlenmesi artık rutin bir işlem haline gelmiştir. Bir çok kromatografik ve spektroskopik yöntem, tek bir numune içerisinde bulunan bir çok bileşen için analitik veri sağlayabilmektedir. Bu tür durumlarda, her bir numune için bir çok değişken ölçülerek **çok değişkenli veriler** elde edilmektedir. Analitik kimyada bu türden verilerin kullanıldığı yerlerden birisi ayırım yapma, örneğin, floresans spektrumunun analiz edilmesiyle bir petrol sızıntısının belirli bir kaynaktan gelip gelmediğinin belirlenmesi bu türden bir işlemdir. Diğer bir kullanım yeri ise sınıflandırmadır, örneğin, farklı kimyasal özelliğe sahip maddelerin alıkonma davranışlarının incelenmesi sonucunda gaz-sıvı kromatografide kullanılan sabit fazları benzer özellik gösterenler şeklinde gruplara ayırmak bu türden bir işlemdir. Bahsedilen her bir durumda, her bir değişkeni sırasıyla göz önüne alarak örneklerin kıyaslanması mümkündür, fakat modern bilgisayarlar tüm değişkenleri aynı anda göz önüne alan çok gelişmiş değerlendirme yöntemlerinin kullanılmasına olanak sağlamaktadırlar.

Her bir örnek, veya daha da genelleştirilirse, her bir nesne bir ölçüm takımıyla tanımlanır. Sadece iki değişken ölçüldüğünde elde edilen bu bilgi Şekil 8.1 de verildiği gibi grafiksel olarak gösterilebilir. Grafikteki noktanın koordinatları değişkenlerin aldığı değerleri göstermektedir. Bu nokta ayrıca, orijin ile nokta arasında çizilen ve **veri vektörü** adı verilen bir vektörle de tanımlanabilir. Benzer özellikler gösteren nesnelerin veri vektörleri de benzer olacaktır, yani değişkenlerle tanımlanan uzayda birbirlerine oldukça yakın duracaklardır. Bu durum **guruplaşma** olarak adlandırılır.

Üç değişkenin bulunduğu bir durumun grafiksel gösterimi daha zordur ve dört veya daha fazla değişkenin grafikte gösterilmesi ise mümkün değildir: böyle durumlarda bilgisayarla yapılan analizler özellikle desenlerin ve ilişkilerin belirlenmesinde çok değerlidir. Çok değişkenli analiz yöntemlerinin tam olarak tanımlanabilmesi için matris cebirinin kullanılması gerekmektedir. Burada bu konuya girilmeyecektir. Hedef sadece çok değişkenli yöntemlerin gücünün ve amacının yeterince anlaşılabilmesidir. Yöntemi tanımlamak için basit veri takımları kullanılacak ve uygulamaya yönelik bazı örnekler verilecektir.



Şekil 8.1 Veri vektörünü, r_i , gösteren diyagram. x_i ve y_i değerleri sırasıyla X ve Y değişkenlerinin aldıkları değerlerdir.

8.2 Başlangıç analizi

Çok değişkenli verilere bir örnek Tablo 8.1 de verilmiştir. Bu veriler, A-L olarak adlandırılan 12 farklı bileşik için dört farklı dalga boyundaki (300, 350, 400 ve 450 nm) floresans emisyonunun bağlı şiddetlerini göstermektedir. Her bir durumda en büyük floresansın elde edildiği dalga boyundaki floresans şiddeti 100 olacaktır. İlk basamak olarak, her bir değişken için ortalama ve standart sapmanın hesaplanması faydalı olacaktır. Bu değerler tabloda gösterilmiştir.

Tablo 8.1 Bir çok bileşik için dört farklı dalga boyunda ölçülen floresans şiddeti spektrumları

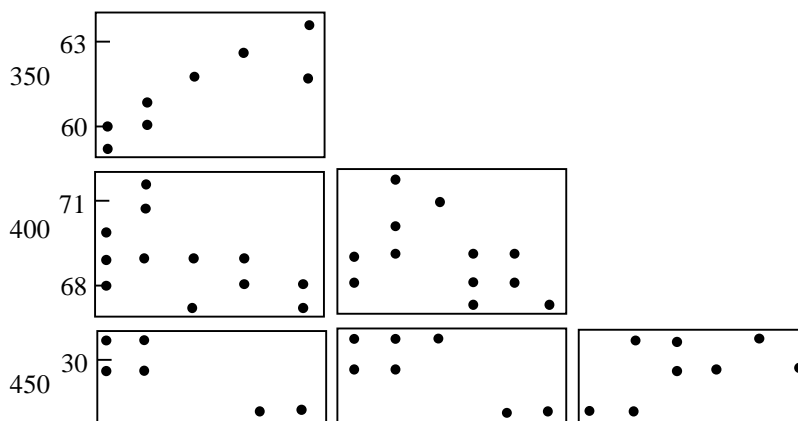
Bileşik	Dalga boyu (nm)			
	300	350	400	450
A	16	62	67	27
B	15	60	69	31
C	14	59	68	31
D	15	61	71	31
E	14	60	70	30
F	14	59	69	30
G	17	63	68	29
H	16	62	69	28
I	15	60	72	30
J	17	63	69	27
K	18	62	68	28
L	18	64	67	29
Ortalama	15.75	61.25	68.92	29.25
Standart sapma	1.485	1.658	1.505	1.485

Ayrıca, birden fazla değişken mevcut olduğundan her bir değişken çifti için korelasyon katsayısının (Pearson) hesaplanması da mümkündür. Bu değerler, Minitab kullanılarak elde edilen ve Tablo 8.2 de sunulan **korelasyon matrisinde** özetlenmiştir.

Bu matris, örneğin 300 ve 350 nm dalga boyunda elde edilen şiddetler için korelasyon katsayısının 0.914 olduğunu göstermektedir. Değişken çiftleri arasındaki ilişkiler Şekil 8.2 de olduğu gibi **draftsman grafiği** kullanılarak da gösterilebilirler. Bu grafik her bir değişken çifti için bulunan saçılma diyagramını gösterir. Hem korelasyon matrisi, hem de saçılma diyagramı bazı değişken çiftlerinin arasında bir miktar korelasyon olduğunu göstermektedir.

Tablo 8.2 Tablo 8.1 deki veriler için bulunan korelasyon matrisi.

Korelasyonlar (Pearson)				
	300	350	400	450
350	0.914			
400	-0.498	-0.464		
450	-0.670	-0.692	0.458	



Şekil 8.2 Tablo 8.1 deki veriler için Draftsman grafiği.

8.3 Esas bileşen analizi

Çok bileşenli verilerle ilgili en önemli sorunlardan biri, orjinal verilerin tamamının desen ve ilişkilerin görülmesini engellemesidir. Örneğin, bir spektrum normalde Tablo 8.1 de verildiği gibi sadece dört ölçümle değil, birkaç yüz adet şiddetin ölçülmesiyle ancak tanımlanacak ve bu durumda korelasyon matrisi de birkaç yüz adet değer içerecektir. Bu nedenle, çok değişkenli analiz yöntemlerinin bir çoğunun temel hedefi verilerin boyutunu küçültmektir. Çoğu zaman değişkenler arasında Tablo 8.1 de verildiği gibi bir miktar korelasyon mevcuttur ve bu nedenle bazı bilgiler de gerekenden daha fazladır. **Esas bileşen analizi** (EBA) korelasyonun olduğu durumlarda verilerin miktarını azaltmak için kullanılan bir tekniktir. Değişkenler arasında korelasyonun bulunmadığı durumlarda kullanılmasının faydalı olmayacağı tekrar hatırlatılmalıdır.

Esas bileşen analizinin dayandığı ana fikir, her bir numuneyi tanımlayan orjinal değişkenlerin, X_1, X_2, \dots, X_n , doğrusal kombinasyonu olan Z_1, Z_2, \dots, Z_n şeklindeki **esas bileşenleri** bulmaktır.

$$Z_1 = a_{11}X_1 + a_{12}X_2 + a_{13}X_3 + \dots + a_{1n}X_n$$

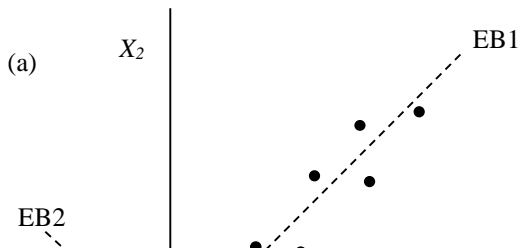
$$Z_2 = a_{21}X_1 + a_{22}X_2 + a_{23}X_3 + \dots + a_{2n}X_n$$

vs.

Örneğin, Tablo 8.1 deki veriler için, her biri verilen dalga boyundaki floresans şiddetlerinin, X_1, X_2, X_3 ve X_4 , doğrusal kombinasyonu olan Z_1, Z_2, Z_3 ve Z_4 şeklinde dört adet esas bileşen olacaktır. Katsayılar, a_{11}, a_{12} , vb. öyle seçilmelidir ki, orjinal değişkenlerin aksine yeni değişkenler birbiriyle ilişkili olmamalıdır. Başlangıçta n adet orjinal değişken bulunduğu ve bunların yenine yine n adet yeni değişken elde edildiğinden yeni bir değişken takımının oluşturulması anlamsız bir işlem olarak görülebilir. Fakat, esas bileşenler ayrıca, ilk esas bileşen (EB1) olan Z_1 , veri takımındaki varyasyonun çoğundan sorumlu, ikinci esas bileşen (EB2) olan Z_2 , bir sonraki en büyük varyasyondan sorumlu vb. olacak şekilde seçilmektedir. Bu nedenle, anlamlı bir korelasyon bulunduğu ve faydalı esas bileşenlerin sayısı, orjinal değişkenlerin sayısından çok daha az olacaktır.

Şekil 8.3 sadece iki değişkenin ve sonuçta sadece iki esas bileşenin bulunduğu bir durumda yöntemin uygulanmasını göstermektedir. Şekil 8.3a da esas bileşenler kesikli çizgiyle gösterilmiştir. Esas bileşenler birbirine dik bir açı oluşturmaktadır, bu özellik **diksellik** olarak adlandırılır. Şekil 8.3b bu iki yeni eksene karşılık gelen noktaları ve bu noktaların EB1 ve EB2 üzerine yansımalarını göstermektedir. Bu örnekten görüleceği gibi, Z_1 varyasyonun çoğundan sorumludur ve X_1, X_2 şeklinde iki boyutlu olarak ele almak yerine, Z_1 yardımıyla tek boyutta ele almak üzere veri miktarının azaltılması mümkündür. (Uygulamada, sadece iki değişken bulunduğu verileri işlemek nispeten kolay olduğundan esas bileşen analizinin uygulanmasına gerek yoktur.)

Şekil 8.3, ilk esas bileşeni (EB1) maksimum varyasyon yönünde tutacak, fakat aralarındaki açığı değiştirmeyecek şekilde orjinal eksenleri döndürmenin esas bileşen analizine eşdeğer olduğunu göstermektedir. İki den fazla değişken bulunduğu durumlarda yöntemi böyle bir diyagramla göstermek mümkün değildir, fakat yine de esas bileşen analizinin EB1 maksimum varyasyon yönünde, EB2 ikinci en büyük varyasyon yönünde vb. bulunacak şekilde eksenlerin döndürülmesi olduğu düşünülebilir. Bir veri takımında meydana gelen varyasyonun çoğundan çoğunlukla EB1 ve EB2 nin sorumlu olduğu görülmektedir. Böyle durumlarda orjinal boyutu n olan bir veri takımının sadece iki boyut kullanılarak gösterilmesi mümkündür.



Şekil 8.3 (a) X_1 ve X_2 olan iki değişken için EB1 ve EB2 olan iki esas bileşeni gösteren diyagram, (b) noktalar esas bileşen eksenlerine taşınmıştır. (●) veri noktalarını, (o) bu noktaların eksenlere yansımalarını göstermektedir.

Esas bileşenler ortak varyans matrisinden elde edilirler. ‘Ortak varyans’ terimi (bkz. Kısım 5.3) iki değişkenin birleşik varyansının bir ölçüsüdür. Tablo 8.1 deki veriler için ortak varyans matrisi aşağıda verilmiştir.

	300	350	400	450
300	2.20455			
350	2.25000	2.75000		
400	-1.11364	-1.15909	2.26515	
450	-1.47727	-1.70455	1.02273	2.20455

Bu tablo, örneğin, 350 ve 400 nm floresans şiddetinde ortak varyansın -1.15909 olduğunu göstermektedir. Bu tablo ayrıca, matrisin baş köşegeni boyunca her bir dalga boyundaki floresans şiddetlerinin varyansını da verir. Örneğin, 350 nm dalga boyundaki floresans şiddeti için varyans 2.75 dir. Matematiksel anlamda esas bileşenler, ortak varyans matrisinin eigenvektörleridir ve bu vektörlerin bulunmasında kullanılan tekniğe eigenanalizi adı verilir. Her bir esas bileşene (yani, eigenvektörüne) karşılık gelen eigendeğeri, o esas bileşenle tanımlanan veri takımının varyansının miktarını gösterir.

ÖRNEK 8.3.1

Tablo 8.1 deki veriler için esas bileşen analizini yapınız.

Bu işlem bir çok bilgisayar program paketi kullanılarak gerçekleştirilebilir (örneğin Minitab, SAS, Unscrambler...). Aşağıda verilen çıktı Minitab programı kullanılarak elde edilmiştir.

Esas Bileşen Analizi

Eigenanalysis of the Correlation Matrix

Eigenvalue	6.8519	1.4863	0.8795	0.2066
Proportion	0.727	0.158	0.093	0.022
Cumulative	0.727	0.885	0.978	1.000

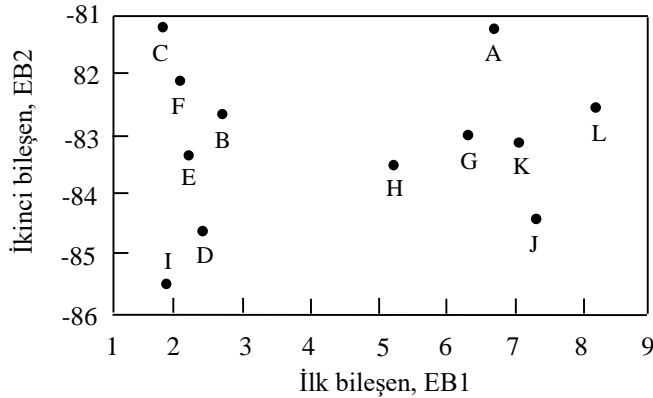
Variable	PC1	PC2	PC3	PC4
300	0.529	-0.218	-0.343	0.745
350	0.594	-0.319	-0.324	-0.664
400	-0.383	-0.917	0.100	0.050
450	-0.470	0.099	-0.876	-0.041

Orijinal değişkenlerin varyanslarının toplamı ortak varyans matrisinden hesaplanabilir. Bu değer $2.20455 + 2.75000 + 2.25515 + 2.20455 = 9.42425$ olarak bulunur. Değişkenlerin varyanslarının benzer olduğu görülebilir, bu nedenle, her bir değer toplamın yaklaşık %25 i kadardır. Tablonun ilk satırı toplam varyansın dört esas bileşen arasında nasıl paylaşıldığını göstermektedir. İkinci

satır ise, her bir varyansı toplam varyansın oranı olarak vermektedir. Buna göre, EB1 için varyans 6.8519 ve toplamdaki oranı da %72.7 dir. Bu oran, orijinal değişkenlerin tümünden çok daha büyük bir orandır. EB2 toplam varyansın %15.8 inden sorumludur. Tablonun ilk kısmının son satırı toplamsal oranları göstermektedir. Bu değerler, örneğin, EB1 ve EB2 nin varyasyonun %88.5 kadarından sorumlu olduğunu göstermektedir. Ö

Tablonun alt bölümü, esas bileşenlerin katsayılarını göstermektedir. Örneğin ilk esas bileşen $Z_1 = 0.529X_1 + 0.594X_2 - 0.383X_3 - 0.470X_4$ olacaktır. Burada X_1, X_2, X_3 ve X_4 , sırasıyla 300, 350, 400 ve 450 nm dalga boyunda şiddetlerdir. Her bir bileşik için esas bileşenlerin alacağı değerler, bu formülde X_1, X_2, X_3 ve X_4 yerine ilgili değerlerin koyulmasıyla bulunabilir. Örneğin A bileşiği için EB1 değeri $(0.529 \times 16) + (0.594 \times 62) + (0.383 \times 67) + (0.470 \times 27) = 6.941$ olarak hesaplanabilir. Bu değer bazen A bileşiğinin EB1 'puanı' olarak adlandırılır. A ile L arasındaki bileşiklerin ilk iki esas bileşenleri için bu şekilde hesaplanan puanlar Şekil 8.4 deki grafik üzerinde gösterilmiştir. Bu grafik, bileşiklerin birbirinden farklı iki gruba ayrıldığını göstermektedir, bu gerçek orijinal verilerden açıkça görülememektedir.

Orjinal veriler, benzer spektrum verenler ayrı bir grup oluşturacak şekilde Tablo 8.3 de yeniden düzenlenmiştir. İki grup arasındaki farklar şimdi daha açık görülmektedir. Dört dalga boyunun tümünde de farklılıklar vardır ve bu farkların büyüklükleri birbirine benzemektedir. Bu benzerlik, ilk esas bileşenlerin de benzer boyutlarda olduklarını göstermektedir. Tablo 8.3 de, 300 ve 350 nm dalga boylarında üst grubun şiddetlerinin alttaki gruptan daha yüksek olduğu, 400 ve 450 nm dalga boyunda ise bunun tersi olduğu görülmektedir. Bu, ilk iki Z_1 katsayısının işaretinin son iki katsayının işaretinin tersi olduğu anlamına gelmektedir. EBA kullanılarak iki veya daha fazla grubun varlığı belirlendikten sonra, aralarındaki farklılıkları kimyasal yapı açısından açıklamak mümkün olabilecektir. Bazen esas bileşenlere fiziksel bir anlam yüklemek de mümkündür. Bu nedenle, esas bileşenler bazen **gizli değişkenler** olarak da adlandırılırlar.



Şekil 8.4 Tablo 8.1 deki verilerin ilk iki esas bileşenlerinin puanları.

Bu örnekteki katsayıların değerleri, değişkenlerin her birinin EB1 değerine katkıda bulunduğunu ve en az üçünün de EB2 değerine katkıda bulunduğunu göstermektedir. Diğer drumlarda bazı değişkenlerin EB1 değerine dahi anlamlı derecede bir katkıda bulunmadığı bulunmuştur. Esas bileşen analizinin en önemli faydası bu tür değişkenlerin daha sonra reddedilmesine olanak sağlamasıdır.

EBA bazen, Örnek 8.3.1 de yapıldığı gibi ortak varyans matrisi kullanılarak değil korelasyon matrisinin analiz edilmesiyle de gerçekleştirilir. Korelasyon matrisi kullanmanın en önemli etkisi, her bir değişkeni sıfır ortalama ve birim varyans değerine göre standardize etmektir. Standardize edilmiş veriler için, her bir değişkenin varyansı 1 dir ve bununla de eigendeğerlerinin toplamı değişkenlerin sayısına eşittir. Değişkenler farklı ölçülerde ölçüldüğünde standardizasyon yapılması gerekmektedir. Standardize etmenin bir diğer nedeni de, bir değişkenin varyansının diğerlerinden çok daha büyük olması nedeniyle ilk esas bileşeni kontrolü altına almasıdır: standardize etmek tüm değişkenlere eşit ağırlıklar vererek bunu önler. Bu değerlendirmelerin hiç biri Örnek 8.3.1 de verilen veriler için geçerli değildir. Orijinal değişkenler farklı varyanslara sahip olduğunda standardizasyonun EBA sonuçlarına dikkate değer ölçüde etki edebileceği not edilmelidir.

EBA temelde verilerin sayısını azaltmak için kullanılan matematiksel bir yöntemdir ve verilerin belirli bir şekilde dağıldığı konusunda bir varsayım yapmaz. Esas bileşen analizinin bir veri takımının boyutunun azaltılmasında nasıl kullanıldığı ve gruplaşmaları nasıl ortaya çıkardığı daha önce gösterilmiştir. Bu yöntem, örneğin, Fourier transform spektroskopisinin sonuçlarına uygulanarak farklı ırklardan alınan saç örneklerinin arasındaki farklılıkları

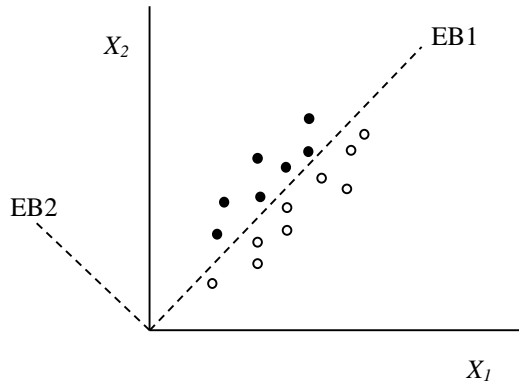
ortaya çıkarmakta veya farklı türden pamuk liflerini sınıflandırmakta kullanılmıştır. Başka bir örnekte ise, çeşitli deniz memelilerinden alınan numunelerden bir dizi klorobifenil bileşiğinin derişimi ölçülmüştür. Yapılan esas bileşen analizi sonucunda, türlerin arasında, erkek ve dişiler arasında ve hatta genç ve yaşlı bireyler arasında farklılıklar olduğu ortaya çıkarılmıştır. Esas bileşen analizi ayrıca çoklu regresyona da (bkz. Kısım 8.10) uygulanabilir.

Tablo 8.3 Tablo 8.1 deki verilerden benzer spektrum verenlerin bir grup oluşturacak şekilde yeniden düzenlenmesi.

Bileşik	Dalga boyu (nm)			
	300	350	400	450
A	16	62	67	27
G	17	63	68	29
H	16	62	69	28
J	17	63	69	27
K	18	62	68	28
L	18	64	67	29
B	15	60	69	31
C	14	59	68	31
D	15	61	71	31
E	14	60	70	30
F	14	59	69	30
I	15	60	72	30

8.4 Gruplaşma analizi

Esas bileşen analizi birbirine benzeyen nesnelere gruplaşmaları ortaya çıkarabilmekle birlikte, bunu yapmada her zaman da başarılı değildir. İlk esas bileşenin iki grup arasında iyi bir ayrım yapamadığı bir durum Şekil 8.5 de gösterilmiştir. Bu kısımda, amacı sadece grupları araştırmak olan yöntemlerle ilgilenilecektir.



Şekil 8.5 İlk esas bileşenin iki grup arasında iyi bir ayrım yapamadığı bir durum.

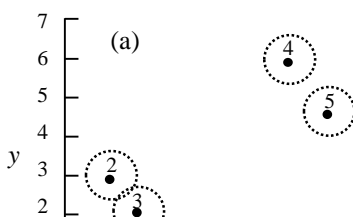
Guruplaşma analizi, bir grup nesneyi sınıflara ayırarak benzer olan nesleri aynı sınıf altında toplama yöntemidir. Esas bileşen analizinde olduğu gibi, matematiksel analizden önce gruplar bilinmez ve değişkenlerin dağılımı hakkında herhangi bir varsayım yapılmaz. gruplaşma analizi değişken uzayında birbirine yakın olan nesnelere araştırır. Koordinatları (x_1, x_2, \dots, x_n) ve (y_1, y_2, \dots, y_n) olan n -boyutlu bir uzayda iki nokta arasındaki uzaklık, d , genellikle **öklit uzaklığı** olarak bilinir ve aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$d = \sqrt{(x_1 - y_1)^2 + (x_2 - y_2)^2 + \dots + (x_n - y_n)^2}$$

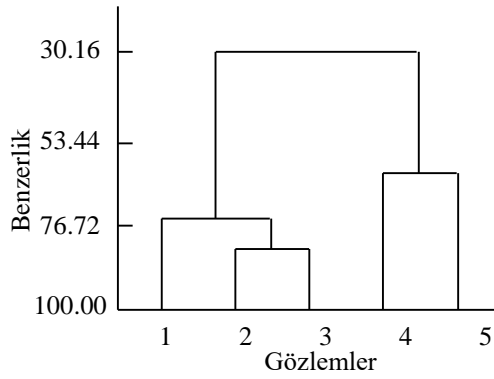
Örneğin Tablo 8.3 deki E ile F bileşiği arasındaki uzaklık (eğer standardize edilmemiş değişkenler kullanılırsa) aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$d = \sqrt{(14 - 14)^2 + (60 - 59)^2 + (70 - 69)^2 + (30 - 30)^2} = \sqrt{2}$$

Esas bileşen analizinde olduğu gibi, verilerin standardize edilip edilmeyeceği konusunda bir kararın verilmesi gerekmektedir. Verilerin standardize edilmesi, bir değişkenin diğerlerine hakim olmasına izin vermeyen bir ölçek kullanarak tüm değişkenlerin ölçülmesi demektir.



Şekil 8.6 gruplaştırmının aşamaları: noktalı çizgiler grupları kapsamaktadır.



Şekil 8.7 Şekil 8.6 da verilen gruplaştırmının aşamalarını gösteren dendogram.

Guruplaşmaları araştırmak için çok sayıda yöntem mevcuttur. Bir yöntem, her bir nesnenin bir boyutunda bir 'gurup' oluşturduğunu varsayarak işe başlar ve bu guruplar arasındaki uzaklıkları kıyaslar. Birbirine en yakın olan iki nokta yeni bir gurup oluşturmak üzere birleştirilir. guruplar arasındaki uzaklıklar yeniden kıyaslanır ve birbirine en yakın olan iki gurup yeniden birleştirilir. Bu işlem tekrar edilir ve eğer sonsuz kere tekrarlanırsa tüm noktalar bir gurup altında toplanacaklardır. Birden fazla üye içeren iki gurup arasındaki uzaklığı hesaplamak için bir çok değişik yol mevcuttur. Yapılacak en basit yaklaşım, iki gurup arasındaki uzaklığı en yakın iki komşu arasındaki uzaklık olarak düşünmektir. Bu işlem **tekli birleştirme yöntemi** olarak adlandırılır ve Şekil 8.6 da gösterilmiştir. gruplaştırmının ardışık aşamaları Şekil 8.7 de verildiği gibi bir **dendogram** kullanılarak gösterilebilir. Dikey eksende, birbiriyle birleştirilen i ve j noktaları arasındaki uzaklık, d_{ij} , gösterebileceği gibi, alternatif olarak $s_{ij} =$

$100(1-d_{ij}/d_{max})$ şeklinde tanımlanan **benzerliği** de gösterebilir. Burada d_{max} herhangi iki nokta arasındaki maksimum ayrılmadır. Elde edilen diyagramlar aynı görünmekle birlikte, dikey eksenleri farklılık gösterecektir. En son sınıflandırmadaki grupların sayısını belirleyecek olan gruplaşmanın durdurulacağı basamak, analizi yapan kişinin vereceği kararla belirlenir.

ÖRNEK 8.4.1

Tablo 8.1 deki verilere (satandardize edilmemiş) tekli birleştirme yöntemini uygulayınız.

Aşağıda verilen çıktı Minitab programı kullanılarak elde edilmiştir. Bu program kullanıldığında, kullanıcı özellikle belirtmediği sürece birleştirme işlemine tek bir grup kalıncaya kadar devam edilir.

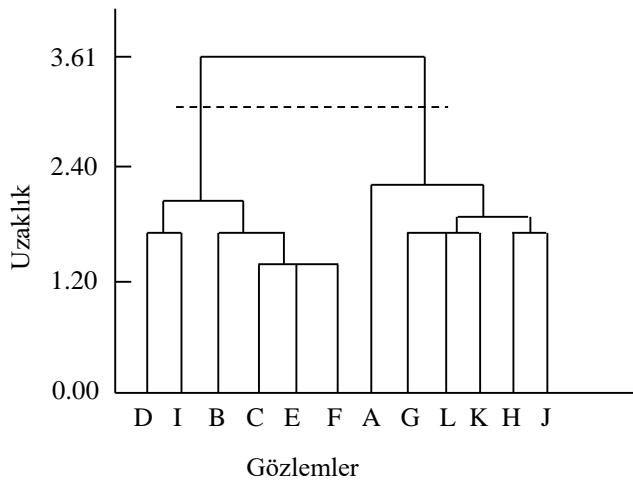
Gözlemlerin Hiyerarşik gruplaşma Analizi

Euclidean Distance, Single Linkage

Amalgamation Steps

Step	Number of clusres	Similarity level	Distance level	Clusters joined	New cluster	Number of obs in new cluster
1	11	80.20	1.414	5	6	5
2	10	80.20	1.414	3	5	3
3	9	75.75	1.732	7	12	7
4	8	75.75	1.732	7	11	7
5	7	75.75	1.732	8	10	8
6	6	75.75	1.732	4	9	4
7	5	75.75	1.732	2	3	2
8	4	71.99	2.000	7	8	7
9	3	71.99	2.000	2	4	2
10	2	68.69	2.236	1	7	1
11	1	49.51	3.606	1	2	1

Şekil 8.8 de verilen dendogram birleştirme aşamalarını göstermektedir. Dikey ölçek, birleştirildikleri noktada iki grubun arasındaki uzaklığı göstermektedir. Tablodan da görüleceği gibi, birleştirilecek olan ilk iki nokta 1.414 (daha önce hesaplandığı gibi $=\sqrt{2}$) ayrılmayla 5 (bileşik E) ve 6 (bileşik F) noktalarıdır. Okuyucu C noktasının F den uzaklığının da $\sqrt{2}$ olduğunu hesaplayabilir. Bu nedenle 5 ve 6 dan oluşan grupla birleştirilecek olan bir sonraki nokta 3 olacaktır. Bu işleme tüm noktalar tek bir grup oluşturana kadar devam edilir. Fakat, eğer 'ağaç kesilirse', yani gruplaşmaya son verilirse, Şekil 8.8 de kesikli çizgiyle gösterildiği gibi yapılan analiz A-L arasındaki bileşiklerin birbirinden farklı iki ayrı grup oluşturacağını gösterecektir. Bu grupların sayısının EBA olduğu gibi aynı sayıda üye içermesi sürpriz değildir.



Şekil 8.8 Tablo 8.1 deki veriler için çizilmiş bir dendogram

Burada tanımlanan gruplaştırma analiz yöntemi **hiyerarşiktir**, yani bir nesne bir gruba bir kez atandıktan sonra, süreç artık geri döndürülemez. Hiyerarşik olmayan yöntemlerde ise bunun tersi yapılabilir. **k-ortalamları yöntemi** bu türden bir yöntemdir ve bu yöntem, örneğin, Minitab paket programında bulunur. Bu yöntem, noktaları k adet gruba bölerek veya alternatif olarak k adet 'çekirdek nokta' seçerek işe başlar. Daha sonra her nokta, merkezine en yakın olduğu gruba (ya da çekirdek noktaya) dahil edilir. Bir grup bir nokta kazandığında veya kaybettiğinde, merkez noktasının yeri yeniden hesaplanır. Her nokta, merkezi kendisine en yakın olan grupta toplanıncaya kadar bu sürece devam edilir.

Bu yöntemin dezavantajı, en son gruplaştırmanın başlangıçtaki grup veya çekirdek noktanın seçiminden etkilenmesidir. Bir diğer dezavantaj ise, k değerinin önceden seçilmesinin gerekmesidir. En iyi k değerine karar verilebilmesi için bir çok yöntem önerilmiştir, fakat bu yöntemlerden hiç birisi yeterince tatmin edici değildir.

Gaz-sıvı kromatografide kullanılan bir çok fazın sınıflandırılmasında gruplaştırma analizi kullanılmıştır. Bu sınıflandırmadan sonra her bir gruptan bir faz alınarak tercih edilen küçük bir faz takımı oluşturulabilir: bu işlem, her biri farklı ayırma özelliğine sahip bir sabit faz yelpazesi elde edilmesine yardımcı olur. Diğer bir uygulama ise, biyolojik aktiviteleriyle moleküler yapıları arasındaki ilişkiyi ortaya koymak amacıyla antibiyotiklerin çeşitli tür bakterilere karşı gösterdikleri aktivitelere göre sınıflandırılmasıdır. gruplaştırma analizinin daha yeni bir uygulaması ise, çeşitli organik ve inorganik bileşenleri kullanarak sirkelerin sınıflandırılmasıdır.

8.5 Ayırım yapma (diskriminant) analizi

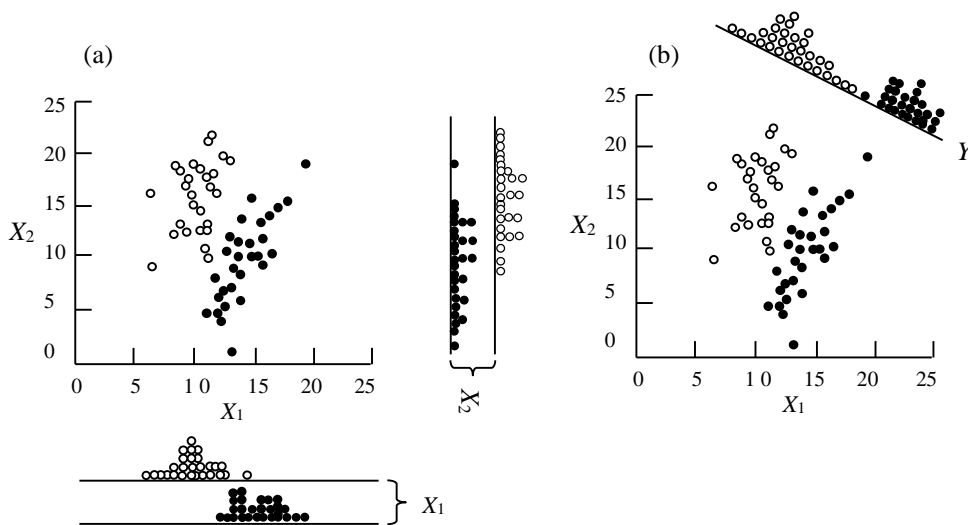
Bu bölümde şimdiye kadar, beklenen gruplar hakkında önceden hiç bir bilgi bulunmadığında, bir nesnenin belirli bir gruba girip girmediğini görmeye yardımcı olan yöntemler tanımlanmıştır. Bu tür yöntemler **gözetimsiz desen tanınması** olarak da adlandırılırlar. Bu kısımda ise, **gözetimli desen tanınması** olarak adlandırılan yöntemler tanımlanacaktır. Burada ilk olarak hangi gruba dahil oldukları bilinen bir dizi nesne ile, örneğin, farklı tür meyvelerden ekstrakte edilen elma suları ile işe başlanacaktır. Bu nesnelere çoğu zaman **öğrenme** veya **antreman nesnelere** olarak adlandırılırlar. Gözetimli desen tanınması yönteminin hedefi, bu nesnelere kullanarak bir kural oluşturmak ve bu kuralları yardımıyla bilinmeyen bir grubun yeni nesnelere doğru gruba yerleştirmektir.

Doğrusal ayırım analizinin (DAA) başlangıç noktası, orjinal değişkenlerin, X_1, X_2 vs. doğrusal bir kombinasyonu olan bir **doğrusal ayırım fonksiyonu** (DAF), Y bulmaktır.

$$Y = a_1X_1 + a_2X_2 + \dots + a_nX_n$$

Her bir nesne için orjinal n ölçüm, tek bir Y değeri oluşturmak üzere birleştirilir ve böylece veriler n boyuttan, tek bir boyuta indirgenmiş olur. Denklemdaki terimlerin katsayıları Y nin gruplar arasındaki *farkı* mümkün olduğunca yansıtmasını sağlayacak şekilde seçilmelidir: aynı gruptaki nesnelere Y değerleri birbirine benzerken, farklı gruplarda yer alan nesnelere Y değerleri birbirinden oldukça farklı olacaktır. Bu nedenle, doğrusal ayırım fonksiyonu (DDF) iki grup arasındaki farklılığın bir ölçüsünü verecektir.

En basit durum, Şekil 8.9a da verildiği gibi iki sınıfın ve X_1 ve X_2 şeklinde iki değişkenin bulunduğu durumdur. Bu diyagram ayrıca nokta grafikleri şeklinde her bir grupta bulunan bireysel değişkenlerin dağılımını da göstermektedir. Her iki grubun dağılımında, her iki değişken için dikkate değer bir çakışma gözlenmektedir. Bu veriler için doğrusal ayırım fonksiyonunun $Y = 0.91X_1 + 0.42X_2$ olduğu gösterilebilir. Bu fonksiyon Şekil 8.9b de Y olarak etiketlenen doğruyla verilmiştir ve verilen herhangi bir nokta için fonksiyonun alacağı değer, noktanın bu doğru üzerine yansıtılmasıyla bulunur. Şekil 8.9b her bir grubun doğrusal ayırım fonksiyonunun, Y , nokta grafiğini göstermektedir. Her iki grubun Y fonksiyonlarının dağılımının arasında bir çakışma olmadığı görülmektedir. Bunun anlamı, Y fonksiyon değerlerinin iki grubu ayırmada orjinal değişkenlerden daha iyi olduğu söylenebilir.



Şekil 8.9 (a) İki grup ve her bir gruptaki, her bir değişkenin dağılımı. (b) her bir grup için doğrusal ayırım fonksiyonunun dağılımı.

Bilinmeyen bir nesne Y değerine bakılarak sınıflandırılabilir. Bir başlangıç yaklaşımı kullanılarak Y değeri, iki grubun ortalamasının Y değerleri olan \bar{Y}_1 ve \bar{Y}_2 ile kıyaslanır. Eğer Y , \bar{Y}_1 değerine \bar{Y}_2 den daha yakınsa, nesne 1. gruba, değilse 2. gruba ait olacaktır. Bu veriler için $\bar{Y}_1=3.15$ ve $\bar{Y}_2=10.85$ dir. Bu nedenle eğer, $Y - 3.15 < 10.85 - Y$ yani $Y < 7$ ise nesne 1. gruptur, değilse 2. gruba dahil olacaktır. Bu yöntem ancak eğer iki grup benzer şekle sahip bir dağılım gösteriyorsa tatmin edici bir sonuç verir. Ayrıca, eğer deneyimler bir nesnenin bir gruba dahil olmasının daha olası olduğunu gösteriyorsa, bu durumda karar verme kuralının değiştirilmesi gerekecektir. Minitab gibi bilgisayar programları bu tür değişimlere izin vermektedir.

Doğrusal ayırım fonksiyonunun bir nesneyi doğru bir biçimde yerleştirmedeki başarısını test etmek için bir çok yol mevcuttur. Bunların en basiti, sınıflandırma kurallarını kullanarak gruptaki her bir nesneyi sınıflandırmak ve yapılan sınıflandırmanın doğru olup olmadığını görmek için kaydetmektir. Bu prosedürü özetleyen tablo bazen **düzensizlik matrisi** (Minitab'da daima gösterilir) olarak adlandırılır. Sınıflandırılan nesne, kuralların oluşturulmasında kullanılan takımın bir parçası olduğundan yöntem iyimser sonuçlar üretmeye doğru kayma eğilimindedir. Daha iyi bir yöntem orjinal verileri rastgele iki gruba böler. Birinci grup, **antreman grubu** olarak adlandırılır ve doğrusal ayırım fonksiyonunu bulmada kullanılır. Diğer gruptaki nesnelere (**test grubu**) bu fonksiyon ve bulunan başarı oranı kullanılarak yerleştirilir. Üçüncü yöntem, **çapraz-geçerlilik** veya bazen 'birini dışarıda bırak yöntemi' olarak adlandırılan yöntemdir. İkinci ismin çağrıştırdığı gibi bu yöntem bir nesneyi ihmal ederek doğrusal ayırım fonksiyonunu bulur ve daha sonra doğrusal ayırım fonksiyonunun bu ihmal edilen nesneyi doğru yerleştirip yerleştirmede kontrol eder. Daha sonra prosedür sırayla her bir nesne için tekrar edilir ve yine bir başarı oranı bulunabilir. Bu yöntem Minitab'da bir seçenek olarak bulunmaktadır.

Eğer dağılımların şekli birbirine benzemiyorsa, doğrusal ayırım analizi, **ikinci derece ayırım analizi** (İDAA) olarak adlandırılan şekilde değiştirilerek kullanılabilir. Bu yöntem iki grubun çok değişkenli normal dağılımlara, fakat farklı varyanslara sahip olduğunu varsayar.

Doğrusal ayırım analizi ve ikinci derece ayırım analizinin her ikisi de iki gruptan daha fazla nesnenin bulunduğu durumlarda kullanılmak üzere genişletilebilir. Yukarıda verilen türden (eğer $y-3.15 < 10.85-y$ vs.) karmaşık karar verme kurallarından kaçınmak için bir çok program çok değişkenli bir normal dağılımın olduğunu varsayarak her bir grup için sabit bir terimin bulunduğu yeni bir fonksiyon bulur. Bu fonksiyondan her bir yeni nesne için bir puan hesaplanır ve her bir nesne puanın en yüksek olduğu gruba atanır. Bu işlem aşağıdaki örnek üzerinde gösterilmiştir.

ÖRNEK 8.5.1

Aşağıdaki tabloda A, B ve C olarak adlandırılan farklı kaynaklardan gelen elma sularındaki sakkaroz, glikoz, fruktoz ve sorbitol derişimleri $g L^{-1}$ olarak verilmiştir. Doğrusal ayırım analizi yapınız ve çapraz geçerliği kullanarak yöntemi değerlendiriniz.

Tür	Sakkaroz	Glikoz	Fruktoz	Sorbitol
A	20	6	40	4.3
A	27	11	49	2.9
A	26	10	47	2.5
A	34	5	47	2.9
A	29	16	40	7.2
B	6	26	49	3.8
B	10	22	47	3.5
B	14	21	51	6.3
B	10	20	49	3.2
B	8	19	49	3.5
C	8	17	55	5.3
C	7	21	59	3.3
C	15	20	68	4.9

C	14	19	74	5.6
C	9	15	57	5.4

İçerisinde sırasıyla 11, 23, 50 ve 3.9 g L⁻¹ sakkaroz, glukoz, fruktoz ve sorbitol bulunan elma suyunu sınıflandırınız.

Aşağıdaki analiz Minitab kullanılarak elde edilmiştir.

Diskriminant analizi

Linear Method for Response: Variety
 Predictors: Sucrose Glucose Fructose Sorbitol
 Group A B C
 Count 5 5 5

Summary of Classification
 Put into True Group
 Group A B C
 A 5 0 0
 B 0 5 0
 C 0 0 5
 Total N 5 5 5
 N correct 5 5 5
 Proportion 1.000 1.000 1.000

N = 15 N Correct = 15 Proportion Correct = 1.000

Summary of Classification with Cross-validation
 Put into True Group
 Group A B C
 A 5 0 0
 B 0 5 0
 C 0 0 5
 Total N 5 5 5
 N correct 5 5 5
 Proportion 1.000 1.000 1.000

N = 15 N Correct = 15 Proportion Correct = 1.000

Linear Discriminant Function for Group
 A B C
 Constant -44.19 -74.24 -114.01
 Sakkaroz 0.39 -1.66 -2.50
 Glukoz 0.42 1.21 0.54
 Fruktoz 1.46 2.53 3.48
 Sorbitol 2.19 3.59 5.48

'summary of classification' düzensizlik matrisini ve %100 olarak başarı oranını verir. 'summary of classification with cross-validation' da %100 başarı oranını gösterir.

Yeni elma suyu için her bir grubun doğrusal ayırım puanı aşağıdaki gibi hesaplanır,

Grup A: $-44.19 + 0.39 \times 11 + 0.42 \times 23 + 1.46 \times 50 + 2.19 \times 3.9 = 51.301$

Grup B: $-74.24 - 1.66 \times 11 + 1.21 \times 23 + 2.53 \times 50 + 3.59 \times 3.9 = 75.831$

Grup C: $-114.01 - 2.5 \times 11 + 0.54 \times 23 + 3.48 \times 50 + 5.48 \times 3.9 = 66.282$

B grubu için puan en yüksek bulunmuştur, bu nedenle bilinmeyen elma suyunun B kaynağından geldiği kabul edilebilir.

Bu bölümde tanımlanan prosedürlerden farklı olarak, değişkenleri standardize etmenin doğrusal ayırım analizinin sonuçlarına bir etkisi yoktur: yalnızca eksenleri yeniden ölçeklendirmeye yardımcı olur. Bununla birlikte, gruplar arasındaki ayırımı sağlamada hangi değişkenin önemli olduğuna karar verebilmek için standardize edilmiş değişkenlerle çalışmak faydalı olabilir. Genel olarak bu değişken, doğrusal ayırım fonksiyonunda en büyük katsayıya sahip olan değişkendir. Bu değişkenler bir kez belirlendikten sonra, daha az sayıda değişken kullanılarak yöntemin performansı araştırılır ve gruplar arasında tatmin edici bir ayırımın hala başarılıp başarısız olduğu görülebilir (bkz. bu bölümün sonunda Alıştırma 1).

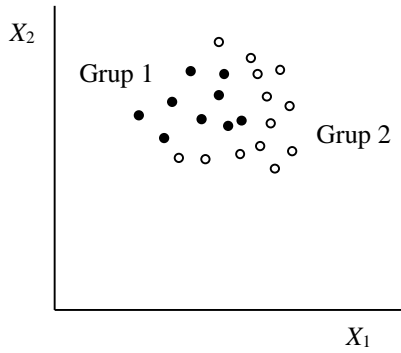
Doğrusal ayırım analizinin bazı yeni uygulamaları arasında, gaz sensörlerinden elde edilen verilerin kullanılmasıyla bitkisel yağların sınıflandırılması ve proton manyetik rezonans spektrumlarının kullanılarak normal ve kanserli rahim dokularının birbirinden ayırt edilmesi sayılabilir.

Yukarıdaki yöntem tüm grupları aynı anda analiz ediyormuş gibi görünse de, gerçekte yapılan, grupları çiftler olarak analiz etmeye eşdeğer bir uygulamadır. İkidenden fazla grubun bulunduğu ve gerçekten de analizlerin

aynı anda yapılmasını sağlayan alternatif bir yöntem **düzenli** (canonical) **değişken analizi**dir . Bu yöntem Y_1 , Y_2 vs. (yine orjinal değişkenlerin doğrusal bir kombinasyonu) şeklinde bir dizi düzenli değişken bulan doğrusal ayırım analizinin farklı bir şeklidir. Y_1 , doğrusal ayırım analizinde olduğu gibi gruplar arasındaki farkı mümkün olduğunca yansıtmak şeklinde seçilir. Daha sonra Y_2 gruplar arasındaki kalan farkı mümkün olduğunca yansıtmak şeklinde seçilir ve Y_1 ile Y_2 arasında bir korelasyonun olmaması sınırlaması vardır. Düzenli değişken analizi, gruplar için kullanılan bir esas bileşen analizi olarak düşünülebilir, fakat esas bileşen analizinin tersine sonuçlar bir ölçüğe bağlı değildir ve verilerin bir ön işleminden geçirilmesi de gerekmez. İki veya daha fazla grup bulunduğu durumda kullanılacak diğer bir alternatif yöntem bir sonraki kısımda tanımlanacaktır.

8.6 K adet en yakın komşu yöntemi

Bu yöntem bilinen sınıfta nesnelere oluşan iki veya daha fazla grubun bulunduğu durumlarda, bilinmeyen bir nesnenin nasıl sınıflandırılması gerektiğine karar vermek için kullanılan ve kavram olarak oldukça basit olan bir yöntemdir. Sınıflar içerisindeki dağılımlar hakkında hiç bir varsayımda bulunulmaz ve Şekil 8.10 da gösterildiği gibi grupların bir düzlemle ayrılmadığı durumlarda da kullanılabilirler. Yöntemin en basit uygulamasında, bilinmeyen bir nesne kendisine en yakın olan komşusunun sınıfına dahil edilir. Veya alternatif olarak, K adet en yakın komşusu (K küçük bir tam sayıdır) alınır ve oylama sistemiyle sınıf üyeliğine karar verilir. Örneğin, K tek sayı olmak koşuluyla, bilinmeyen nesne K adet en yakın komşusunun çoğunun bulunduğu sınıfa yerleştirilir. Daha gelişmiş uygulamalarında, bağlı uzaklıklarına bağlı olarak komşulara farklı ağırlıklar da verilir.



Şekil 8.10 Bir düzlemle ayrılmayan iki grup.

8.7 Sınıfların ayrı ayrı modellenmesi

Kısım 8.5 ve 8.6 da tanımlanan yöntemlerde iki veya daha fazla sınıf arasında bir sınır bulunmasının ve böylece bilinmeyen bir nesneyi doğru sınıfa yerleştirmenin önemi vurgulanmıştı. Bununla birlikte, bilinmeyen nesnenin mevcut sınıflardan hiç birine ait olmadığı durumlar da ortaya çıkabilir. Örneğin, örnek 8.5.1 de bilinmeyen elma suyunun A, B veya C kaynaklarının birinden geldiği varsayılmıştı. Fakat, bilinmeyen elma suyu bu kaynakların hiç birinden gelmediği halde (yanlış olarak) bunlardan birine dahil edilebilir. Eğer bu tür bir hatadan kaçınmak isteniyorsa, farklı bir yaklaşımın uygulanması gerekecektir. Sınıflar arasında ayırım yapan bir kural kullanmak yerine, nesnenin verilen bir sınıfın üyesi olduğu veya olmadığı konusunda ayırım yapan bir kural kullanılması gerekecektir. Bu işlem her bir sınıfa ayrı bir model uygulanması ve bu modelin bilinmeyen nesnenin o sınıfın üyesi olup olmadığının test edilmesinde kullanılmasıyla gerçekleştirilir. Bu yöntem **sınıfların ayrı ayrı modellenmesi** olarak adlandırılır. Örneğin, eğer değişkenlerin sayısı fazla değilse her bir sınıf çok değişkenli normal dağılım olarak modellenebilir. Eğer değişkenlerin sayısı fazlaysa, ilk önce verilerin sayısının azaltılması gerekecektir. Bu türden bir yöntem **SIMCA (sınıf benzerliğinin basit bağımsız modellenmesi)** olarak adlandırılır ve bir sınıf için ilk birkaç esas bileşen yardımıyla her bir sınıf için bir model oluşturur.

8.8 Regresyon yöntemleri

Şimdi değişkenlerin, yanıt değişkenleri ve tahmin değişkenleri olarak iki gruba ayrılabilirdiği duruma dönelim. Bu tür bir durum çoklu kalibrasyonda ortaya çıkar: spektal analiz kullanılarak bir karışım içerisindeki bileşenlerin derişimlerinin belirlenmesi bu duruma örnek olarak verilebilir. Burada bileşenlerin derişimleri tahmin değişkenleri, farklı dalga boylarındaki absorbanlar ise yanıt değişkenleridir. Bileşenlerin spektrumları üst üste bindiği ve bir ön kimyasal ayırım yapmaksızın derişimlerin belirlenmesinin mümkün olmadığı durumlarda çok değişkenli analiz yapılması uygundur. Sistemi kalibre etmek için farklı madde karışımlarını içeren bir dizi örnek alınır ve daha sonra her bir örneğin spektrumu alınarak absorban değerleri ölçülür. Açıklamalı bir veri takımı Tablo 8.4 de verilmiştir. Bu tablo, üç farklı türde ve farklı derişimlerde madde içeren 10 adet kalibrasyon örneğinin

altı farklı dalga boyunda elde edilen UV absorpsiyonlarını ($\times 100$) göstermektedir. (Uygulamada, elbette, bir spektrumda yüzlerce farklı dalga boyundaki absorpsiyonlar kaydedilmektedir.) Burada, bu iki grup değişken arasında bulunan ve yeni örnek içerisindeki madde derişiminin yeni örneğin spektrumundan tahmin edilmesine olanak veren bir ilişkiye gereksinim duyulmaktadır.

Tablo 8.4 Üç farklı türde ve farklı derişimlerde, c_1 , c_2 , vs. madde içeren 10 adet kalibrasyon örneğinin (1-10) altı farklı dalga boyunda A_1 , A_2 , vs. elde edilen UV absorpsiyonları ($\times 100$).

Örnek	c_1	c_2	c_3	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6
A	0.89	0.02	0.01	18.7	26.8	42.1	56.6	70.0	83.2
B	0.46	0.09	0.24	31.3	33.4	45.7	49.3	53.8	55.3
C	0.45	0.16	0.23	30.0	35.1	48.3	53.5	59.2	57.7
D	0.56	0.09	0.09	20.0	25.7	39.3	46.6	56.5	57.8
E	0.41	0.02	0.27	31.5	34.8	46.5	46.7	48.5	51.1
F	0.44	0.17	0.14	22.0	28.0	38.5	46.7	54.1	53.6
G	0.34	0.23	0.20	25.7	31.4	41.1	50.6	53.5	49.3
H	0.74	0.11	0.01	18.7	26.8	37.8	50.6	65.0	72.3
I	0.75	0.01	0.15	27.3	34.6	47.8	55.9	67.9	75.2
J	0.48	0.15	0.06	18.3	22.8	32.8	43.4	49.6	51.1

Bu soruna klasik olarak yaklaşılmış olsaydı, şiddetler bağımlı ve derişimler de bağımsız değişkenler olarak değerlendirilecekti. Bölüm 5 de tanımlanan doğrusal regresyon tekniği her bir dalga boyunda ölçülen madde derişimi ile ilişkili olan absorpsiyon değerleri, A_i , için bir dizi regresyon eşitliğinin bulunmasında kullanılabilir. Her bir dalga boyunda gözlenen absorpsiyonun, çözeltide bulunan tüm bileşenlerin absorpsiyonlarının toplamı olduğu varsayılırsa, regresyon eşitliği $A_i = b_{0i} + b_{1i}c_1 + b_{2i}c_2 + b_{3i}c_3$ şeklinde olacaktır. Burada kullanılan her bir katsayı dalga boyuna bağlıdır.

Uygulamada, kullanılan bu basit toplamsal model durumu tam olarak tanımlamayabilir. Bunun iki nedeni vardır. Birincisi, ilgilenilen bileşenler spektrumu etkileyecek biçimde birbirleriyle kimyasal olarak etkileşebilirler. İkincisi ise, 'gerçek yaşam'da alınan örnekler içerisinde ilgilenilen bileşenler dışında absorpsiyona katkıda bulunan çok daha fazla sayıda bileşen bulunabilir. Böyle durumlarda **ters kalibrasyon** kullanılarak kalibrasyonun 'gerçek yaşam' örnekleriyle yapılması gerekmektedir. Ters kalibrasyonun anlamı, analizi yapılacak madde derişiminin spektrumun bir fonksiyonu olarak modellenmesidir (klasik durumun tersi). Tablo 8.4 deki veriler için regresyon eşitliği $c_i = b_{0i} + b_{1i}A_1 + b_{2i}A_2 + b_{3i}A_3 + \dots + b_{6i}A_6$ şeklinde olacaktır. Burada derişim artık kontrollü bir değişken olarak kabul edilmediğinden, ters kalibrasyonun kullanılması uygundur.

Bundan sonraki kısımda, bir değişken takımının, diğer bir değişken takımından tahmin edilmesinde kullanılan bir dizi yöntem tanımlanacaktır. Her bir durumda, Tablo 8.4 deki veriler kullanılarak ters kalibrasyon yöntemi gösterilecektir.

8.9 Çoklu doğrusal regresyon (ÇDR)

Çoklu doğrusal regresyon, regresyon eşitliğinin $c_i = b_{0i} + b_{1i}A_1 + b_{2i}A_2 + b_{3i}A_3 + \dots + b_{6i}A_6$ şeklinde bulunmasını içerir. ÇDR yapmak için kalibrasyon örneklerinin sayısının tahmin edici sayısından daha fazla olması gerekmektedir. Bu durum Tablo 8.4 deki verilere uygundur, çünkü 10 adet örnek bulunmasına karşın altı adet tahmin değişkeni mevcuttur.

ÖRNEK 8.9.1

Tablo 8.4 deki veriler için A_1 , A_2 ve A_3 vs. değerlerini kullanarak c_1 , c_2 ve c_3 değerlerini tahmin eden regresyon eşitliğini bulunuz.

Aşağıda verilen çıktı Minitab programı kullanılarak elde edilmiştir.

Regresyon analizi

Regresyon eşitliği

$$C1 = 0.0501 + 0.0252A1 - 0.00939A2 + 0.00375A3 - 0.00929A4 - 0.00106A5 + 0.0179A6$$

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	0.05010	0.08945	0.56	0.615
A1	0.002525	0.008376	0.30	0.783
A2	-0.009387	0.008811	-1.07	0.365
A3	0.003754	0.005852	0.64	0.567
A4	-0.009197	0.005140	-1.79	0.172

A5	-0.001056	0.005373	-0.20	0.857
A6	0.017881	0.002249	7.95	0.004

S = 0.0188690 R-Sq = 99.6% R-Sq (adj) = 98.9%

Press =0.0274584 R-sq (pred) = 90.55%

Bu çıktı A_1, A_2 , vs. kullanarak c_1 değerini

$c_1 = 0.0501 + 0.0252A_1 - 0.00939A_2 + 0.00375A_3 - 0.00929A_4 - 0.00106A_5 + 0.0179A_6$ olarak verir.

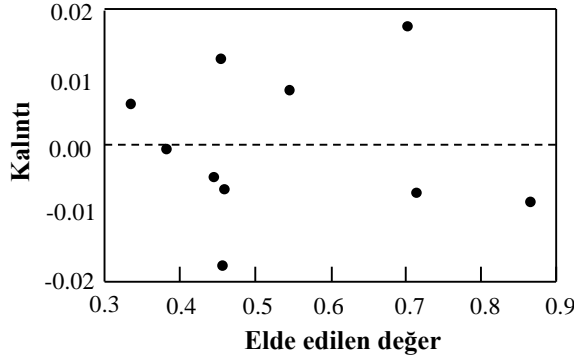
Benzer eşitlikler c_2 ve c_3 değerlerini hesaplamak üzere de türetilebilirler. Bu eşitlikler aşağıda verilmiştir.

$c_2 = 0.027 + 0.0067A_1 - 0.0007A_2 - 0.0184A_3 + 0.0141A_4 + 0.0160A_5 - 0.0152A_6$

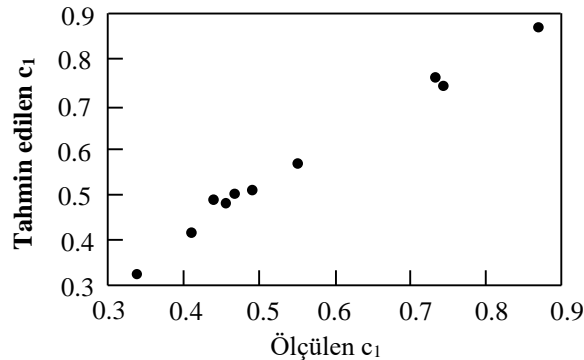
$c_3 = -0.0776 + 0.00168A_1 - 0.00754A_2 + 0.00668A_3 + 0.00221A_4 - 0.00510A_5 - 0.00237A_6$

Tek değişkenli regresyonda olduğu gibi, kalıntıların analizi modelin değerlendirilmesi açısından önemlidir. Kalıntılar rastgele ve normal olarak dağılmalıdırlar. c_1 için elde edilen değerlere karşı kalıntıların çizildiği grafik Şekil 8.11 de verilmiştir: kalıntılar belirli bir desen göstermemektedir. Şekil 8.12 de ise tahmin değerleri ölçülen değerlere karşı grafiğe geçirilmiştir. Noktalar şüpheli bir değer olmaksızın yaklaşık bir doğru oluşturmaktadırlar.

Tahmin performansının geçerliliği bir çapraz geçerlilik (birini dışarıda bırak) yöntemi kullanılarak gösterilebilir. İlk örnek için (örnek A) verilen değerler veri takımından çıkarılırlar ve geri kalan örnekler (B-J) regresyon eşitliğinin bulunmasında kullanılırlar, örn., A_1, A_2 vs. kullanılarak c_1 bulunur. Daha sonra bu yeni eşitlik kullanılarak ilk örnek için c_1 değeri tahmin edilir. Bu işlem her bir örneği sırasıyla dışarıda bırakarak tekrar edilir. Daha sonra her bir örnek için gerçek ve tahmin edilen değer arasındaki fark hesaplanır. Bu farkların karelerinin toplamı **tahminsel kalıntısız hata** olarak (TKH, Minitabda PRESS) adlandırılır (: bu değer sıfıra yakın olması kullanılan modelin tahmin gücünün iyi olduğunu gösterir. Özellikle de, farklı modellerin tahmin yeteneklerinin karşılaştırılmasında oldukça faydalıdır. Burada kullanılan model için Minitab 0.0274584 değeri vermiştir.



Şekil 8.11 Örnek 8.9.1 için kalıntılara karşı elde edilen değerlerin grafiği.



Şekil 8.12 Örnek 8.12.1 için tahmin edilen c_1 değerlerine karşı ölçülen c_1 değerlerinin grafiği.

Minitab ayrıca regresyon eşitliğindeki her bir değer için t (Minitab çıktısında 'T' olarak verilmiştir) ve ilişkili p ('P' olarak verilmiştir) değerini de vermektedir. Bu değer, diğer tüm değişkenler modelde bulunurken, her bir katsayının sıfır olduğu yok hipotezini test eder. Bu değerlerin incelenmesi A_1 veya A_6 değerlerinin ikisinden birinin modelin etkinliğini azaltmaksızın modelden çıkarılabileceğini göstermektedir. Eğer arzu edilirse, tahmin değişkenlerinin tüm mümkün kombinasyonları denenebilir ve en az sayıda tahmin değişkeni ile en başarılı tahmin gerçekleştiren model bulunabilir, daha sonra tahminsel kalıntısız hata (TKH) istatistiği kullanılarak bu modeller

kıyaslanabilir. Yüzlerce dalga boyundaki ölçümleri içeren bir spektrumla çalışıldığında böyle bir yolun takip edilmesi zorunludur, çünkü böyle bir durumda tahmin değişkenlerinin sayısı örneklerin sayısından çok daha fazla olacaktır. Bir regresyon eşitliği tesis etmek için dalga boylarının sadece küçük bir kısmındaki absorbansların seçilmesi gerekecektir. Bununla birlikte, işleme devam etmek için en iyi yol bu değildir, çünkü bu çok büyük miktardaki bilginin ziyan edilmesi anlamına gelmektedir. Bir sonraki kısımda verileri daha iyi kullanan bir yöntem tanımlanacaktır.

8.10 Esas bileşenler regresyonu

Esas bileşenler regresyonunun (EBR) temeli, orijinal değişkenler yerine tahmin değişkenlerinin ilk birkaç esas bileşenini kullanarak tahmin değişkenlerinin sayısını azaltmaktır. Bu yöntem tahmin değişkenlerinin arasında dikkate değer ölçüde bir ilişki olduğu zaman daha iyi çalışır. Bu ters kalibrasyonda çok karşılaşılan bir durumdur: ve Tablo 8.5 de verilen korelasyon matrisinden de görüleceği gibi bu söylenenler Tablo 8.4 deki veriler için de geçerlidir. Bu durumda, verilerdeki varyasyonun büyük bir kısmını tanımlamak için esas bileşenlerden sadece birkaçına gereksinim vardır. Bu esas bileşenler birbirleriyle ilişkili değildir (bkz. Kısım 8.3).

Tablo 8.5 Tablo 8.4 deki veriler için korelasyon matrisi

	c_1	c_2	c_3	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5
c_2	-0.637							
c_3	-0.717	0.088						
A_1	-0.482	-0.116	0.947					
A_2	-0.260	-0.194	0.832	0.941				
A_3	-0.001	-0.413	0.677	0.841	0.936			
A_4	0.625	-0.355	-0.096	0.148	0.422	0.598		
A_5	0.899	-0.434	-0.541	-0.293	-0.002	0.277	0.857	
A_6	0.977	-0.608	-0.603	-0.346	-0.089	0.161	0.771	0.960

Tahmin değişkenleri oldukça yüksek derecede ilişkili olduğunda da EBR oldukça kullanışlı bir tekniktir: böyle bir durum ÇDR da matematiksel karışıklığa yol açarak, güvenilir tahminlerin elde edilmesine neden olur.

Aşağıda verilen örnek, Tablo 8.4 deki verilere EBR uygulanması sırasında izlenen basamakları göstermektedir. Eğer çok az sayıda tahmin değişkeni varsa EBR yönteminin uygulanmasına gerek olmayacağı açıktır: bu örneğin amacı sadece yöntemin uygulanmasını göstermektedir.

ÖRNEK 8.10.1

Tablo 8.4 deki verilere esas bileşenler regresyonunu (EBR) uygulayarak spektrumdan c_1 değerini tahmin etmekte kullanılacak bir eşitlik elde ediniz.

Bu örneğin çözümüne geçmeden önce okuyucunun Kısım 8.3 de verilen bilgileri okumuş ve anlamış olması gerekmektedir.)

Bu işlem çeşitli bilgisayar program paketleri (örneğin, The Unscrambler) kullanılarak yapılabilir. Minitab'da ilk olarak esas bileşen analizinin (EBA) yapılması, daha sonra regresyona geçilmesi gerekmektedir.

Aşağıda verilen çıktı Minitab programı kullanılarak elde edilmiştir ve Tablo 8.4 deki absorbanslar için EBA nin sonuçlarını göstermektedir.

Esas Bileşen Analizi: A1, A2, A3, A4, A5, A6

Eigenanalysis of the Correlation Matrix

Eigenvalue	210.01	73.86	4.62	0.93	0.79	0.28
Proportion	0.723	0.254	0.016	0.003	0.003	0.001
Cumulative	0.723	0.977	0.993	0.996	0.999	1.000

Variable	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6
A1	-0.124	-0.592	-0.253	-0.048	0.340	0.672
A2	-0.017	-0.513	0.048	0.196	0.493	-0.673
A3	0.066	-0.571	-0.102	0.128	-0.793	-0.118
A4	0.244	-0.239	0.575	-0.743	-0.002	-0.002
A5	0.510	-0.042	0.545	0.602	0.059	0.276
A6	0.813	0.043	-0.544	-0.168	0.091	-0.075

Bu tablo ilk üç esas bileşenin absorbanslardaki varyasyonun %99 kadarından sorumlu olduğunu göstermektedir, bu nedenle regresyon bu üç bileşen kullanılarak gerçekleştirilecektir.

Bu esas bileşenler için Minitab kullanılarak hesaplanan puanlar (bkz. Örnek 8.3.1) aşağıda verilmiştir.

Örnek	Z ₁	Z ₂	Z ₃
A	117.1	-61.7	17.7
B	83.0	-73.4	16.6
C	89.0	-76.1	20.8
D	86.8	-58.4	18.3
E	76.2	-74.0	14.5
F	81.9	-60.5	19.0
G	78.7	-67.0	22.3
H	104.0	-58.1	17.9
I	108.6	-74.1	18.1
J	76.9	-51.5	17.3

Daha sonra Z₁, Z₂ ve Z₃ kullanılarak hesaplanan regresyon eşitliği c₁ (Minitab ile) bulunur.

Regresyon analizi: c₁ değerine karşı z₁, z₂, z₃

Regresyon eşitliği

$$C1 = 0.0685 + 0.0119Z1 + 0.00419Z2 - 0.0171Z3$$

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	0.06849	0.06571	1.04	0.337
Z1	0.0118502	0.0003480	34.05	0.000
Z2	0.0041884	0.0005868	7.14	0.000
Z3	-0.017058	0.002345	-7.27	0.000

$$S = 0.0151299 \quad R\text{-Sq} = 99.5\% \quad R\text{-Sq}(\text{adj}) = 99.3\%$$

$$\text{Press} = 0.00301908 \quad R\text{-sq}(\text{pred}) = 98.96\%$$

Çoklu doğrusal regresyonda olduğu gibi kalıntı analizinin yapılması gerekmektedir. Tahminsel kalıntısız hata (TKH) istatistiği 0.00301908 dir ve ÇDR için bulunandan daha küçüktür. Burada T değerleri sabit terim hariç tüm katsayıların sıfırdan anlamlı bir şekilde farklı olduğunu göstermektedir. (Bu seviyede kayması sıfır olan bir modele uygun olup olmama olasılığı araştırılabilir.)

Regresyon eşitliği aşağıda verilmiştir.

$$c_1 = 0.0685 + 0.0119Z_1 + 0.00419Z_2 - 0.0171Z_3$$

Eğer gerekiyor ise, c₁ için absorbanlara göre bir ifade Z₁, Z₂ ve Z₃ yerine A₁, A₂, vs. kullanılarak elde edilebilir. Örneğin, EBA olduğu gibi,

$$Z_1 = -0.1244A_1 - 0.017A_2 + 0.066A_3 + 0.244A_4 + 0.510A_5 + 0.813A_6$$

Benzer şekilde Z₂ ve Z₃ kullanılarak aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$c_1 = 0.06849 + 0.00037A_1 - 0.00317A_2 + 0.00014A_3 - 0.00792A_4 - 0.00343A_5 + 0.01909A_6$$

Benzer analizler yapılarak c₂ ve c₃ değerleri elde edilebilir.

Daha önce de ifade edildiği gibi, bu örnek, yöntemin kullanılmasını göstermeye yöneliktir. Bununla birlikte, yüzlerce dalga boyundaki absorbanları içeren bir spektrumla çalışılsa bile, farklı dalga boylarındaki absorbanların birbirleriyle ilişkili olması koşuluyla, varyasyonun büyük bir kısmını tanımlamak için sadece birkaç esas bileşene gerek duyulacağı düşünülmektedir.

Esas bileşenler regresyonu sadece tahmin değişkenleri arasındaki ilişkiyi kullanır. Tablo 8.5 e bakıldığında tahmin ve yanıt değişkenleri arasında da dikkate değer bir ilişki olduğu açıkça görülebilir. Bir sonraki kısımda, her iki tür ilişkiyi de kullanan bir regresyon yöntemi tanımlanacaktır.

8.11 Kısmi en küçük kareler regresyonu

Esas bileşen regresyonunda olduğu gibi, **kısmi en küçük kareler (KEK)** regresyonu da orijinal değişkenler yerine tahmin değişkenlerinin doğrusal kombinasyonlarını kullanır. Fakat bu doğrusal kombinasyonların seçilme şekli farklıdır. Esas bileşen regresyonunda, esas bileşenler tahmin ve yanıt değişkenleri arasındaki ilişkinin kuvvetine bakılmaksızın *tahmin değişkenleri* arasındaki en büyük varyasyonu gösterecek şekilde seçilirler. Kısmi en küçük kareler regresyonunda, *yanıt değişkenleriyle* yüksek korelasyon gösteren ve tahminde daha etkili olan değişkenlere ekstra ağırlık verilir. Bu şekilde yanıt değişkenleriyle oldukça ilişkili olan tahmin değişkenlerinin doğrusal kombinasyonları seçilebilir ve tahmin değişkenlerindeki varyasyon da açıklanabilir. Yine Esas bileşen

regresyonunda olduğu gibi, varyasyonun büyük bir kısmını tanımlayabilmek için tahmin değişkenlerinin s doğrusal kombinasyonlarının sadece birkaçının yeterli olacağı ümit edilmektedir.

ÖRNEK 8.11.1

Tablo 8.4 deki verilere kısmi en küçük kareler (KEK) regresyonu uygulayarak c_1 değerini tahmin etmekte kullanılacak bir eşitlik elde ediniz.

KEK regresyonu bir dizi bilgisayar yazılım paketi kullanılarak gerçekleştirilebilir (örneğin, Minitab ve The Unscrambler) Aşağıda verilen çıktı Minitab programı kullanılarak elde edilmiştir.

En Küçük Kareler Regresyonu: c_1 değerine karşı A1, A2, A3, A4, A5, A6

Number of components selected by cross-validation: 4

Number of observations left out per group: 1

Number of components cross-validated: 6

Analnsis of variance for c1

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	4	0.289476	0.0723690	333.84	0.000
Residual error	5	0.001084	0.0002168		
Total	9	0.290560			

Model selection and validation for c1

Components	X variance	Error SS	R-sq	PRESS	R-sq (pred)
1	0.457325	0.0287984	0.900887	0.0469069	0.838564
2	0.957200	0.0255230	0.912159	0.0511899	0.823823
3	0.988793	0.0021123	0.992730	0.0078758	0.972894
4	0.992990	0.0010839	0.996270	0.0052733	0.981851
5		0.0010724	0.996309	0.0186933	0.935664
6		0.0010681	0.374584	0.0274584	0.905498

	C1	C1 standardized
Constant	0.0426293	0.00000
A1	0.0039542	0.11981
A2	-0.0111737	-0.27695
A3	0.0038227	0.10753
A4	-0.0092380	-0.22261
A5	-0.0003408	-0.01425
A6	0.0176165	1.16114

Sonuçlar 'birini dışarıda bırak' yöntemi kullanılarak değerlendirilmiştir (bkz. Örnek 8.9.1). Çıktıdaki ilk blok, bu çapraz geçerlilik yöntemi kullanıldığında c_1 değerini modellemek için gereken bileşen sayısının dört olduğunu göstermektedir. Tablodaki üçüncü blok bu seçim için gerekli nedeni göstermektedir: dört bileşenli bir model için TKH (Minitab'da PRESS) değerinin en düşük olduğunu ve 0.0052733 değerini aldığını göstermektedir. (bu, tesadüfen EBR modeli için bulunandan daha yüksektir.) Modelin THK değeri ile belirlenen tahmin yeteneğinin daha fazla bileşen eklendikçe düşeceği not edilmelidir. Tablodaki son bloğun ilk sütunu bu model için bulunan eşitliğin katsayılarını verir. Buna göre regresyon eşitliği aşağıdaki gibi olacaktır.

$$c_1 = 0.0426 + 0.0040A_1 - 0.0112A_2 + 0.0038A_3 - 0.0092A_4 - 0.003A_5 + 0.0176A_6$$

Yine kalıntı analizinin yapılması gerekmektedir. Benzer yolla c_2 ve c_3 değerlerini hesaplamakta kullanılan eşitlikler elde edilebilir.

ÇDR, EBR ve KEK regresyonu kullanılarak elde edilen c_1 eşitliklerinin kıyaslanması oldukça ilginçtir. Bu eşitlikler,

$$\text{ÇDR: } c_1 = 0.0501 + 0.0252A_1 - 0.00939A_2 + 0.00375A_3 - 0.00929A_4 - 0.00106A_5 + 0.0179A_6$$

$$\text{EBR: } c_1 = 0.06849 + 0.00037A_1 - 0.00317A_2 + 0.00014A_3 - 0.00792A_4 - 0.00343A_5 + 0.01909A_6$$

$$\text{KEK: } c_1 = 0.0426 + 0.0040A_1 - 0.0112A_2 + 0.0038A_3 - 0.0092A_4 - 0.003A_5 + 0.0176A_6$$

Bir eşitlikten diğerine katsayılar farklılık gösterse dahi, her bir eşitlikte katsayılar aynı işarete sahiptirler ve üç eşitliğe de A_6 terimi hakimdir.

Örnek 8.11.1 de, her bir yanıt değişkeni ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Bu işlem KEK1 olarak bilinir. Yanıt değişkenleri bütün olarak da değerlendirilebilir. Bu işlem ise KEK2 olarak bilinir. Bu yöntem genellikle sadece yanıt değişkenleri birbirleriyle ilişkili olduklarında kullanılır. Çoğunlukla bu iki yöntem arasında tahmin yeteneği açısından çok az fark vardır.

Çoklu kalibrasyon esnasında bir regresyon modeli oluşturmak amacıyla kullanılacak yöntemler Kısım 8.9 ile 8.11 arasında özet halinde tanımlanmıştır. Özetlemek gerekirse, ÇDR oldukça seyrek kullanılan bir yöntemdir, çünkü tahmin değişkenlerinin sayısı örnek sayısından daha fazla olduğu durumlarda kullanılamaz. Tahmin değişkenlerinden bir kaç tanesini seçmek yerine, sayılarını EBR veya KEK regresyonu kullanarak bir kaç adete düşürmek daha iyi seçimdir. Bu yöntemler tahmin değişkenleri arasında bir ilişki olduğu zaman daha tatmin edici sonuçlar verirler. Verilen bir durum için hangi yöntemin tercih edilmesi gerektiği, verilerin duyarlıklarının doğasına bağlıdır: her bir yöntemle bir analiz yapılır ve sonuçlar hangi yöntemin daha iyi sonuç verdiğini belirlemek üzere değerlendirilirler. Örneğin, TKH (Minitab'da PRESS) istatistiği ölçümlerine göre Tablo 8.4 deki veriler için EBR sonuçları, KEK regresyonundan daha iyi sonuç vermektedir.

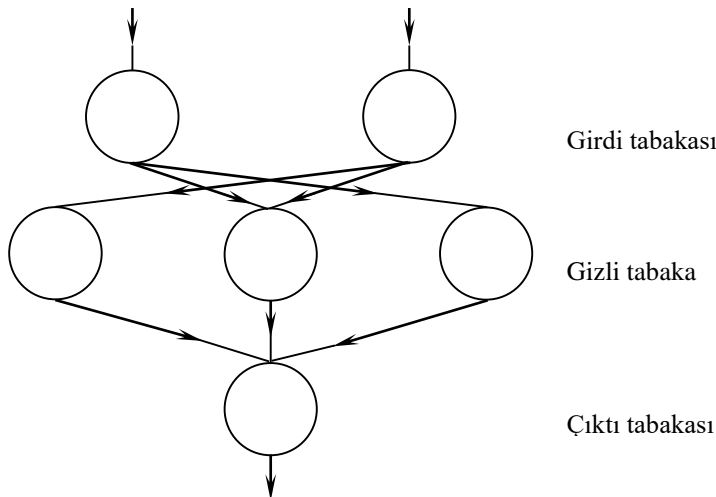
EBR ve KEK regresyonunun bir çok yeni uygulamaları, basit karışımlar kullanıldığında dahi absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında şiddetli çakışmalarının ortaya çıktığı moleküler spektroskopi alanında gözlenmektedir. Örneğin, bir pestisit ve bu pestisit metabolitleri Fourier transform infra-red spektroskopi kullanılarak başarıyla analiz edilmiş ve birbirine çok benzeyen fenollerden oluşan bir karışım da floresans spektrumları kullanılarak çözümlenmiştir.

8.12 Suni sinir sistemleri

Kemometrik yöntemler üzerine yazılmış modern bir bölüm **sunî sinir sistemlerinden (SSS)** bahsedilmeden tamamlanmış sayılamaz. Suni sinir sistemi çalışmalarının en basit şeklinde, beyindeki nöronların çalışma sistemi taklit edilir. Böyle sistemler girdi ve çıktı tabakaları da dahil birbirine bağlanmış çok sayıda suni nöron tabakasından oluşurlar (bkz. Şekil 8.13). Ölçülen değişkenler girdi tabakasına dahil edilerek bir veya daha fazla ara ('gizli') tabaka kullanılarak bir veya daha fazla çıktı elde etmek üzere işlenirler. Örneğin, ters kalibrasyonda girdiler bir dizi dalga boyu için elde edilmiş absorpsiyonlar, çıktı ise aranılan bir maddenin derişimi olabilir. Sistem üzerinde etkileşimli bir prosedür ve bir talim takımı kullanılarak 'antreman' yapılabilir. Yukarıdaki örnek göz önüne alındığında, talim takımının her bir üyesi için sinir sistemi bir madde derişimi tahmin eder. Gözlenen ve tahmin edilen değerler arasındaki farklılıklar sinir sistemindeki iç parametrelerin ayarlanmasında kullanılır. Bu tahmin ve ayarlama şeklindeki iki basamak arzu edilen doğruluk başarılarına kadar tekrar edilir. Sistemin performansı bir test takımı kullanılarak değerlendirilebilir. Talim setinin uygun olması gerekmektedir: eğer antreman takımıyla başarılan doğruluk derecesi çok yüksek ise, test takımıyla sistem daha kötü bir performans gösterecektir.

ÇDR, EBR ve KEK regresyonunun aksine, sinir sistemi yöntemi girdi ve çıktı değişkenleri arasında belirli türden bir matematiksel ilişki olduğunu varsayarak işe başlar. Bu nedenle, geçerli matematiksel model bilmediğinde veya modelin kesin olmadığı durumlarda kullanılması özellikle faydalıdır. Örneğin, çoklu kalibrasyonda maddelerin birbirleriyle kuvvetle etkileştiği durumlarda kullanılması uygundur. Sinir sistemleri diğer bir çok alanda, örneğin, sınıflandırma, desen tanınması ve süreç kontrolünde uygulama alanı bulmaktadır.

Sinir sistemleri değişkenler arasındaki karmaşık ilişkileri modellemekte kullanılan çok yönlü ve oldukça esnek yöntemlerdir. Bununla birlikte, geçerli model hakkında bir varsayım yapmaması nedenine bağlı bazı kullanım çekinceleri vardır. Bunun anlamı, bu bölümde tanımlanan tekniklerin tümünden daha büyük olan bir antreman takımına gereksinim duymasındır. Ayrıca, değişkenler arasındaki ilişkiyi gösterecek veya güvenilirlik aralıklarını matematiksel olarak hesaplayacak uygun bir matematiksel model hakkında doğrudan bilgi verecek bir yol mevcut değildir.



Şekil 8.13 Bir sinir sistemine örnek

8.14 Sonuçlar

Bu bölümün amacı, analitik kimyada yaygın olarak kullanılan çok değişkenli analiz yöntemlerine bir giriş yapmak ve kısaca tanıtmaktır. Bir çok durumda aynı veri takımına uygulanabilecek çok sayıda farklı çok değişkenli analiz yöntemi seçeneği mevcuttur. Örneğin, gruplaşma analizinde hiyerarşik veya hiyerarşik olmayan yaklaşım olmak üzere iki seçenek vardır ve bu yaklaşımların her birinde de çok sayıda farklı yöntem seçeneği mevcuttur. Çok değişkenli kalibrasyonda çoklu doğrusal regresyon (ÇDR), esas bileşen regresyonu (EBR) ve kısmi en küçük kareler (KEK) regresyonu seçenekleri vardır. Ayrıca, başlangıç analizinde de çok sayıda yaklaşımı denemek mümkündür. Örneğin, gruplaşma analizi ve esas bileşen analizi analiz edilen nesnelere doğal olarak gruplaşım yapılmadıklarını görmek amacıyla doğrusal ayırım analizinden önce kullanılabilirler.

Burada tanımlanan yöntemlerin dışında çok sayıda başka yöntem de mevcuttur. Sonuç olarak çok değişkenli analiz hızla gelişen ve masa üstü bilgisayarların güç ve hızlarındaki artışa paralel olarak daima yeni yöntemlerin geliştirileceği bir alan olduğu hatırlatılmalıdır.

Kaynaklar

Adams, M. J. 2004. *Chemometrics in Analytical Spectroscopy*, 2nd edn, The Royal Society of Chemistry, Cambridge. (Analitik ve spektroskopik verilerin işlenmesinde ve açıklanmasında en çok karşılaşılan tekniklerin uygulanmasıyla ilgili öğretici bir rehber.)

Brereton, R. G. 2003. *Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*, John Wiley, Chichester. (DeneySEL tasarımı oldukça kapsamlı işleyen, bir çok örnek bulunduran ve simpleks optimizasyonu kısaca kapsayan bir kaynak.)

Chatfield, C. and Collins, A. J. 1980. *An Introduction to Multivariate Analysis*. Chapman & Hall, London. (Çok değişkenli analize teorik ve pratiğin iyi harmanlanmış bir girişi.)

Flury, B. and Riedwyl, H. 1988. *Multivariate Statistics – A Practical Approach*. Chapman & Hall, London. (Çok değişkenli analiz için seçilmiş yöntemlere teknik olmayan bir seviyede giriş ve çok değişkenli analiz için dayandığı temel ilkeleri açıklayan bir kaynak.)

Manly, B. F. J. 2004. *Multivariate Statistical Methods – A Primer*. 3rd edn, Chapman & Hall, London. (Teknik olmayan bir seviyede çok değişkenli analize genel bir giriş.)

Martens, H. and Naes, T. 1996. *Multivariate Calibration*. Wiley, Chichester. (Kitap çok değişkenli kalibrasyon tekniklerinin uygulanmasının öğretilmesine yönelik düzenlenmiştir. Bir çok kalibrasyon yöntemini, geçerlilik yaklaşımını ve modellerin optimizasyonunu kıyaslamaktadır.)

Otto, M. 1999. *Chemometrics: Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim. (Bu bölümün içeriğinin ayrıntılarıyla işlendiği bir kaynak.)

Vandeginste, B. G. M., Massart, D. L., Buydens, L. M. C., De Jong, S., Lewi, P. L. and Smeyers-Verbeke, J. 1998. *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part B*. Elsevier, Amsterdam. (Çok değişkenli analizlerin analitik kimyada uygulanmasıyla ilgili ayrıntılı ve kapsamlı bir kaynak.)

Alıştırmalar

1. Örnek 8.5.1 de verilen örnekteki verilere standardize edilmiş değişkenlerle çalışarak doğrusal ayırım analizi uygulayınız ve iki grup arasında en etkili ayırım sağlayan iki değişkeni belirleyiniz. Ayırım analizini bu değişkenleri kullanarak tekrar ediniz. Çapraz sınıflandırma başarı oranını kullanarak dört değişkenin tümünün kullanıldığı ve iki değişkenin kullanıldığı durumlardaki performansları kıyaslayınız.

2. Aşağıdaki veriler pirinç örnekleri içerisindeki dört elementin derişimini (mg kg^{-1}) göstermektedir. Pirinçler iki çeşittir: taşlanmış (T), taşlanmamış (E) ve iki türdür (A veya B), ayrıca yağışlı (Y) ve yağışsız (K) sezonda üretilmişlerdir.

Çeşit	Tür	Sezon	P	K	Ni	Mo
A	E	K	3555	2581	0.328	0.535
A	E	K	3535	2421	0.425	0.538
A	E	K	3294	2274	0.263	0.509
A	T	K	1682	1017	0.859	0.494
A	T	K	1593	1032	1560	0.498
A	T	K	1554	984	0131	0.478
B	E	K	3593	2791	0.301	0.771
B	E	K	3467	2833	0384	0.407
B	T	K	2003	1690	0.216	0.728
B	T	K	1323	1327	0.924	0.393
A	E	Y	3066	1961	0.256	0.481
A	T	Y	1478	813	0.974	0.486
B	E	Y	3629	2846	1.131	0.357
B	E	Y	3256	2431	0.390	0.644
B	T	Y	2041	1796	0.803	0.321
B	T	Y	1745	1383	0.324	0.619

(Phuong, T. D., Choung, P. V., Khiem, D. T. and Kokot, S. 1999. *Analyst* 124:553 den alınmıştır.)

- (a) Guruplaşma analizi yapınız. Örnekler guruplara ayrılmış mıdır? Grup üyelğinin belirlenmesinde hangi özellik önemlidir?
- (b) Korelasyon matrisini hesaplayınız. Hangi değişken çiftleri birbirleriyle güçlü bir şekilde ilişkilidir? Hangi değişken(ler) diğer değişkenlerle en az ilişkilidir?
- (c) Esas bileşen analizi yapınız ve bir puan grafiğı çiziniz. (a) da yapılan analizi doğrulamakta mıdır?
- (d) Bu dört elementin derişiminin ölçülmesiyle bir pirinç örneğinin türünün belirlenmesi mümkün müdür? Bu soruya doğrusal ayırım analizi yaparak cevap veriniz. Tatmin edici bir ayırımın gerçekleştirilebilmesi için bu dört elementin tümünün derişiminin ölçülmesinin gerekip gerekmediğini araştırınız.
3. Aşağıda verilen tablo, dokuz örnek içerisinde ölçülen derişimleri c_1 ve c_2 olan iki bileşen için 10 farklı dalga boyunda, I_1, I_2, I_3 vs, kaydedilen floresans şiddetlerini (keyfi birimde) göstermektedir.

4.

c_1	c_2	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7	I_8	I_9	I_{10}
0.38	0.10	33	31	28	26	24	21	19	17	14	12
0.60	0.90	62	64	62	69	72	74	77	79	82	84
0.88	0.96	89	89	83	91	91	92	92	93	94	94
0.01	0.41	5	8	11	14	18	21	24	28	31	34
0.86	0.14	74	68	61	56	50	44	38	32	26	20
0.25	0.05	21	19	17	16	14	13	11	9	8	6
0.03	0.16	4	5	6	7	9	10	11	12	13	14
0.22	0.02	18	17	15	13	12	10	8	7	5	3
0.29	0.34	27	28	28	29	29	30	30	31	31	32

- (a) Tüm farklı dalga boylarındaki floresans şiddetleri kullanıldığında c_1 veya c_2 için ÇDR kullanılarak ters kalibrasyon yapılması neden mümkün değildir?
- (b) Floresans şiddetlerine EBA yapınız ve floresans şiddetlerinin ilk iki esas bileşenini kullanarak c_1 değerini tahmin eden bir regresyon eşitliğı üretiniz. Kalıntıların yaklaşık rastgele ve normal dağıldığını kontrol ediniz.
- (c) KEK1 kullanarak floresans şiddetlerinden c_1 değerini tahmin eden bir regresyon eşitliğı üretiniz. Kalıntıların yaklaşık rastgele ve normal dağıldığını kontrol ediniz.
- (d) THK istatistiğini kullanarak EBR ve KEK1 yöntemiyle elde edilen modellerin tahmin yeteneklerini kıyaslayınız.

(e) Yeni bir örnek için floresans şiddetleri I_1, I_2, I_3 vs, 51, 49, 46, 46, 44, 43, 41, 39, 38 ve 36 olarak ölçülmüştür (aynı birim ve koşullarda). (b) ve (c) de elde edilen eşitlikleri kullanarak bu örnek için c_1 değerini tahmin ediniz.