

به نام خدا

۱۰۷۵۹۴

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه
گاوزنگ - زنجان



کمبود مرتبه در مطالعه اسپکتروفتومتری تعادل تفکیک اسید در محیط‌های مایسلی و مخلوط حلال

پایان‌نامه کارشناسی ارشد

حمید بابامرادی

انجمن علمی زنجان
مستطابق

۱۳۸۷ / ۹ / ۲۳

استاد راهنما: دکتر حمید عبدالحی

خرداد ۱۳۸۷

۱۰۷۵۹۴

تقدیم به

پدر و مادر مهربانم

تشکر و قدردانی

پرو دگار را سپاس می گویم که هیچگاه مرا تنها نگذاشت.

از استاد عزیز و ارجمندم، جناب آقای دکتر عبدالهی که در طی مراحل تحقیق و تدوین پایان نامه همواره همراه، مشاور و راهنمای من بودند و مطالب ارزنده ای به من آموختند کمال تشکر را دارم.

از دیگر اساتید بزرگوار که حق بسیار بر من دارند خاضعانه سپاسگذارم، بخصوص از جناب آقای دکتر کمپانی، دکتر حقیقی و همچنین دکتر آیت الهی صمیمانه تشکر می کنم. از برادران و خواهر گرامی ام که همیشه مشوق و حامی من بودند تشکر می کنم و آرزوی سلامتی و موفقیت را برایشان دارم.

از دوستان مهربان و صمیمی ام که همواره از نگاهشان مهر و وفا را آموختم نهایت امتنان را دارم و برای همگی این عزیزان آرزوی بهروزی و موفقیت را از یگانه بی همتا خواستارم.

چکیده

بخش اول: بررسی کمبود مرتبه در مطالعات اسپکتروفوتومتری تعادل تفکیک سیستم‌های اسید- باز در مخلوط متانول و آب

حلال‌ها نقش مهمی را در فرایندهای شیمیایی و بیولوژیکی بازی می‌کنند. مخلوط متانول/آب خصوصیات حلالی بسیار عالی دارد و به عنوان فاز متحرک در کروماتوگرافی مایع با کارایی بالای فاز- معکوس به طور گسترده استفاده می‌شود. این سیستم حلال معمولاً به عنوان سیستم دوتایی در نظر گرفته می‌شود. به هر حال مفهوم دوتایی مخلوط‌های متانول/آب از تئوری توزیع ماده حل شونده تبعیت نمی‌کند. تناقض‌های مشابه نیز برای مطالعات اسید- باز در مخلوط‌های متانول/آب مشاهده شده که این مطالعات در استاندارد کردن pH فاز متحرک دارای اهمیت هستند.

بررسی میکروسکوپیکی تعادل تفکیک اسید می‌تواند حضور سه ذره اصلی را برای هر اسید و باز مزدوج آن نشان دهد. بنابراین داده اسپکتروفوتومتری به دست آمده از تیتراسیون pHمتری یک اسید تک پروتونه در مخلوط دوتایی متانول/آب دارای مشکل کمبود مرتبه است. حل کردن این مشکل هدف اصلی این تحقیق است. استراتژی سرهم زدن ماتریس‌ها برای ساختن ماتریس‌های داده مرتبه کامل به کار برده شد. پروفایل‌های غلظتی و طیفی گونه‌ها توسط برخی روش‌های کمومتریکس استخراج شد و به همراه آن تعادل تفکیک موازی گونه‌ها مطالعه شد. تفکیک برخی شناساگرهای تک پروتونه در مخلوط‌های متانول/آب به عنوان سیستم‌های مدل استفاده شد.

بخش دوم: مطالعات اسپکتروفوتومتری تعادل تفکیک اسید- باز در محلول‌های مایسلی آبی

محلول‌های مایسلی کاربردهای زیادی در شیمی به خصوص در شیمی تجزیه مانند روش‌های جداسازی، فلوریمتری و الکتروفورز ناحیه‌ای لوله موین دارند. این کاربردها به دلیل قابلیت بالای این محیط‌ها در حل ترکیبات نامحلول یا کم محلول در آب هستند. مطالعات زیادی توزیع مواد حل شونده را بین فاز آبی و شبه فاز مایسلی در محلول‌های مایسلی آبی نشان داده‌اند، در حالی که داده‌های اسپکتروفوتومتری به دست آمده از تیتراسیون pHمتری یک اسید تک پروتونه در این محلول‌ها به دلیل وجود کمبود مرتبه با این تجربیات مطابقت ندارند. استراتژی سرهم زدن ماتریس‌ها برای از بین بردن کمبود مرتبه استفاده شد و تفکیک کامل پروفایل‌های غلظتی و طیفی گونه‌ها با استفاده از روش MCR-ALS حاصل شد. علاوه بر

این از مدل‌سازی سخت برای محاسبه ضریب توزیع گونه‌ها بین دوفاز به عنوان پارامترهای برازش بر طبق مدلی مناسب استفاده شد.

فهرست

صفحه	عنوان
IV	فهرست شکل‌ها.....
VIII	فهرست جدول‌ها.....
فصل اول	
۱	مقدمه.....
۲	۱.۱ کمومتریکس.....
۲	۲.۱ تعریف کمومتریکس.....
۳	۳.۱ روش‌های کمومتریکس.....
۴	۴.۱ دسته بندی داده‌ها.....
۴	۴.۱.۱ داده‌های مرتبه صفر.....
۴	۴.۱.۲ داده‌های مرتبه اول.....
۴	۴.۱.۳ داده‌های مرتبه سوم.....
۵	۵.۱ نگرش کلی به مدل اجزا.....
۶	۶.۱ آنالیز فاکتوری.....
۷	۷.۱ تعیین تعداد فاکتورهای اصلی.....
۷	۷.۱.۱ انحراف استاندارد باقی مانده (RSD).....
۸	۷.۱.۲ خطای جذرمیانگین مربعات (RMS).....
۸	۷.۱.۳ معبترسازی تقاطعی.....
۹	۸.۱ روش برازش حداقل مربعات غیرخطی.....
۱۱	۸.۱.۱ تئوری روش برازش حداقل مربعات غیرخطی.....
۱۳	۹.۱ آنالیز فاکتوری تکاملی (EFA).....
۱۳	۱۰.۱ تفکیک منحنی چند متغیره - حداقل مربعات متناوب (MCR-ALS).....
۱۶	۱۱.۱ سرهم زدن.....
۱۸	۱۲.۱ کمبود مرتبه.....
۱۹	۱۳.۱ کاربرد طیف‌سنجی در کمومتریکس.....
۲۰	۱۴.۱ مطالعه تعادل تفکیک اسیدها.....

۲۲ ۱۵.۱ خصوصیات مخلوط حلال‌های دوتایی
۲۳ ۱۶.۱ تاثیر مایسل‌ها بر فرایندهای شیمیایی
۲۴ ۱۷.۱ برهمکنش‌های مایسل - حل شونده

فصل دوم

۲۸ مروری بر تحقیقات گذشته
 ۱.۲ مروری بر مطالعات کموتریکس تعادل تفکیک سیستم‌های اسید- باز در مخلوط حلال‌ها
۲۸
۳۰ ۲.۲ کاربردهای روش‌های نرم در مطالعه سیستم‌های پیچیده همراه با کمبود مرتبه
۳۳ ۳.۲ برخی مطالعات انجام شده بر روی مخلوط متانول و آب

فصل سوم

۳۸ روش کار و مواد
 ۱.۳ بررسی مشکل کمبود مرتبه در مطالعات اسپکتروفوتومتری تعادل تفکیک سیستم‌های اسید- باز در مخلوط متانول و آب
۳۸
۳۸ ۱.۳.۱ دستگاه و نرم‌افزار
۳۹ ۲.۱ واکنشگرها
۳۹ - محلول مادر نوترال رد
۳۹ - مخلوط‌های متانول و آب
۳۹ - سدیم هیدروکسید
۳۹ - هیدروکلریک اسیدخالص
۳۹ - پتاسیم نترات
۴۰ ۳.۱.۳ روش کار
۴۰ ۳.۱.۳.۱ داده‌های حلالیت در مخلوط‌های متانول و آب
۴۰ ۳.۱.۳.۲ داده‌های تیتراسیون در مخلوط‌های متانول و آب
 ۲.۳ مطالعات اسپکتروفوتومتری تعادل تفکیک اسید- باز در محلول‌های مایسلی آبی و به دست آوردن ضرایب توزیع گونه‌ها بین فازهای آبی و مایسلی
۴۱
۴۱ ۱.۲.۳ دستگاه و نرم‌افزار
۴۱ ۲.۲.۳ واکنشگرها
۴۲ - محلول مادر نوترال رد
۴۲ - سدیم هیدروکسید

۴۲ هیدروکلریک اسید خالص
۴۲ محلول مادر بریج
۴۲ محلول مادر سدیم برمید
۴۲ ۳.۲ روش کار
۴۲ ۳.۲.۳ ۱ داده‌های حلالیت در محلول‌های آبی مایسلی
۴۳ ۳.۲.۳ ۲ داده‌های تیتراسیون در محلول‌های مایسلی آبی

فصل چهارم

۴۴ بحث و نتیجه گیری
 ۴.۱ بررسی مشکل کمبود مرتبه در مطالعات اسپکتروفوتومتری تعادل تفکیک سیستم‌های اسید- باز در مخلوط متانول و آب
۴۴ ۴.۱.۱ تاثیر ترکیب‌های مختلف مخلوط متانول/آب بر ویژگی‌های طیفی حل‌شونده
۴۵ ۴.۱.۲ داده‌های تیتراسیون pHمتری در مخلوط حلال متانول/آب
۵۴ ۴.۲ مطالعات اسپکتروفوتومتری تعادل تفکیک اسید- باز در محلول‌های مایسلی آبی
۷۰ ۴.۲.۱ آنالیز سخت
۷۰ ۴.۲.۱.۱ حلالیت در محلول‌های مایسلی
۷۰ ۴.۲.۱.۲ تیتراسیون pHمتری در محلول‌های مایسلی آبی
۷۷ ۴.۲.۲ آنالیز نرم
۸۸ ۴.۲.۲.۱ حلالیت در محلول‌های مایسلی
۸۸ ۴.۲.۲.۲ تیتراسیون pHمتری در محلول‌های مایسلی آبی
۹۲ ۴.۳ نتیجه گیری
۹۷ مراجع
۹۸

فهرست شکل‌ها

شکل		صفحه
۱-۱	نمایش قرار گرفتن اشیاء بر روی یک خط در فضای سه متغیره.....	۵
۲-۱	نمایش ماتریس‌های سرهم زده شده به روش ستونی.....	۱۶
۳-۱	نمایش ماتریس‌های سرهم زده شده به روش ردیفی.....	۱۷
۴-۱	نمایش ماتریس‌های سرهم زده شده به روش ردیفی و ستونی.....	۱۷
۱-۳	نمایش مولکول نوترال رد.....	۳۹
۲-۳	نمایش مولکول بریج-۳۵.....	۴۲
۱-۴	طیف نوترال رد در مخلوط‌های اسیدی متانول/آب. ۲۱ نمونه با کسر مولی ۰ تا ۱ متانول با فواصل ۰/۰۵.....	۴۵
۲-۴	طیف نوترال رد در مخلوط‌های بازی متانول/آب. ۲۱ نمونه با کسر مولی ۰ تا ۱ متانول با فواصل ۰/۰۵.....	۴۶
۳-۴	مقادیر منفرد محاسبه شده داده حلالیت نوترال رد در مخلوط‌های اسیدی متانول/آب.....	۴۷
۴-۴	مقادیر منفرد محاسبه شده داده حلالیت نوترال رد در مخلوط‌های بازی متانول/آب.....	۴۷
۵-۴	تخمینهای اولیه پروفایل‌های غلظتی حاصل از آنالیز داده‌های حلالیت نوترال رد در مخلوط- های اسیدی متانول/آب توسط EFA.....	۴۹
۶-۴	تخمینهای اولیه پروفایل‌های غلظتی حاصل از آنالیز داده‌های حلالیت نوترال رد در مخلوط- های بازی متانول/آب توسط EFA.....	۵۰
۷-۴	پروفایل‌های غلظتی حاصل از آنالیز داده‌های حلالیت نوترال رد در مخلوط‌های اسیدی متانول/آب توسط MCR-ALS.....	۵۱
۸-۴	پروفایل‌های طیفی حاصل از آنالیز داده‌های حلالیت نوترال رد در مخلوط‌های اسیدی متانول/آب توسط MCR-ALS.....	۵۱
۹-۴	پروفایل‌های غلظتی حاصل از آنالیز داده‌های حلالیت نوترال رد در مخلوط‌های بازی متانول/آب توسط MCR-ALS.....	۵۲
۱۰-۴	پروفایل‌های طیفی حاصل از آنالیز داده‌های حلالیت نوترال رد در مخلوط‌های بازی متانول/آب توسط MCR-ALS.....	۵۲
۱۱-۴	مقایسه پروفایل‌های غلظتی حاصل از آنالیز داده‌های حلالیت نوترال رد در مخلوط‌های اسیدی و بازی متانول/آب توسط MCR-ALS.....	۵۳
۱۲-۴	مقایسه پروفایل‌های طیفی حاصل از آنالیز داده‌های حلالیت نوترال رد در مخلوط‌های اسیدی	۵۴

.....	و بازی متانول/آب توسط MCR-ALS	
۱۳-۴	داده اسپکتروفوتومتری تیتراسیون pH متری نوترال رد در مخلوط متانول/آب با کسر مولی	
۵۷ ۰/۳۴۵ متانول. تیتراسیون از pH ۳ تا ۱۰ با فواصل ۰/۲ انجام شد	
۱۴-۴	مقادیر منفرد محاسبه شده داده اسپکتروفوتومتری تیتراسیون pH متری نوترال رد در مخلوط	
۵۷ متانول/آب با کسر مولی ۰/۳۴۵ متانول	
۱۵-۴	داده اسپکتروفوتومتری تیتراسیون pH متری نوترال رد در متانول خالص. تیتراسیون از	
۵۹ pH ۳ تا ۱۰ با فواصل ۰/۲ انجام شد	
۵۹ داده اسپکتروفوتومتری تیتراسیون pH متری نوترال رد در آب خالص	
۱۷-۴	داده اسپکتروفوتومتری تیتراسیون pH متری نوترال رد در مخلوط متانول/آب با کسر مولی	
۶۰ ۰/۱ متانول	
۱۸-۴	داده اسپکتروفوتومتری تیتراسیون pH متری نوترال رد در مخلوط متانول/آب با کسر مولی	
۶۰ ۰/۷ متانول	
۱۹-۴	پروفایل های غلظتی به دست آمده از آنالیز هم زمان ماتریس های داده توسط روش	
۶۳ MCR-ALS	
۲۰-۴	پروفایل های غلظتی نوترال رد در متانول خالص به دست آمده از آنالیز هم زمان پنج ماتریس	
۶۴ داده توسط MCR-ALS	
۲۱-۴	پروفایل های غلظتی نوترال رد در آب خالص به دست آمده از آنالیز هم زمان پنج ماتریس	
۶۴ داده توسط MCR-ALS	
۲۲-۴	پروفایل های غلظتی نوترال رد در مخلوط متانول/آب با کسر مولی متانول ۰/۱ به دست آمده	
۶۵ از آنالیز هم زمان پنج ماتریس داده توسط روش MCR-ALS	
۲۳-۴	پروفایل های غلظتی نوترال رد در مخلوط متانول/آب با کسر مولی متانول ۰/۷ به دست آمده	
۶۵ از آنالیز هم زمان پنج ماتریس داده توسط روش MCR-ALS	
۲۴-۴	پروفایل های غلظتی نوترال رد در مخلوط متانول/آب با کسر مولی متانول ۰/۳۴۵ به دست	
۶۶ آمده از آنالیز هم زمان پنج ماتریس داده توسط روش MCR-ALS	
۲۵-۴	پروفایل های غلظتی نوترال رد در متانول خالص در مخلوط متانول/آب با کسر مولی متانول	
۶۶ ۰/۳۴۵ به دست آمده از آنالیز هم زمان پنج ماتریس داده توسط روش MCR-ALS	
۲۶-۴	پروفایل های غلظتی نوترال رد در آب خالص در مخلوط متانول/آب با کسر مولی متانول	
۶۷ ۰/۳۴۵ به دست آمده از آنالیز هم زمان پنج ماتریس داده توسط روش MCR-ALS	
۲۷-۴	پروفایل های غلظتی نوترال رد در کمپلکس متانول-آب در مخلوط متانول/آب با کسر مولی	
۶۷ متانول ۰/۳۴۵ به دست آمده از آنالیز هم زمان پنج ماتریس داده توسط روش MCR-ALS	
۲۸-۴	پروفایل های طیفی به دست آمده از آنالیز هم زمان ماتریس های داده توسط روش	
۶۸	

.....MCR-ALS	
۲۹-۴	طیف نوترال رد در مخلوط‌های مایسلی آبی اسیدی. ۱۶ نمونه با غلظت‌های ۲ تا ۳۰ میلی مولار بریج-۳۵.....
۷۱
۳۰-۴	طیف نوترال رد در مخلوط‌های مایسلی آبی بازی. ۱۶ نمونه با غلظت‌های ۲ تا ۳۰ میلی مولار بریج-۳۵.....
۷۲
۳۱-۴	مقادیر منفرد محاسبه شده داده حلالیت نوترال رد در محلول‌های مایسلی آبی اسیدی بریج-۳۵.....
۷۲
۳۲-۴	مقادیر منفرد محاسبه شده داده حلالیت نوترال رد در محلول‌های مایسلی آبی بازی بریج-۳۵.....
۷۳
۳۳-۴	پروفایل‌های غلظتی حاصل از آنالیز سخت داده‌های حلالیت نوترال رد در محلول‌های مایسلی آبی اسیدی بریج-۳۵.....
۷۴
۳۴-۴	پروفایل‌های طیفی حاصل از آنالیز سخت داده‌های حلالیت نوترال رد در محلول‌های مایسل آبی اسیدی بریج-۳۵.....
۷۵
۳۵-۴	پروفایل‌های غلظتی حاصل از آنالیز سخت داده‌های حلالیت نوترال رد در محلول‌های مایسلی آبی بازی بریج-۳۵.....
۷۵
۳۶-۴	پروفایل‌های طیفی حاصل از آنالیز سخت داده‌های حلالیت نوترال رد در محلول‌های مایسلی آبی بازی بریج-۳۵.....
۷۶
۳۷-۴	داده اسپکتروفوتومتری تیتراسیون pH متری نوترال رد در محلول مایسلی آبی بریج-۳۵ در آب خالص.....
۷۹
۳۸-۴	داده اسپکتروفوتومتری تیتراسیون pH متری نوترال رد در محلول مایسلی آبی بریج-۳۵ با غلظت ۵ میلی مولار.....
۷۹
۳۹-۴	اده اسپکتروفوتومتری تیتراسیون pH متری نوترال رد در محلول مایسلی آبی بریج-۳۵ با غلظت ۱۰ میلی مولار.....
۸۰
۴۰-۴	داده اسپکتروفوتومتری تیتراسیون pH متری نوترال رد در محلول مایسلی آبی بریج-۳۵ با غلظت ۲۰ میلی مولار.....
۸۰
۴۱-۴	اسپکتروفوتومتری تیتراسیون pH متری نوترال رد در محلول مایسلی آبی بریج-۳۵ با غلظت ۳۰ میلی مولار.....
۸۱
۴۲-۴	جستجوی شبکه‌ای RSS به ازای ثابت‌های توزیع مختلف در ماتریس داده سرهم‌زده شده شامل پنج ماتریس تیتراسیون نوترال رد.....
۸۴
۴۳-۴	جستجوی شبکه‌ای RSS به ازای ثابت‌های توزیع مختلف در ماتریس داده سرهم‌زده شده شامل پنج ماتریس تیتراسیون نوترال رد.....
۸۵
۴۴-۴	جستجوی شبکه‌ای RSS به ازای ثابت‌های توزیع مختلف در ماتریس داده سرهم‌زده شده
۸۶

.....	شامل هفت ماتریس تیتراسیون نوترال‌رد و داده‌های حلالیت نوترال‌رد.....	۴-۴۵
۸۶	جستجوی شبکه‌ای RSS به ازای ثابت‌های توزیع مختلف در ماتریس داده سرهم‌زده شده	۴-۴۶
.....	شامل هفت ماتریس تیتراسیون نوترال‌رد و داده‌های حلالیت نوترال‌رد.....	۴-۴۷
۸۷	پروفایل‌های غلظتی به دست آمده از مدل به ازای ثابت‌های به دست آمده از آنالیز سخت	۴-۴۸
.....	ماتریس سرهم زده شده.....	۴-۴۹
۸۸	پروفایل‌های طیفی به دست آمده از مدل به ازای ثابت‌های به دست آمده از آنالیز سخت	۴-۵۰
.....	ماتریس سرهم زده شده.....	۴-۵۱
۸۹	تخمینهای اولیه پروفایل‌های غلظتی حاصل از آنالیز داده‌های حلالیت نوترال‌رد در.....	۴-۵۲
.....	محلولهای مایسلی آبی اسیدی بریج-۳۵ توسط EFA.....	۴-۵۳
۸۹	تخمینهای اولیه پروفایل‌های غلظتی حاصل از آنالیز داده‌های حلالیت نوترال‌رد در محلولهای	۴-۵۴
.....	مایسلی آبی بازی بریج-۳۵ توسط EFA.....	۴-۵۵
۹۰	پروفایل‌های غلظتی حاصل از آنالیز نرم داده‌های حلالیت نوترال‌رد در محلول‌های مایسلی	۴-۵۶
.....	آبی اسیدی بریج-۳۵.....	۴-۵۷
۹۱	پروفایل‌های طیفی حاصل از آنالیز نرم داده‌های حلالیت نوترال‌رد در محلول‌های مایسلی	۴-۵۸
.....	آبی اسیدی بریج-۳۵.....	۴-۵۹
۹۱	پروفایل‌های غلظتی حاصل از آنالیز نرم داده‌های حلالیت نوترال‌رد در محلول‌های مایسلی	۴-۶۰
.....	آبی بازی بریج-۳۵.....	۴-۶۱
۹۲	پروفایل‌های طیفی حاصل از آنالیز نرم داده‌های حلالیت نوترال‌رد در محلول‌های مایسلی	۴-۶۲
.....	آبی بازی بریج-۳۵.....	۴-۶۳
۹۳	پروفایل‌های غلظتی به دست آمده از آنالیز نرم ماتریس سرهم زده شده.....	۴-۶۴
.....	پروفایل‌های غلظتی نوترال‌رد در آب خالص به دست آمده از آنالیز نرم ماتریس سرهم زده	۴-۶۵
۹۴	شده.....	۴-۶۶
.....	پروفایل‌های غلظتی نوترال‌رد در محلول مایسلی بریج-۳۵ با غلظت ۵ میلی‌مولار به دست	۴-۶۷
۹۴	آمده از آنالیز نرم ماتریس سرهم زده شده.....	۴-۶۸
.....	پروفایل‌های غلظتی نوترال‌رد در محلول مایسلی بریج-۳۵ با غلظت ۱۰ میلی‌مولار به	۴-۶۹
۹۵	دست آمده از آنالیز نرم ماتریس سرهم زده شده.....	۴-۷۰
.....	پروفایل‌های غلظتی نوترال‌رد در محلول مایسلی بریج-۳۵ با غلظت ۲۰ میلی‌مولار به	۴-۷۱
۹۵	دست آمده از آنالیز نرم ماتریس سرهم زده شده.....	۴-۷۲
.....	پروفایل‌های غلظتی نوترال‌رد در محلول مایسلی بریج-۳۵ با غلظت ۲۰ میلی‌مولار به	۴-۷۳
۹۶	دست آمده از آنالیز نرم ماتریس سرهم زده شده.....	۴-۷۴
۹۶	پروفایل‌های طیفی به دست آمده از آنالیز نرم ماتریس سرهم زده شده.....	۴-۷۵

فهرست جدول‌ها

صفحه	جدول
۶۱	۱-۴ نتایج سرهم زدن ماتریس‌های مختلف.....
۷۶	۲-۴ مقادیر ثابت‌های توزیع به‌دست آمده و خطای محاسبه آن‌ها در داده‌های حلالیت.....
۸۱	۳-۴ مقادیر منفرد حاصل از ماتریس‌های سرهم زده مختلف به دست آمده در محیط مایسلی
۸۷	۴-۴ مقایسه مقادیر ثابت‌های توزیع به‌دست آمده از آنالیز هم‌زمان و تکی داده‌ها.....

فصل اول

مقدمه

۱.۱ کمومتریکس^۱

برای مدت زمانی طولانی است که از روش‌های ریاضی و آماری به طرز مؤثری جهت توصیف و توجیه کمی نتایج آزمایش‌های مختلف استفاده می‌شود. هدف اصلی استفاده از این روش‌ها در مرحله اول شناسایی و سپس توصیف کمی نحوه ارتباط مکانیسم واکنش‌ها و بررسی رابطه ساختار-فعالیت می‌باشد.

با توجه به این که این نوع پژوهش‌ها در زمینه‌های مختلف علمی انجام شده است، شاخه‌هایی از قبیل بیومتریک^۲، سایکومتریک^۳، اکونومتریک^۴، آمار دارویی^۵ و در نهایت کمومتریکس به وجود آمده اند [۱].

امروزه فرایندهای شیمیایی پیچیده زیادی جهت بررسی وجود دارند که تعداد آن‌ها به سرعت در حال افزایش می‌باشد. از طرف دیگر کاربردها و دامنه شاخه‌هایی از شیمی، به خصوص شیمی تجزیه با شدت در حال توسعه بوده و جمع‌آوری و پردازش داده‌ها همواره یکی از مراحل محدود کننده این قبیل اطلاعات می‌باشد. همچنین با رشد و تکامل سریع دستگاه‌های مورد استفاده در شیمی همه روزه حجم وسیعی از اطلاعات تولید می‌شود. این مقدار از داده‌ها نیاز به روش‌هایی جهت کاهش بیشتر، نمایش شفاف‌تر و استخراج اطلاعات مفیدتر را افزایش داده است [۲].

^۱ Chemometrics

^۲ Biometric

^۳ Psychometric

^۴ Econometric

^۵ Medical Static

هم‌زمان با پیشرفت سریع روش‌های تجزیه دستگاهی، علوم و تکنولوژی رایانه نیز رشد فراوانی داشته و به صورت ابزاری توانمند جهت حل بسیاری از مشکلات مورد استفاده قرار گرفته است. امروزه شیمی‌دان‌ها با سهولت بیشتری از رایانه‌ها و روش‌های پیشرفته آماری و ریاضی در زمینه‌های مختلف استفاده می‌کنند. این دو پیشرفت چشمگیر منجر به ایجاد شاخه‌ای جدید به نام کمومتریکس در شیمی شده است.

نام کمومتریکس برای نخستین بار در سال ۱۹۷۰ توسط ولد^۱ دانشمند جوان سوئدی که در زمینه شیمی فیزیک آلی فعالیت داشت، پیشنهاد گردید. همکاری‌های او با شیمی‌دان تجزیه آمریکایی به نام کوالسکی^۲، کسی که بر روی روش‌های الگوشناسی^۳ در شیمی کار می‌کرد، منجر به تأسیس انجمن بین‌المللی کمومتریکس^۴ (ICS) در سال ۱۹۷۴ گردید [۳].

۲.۱ تعریف کمومتریکس

اولین تعریف جامع از کمومتریکس بر اساس پیشنهاد کوالسکی و فرانک^۵ به صورت زیر می‌باشد [۴]:

”کمومتریکس روشی است که با استفاده از ریاضی، آمار و رایانه جهت طراحی یا انتخاب روشی مناسب برای آزمایش یا تولید حداکثر اطلاعات معتبر از داده‌های حاصل از یک فرایند شیمیایی به کار می‌رود.“

به نظر آن‌ها کمومتریکس ابزاری است که به کمک آن شیمی‌دان‌ها می‌توانند بطور مؤثری از داده‌ها به سمت اطلاعات و از آن به سوی علم حرکت کنند.

طبق تعریف دنزر^۶، کمومتریکس جزء اتصال دهنده شیمی، ریاضی و رایانه به یکدیگر است. انجمن بین‌المللی کمومتریکس تعریف کمومتریکس را به صورت زیر ارائه نموده است:

”کمومتریکس مجموعه‌ای از یک سری قواعد شیمیایی است که با استفاده از شیمی، آمار و رایانه در عرصه‌های ارزیابی، تفسیر اطلاعات، بهینه‌سازی، مدل‌سازی فرایندها و آزمایش‌ها و استخراج حداکثر اطلاعات شیمیایی از داده‌های تجربی به ما کمک می‌کند.“

^۱ Wold

^۲ Kowalski

^۳ Pattern Recognition

^۴ International Chemometrics Society

^۵ Frank

^۶ Danzer

۱.۳ روش های کمومتریکس

مراحل اصلی یک فرایند تجزیه‌ای شامل نمونه برداری، اندازه‌گیری و سپس تفسیر نتایج می‌باشد که جهت انجام آن می‌توان از روش‌های اصلی کمومتریکس که شامل تحلیل واریانس، طراحی آزمایش و مدل‌سازی می‌باشد، استفاده نمود. در اینجا به توضیح مختصری درباره روش مدل‌سازی پرداخته می‌شود.

روش‌های مدل‌سازی به دو گروه نرم و سخت تقسیم‌بندی می‌شوند:

۱. مدل‌سازی سخت^۱: این نوع مدل‌سازی بر اساس روابط ریاضی که اندازه‌گیری‌ها را به‌طور کمی توصیف می‌کند، پایه‌گذاری شده است. برای مثال، در بررسی یک سیستم سینتیک شیمیایی، تجزیه داده‌ها بر اساس مدل سینتیکی یا مکانیسم واکنش، پایه‌گذاری می‌شود، که از این مدل اطلاعات کمی درباره همه واکنش‌ها و غلظت‌ها، در محلول تحت مطالعه به‌دست می‌آید.

۲. مدل‌سازی نرم^۲: در این روش‌ها فرایندهای شیمیایی بدون نیاز به اطلاعاتی درباره مدل شیمیایی سیستم توصیف می‌شوند. این نوع مدل‌سازی‌ها از خطای حاصل از اشتباه بودن مدل شیمیایی فرض شده برای سیستم جلوگیری می‌کنند و همچنین قادر هستند حضور گونه‌هایی که بدون شرکت در فرایند تحت مطالعه دارای سیگنال می‌باشند را تشخیص داده و آنها را مدل کنند.

روش‌های ذکر شده با توجه به نوع سیستم شیمیایی قابل کاربرد می‌باشند. سیستم‌ها در شیمی

تجزیه به سه دسته تقسیم می‌شوند:

- سفید: اطلاعات طیفی برای تمام گونه‌های شیمیایی موجود در سیستم در دسترس می‌باشد.

- خاکستری: اطلاعات طیفی جزئی در دسترس می‌باشد.

- سیاه: هیچ اطلاعاتی در مورد گونه‌های خالص در دسترس نمی‌باشد.

جهت مطالعه سیستم‌های سفید از روش‌های مدل‌سازی سخت استفاده می‌شود. مدل برازش

حداقل مربعات غیرخطی^۳ [۵] مثالی از این روش می‌باشد.

سیستم‌های سیاه با روش‌های مدل‌سازی نرم مطالعه می‌شوند. مثالی از این مدل‌ها، تفکیک منحنی

چند متغیره^۴ [۶] و آنالیز فاکتوری تفکیکی^۵ [۷] می‌باشد.

^۱ Hard Modeling

^۲ Soft Modeling

^۳ Nonlinear Least Square fitting

^۴ Multivariate Curve Resolution

^۵ Resolving Factor Analysis

ترکیبی از مدل‌سازی نرم و سخت جهت مطالعه سیستم‌های خاکستری قابل کاربرد است. مثالی از این روش‌ها، ترکیب روش تفکیک منحنی چند متغیره و روش مدل‌سازی سخت [۸-۱۱] می‌باشد.

۱. ۴ دسته‌بندی داده‌ها:

۱. ۴. ۱ داده‌های مرتبه صفر^۱

در صورتی که به ازاء اندازه‌گیری یک نمونه آزمایشی، یک عدد داده به دست آید، آن داده را مرتبه صفر گویند. مثلا در ثبت pH یک محلول یک عدد حاصل می‌شود. با جمع‌آوری داده به دست آمده به ازاء نمونه‌های مختلف، یک بردار داده حاصل می‌شود که جهت آنالیز این داده‌ها از روش‌های آنالیز یک بعدی، نظیر میانگین^۲ و انحراف استاندارد^۳ استفاده می‌شود.

۱. ۴. ۲ داده‌های مرتبه اول^۴

اگر به ازاء یک بار اندازه‌گیری یک نمونه آزمایشی، رشته‌ای از اعداد به دست آید، این اعداد را داده مرتبه اول گویند. مثالی از این نوع داده، ثبت طیف ماوراء بنفش - مرئی در طول موج به ازاء یک نمونه می‌باشد. جمع‌آوری این طیف‌ها برای I نمونه، ماتریس با ابعاد $X(I \times J)$ تولید می‌کند. این ماتریس یک آرایه دو بعدی است که می‌تواند با روش‌های آنالیز دو بعدی، نظیر روش تحلیل اجزاء اصلی^۵ (PCA) آنالیز گردد.

۱. ۴. ۳ داده‌های مرتبه دوم^۶

اگر داده به دست آمده از اندازه‌گیری یک نمونه، جدولی از اعداد باشد، آن را داده مرتبه دوم گویند. مثالی از این نوع داده، طیف فلورسانس ثبت شده در N طول موج، به ازاء تاباندن M طول موج تحریکی برای یک نمونه می‌باشد. یعنی به ازاء یک نمونه ماتریس دو بعدی با ابعاد $N \times M$ وجود دارد. جمع‌آوری ماتریس‌های به دست آمده برای K نمونه مختلف، منجر به تولید آرایه سه بعدی $X(N \times M \times K)$ می‌شود، که با روش‌های سه بعدی آنالیز می‌گردد.

شایان ذکر است که استفاده از داده‌های مرتبه دوم توانایی زیادی به شیمی‌دان‌ها می‌دهد، از جمله این توانایی‌ها، آشکارسازی گونه مزاحم و اندازه‌گیری آنالیت در حضور گونه‌های مزاحم ناشناخته و

^۱ Zero Order Data

^۲ Mean

^۳ Standard Deviation

^۴ First Order Data

^۵ Principle Component Analysis

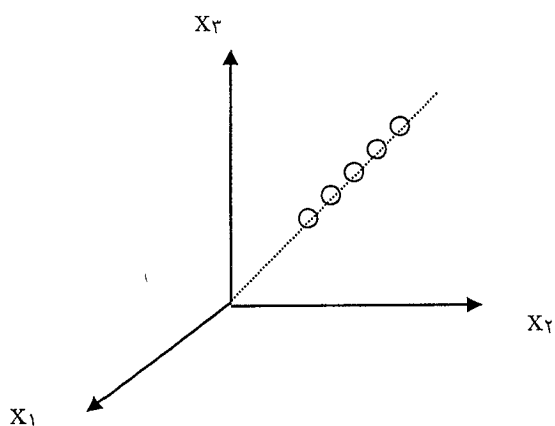
^۶ Second Order Data

نیاز به نقاط کالیبراسیون کمتر نسبت به کالیبراسیون مرتبه اول می‌باشد. تجزیه داده‌های سه بعدی از مطالعات سایکومتری تاکر^۱، در دهه ۶۰ سرچشمه گرفته است. تاکر توسعه یافته روش تحلیل اجزاء اصلی است که شامل آرایه داده‌های سه بعدی می‌باشد.

۱. ۵ نگرش کلی به مدل اجزا [۱۲]

در کل داده‌های دو بعدی به صورت یک ماتریس که ستون‌های آن متغیرها^۲ و ردیف‌های آن اشیاء^۳ می‌باشد، نشان داده شده است. اشیاء مفاهیم فیزیکی می‌باشند که اطلاعات مورد نیاز سیستم با توجه به همین مفاهیم فیزیکی تعیین می‌شود و متغیرها ابزاری جهت دستیابی به این اطلاعات هستند. هر ردیف در آرایه دو بعدی را می‌توان به عنوان نقطه‌ای، در فضای چند متغیره ایجاد شده توسط متغیرها در نظر گرفت. اگر بین متغیرها وابستگی^۴ وجود داشته باشد، پخش نقاط در آن فضای بی‌نظم^۵ نمی‌باشد و این نقاط سیستم را با مختصات^۶ کمتری نسبت به متغیرهای اندازه‌گیری شده توصیف می‌کنند.

یک مثال با سه متغیر که اشیاء یک ساختار خطی در فضا تشکیل می‌دهند، در شکل ۱-۱ نشان داده شده است.



شکل ۱-۱. نمایش قرار گرفتن اشیاء بر روی یک خط در فضای سه متغیره

^۱ Tucker
^۲ Variable
^۳ Object
^۴ Correlation
^۵ Random
^۶ Coordinate

متغیرهای X_1 و X_2 و X_3 در شکل، می‌تواند مثالی از نمایش اندازه‌گیری سه متغیر به هم وابسته است. چون هر سه متغیر به هم وابسته‌اند، یک خط خلاصه کافی از کل داده‌ها را می‌دهد. این سیستم با مختصات سه بعدی می‌تواند به یک سیستم با مختصات یک بعدی تبدیل گردد. متغیرهای نهفته^۱ جدید یک ترکیبی از سه متغیر آشکار می‌باشند.

کاهش داده‌ها مزایای بسیار زیادی دارد، برای مثال، تفسیر اطلاعات راحت‌تر می‌گردد [۱۳] و نویز سیستم کاهش می‌یابد [۱۴].

ریاضیات آنچه توضیح داده شد، همان تحلیل اجزاء اصلی (PCA) می‌باشد. در سال ۱۸۷۳ بلترامی^۲ [۱۵] و در سال ۱۹۰۱ پیرسون^۳ [۱۶] ایده تحلیل اجزاء اصلی را دادند. آن‌ها تلاش کردند که قسمت ساختاری^۴ داده‌ها (داده‌های بدون نویز) را با خطوط و صفحاتی که بهترین برازش^۵ در فضای چند متغیره داشته باشد، توصیف کنند. در سال ۱۹۲۳، یک نسخه اولیه تحلیل اجزاء اصلی توسط فیشر^۶ و مکنزی^۷ [۱۷] معرفی شد. نام تحلیل مؤلفه اصلی توسط هتلینگ^۸ [۱۸] در سال ۱۹۳۳ معرفی شد.

۱.۶ آنالیز فاکتوری^۹

آنالیز فاکتوری یکی از کارآمدترین تکنیک‌های کموتریکس به حساب می‌آید و روشی است که از عناصر اصلی^{۱۰} یا PCها که یک سری پارامتر ریاضی هستند، جهت رسیدن به داده‌های معنی‌دار مثل غلظت و طیف خالص استفاده می‌کند.

مالینوسکی^{۱۱} [۱۹] آنالیز فاکتوری را به صورت زیر تعریف نموده است:

"آنالیز فاکتوری، تکنیکی چند متغیره جهت کاهش ماتریس داده‌ها به کمترین ابعادش است که با استفاده از فضای فاکتورهای عمود بر هم و تبدیل آن‌ها انجام می‌شود و در نهایت منجر به پیش‌گویی یا شناخت فاکتورها می‌گردد."

^۱ Latent Variables

^۲ Beltrami

^۳ Pearson

^۴ Structural Part

^۵ Fit

^۶ Fisher

^۷ Mackenzie

^۸ Hotelling

^۹ Factor Analysis

^{۱۰} Principle Component

^{۱۱} Malinowski