بسم الله الرحمن الرحیم

رساله‌ی حاضر، حاصل پژوهش‌های نگارنده در دوره‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش تجزیه است که در تیر ماه سال ۱۳۸۹ در دانشکده‌ی علوم دانشگاه یاسوج به راهنمایی جناب آقای دکتر حبیب الله خواجه شریفی و مشاوره‌ی جناب آقای دکتر بهرام همتی نژاد از آن دفاع شده است و کلیه‌ی حقوق مادی و معنوی آن متعلق به دانشگاه یاسوج است.

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش تجزیه

اندازه‌گیری هم‌زمان اسپکتروفوتومتری بازهای پیریمیدینی در نمونه‌های زیستی با برخی از روش‌های کالیبراسیون چند متغیره و اندازه‌گیری هم‌زمان اسپکتروفوتومتری استامینوفن و اسکوربیک اسید در نمونه‌های زیستی و دارویی با برخی از روش‌های کالیبراسیون چند متغیره و اندازه‌گیری ثابت تفکیک اسیدی برخی از مشتقات تیوزانتون ها با روش آنالیز داده

استاد راهنما:

دکتر حبیب‌اله خواجه‌شریفی

استاد مشاور:

دکتر بهرام همتی نژاد

پژوهشگر:

زهرا اسکندری

تیر ماه ۱۳۸۹

نام: زهرا | نام خانوادگی: اسکندری
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد | رشته وگرایش: شیمی تجزیه
استادراهنما: دکتر حبیب‌اله خواجه‌شریفی | تاریخ دفاع:۱۳۸۹/۰۴/۲۳

اندازه‌گیری هم‌زمان اسپکتروفوتومتری بازهای پیریمیدینی در نمونه‌های زیستی با برخی از روش‌های کالیبراسیون چند متغیره و اندازه‌گیری هم‌زمان اسپکتروفوتومتری استامینوفن و اسکوربیک اسید در نمونه‌های زیستی و دارویی با برخی از روش‌های کالیبراسیون چند متغیره و اندازه گیری ثابت تفکیک اسیدی برخی از مشتقات تیوزانتون ها با روش آنالیز داده

روش‌های کالیبراسیون چندمتغیره رگرسیون اجزاء اصلی و حداقل مربعات جزئی برای اندازه‌گیری هم‌زمان اسکپتروفوتومتری بازهای پیریمیدینی استفاده شد. اندازه‌گیری اوراسیل، سیتوزین و تیمین از لحاظ فیزیولوژیکی و دارویی دارای اهمیت است اما به دلیل همپوشانی طیفی اندازه‌گیری هم‌زمان این ترکیبات مشکل است. بنابراین برای ساخت سری کالیبراسیون حاوی اوراسیل، سیتوزین و تیمین از مدل‌هایPCR و PLS در گستره خطی به ترتیب ۲۲/۴-۱/۱ ، ۲۷/۸-۱/۱ و ۲۵/۲-۱/۳ میکروگرم بر میلی متر استفاده شد. طیف جذبی در ناحیه ۳۲۰-۲۲۰ ثبت گردید. اجزاء اصلی به ترتیب ۶، ۸ و ۵ با استفاده از PCR و ۴، ۵ و ۳ با استفاده از PLS به دست آمد. مقدار مجموع میانگین مربعات خطای پیشگویی با مدل PCR ۷/۷۹۰۲، ۲/۲۴۸۲ و ۴/۰۵۷۰ و با مدل PLS ۲/۹۹۱۵، ۱/۷۲۹۲ و ۲/۵۸۷۶ حاصل گردید. روش با موفقیت برای اندازه‌گیری هم‌زمان سه باز در ادرار، سرم و پلاسما استفاده شد.

هم‌چنین اندازه‌گیری هم‌زمان اسکپتروفوتومتری استامینوفن و اسکوربیک اسید با استفاده از روش‌های رگرسیون اجزاء اصلی و حداقل مربعات جزئی در دو حالت داده‌های معمولی و مشتق داده‌ها در ادرار، سرم و نمونه های دارویی انجام گرفت. طیف جذبی در ناحیه ۳۱۰-۲۱۵ ثبت گردید. دامنه‌ی خطی برای استامینوفن و اسکوربیک اسید ۲۴/۲-۱/۵ و ۲۱/۱-۱/۸ میکروگرم بر میلی لیتر به دست آمد. اجزاء اصلی برای استامینوفن با PCR معمولی۳، مشتق PCR ۲، PLS معمولی۲ و مشتق PLS ۲ محاسبه گردید. اجزاء اصلی برای اسکوربیک اسید با PCR معمولی۳، مشتق PCR ۲، PLS معمولی۳ و مشتق PLS ۳ حاصل شد. مجموع میانگین مربعات خطای پیشگویی استامینوفن با PCR معمولی۴/۵۳۰۰، مشتق PCR ۸/۶۳۰۰، PLS معمولی۱۲/۷۷۰۰ و مشتق PLS ۷/۱۵۰۰ و برای اسکوربیک اسید با PCR معمولی۱/۲۹۰۰، مشتق PCR ۱/۲۸۰۰، PLS معمولی۱/۱۷۰۰ و مشتق PLS ۰/۶۶۰۰ به دست آمد. حد تشخیص در روش پیشنهادی برای هر دو آنالیت ۰/۰۲میکروگرم بر میلی‌لیتر به‌دست آمد.

در بخش سوم ثابت تفکیک اسیدی ۲-هیدروکسی تیوزانتون ،۱-کلرو ۴-هیدروکسی تیوزانتون ،۱-متیل۴-هیدروکسی تیوزانتون و ۱-فلوئورو ۴-هیدروکسی تیوزانتون در چهار مخلوط وزنی-وزنی آب و اتانول اندازه‌گیری شد. تیوزانتون‌ها دسته مهمی از ملکول‌ها در شیمی و طبیعت هستند. برای مشتقات تیوزانتون خصوصیات پر کاربرد بسیاری در داروسازی و فعال کننده‌های نوری ذکر شده است. تیوزانتون ها به عنوان حد واسط در آماده سازی داروهای متنوع مثل ضد سرطان‌ها، ضد انگل‌ها، ضدقارچ‌ها، ضدباکتری ها و نیز داروهایی برای درمان حالات حساسیت و آنتی‌هیستامین ها مورد توجه ویژه هستند.

ثابت تفکیک اسیدی مشتقات تیوزانتون در ۲۵ درجه سانتی‌گراد و قدرت یونی ۰/۱ مول بر لیتر با روش اسپکتروفوتومتری چند طول موجی مورد مطالعه قرار گرفت. برنامه دیتان مبتنی بر مدل آنالیز داده برای اندازه‌گیری ثابت‌های تفکیک اسیدی مورد استفاده قرار گرفت. رابطه خطی بین ثابت‌های تفکیک اسیدی و کسر مولی اتانول در مخلوط حلال برقرار است و مقادیر ثابت تفکیک مشتقات با توجه به گروه‌های عاملی استخلاف‌ها مورد قبول است.

فهرست مطالب

عنوان ..... صفحه

فصل اول مقدمه و تئوری

۱-۱ مقدمه ۱
۱-۱-۱ کمومتریکس ۱
۱-۱-۲ آنالیز فاکتوری ۴
۱-۱-۳ مراحل مختلف در روش‌های آنالیز فاکتوری ۶
۱-۱-۳-۱ آماده سازی داده‌ها ۶
۱-۱-۳-۲ فرآوری داده‌ها ۸
۱-۱-۳-۳ تعیین تعداد فاکتور ۱۱
۱-۱-۳-۴ فرآیند تبدیل ۱۴
۱-۱-۴ آنالیز فاکتوری تبدیل هدف (TTFA) ۱۵
۱-۱-۵ تجزیه چند جزیی ۱۵
۱-۱-۶ روش‌های کالیبراسیون ۱۶
۱-۱-۶-۱ کالیبراسیون تک متغیره ۱۶
۱-۱-۶-۲ کالیبراسیون چند متغیره ۱۷
۱-۱-۶-۳ کالیبراسیون مستقیم و غیر مستقیم ۱۸
۱-۱-۶-۴ کالیبراسیون کنترل شده و طبیعی ۱۹
۱-۱-۷ مدل‌ها و روش‌ها ۲۰
۱-۱-۸ معرفی انواع روش‌ها ۲۱
۱-۱-۸-۱ رگرسیون خطی چند گانه (MLR) ۲۱
۱-۱-۸-۲ حداقل مربعات کلاسیک (CLS) ۲۴
۱-۱-۸-۳ کالیبراسیون غیر مستقیم ۲۶
۱-۱-۸-۳-۱ روش حداقل مربعات معکوس(ILS) ۲۶
۱-۱-۸-۳-۲ روش‌های مبتنی بر تحلیل فاکتور (FA) ۲۸
۱-۱-۸-۳-۲-۱ رگرسیون اجزای اصلی (PCR) ۳۰
۱-۱-۸-۳-۲-۲ رگرسیون کمترین مربعات جزئی (PLS) ۳۲
۱-۱-۹ منابع مختلف خطاهای پیش‌گویی ۳۵
۱-۱-۱۰ پیش پردازش داده‌ها ۳۵
۱-۱-۱۰-۱ تمرکز بر میانگین ۳۶
۱-۱-۱۰-۲ هم مقیاس کردن ۳۶
۱-۱-۱۱ پردازش سیگنال ۳۷
۱-۱-۱۲ هموار سازی و مشتقگیری به روش Savitzky-Golay (SSG) ۳۸
۱-۱-۱۳ تبدیلات ریاضی ۳۹
۱-۱-۱۴ تبدیل فوریه ۴۰

۱-۱-۱۵ تصحیح سیگنال عمودی (OSC) ۴۱
۱-۱-۱۶ انتخاب فاکتورهای بهینه در کالیبراسیون ۴۲
۱-۱-۱۷ پارامترهای آماری ۴۴
۱-۲ مطالعه تعادل‌های شیمیایی به کمک روش‌های کمومتریکس ۴۵
۱-۲-۱ مقدمه ۴۵
۱-۲-۲ تعادل تبادل پروتون ۴۶
۱-۲-۳ خواص حلال‌ها ۴۷
۱-۲-۴ اتانول ۴۸
۱-۲-۵ اندازه گیری pH ۴۹
۱-۲-۶ روش ۴ متغیره ۵۰
۱-۲-۷ روش گران ۵۲
۱-۲-۸ روش دوهرت ۵۴

فصل دوم: مروری بر تحقیقات انجام شده

۲-۱ اندازه‌گیری همزمان مخلوط‌سه تایی اوراسیل (URA)، سیتوزین (CYT) و تیمین (THY) ۵۶
۲-۱-۱ بازهای پیریمیدین ۵۶
۲-۱-۱-۱ خواص بازهای پیریمیدین ۵۸
۲-۱-۲ اوراسیل (URA) ۵۹
۲-۱-۳ سیتوزین (CYT) ۶۰
۲-۱-۴ تیمین (THY) ۶۱
۲-۱-۵ مروری بر تاریخچه اندازه‌گیری اوراسیل (URA)، سیتوزین (CYT) و تیمین (THY) ۶۲
۲-۲ اندازه‌گیری همزمان مخلوط‌های دو تایی استامینوفن (AC) و اسکوربیک اسید (AA) ۶۵
۲-۲-۱ استامینوفن (AC) ۶۵
۲-۲-۲- اسکوربیک اسید (AA) ۶۷
۲-۲-۳ مروری برتاریخچه اندازه‌گیری استامینوفن (AC) و اسکوربیک اسید (AA) ۶۹
۲-۳ اندازه‌گیری ثابت تفکیک اسیدی برخی از مشتقات تیوزانتون ها ۷۲
۲-۳-۱ زانتون‌ها ۷۲
۲-۳-۱-۱ استخراج و جداسازی زانتونها ۷۳
۲-۳-۲ تیوزانتونها ۷۴
۲-۳-۲-۱ کاربرد تیوزانتون‌ها ۷۴
۲-۳-۳ مروری بر مطالعات تجزیه ای تیو زانتون ها ۷۷
۲-۳-۴ مروری بر تاریخچه بررسی تعادل‌های تبادل پروتون توسط روش‌های کامپیوتری ۷۸

فصل سوم: بخش تجربی

۳-۱ مقدمه ۸۶
۳-۲ دستگاه‌ها و لوازم مورد نیاز ۸۶
۳-۲-۱ دستگاهوری و نرم افزار ۸۶

۳-۲-۲ مواد شیمیایی ۸۷
۳-۳ اندازه گیری همزمان مخلوط های سه تایی اوراسیل، سیتوزین و تیمین ۸۸
۳-۳-۱ تهیه محلول های استاندارد ۸۸
۳-۳-۲ کالیبراسیون تک متغیره ۸۸
۳-۳-۳ مجموعه های کالیبراسیون و پیشگویی ۸۹
۳-۳-۴ آماده سازی نمونه‌های حقیقی ۸۹
۳-۳-۴-۱ آماده سازی نمونه سرم خون ۹۰
۳-۳-۴-۲ آماده سازی نمونه پلاسمای خون ۹۱
۳-۳-۴-۳ آماده سازی نمونه ادرار ۹۱
۳-۴ اندازه گیری همزمان مخلوط های دو تایی استامینوفن و اسکوربیک اسید ۹۲
۳-۴-۱ تهیه محلول های استاندارد ۹۲
۳-۴-۲ کالیبراسیون تک متغیره ۹۲
۳-۴-۳ مجموعه های کالیبراسیون و پیشگویی ۹۳
۳-۴-۴ آماده سازی نمونه‌های حقیقی ۹۳
۳-۴-۴-۱ آماده سازی نمونه سرم خون ۹۳
۳-۴-۴-۲ آماده سازی نمونه ادرار ۹۴
۳-۴-۴-۳ آماده سازی نمونه های دارویی ۹۴
۳-۵ اندازه گیری ثابت تفکیک اسیدی برخی از مشتقات تیوزانتون‌ها ۹۵
۳-۵-۱ ساختار و نام تیوزانتون‌های به کار رفته در تحقیق ۹۵
۳-۵-۱-۱ ۲- هیدروکسی تیوزانتون(2-H-TX) ۹۵
۳-۵-۱-۲ ۱-کلرو ۴- هیدروکسی تیوزانتون(1-Cl-4-H-TX) ۹۵
۳-۵-۱-۳ ۱-متیل ۴- هیدروکسی تیوزانتون(1-Me-4-H-TX) ۹۶
۳-۵-۱-۴ ۱-فلوئورو ۴- هیدروکسی تیوزانتون(1-F-4-H-TX) ۹۶
۳-۵-۲ روش تجربی تهیه تیو زانتون ها ۹۷
۳-۵-۳ روش تجربی تعیین ثابت تفکیک تیو زانتون ها ۹۷

فصل چهارم: بحث و نتیجه‌گیری

۴-۱ اندازه‌گیری همزمان مخلوط‌های سه تایی اوراسیل، سیتوزین و تیمین ۹۹
۴-۱-۱ رفتار طیفی اوراسیل، سیتوزین و تیمین ۹۹
۴-۱-۲ کالیبراسیون تک متغیره ۱۰۰
۴-۱-۳ کالیبراسیون چند متغیره ۱۰۲
۴-۱-۳-۱ انتخاب فاکتور های بهینه ۱۰۳
۴-۱-۳-۲ اندازه‌گیری اوراسیل، سیتوزین و تیمین در نمونه‌های سنتزی ۱۰۵
۴-۱-۳-۳ اندازه‌گیری همزمان اوراسیل، سیتوزین و تیمین در نمونه‌های حقیقی ۱۰۸
۴-۱-۴ نتیجه گیری ۱۱۰
۴-۲ اندازه‌گیری همزمان مخلوط‌های دو تایی استامینوفن و اسکوربیک اسید ۱۱۱
۴-۲-۱ رفتار طیفی استامینوفن و اسکوربیک اسید ۱۱۱

۴-۲-۲ کالیبراسیون تک متغیره ۱۱۳
۴-۲-۳ کالیبراسیون چند متغیره ۱۱۵
۴-۲-۳-۱ انتخاب فاکتور های بهینه ۱۱۷
۴-۲-۳-۲ اندازه‌گیری استامینوفن و اسکوربیک اسید در نمونه‌های سنتزی ۱۲۱
۴-۲-۳-۳ اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و اسکوربیک اسید در نمونه‌های حقیقی ۱۲۹
۴-۲-۴ نتیجه گیری ۱۳۱
۴-۳ اندازه‌گیری ثابت تفکیک اسیدی برخی از مشتقات تیوزانتون ها ۱۳۳
۴-۳-۱ ۲ هیدروکسی تیوزانتون(2-H-TX) ۱۳۳
۴-۳-۲ ۱-کلرو ۴- هیدروکسی تیوزانتون(1-Cl-4-H-TX) ۱۴۰
۴-۳-۳ ۱-متیل ۴- هیدروکسی تیوزانتون(1-Me-4-H-TX) ۱۴۶
۴-۳-۴ ۱-فلوئورو ۴- هیدروکسی تیوزانتون(1-F-4-H-TX) ۱۵۲
۴-۳-۵ بررسی نتایج ۱۶۰
۴-۳-۶ نتیجه گیری ۱۶۱
فهرست منابع ۱۶۲

فهرست جداول

عنوان ..... صفحه

جدول (۴-۱). پارامترهای به‌دست آمده برای منحنی کالیبراسیون ۱۰۰
جدول (۴-۲). داده‌های غلظتی استانداردهای متفاوت در مجموعه کالیبراسیون برای اندازه‌گیری اوراسیل، سیتوزین و تیمین ۱۰۲
جدول (۴-۳). پارامترهای آماری بدست آمده با استفاده از مدل PCR و PLS برای مجموعه پیش‌گویی ۱۰۵
جدول (۴-۴). داده‌های غلظتی استانداردهای متفاوت در مجموعه کالیبراسیون برای اندازه‌گیری اوراسیل ، سیتوزین و تیمین با استفاده از الف) PCR ، و ب) PLS ۱۰۶
جدول (۴-۵). مقادیر بدست آمده برای تعیین همزمان اوراسیل، سیتوزین و تیمین درنمونه‌های حقیقی برای PLS الف) سرم ب) پلاسما و ج) ادرار ۱۰۸
ادامه جدول (۴-۵). مقادیر بدست آمده برای تعیین همزمان اوراسیل، سیتوزین و تیمین درنمونه‌های حقیقی برای PLS الف) سرم ب) پلاسما و ج) ادرار ۱۰۹
جدول (۴-۶). پارامترهای به‌دست آمده برای منحنی کالیبراسیون ۱۱۳
جدول (۴-۷). داده‌های غلظتی استانداردهای متفاوت در مجموعه کالیبراسیون برای اندازه‌گیری مخلوط استامینوفن و اسکوربیک اسید ۱۱۶
جدول (۴-۸). داده‌های غلظتی استانداردهای متفاوت در مجموعه کالیبراسیون برای اندازه‌گیری استامینوفن و اسکوربیک اسید با استفاده از الف) Original PLS ، ب) Original PCR، ج) Derivative PLS و د) Derivative PCR ۱۲۲
ادامه جدول (۴-۸). داده‌های غلظتی استانداردهای متفاوت در مجموعه کالیبراسیون برای اندازه‌گیری استامینوفن و اسکوربیک اسید با استفاده از الف) Original PLS ، ب) Original PCR، ج) Derivative PLS و د) Derivative PCR ۱۲۳
جدول (۴-۹). پارامترهای آماری بدست آمده با استفاده از مدل PCR، PLS و مشتق آنها برای مجموعه پیش‌گویی ۱۲۴
جدول (۴-۱۰) مقادیر بدست آمده برای تعیین همزمان استامینوفن و اسکوربیک اسید درنمونه‌های حقیقی برای Derivative PLS الف) سرم ب) ادرار ۱۳۰
جدول (۴-۱۱). مقادیر بدست آمده برای تعیین همزمان استامینوفن و اسکوربیک اسید درنمونه‌های دارویی ۱۳۱
جدول (۴-۱۲). مقادیر PKa مشتقات تیوزانتون در ترکیبات مختلف آب و اتانول ۱۳۶

فهرست شکل‌ها

عنوان ..... صفحه

شکل ۱-۱- کالیبراسیون غیر مستقیم. فلش ها نشان دهنده اطلاعات موجود در کالیبراسیون غیر مستقیم است. $\hat{\mathbf{c}}$ نشانه معادلات پیشگویی است [۵۳]..... ۱۹

شکل ۱-۲- نمودار گرافیکی، تشریح معادله‌های ماتریسی در رگرسیون چند متغیره خطی [۱۰]..... ۲۲

شکل ۱-۳- پیش پردازش داده‌ها (A) وضعیت اغلب داده‌های خام. (B) وضعیت داده‌ها پس از انجام مرکزیت بر میانگین. (C) وضعیت داده‌ها پس از هم مقیاس کردن. (D) وضعیت داده‌ها پس از انجام هر دو روش پیش پردازش. [۱۰]..... ۳۷

شکل ۱-۴- میزان انحراف تابع p بر حسب فعالیت از تابع p بر حسب غلظت در pH ها و درصد های مختلف از مخلوط حلال آب و اتانول بر اساس معادله (۱-۸۷) و (۱-۸۸)..... ۵۱

شکل ۱-۵-تابع گران تیتراسیون اسید قوی با باز قوی..... ۵۳

شکل ۲ـ۱ـ ساختار اوراسیل..... ۶۰

شکل ۲-۲- ساختار سیتوزین..... ۶۱

شکل ۲-۳- ساختار تیمین..... ۶۲

شکل ۲-۴- ساختار استامینوفن..... ۶۶

شکل ۲-۵- ساختار اسکوربیک اسید..... ۶۸

شکل ۲-۶ ساختار زانتون..... ۷۲

شکل ۲-۷ زانتون با خاصیت ضد تب..... ۷۳

شکل ۲-۸ زانتون با خاصیت پلیمره کنندگی نوری..... ۷۳

شکل ۲-۹ ساختار تیوزانتون..... ۷۴

شکل ۲-۱۰ تیو زانتون‌های مورداستفاده در داروسازی..... ۷۵

شکل ۲-۱۱ تیوزانتون‌های مورد استفاده به عنوان آغازگر نوری..... ۷۶

شکل ۳-۱- ساختار ۲- هیدروکسی تیوزانتون..... ۹۵

شکل ۳-۲- ساختار ۱-کلرو ۴- هیدروکسی تیوزانتون..... ۹۵

شکل ۳-۳- ۱-متیل ۴- هیدروکسی تیوزانتون..... ۹۶

شکل ۳-۴- ۱-فلوئورو ۴- هیدروکسی تیوزانتون..... ۹۶

شکل ۴- ۱- طیف‌های جذبی اوراسیل ($\mu g\ mL^{-1}$ ۱۰/۱)، سیتوزین ($\mu g\ mL^{-1}$ ۱۰/۰) و تیمین ..... ($\mu g\ mL^{-1}$ ۱۱/۳) در pH=۷/۰ و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد ۱۰۰

شکل ۴- ۲- منحنی‌های کالیبراسیون تک متغیره جذب بر حسب غلظت الف) اوراسیل، ب) سیتوزین و ج) تیمین.... ۱۰۱

شکل ۴- ۳- نمودار مقادیرPRESS (حداقل خطای پیشگویی) بر حسب تعداد فاکتور ها با استفاده از PCR□ ، و PLS ○ برای الف) اوراسیل، ب) سیتوزین و ج) تیمین..... ۱۰۴

شکل ۴-۴- نمودار غلظت پیشگویی برحسب غلظت واقعی نمونه های سنتزی الف) اوراسیل، ب) سیتوزین و ج) تیمین ۱۰۷

شکل ۴- ۵- الف) طیف‌های جذبی معمولی استامینوفن ($\mu g\ mL^{-1}$ ۱۲/۱) و اسکوربیک اسید ($\mu g\ mL^{-1}$ ۱۰/۶) و ب)مشتق طیف جذبی در pH=۷/۰ و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد..... ۱۱۲

شکل ۴-۶- منحنی‌های کالیبراسیون تک متغیره جذب بر حسب غلظت الف) استامینوفن و ب) اسکوربیک اسید..... ۱۱۴

شکل ۴-۷- نمودار مقادیرPRESS (حداقل خطای پیشگویی) بر حسب تعداد فاکتور ها با استفاده از PCR (مشتق PCR ■، PCR معمولی●) برای الف) استامینوفن و ب) اسکوربیک اسید..... ۱۱۹
شکل ۴-۸- نمودار مقادیرPRESS (حداقل خطای پیشگویی) بر حسب تعداد فاکتور ها با استفاده ازPLS (مشتق PCR □، PLS معمولی○) برای الف) استامینوفن و ب) اسکوربیک اسید..... ۱۲۰
شکل ۴-۹- نمودار غلظت پیشگویی برحسب غلظت واقعی نمونه‌های سنتزی با استفاده از PLS معمولی الف) استامینوفن و ب) اسکوربیک اسید..... ۱۲۵
شکل ۴- ۱۰- نمودار غلظت پیشگویی برحسب غلظت واقعی نمونه‌های سنتزی با استفاده از PCR معمولی الف) استامینوفن و ب) اسکوربیک اسید..... ۱۲۶
شکل ۴-۱۱- نمودار غلظت پیشگویی برحسب غلظت واقعی نمونه‌های سنتزی با استفاده از مشتق PLS الف) استامینوفن و ب) اسکوربیک اسید..... ۱۲۷
شکل ۴-۱۲- نمودار غلظت پیشگویی برحسب غلظت واقعی نمونه‌های سنتزی با استفاده از مشتق PCR الف) استامینوفن و ب) اسکوربیک اسید..... ۱۲۸
شکل ۴-۱۳ طیف جذبی 2-H-TX در pH های مختلف در ٪۲۰ وزنی اتانول در آب..... ۱۳۴
شکل ۴-۱۴ طیف جذبی 2-H-TX در pH های مختلف در ٪۳۰ وزنی اتانول در آب..... ۱۳۴
شکل ۴-۱۵ طیف جذبی 2-H-TX در pH های مختلف در ٪۴۰ وزنی اتانول در آب..... ۱۳۵
شکل ۴-۱۶ طیف جذبی 2-H-TX در pH های مختلف در ٪۵۰ وزنی اتانول در آب..... ۱۳۵
شکل ۴-۱۷ طیف خالص گونه های شرکت کننده در تعادل تبادل پروتون 2-H-TX درالف) ٪۲۰ ، ب)٪۳۰ ، ج) ٪۴۰ و د) ٪۵۰ وزنی اتانول در آب. ۱۳۷
ادامه شکل ۴-۱۷ طیف خالص گونه های شرکت کننده در تعادل تبادل پروتون 2-H-TX درالف) ٪۲۰ ، ب)٪۳۰ ، ج) ٪۴۰ و د) ٪۵۰ وزنی اتانول در آب. ۱۳۸
شکل ۴-۱۸ نمودار توزیع غلظت گونه های شرکت کننده در تعادل تبادل پروتون 2-H-TX در pH های مختلف درالف) ٪۲۰ ،ب) ٪۳۰ ، ج) ٪۴۰ و د) ٪۵۰ وزنی اتانول در آب. ۱۳۹
شکل ۴-۱۹ طیف جذبی 1-Cl-4-H-TX در pH های مختلف در ٪۲۰ وزنی اتانول در آب..... ۱۴۱
شکل ۴-۲۰ طیف جذبی 1-Cl-4-H-TX در pH های مختلف در ٪۳۰ وزنی اتانول در آب..... ۱۴۱
شکل ۴-۲۱ طیف جذبی 1-Cl-4-H-TX در pH های مختلف در ٪۴۰ وزنی اتانول در آب..... ۱۴۲
شکل ۴-۲۲ طیف جذبی 1-Cl-4-H-TX در pH های مختلف در ٪۵۰ وزنی اتانول در آب..... ۱۴۲
شکل ۴-۲۳ طیف خالص گونه های شرکت کننده در تعادل تبادل پروتون 1-Cl-4-H-TX در الف) ٪۲۰ ، ب)٪۳۰ ، ج) ٪۴۰ و د) ٪۵۰ وزنی اتانول در آب. ۱۴۳
ادامه شکل ۴-۲۳ طیف خالص گونه های شرکت کننده در تعادل تبادل پروتون 1-Cl-4-H-TX در الف) ٪۲۰ ، ب)٪۳۰ ، ج) ٪۴۰ و د) ٪۵۰ وزنی اتانول در آب. ۱۴۴
شکل ۴-۲۴ نمودار توزیع غلظت گونه های شرکت کننده در تعادل تبادل پروتون 1-Cl-4-H-TX در pH های مختلف درالف) ٪۲۰ ،ب) ٪۳۰ ، ج) ٪۴۰ و د) ٪۵۰ وزنی اتانول در آب. ۱۴۵
شکل ۴-۲۵ طیف جذبی 1-Me-4-H-TX در pH های مختلف در ٪۲۰ وزنی اتانول در آب..... ۱۴۷
شکل ۴-۲۶ طیف جذبی 1-Me-4-H-TX در pH های مختلف در ٪۳۰ وزنی اتانول در آب..... ۱۴۷
شکل ۴-۲۷ طیف جذبی 1-Me-4-H-TX در pH های مختلف در ٪۴۰ وزنی اتانول در آب..... ۱۴۸
شکل ۴-۲۸ طیف جذبی 1-Me-4-H-TX در pH های مختلف در ٪۵۰ وزنی اتانول در آب..... ۱۴۸
شکل ۴-۲۹ طیف خالص گونه های شرکت کننده در تعادل تبادل پروتون 1-Me-4-H-TX درالف) ٪۲۰ ، ب)٪۳۰ ، ج) ٪۴۰ و د) ٪۵۰ وزنی اتانول در آب. ۱۴۹

ادامه شکل ۴-۲۹ طیف خالص گونه های شرکت کننده در تعادل تبادل پروتون 1-Me-4-H-TX درالف) ٪۲۰ ، ب)٪۳۰ ، ج) ٪۴۰ و د) ٪۵۰ وزنی اتانول در آب. ۱۵۰
شکل ۴-۳۰ نمودار توزیع غلظت گونه های شرکت کننده در تعادل تبادل پروتون 1-Me-4-H-TX در pH های مختلف درالف) ٪۲۰ ،ب) ٪۳۰ ، ج) ٪۴۰ و د) ٪۵۰ وزنی اتانول در آب. ۱۵۱
شکل ۴-۳۱ طیف جذبی 1-F-4-H-TX در pH های مختلف در ٪۲۰ وزنی اتانول در آب. ۱۵۳
شکل ۴-۳۲ طیف جذبی 1-F-4-H-TX در pH های مختلف در ٪۳۰ وزنی اتانول در آب. ۱۵۳
شکل ۴-۳۳ طیف جذبی 1-F-4-H-TX در pH های مختلف در ٪۴۰ وزنی اتانول در آب. ۱۵۴
شکل ۴-۳۴ طیف جذبی 1-F-4-H-TX در pH های مختلف در ٪۵۰ وزنی اتانول در آب. ۱۵۴
شکل ۴-۳۵ طیف خالص گونه های شرکت کننده در تعادل تبادل پروتون 1-F-4-H-TX درالف) ٪۲۰ ، ب)٪۳۰ ، ج) ٪۴۰ و د) ٪۵۰ وزنی اتانول در آب. ۱۵۵
ادامه شکل ۴-۳۵ طیف خالص گونه های شرکت کننده در تعادل تبادل پروتون 1-F-4-H-TX درالف) ٪۲۰ ، ب)٪۳۰ ، ج) ٪۴۰ و د) ٪۵۰ وزنی اتانول در آب. ۱۵۶
شکل ۴-۳۶ نمودار توزیع غلظت گونه های شرکت کننده در تعادل تبادل پروتون 1-F-4-H-TX در pH های مختلف درالف) ٪۲۰ ،ب) ٪۳۰ ، ج) ٪۴۰ و د) ٪۵۰ وزنی اتانول در آب. ۱۵۷
شکل ۴-۳۷ نمودارتغییرات تابع p ثابت تعادل تبادل پروتون نسبت به تغییرات کسر مولی اتانول.الف) 2-H-TX ب) 1-Cl-4-H-TX. ۱۵۸
ادامه شکل ۴-۳۷ نمودارتغییرات تابع p ثابت تعادل تبادل پروتون نسبت به تغییرات کسر مولی اتانول. ج) 1-Me-4-H-TX د) 1-F-4-H-TX ۱۵۹

فصل اول

مقدمه و تئوری

۱-۱ مقدمه

۱-۱-۱ کمومتریکس[1]

تجزیه آماری و ریاضی داده‌های شیمیایی به طور کلی موضوعی است که تحت عنوان کمومتریکس مطرح می‌شود. به طور کلی هدف کمومتریکس توسعه روش‌های ریاضی و آماری برای استخراج روابط شیمیایی از داده‌های شیمیایی می‌باشد. از مهمترین کاربردهای این علم پیدا کردن روابط کمّی بین اندازه‌گیری‌های شیمیایی و خواص ماده، مدل سازی کیفی و طبقه بندی رفتار شیمیایی سیستم‌ها می‌باشد. بخش قابل توجّه ای از کارهای کمومتریکس مربوط به فرایندهای شیمی تجزیه است که هدف اصلی در آنها اغلب محاسبه کمّی غلظت شیمیایی مخلوط‌ها با کمک اندازه‌گیری‌های فیزیکو شیمیایی است [۱].

[1] *Chemometrics*

تاریخچه کارهای اولیه کمومتریکس به سال‌های ۱۹۶۹ و سال‌های اول دهه ۷۰ برمی‌گردد. در این سال‌ها جرز[۱]، کوالسکی[۲] ،آیزنهاور[۳] و رایلی[۴] مجموعه مقالاتی، بر روی کاربرد خطی یادگیری ماشینی در طبقه-بندی طیف‌های جرمی با تفکیک کم ارائه دادند [۴-۲]. به علت اینکه در آن زمان کارها حالت کلاسیک داشتند و رایانه‌ها در محاسبات خود از تقریب استفاده می‌کردند این علم چندان مورد توجه شیمی‌دانان قرار نگرفت. در اواخر دهه ۶۰ و اوایل دهه ۷۰ شیمی دانان به طور جدی بحث‌های این علم را دنبال کردند و این مصادف با زمانی بود که تجزیه کلاسیک رفته رفته جای خود را به تجزیه دستگاهی می‌داد و دستگاه‌های جمع آوری خودکار اطلاعات و رایانه‌های نسل جدید که دقیقتر از سابق کار می کردند، بکار گرفته شدند [۵ و۱]. خلاصه‌ای از کارهای اولیه با اهمیت کمتر در قبل از این دوره از سال ۱۹۰۸ تا سال ۱۹۷۶ توسط گلادی[۵] و اسبنسن[۶] جمع آوری شده است[۶].

دانشمند جوان سوئدی به نام ولد[۷] برای اولین بار نام کمومتریکس را برای این علم انتخاب کرد، همکاری وی با کوالسکی سبب تشکیل انجمن بین المللی کمومتریکس (ICS) در سال ۱۹۷۴ شد. تشکیل انجمن و انتشار خبرنامه کمومتریکس دو عامل موفق در معرفی کمومتریکس در ابتدای کار بودند. هریس[۸] کارهای این دوره را جمع آوری کرده است[۱]. چندین تعریف برای کمومتریکس ذکر شده است. انجمن بین المللی شیمی سنجی، علم کمومتریکس را این چنین تعریف می کند:

"کمومتریکس روشهای ریاضی، آماری، گرافیکی یا نمادین برای بهبود فهم اطلاعات شیمیایی است"[۶].

---

[1] *Jurs*
[2] *Kowalski*
[3] *Isenhour*
[4] *Reilly*
[5] *Geladi*
[6] *Esbensen*
[7] *S. Wold*
[8] *Hirsch*

در سال ۱۹۶۶، ولد نشان داد که روش‌های تجزیه چند متغیره مانند حداقل مربعات جزیی[۱] (PLS) و رگرسیون مولفه‌های اصلی[۲] (PCR) می‌توانند در زمینه‌های مختلف شیمی مانند شیمی تجزیه، شیمی فیزیک، شیمی کلینیکی و کنترل فرایندهای صنعتی مورد استفاده قرارگیرند. او مفاهیم PCR و PLS را مورد بحث قرار داد[۷ و ۱].

در سال ۱۹۸۳ ولد و همکارانش، کاربردهای PLS در شیمی را مورد بررسی قرار دادند [۹ و ۸]. مقالات زیادی در مورد PLS ارائه شده، ولی در اکثر آنها الگوریتم و تئوری به خوبی بیان نشده است.

در سال ۱۹۸۶ مقاله‌ای توسط کوالسکی و گلادی ارائه شد در آن علاوه بر PLS، روش‌های تجزیه مولفه‌های اصلی[۳] (PCA)، رگرسیون چند متغیره خطی[۴] (MLR) و رگرسیون مولفه‌های اصلی (PCR) نیز مورد بحث قرار گرفته بودند، همگی در فهم PLS کمک می‌کردند [۱۰].

در سال ۱۹۸۷، بیب[۵] و کوالسکی سه روش MLR، PCR و PLS را مورد بررسی قرار دادند. هدف آنها ایجاد نگرشی در بین شیمیدان ها بود تا بتوانند از تکنیک‌های آماری مناسب جهت کاربردهای مورد نظر و پردازش داده‌ها استفاده کنند [۱۱].

در سال ۱۹۸۸، هالند[۶] و توماس[۷] روش PLS را با روش‌هایی همانند کمترین مربعات کلاسیک[۸] (CLS)، کمترین مربعات معکوس[۹] (ILS) و PCR مقایسه کردند [۱۲] آنها PLS را شامل ترکیبی از مراحل CLS و ILS ساده شده، معرفی کردند. چگونگی به دست آوردن اطلاعات کیفی از طیف‌ها و آشنایی با جزییات

---

[1] *Partial Least Squares*
[2] *Principal Component Regression*
[3] *Principal Component Analysis*
[4] *Multiple Linear Regression*
[5] *Beebe*
[6] *Haaland*
[7] *Thomas*
[8] *Classical Least Squares*
[9] *Inverse Least Squares*

الگوریتم PLS مفید است. در این مقاله روش‌هائی برای انتخاب تعداد بردارهای بار[۱] بهینه برای مدل PLS و PCR با کمترین مقدار بیش برازش[۲] ارائه شده است [۱۲].

در سال ۱۹۹۰ هالند و توماس روش‌های کالیبراسیون چند متغیره را برای تجزیه کمی طیف‌ها با یکدیگر مقایسه کردند. طبق بررسی‌های انجام شده در این مقاله از آنجا که کالیبراسیون چند متغیره توانسته است دقت و کاربرد تجزیه‌های کمی را بالا ببرد در تجزیه طیف‌ها مفید است [۱۳].

در سال ۱۹۹۳ کوالسکی و همکارانش کاربرد روش‌های کالیبراسیون چند متغیره در شیمی را مورد بررسی قرار دادند [۱۴]. در همان سال جانگ[۳] الگوریتم‌های PLS متفاوتی را با یکدیگر مقایسه و الگوریتم SIMPLS[۴] را به جای PLS2 ارائه کرد [۱۵].

در سال ۱۹۹۵ مقایسه‌ای کلی توسط ماسارت[۵] و همکارانش روی الگوریتم‌های قوی[۶] و نیمه قوی[۷] PLS انجام شد که در آن سه الگوریتم قوی PLS با هم مقایسه شده است [۱۶].

گوستاسون[۸] در سال ۲۰۰۱ با پیشنهاد الگوریتمی مشتق از روشPLS، الگوریتم PLS را بهبود بخشید، استفاده از این الگوریتم در مواردی که چند پاسخ عمومی داشته باشیم مفید است و دیگر نیازی به استفاده از رابطه داخلی نیست [۱۷].

۱-۱-۲ آنالیز فاکتوری[۹]

امروزه کمومتریکس در جنبه‌های مختلف شیمی مورد استفاده قرار گرفته است که برخی از آن‌ها عبارتند از: پردازش سیگنال، طراحی آزمایش‌ها، بهینه کردن شرایط، دسته‌بندی، تجزیه و تحلیل نتایج و شناخت

---

[1] *Loading*
[2] *Over fit*
[3] *Jong*
[4] *SIMPLS: an alternative approach to partial least squares regression*
[5] *Massart*
[6] *Reweighted*
[7] *Biweighte mean*
[8] *Gustasson*
[9] *Factorial analysis*

الگوها[1] [۱۹و۱۸] در بین روش‌های مختلف کمومتریکس، روش‌های آنالیز فاکتوری جزء مهمترین روش‌ها هستند. این روش‌ها در ابتدا توسط دانشمندان علوم رفتاری بوجود آمدند. حل مسائل با استفاده از روش-های آنالیز فاکتوری در سال‌های اولیه با شکست مواجه شد که علت آن استفاده از یک‌سری تقریب‌ها و ساده‌سازی‌های مربوط به دوران ما قبل اطلاعات الکترونیکی و رایانه بود پیشرفت در زمینه علوم رایانه ای سبب حذف تقریب‌ها و تحقق روش‌های آنالیز فاکتوری در همه علوم گردید.

از بین تعریف‌های مختلفی که برای آنالیز فاکتوری وجود دارد، تعریف زیر می‌تواند در برگیرنده اهداف این روش باشد: آنالیز فاکتوری یک روش چند متغیره برای کاهش ابعاد داده‌ها به حداقل ابعاد ممکن است. کاهش ابعاد از طریق تبدیل فضای اولیه داده‌ها به فضایی با فاکتورهای اورتوگونال صورت می‌گیرد بطوری-که فاکتورهای این فضا طی فرآیند تبدیل به متغیرهای قابل شناسایی از سیستم تبدیل می‌شوند.

آنالیز فاکتوری به ما کمک می‌کند که به یک‌سری سوالات بنیادی اعم از اینکه پاسخ ثبت شده از چند گونه ناشی شده و یا اینکه پارامتر مربوط به این گونه‌ها از نظر فیزیکی دارای مقادیر معنی داری هستند یا خیر، پاسخ دهیم. داده‌هایی که دارای پیچیدگی بالایی هستند، با استفاده از این روش‌ها قابل بررسی می-باشند زیرا آنالیز فاکتوری روشی چند متغیره است و توانایی بررسی پاسخ‌هایی را که تحت تاثیر تعداد زیادی فاکتور هستند را بطور هم‌زمان دارا می‌باشد و در مورد سیستم‌هایی که اطلاعات اولیه ما از آن‌ها بسیار اندک است با اعتبار خوبی قابل بکارگیری می‌باشند. روش‌های آنالیز فاکتوری نه تنها به شرح سیستم کمک می‌کنند، بلکه نحوه ذخیره و جمع‌آوری اطلاعات را نیز تعیین می‌کنند. در همه روش‌هایی که براساس آنالیز فاکتوری هستند دو هدف عمده دنبال می‌شود که این اهداف عبارتند از:

الف) تحلیل مولفه های اصلی (PCA)

بوسیله این روش آرایه داده‌ها به بردارهای ویژه و مقادیر ویژه تفکیک می‌شوند.

---

[1] *Pattern recognition*

ب) برقراری ارتباط بین گونه اصلی و مفاهیم شیمیایی: این مرحله که از مهمترین مراحل آنالیز فاکتوری می باشد شامل تبدیل فاکتورهای اصلی به مفاهیم فیزیکی و شیمیایی است این کار می‌تواند از طریق ضرب کردن فاکتورها در یک آرایه یا بردار تبدیل و چرخش فاکتورها در فضا انجام شود [۲۳-۲۰].

۱-۱-۳ مراحل مختلف در روشهای آنالیز فاکتوری

۱-۱-۳-۱ آماده سازی داده‌ها

در این مرحله داده‌های اولیه در یک ساختار مستطیل شکل بصورت یک آرایه[1] مرتب می‌شوند، بطوریکه یک آرایه حاوی یک‌سری اطلاعات در راستای افقی (سطرها) و عمودی (ستون‌ها) می باشد.

$$X = \begin{pmatrix} x_{11} & \cdots & x_{1e} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{r1} & \cdots & x_{re} \end{pmatrix} \qquad (۱-۱)$$

انواع مختلفی از آرایه‌ها را می‌توان طراحی کرد:

۱- آرایه variable-object: مقادیر جذب در طول موج‌های مختلف برای محلول‌های مختلف

۲- آرایه object-object: داده‌های کروماتوگرافی مربوط به گونه‌های مختلف در حلال‌های مختلف

۳- آرایه variable-variable : مانند طیف جذب و نشر فلورسانس یک گونه

کمیتی که در راستای سطر یک آرایه تغییر می‌کند، باید نسبت به کمیتی که در راستای ستون‌های همان آرایه در حال تغییر است، دارای خاصیت استقلال خطی[2] باشد. چنین خاصیتی در آرایه‌های دوبعدی (که دارای دو متغیر مستقل در حال تغییر هستند) خاصیت bilinearity نامیده می‌شود.

---

[1] *matrix*

[2] *Linearity*

برقراری چنین خاصیتی، شرط لازم برای تحقق روش‌های آنالیز فاکتوری بوده و به شخص این امکان را می‌دهد که پارامتر مورد نظر را در امتداد سطر و یا ستون، بطور مستقل از هم تغییر دهد. آرایه‌هایی که به ترتیب ذکر شده، تشکیل می‌شوند، در راستای سطری و ستونی دارای مفاهیم مشخصی هستند اندازه آرایه ها نیز دارای اهمیت است معمولا برای سیستم‌های نا شناخته سعی می‌شود، بزرگ‌ترین آرایه که حاوی بیشترین اطلاعات از سیستم است را ثبت کرد. در این مرحله ممکن است در صورت لزوم، بسته به نوع روشی که برای آنالیز استفاده می‌شود، یک‌سری عملیات اولیه روی آرایه انجام شود. بعنوان مثال استاندارد کردن برای حالتی به کار می‌رود که داده‌های سطرها و یا ستون‌های مختلف بزرگی های متفاوتی داشته باشند. یا به عبارت دیگر دارای دیمانسیون‌های مختلف باشند و یا هنگامی‌که لگاریتم یک کمیت با کمیت دیگر رابطه خطی داشته باشد ناگزیر از تبدیل لگاریتمی هستیم. سایر روش‌ها شامل نرمال کردن، محاسبه کوواریانس[1] آرایه و انتقال میانگین به مرکز نیز ممکن است در موقع لزوم بکار گرفته شوند.

کوواریانس آرایه: حاصلضرب ترانهاده یک آرایه در آرایه اولیه، آرایه کوواریانس نامیده می‌شود که آرایه ای مربع است در حالی‌که ممکن است آرایه اولیه مربع نباشد. اگر آرایه اولیه دارای ابعاد rxc باشد آرایه کوواریانس دارای ابعاد cxc خواهد بود. ترانهاده یک آرایه (X^T) از تبدیل سطرهای یک آرایه به ستون-هایش بدست می آید.

$$Z = X^T X \qquad (۲-۱)$$

حاصلضرب آرایه در ترانهاده اش نیز همان مفهوم آرایه کوواریانس را دارد، با این تفاوت که ابعاد آرایه حاصل RxR بوده و مفهوم استخراج شده از چنین آرایه ای، با آرایه قبلی تفاوت خواهد داشت[۲۳-۲۰].

$$Z = X\ X^T \qquad (۳-۱)$$

[1] *Covariance*

۱-۱-۳-۲ فرآوری داده‌ها

فرآوری داده‌ها یک روش کاملا ریاضی بوده بطوریکه از اطلاعات شیمیایی مربوط به گونه‌ها استفاده نمی‌شود. این بخش شامل دو مرحله است: مرحله اول یافتن مولفه‌ها و مرحله دوم تعیین تعداد مولفه‌های اصلی وحذف مولفه‌های کم اهمیت که سهم مهمی در تولید پاسخ ثبت شده ندارند. تعیین مولفه‌های اصلی براساس تجزیه وتحلیل های ویژه‌مقداری است که منجر به محاسبه ویژه‌مقدارها و ویژه‌بردارها می‌شود. ویژه مقدار مربع واریانس است. این بردارهای ویژه یکسری بردارهای اورتونرمال هستند. معروفترین روش‌هایی که توانایی استخراج ویژه‌بردارها و ویژه‌مقدارها را دارا می‌باشند، به این شرح است:

۱- روش جاکوبی[۱]

۲- تجزیه مقادیر تکینه (SVD)[۲]

۳- نیپالس[۳]

البته ممکن است ترکیبی از روش‌های فوق نیز برای بدست آوردن مولفه‌های اصلی بکار گرفته شود مثلا استفاده از الگوریتم نیپالس با استفاده از الگوریتم SVD روشی قدرتمند برای تحقق هدف یاد شده می‌باشد. نام دیگر تجزیه و تحلیل ویژه‌مقداری، تحلیل مولفه‌های اصلی (PCA) و یا تحلیل فاکتورهای اصلی[۴] (PFA) است که چون فاکتور در شیمی دارای معنی خاصی است نام دوم یعنی تحلیل فاکتورهای اصلی (PFA) توصیه نمی‌شود.

اگر داده‌های اولیه بدون خطای تجربی باشند، تعداد مولفه‌های اصلی بدست آمده از PCA و یا هر یک از روش‌های مشابه برابر با تعداد گونه‌های شیمیایی تولید کننده پاسخ ثبت شده در آرایه می‌باشد. الگوریتم PCA بردارهای ویژه را محاسبه می‌کند همچنین می‌توان اهمیت نسبی هر کدام از بردارهای ویژه را با توجه به مقادیر ویژه آنها تخمین زد

---

[1] *Jacobi Method*
[2] *Singular Value Decomposition*
[3] *NIPALS*
[4] *Principal Factor Analysis*