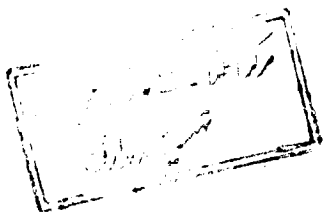




۲

۲۶۳۹۵



دانشگاه شهید بهشتی

۱۳۴۸ / ۱۹ / ۲۰

دانشگاه شهید بهشتی - دانشکده علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد

گرایش شیمی تجزیه

موضوع:

اندازه گیری همزمان نیکل، آهن و وانادیم با

استفاده از کالیبراسیون چندمتغیره

و لیگاند اکسین

استاد راهنما:

پروفسور علی معصومی

استاد مشاور:

دکتر جلالی هروی

نگارش:

آرش افشار ابراهیمی

تابستان ۱۳۷۷

۱۱۵۵/۲

۲۴۳۶۵

موزونجمله دفاع از پایان نامه تحصیلی دوره کارشناسی ارشد

بیاتشید ات خد او ند متعال و با استعانت از حضرت ولی عصر (عج) جنبه دفاع از
پایان نامه کارشناسی ارشد خانم / آقای . . . آرش افشار ابراهیمی
رشته . . . شیمی کرایش . . . تجزیه تحت عنوان :
" اندازه گیری همزمان نیکل ، آهن ، وانادیم با استفاده از کالینبراسیون چند متغیزه و لیگانداکسین
که در تاریخ ۲۷/۴/۹۴ . . . با حضور هیات محترم داوران در دانشگاه شهید بهشتی
برگزار گردیدب شرح زیر است :

قبول (باجاره : عالی امتیاز : ۱۸/۳) دفاع مجدد مردود

- ۱- عالی ✓ (۱۸-۲۰) ✓
- ۲- بسیار خوب (۱۶-۱۷/۹۹)
- ۳- خوب (۱۴-۱۵/۹۹)
- ۴- قابل قبول (۱۳-۱۳/۹۹)
- ۵- غیر قابل قبول (کمتر از ۱۲)

عضو هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی
۱- استاد ارشد	دکتر علی معصومی	استاد
۲- استاد مشاور	دکتر جلالی هروی	استاد
۳- نماینده شورای تحصیلات تکمیلی	دکتر علیرضا فخاری	استادیار
۴- استاد منتحن	دکتر مجتبی قدیری	استاد
۵- استاد منتحن	دکتر ناهید مشکوری	استادیار

تأیید معاون پژوهشی و تحصیلات تکمیلی دانشگاه

فرم شماره ۸ - ب

چکیده

کالیبراسیون چندمتغیره یادگیری چگونگی ترکیب داده‌ها از چندین کانال مختلف است، تا بر مسائل انتخاب‌گری فایق آمده و دیدگاهی جدید بدست آید، همچنین توانایی کنترل و حذف مقادیر خارج از محدوده را بدست آوریم. یکی از مثالهایی از کاربرد کالیبراسیون چندمتغیره در اینجا معرفی شده است. در این کار با استفاده از رگرسیون حداقل مربعات جزئی (PLSR) (Partial Least Squares Regression) به اندازه‌گیری همزمان اسپکتروفتومتریک کمپلکسهای تشکیل شده آهن، نیکل و وانادیم با لیگند ۸- هیدروکسی کینولین پرداخته شده است و توانایی کالیبراسیون چندمتغیره در افزایش ظرفیت تجزیه‌ای و کاربرد دستگاه طیف سنج UV - Vis نمایش داده شده است.

همچنین کاربرد این روش برای اندازه‌گیری همزمان این عناصر در برخی از نمونه‌های حقیقی (آلیاژهای این فلزات) نمایش داده شده است و نتایج با روشهای معمول مقایسه شده است.

در این مطالعات روش PLS با موفقیت برای اندازه‌گیری آهن (متوسط خطای نسبی

۲/۵٪) نیکل (متوسط خطای نسبی ۵/۹٪) و وانادیم (متوسط خطای نسبی ۸٪) قابل اجرا

است.

تقدیم به استاد بزرگوارم پروفسور علی معصومی

و

تقدیم به آنان که در راه علم مانند شمعی فروزان سوختند

و روشنگر راه شدند

و

تقدیم به پدر و مادر و برادرم

سیاسگزاری:

ستایش خداوند بخشنده را

که موجود کرد از عدم بنده را

کرا قوت وصف احسان اوست؟

که اوصاف، مستغرق شأن اوست

با سپاس بی‌پایان به درگاه خداوند یکتا که به من توانایی داد تا بتوانم به سهم خود به

گوشه‌ای از وظیفه‌ام نسبت به او عمل نمایم.

مراتب قدردانی و سپاس خود را نثار استاد بزرگوار و فرزانه پروفیسور علی معصومی

می‌نمایم که همواره مانند پدری دلسوز به راهنمایی و آموزشم همت گمارده‌اند.

از جناب آقای دکتر جلالی هروی به خاطر قبول زحمت و انجام مشاوره سازنده کمال

تشکر را دارم. همچنین لازم می‌دانم از همکاریها و راهنماییهای دکتر محسن کمپانی زارع

قدردانی نمایم.

با سپاس و تشکر از:

خانم‌ها: دکتر صادقی، پروین، تمدن، زهیری و حداد پور.

آقایان: دکتر توللی، دکتر ناطقی، فیلی، لطیف، سلطان محمدی و غیائی.

ضمناً از تمامی اساتید محترمی که به نحوی در پیشبرد دانش اینجانب تلاش نموده‌اند و

تمامی دوستانی که مرا صادقانه در انجام پروژه یاری رسانده‌اند تشکر و قدردانی می‌نمایم.

فهرست مندرجات

شماره صفحه	
۷	۱- فصل اول
۸	۱- مقدمه
۱۱	۲- فصل دوم
۱۲	۲- بازنگری تاریخی
۱۲	۲-۱- شیمی سنجی ما را به کجا می برد
۱۳	۲-۲- مقالات آموزشی
۱۳	۲-۳- منابع بازنگری تاریخی و منابع بازنگری کلی
۱۵	۲-۴- مراجع فصول اول و دوم
۱۷	۳- فصل سوم
۱۸	۳- تئوری
۱۸	۳-۱- بررسی برخی روشهای کالیبراسیون
۱۹	۳-۲- فشرده سازی داده ها
۲۱	۳-۳- خطی سازی و وزن گذاری داده های اولیه
۲۱	۳-۴- مدل کالیبراسیون
۲۳	۳-۵- پیش بینی در مدل های دو خطی
۲۴	۳-۶- رگرسیون اجزای اصلی (PCR)
	۳-۶-۱- تحلیل جزء اصلی (PCA) یا فشرده سازی (X) به مهم ترین
۲۴	عوامل آن (T)
۲۸	۳-۶-۲- روشهای محاسبه بردارهای ویژه
۲۸	۳-۶-۳- معادله رگرسیون جزء اصلی
۲۹	۳-۶-۴- توصیف PCA و PCR با استفاده از داده های ساختگی
	۳-۷- رگرسیون حداقل مربعات جزئی (PLS)
۳۷	(Partial Least Squares)
۳۷	۳-۷-۱- فشرده سازی X به مهم ترین عوامل آن (T)
۳۹	۳-۷-۲- اساس کار در PLS
۴۱	۳-۷-۳- حداقل مربعات جزئی PLSR برای یک متغیر Y

۴۳	۲-۷-۴- توصیف PLS با داده‌های ساختگی
۴۷	۲-۷-۵- کالیبراسیون PLS روی چند متغیر Y
۴۸	۲-۷-۶- چه زمانی استفاده از PLS2 مناسب است
۵۰	۲-۸- کالیبراسیون چندمتغیره براساس "مدل مخلوط خطی"
۵۱	۲-۹- روشهای کالیبراسیون جایگزین (Alternative Calibration)
۵۲	۲-۹-۱- هماهنگی اهداف با مدل PCA
۵۳	۲-۹-۲- هماهنگ کردن مدل PCA به مجموعه‌ای از اهداف
۵۳	۲-۹-۳- نکات عمومی
۵۴	۲-۱۰- معتبر سازی و انتخاب روش مناسب کالیبراسیون
۵۴	۲-۱۰-۱- کالیبراسیون خوب و بد
۵۶	۲-۱۰-۲- چگونه می‌توانیم خطای پیش‌بینی را در روش کاهش دهیم؟
۵۷	۲-۱۰-۳- پیدا کردن مقادیر خارج از محدوده
۵۸	۲-۱۰-۴- طراحی آزمایشی (Experimental Design)
۶۲	۲-۱۰-۵- مشکلات بر سر راه خطی شدن
۶۴	۲-۱۱- مراجع فصل سوم
۶۷	۴- فصل چهارم (بخش تجربی)
۶۸	۴-۱- هدف از مطالعات انجام شده
۶۹	۴-۲- مواد و روشها
۷۳	۴-۲-۱- آزمایشهای انجام شده و مواد بکاررفته
۷۳	۴-۲- نتایج و تفسیر آنها
۷۴	۴-۳-۱- آنالیز اولیه داده‌ها
۸۳	۴-۳-۲- کالیبراسیون اولیه
۸۸	۴-۳-۳- کالیبراسیون نهایی
۹۰	۴-۴- نتیجه گیری و زمینه ادامه مطالعات
۹۳	۴-۵- مراجع فصل چهارم
۹۶	۵- ضمیمه

فصل اول

مقدمه

فصل اول :

۱- مقدمه :

قبل از شروع به هر گونه توضیح لازم می‌دانم هدف از تعیین همزمان را شرح دهم. در اکثر موارد وقتی به اندازه‌گیری گونه‌ای می‌پردازیم گونه‌های دیگری که به نحوی باعث تغییر علامت حاصله برای آن گونه بشوند، یک نوع مزاحم به حساب می‌آیند. مثلاً در طیف سنجی مرئی - ماورای بنفش هنگامی که محدوده‌های جذب خیلی بهم نزدیک باشد، یک نوع مزاحمت طیفی حاصل می‌شود که باید برای رفع آن چاره‌ای اندیشید.

حال اگر به وسیله‌ای بتوان این گونه مزاحمت‌کننده‌ها را شناسایی نمود و بطور همزمان از این طیفی که از هم پوشانی طیفی گونه اصلی و مزاحم (یا مزاحمها) حاصل شده بتوان به اندازه‌گیری گونه مورد نظر و گونه (گونه‌های) مزاحم پرداخت، دو عمل مثبت انجام شده است. اول اینکه مزاحمت برطرف شده، دوم اینکه چند گونه دیگر را هم علاوه بر گونه اصلی اندازه‌گیری کرده‌ایم.

برای رسیدن به این هدف از شیمی سنجی "Chemometrics" استفاده شده است. از آنجایی که الفاظ گاهی می‌توانند بجای توضیح موضوع مورد نظر، شخص را گمراه نمایند لذا هدف از بکارگیری لفظ "شیمی سنجی" باید دقیقاً بیان گردد.

تعاریف مختلف و زیادی از شیمی سنجی شده‌است، مثلاً می‌توان گفت: "به نظم درآوردن شیمی را شیمی سنجی نامند که با بکارگیری علم کامپیوتر در شیمی شکوفا گشته است"^(۱).

یا می‌توان آن را استفاده از روشهای ریاضی و آماری برای عمل، توصیف و پیش‌بینی داده‌های شیمیایی "تعریف کرد"^(۱).

عموماً با توجه به شاخه اختصاصی شیمی تجزیه آماری، شیمی سنجی از نظر دیدگاهها و موضوعات مورد علاقه گسترده‌تر است. حتی در موضوعاتی خارج از شیمی تجزیه، مثلاً یک شیمیدان سنتز کننده ترکیبات می‌خواهد بازده واکنش خود را بهینه‌سازی نماید یا فردی که در طیف سنجی علاقه بکار دارد می‌خواهد کیفیت طیف حاصله را بالاتر ببرد یا شخصی که به مطالعات سینتیکی پرداخته است می‌خواهد مسیرهای پیچیده واکنش را توصیف کند و یک داروشناس سعی در شناخت اصول فعالیت یک دارو دارد، همگی می‌توانند از شیمی سنجی بهره ببرند^(۲).

تعریف دیگری از شیمی سنجی می‌گوید: "شیمی سنجی مجموعه‌ای از روشها برای طراحی آزمایش و تجزیه و تحلیل نتایج حاصل از آزمایشهایی هستند که اغلب - اما نه همه - آنها پایه‌های شیمیایی دارند"^(۳). و نهایتاً تعریف دیگری از شیمی سنجی: "کاربرد روشهای ریاضی و آماری برای (۱) بهبود فرآیندهای اندازه‌گیری شیمیایی و (۲) استخراج اطلاعات شیمیایی با ارزش تر از داده‌های حاصل از اندازه‌گیری‌های شیمیایی و فیزیکی"^(۴).

حال با توجه به این تعاریف به موضوع پایان نامه برمی‌گردیم. همانطور که از موضوع کار نتیجه می‌شود، به تعیین همزمان آهن و نیکل و وانادیم در مجاورت هم با استفاده از یک معرف کمپلکس ساز بنام ۸- هیدروکسی کینولین یا اکسین و تعیین اسپکتروفتومتری کمپلکسهای حاصله پرداخته شده است. البته یکی دیگر از مزایای تعیین همزمان، کم شدن تعداد نمونه‌های

آزمایش و کم شدن تعداد آزمایشها است که این خود در زمان کل آزمایش اثر بسزایی دارد (در وقت صرفه جویی می شود).

در این آزمایش از شیوه کالیبراسیون چندمتغیره که خود در برگیرنده روشهای مختلفی مانند رگرسیون چند خطی "Multiple Linear Regression" (MLR)، تجزیه به عاملهای اصلی "Principal Component Analysis" (PCA) و رگرسیون حداقل مربعات جزئی "Partial Least Squares" (PLS) است، استفاده شده و دقیقاً مسأله مانند همان مثالی است که از نظر مزاحمت طیفی توصیف شده است.

فصل دوم

بازنگری تاریخی

فصل دوم:

۲- بازنگری تاریخی:

۱-۲- شیمی سنجی ما را به کجا می برد؟

اولاً، اغلب تحلیل داده‌ها به سمت چندمتغیره شدن (بجای کار تک متغیری) پیش می‌رود و علاوه بر آن می‌توان از روشهای غیر خطی هم برای تحلیل آنها استفاده کرد. ثانیاً، کیفیت و محدوده اطمینان روشهای ریاضی چندمتغیره بالاتر از موارد قبلی است. ثالثاً، دانشمندان توانایی قابل مشاهده سازی حداکثر تا سه بعد را دارند، این مورد فرصتهایی برای پیشرفت بیشتر تصویرگری و تواناییهای گرافیکی به کاربر می‌دهد تا پا را فراتر از فضای سه بعدی بگذارد. و در نهایت، جهت گیری در علوم کامپیوتر به سمتی است که عمل مغز انسان را بازسازی کند. از راه شبکه عصبی (همانند سازی فیزیولوژیکی مغز انسان) و از راه منطق فازی (چیزی شبیه به تفکر تخمینی انسان) و از راه شبکه‌های فعال از جهت گفتاری که به صورت (ASR) "Automatic Speech Recognition" خلاصه می‌شود و نهایتاً از طریق (VR) "Virtual Reality" این بازسازی صورت می‌گیرد.

خلاصه کلام اینکه، ابزارهای شیمی سنجی به اندازه‌ای قدرتمند هستند که می‌توانند علم شیمی را کاملاً دستخوش تحول سازند و چیزی بغیر از آنکه امروزه مشاهده می‌کنیم، به ما عرضه دارند. همانطور که انیشتین می‌اندیشید:

"علوم چیزی جز پالایش افکار روزانه نیست."

۲-۲- مقالات آموزشی

تعداد مقالات آموزشی در زمینه شیمی سنجی در حال حاضر بسیار زیاد و روزافزون است که هر کدام راجع به موضوعات عمومی یا اختصاصی هستند. مثلاً مجله‌های Chemolab و Journal of Chemometrics مقالات خوبی برای علاقه‌مندان دارند (۱۵-۵).

البته دوره‌های آموزشی مختلفی هم از طرف انجمن‌های مختلف مانند ACS در مورد شیمی سنجی برگزار می‌شود. همچنین انواع نوارهای سمعی و بصری (۱۶) و نرم‌افزارهای کامپیوتری مختلف هم در این زمینه وجود دارند (۱۷-۱۸).

از طریق شبکه جهانی Internet هم می‌توان به منابعی چند دسترسی داشت، البته این منابع حتی روزانه تغییر می‌کنند. با این وجود در ضمیمه لیست بعضی از این منابع که در حال حاضر وجود دارند، آمده است.

۲-۳- منابع بازننگری تاریخی و منابع بازننگری کلی :

تعدادی دیگر از منابع بازننگری تاریخی به شیمی سنجی در مجلات بچشم می‌خورد که K. Esbensen, P. Geladi (۱۹) یکی از جالب‌ترین آنها را برشته تحریر درآورده‌اند.

همینطور در مورد حداقل مربعات جزئی "PLS" از مقاله‌هایی که نوشته I. Frank و B. R. Kowalski است (۲۰)، نام برده می‌شود. در مورد کالیبراسیون چند جزئی می‌توان از کتاب "Multivariate Calibration" (۲۱) و مقاله B. R. Kowalski (۲۲) نام برد.

البته مجلات معتبری مثل Analytical Chemistry و Analyst به روشهای مختلف هر ساله یا حداقل هر دو سال یکبار به انتشار مطالب تازه منتشر شده در زمینه شیمی سنجی