

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



# بررسی همبستگی بین پارامترهای مدل‌های شیمیایی بر عدم قطعیت آنها در برازش چند متغیره

پایان‌نامه کارشناسی ارشد

علی براتی

استاد راهنما: دکتر حمید عبدالمهدی

شهریور ۱۳۹۰

## چکیده

### بررسی همبستگی بین پارامترهای مدل‌های شیمیایی بر عدم قطعیت آنها در برازش چند متغیره

همبستگی بین پارامترهای مدل، مسئله‌ای است که برخی از کاربردهای رگرسیون غیر خطی را پیچیده می‌کند. دو پارامتر مربوط به یک مدل که وابستگی داخلی داشته باشند، گفته می‌شود که با هم همبستگی دارند. مقدار نهایی این پارامترهای وابسته، بستگی به مقدار دیگر پارامترها و نقطه شروع برازش دارد. اگر همبستگی خیلی شدید باشد همگرایی و/یا تخمین واحد هر یک از پارامترها ممکن است به سختی حاصل شود. در این شرایط همگرایی یا اصلاً حاصل نمی‌شود یا نیاز به جستجوی طاق‌ت فرسا برای پیدا کردن یک سری مقادیر اولیه برای پارامترها می‌باشد که با آنها همگرایی حاصل گردد. مدل‌های با همبستگی جزئی ممکن است اغلب با موفقیت استفاده شوند اما کاهش دقت در برازش پارامترها در مقایسه با مدل‌های ناهمبسته (مستقل) بهایی است که باید پرداخته شود. این یک مسئله مهم است زیرا اگر پارامترها وابسته باشند اثر تغییر در یکی از آنها توسط تغییر دیگر پارامترها جبران می‌شود. در نتیجه خطای موجود در بعضی از پارامترها تعیین دیگر پارامترها را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

به عنوان یک روش شیبی، الگوریتم نیوتن-گوس لونبرگ/مارکوات به طور مستقیم تخمینی از عدم قطعیت پارامترهای برازش شده را بر اساس ماتریس واریانس-کواریانس از تنها یک داده آزمایشگاهی حاصل می‌کند. همچنین با استفاده از ماتریس انحنای که در هر مرحله از تکرار الگوریتم محاسبه می‌شود، همبستگی بین پارامترها و سهم همبستگی بین پارامترها در عدم قطعیت آنها را می‌توان بدست آورد.

این تحقیق به همبستگی بین پارامترها در مدل‌های خطی و غیر خطی مربوط می‌شود. در قسمت اول، برای درک بهتر، انواع حالت‌های ناهمبسته (مستقل)، همبستگی جزئی و همبستگی کامل برای دو پارامتر موجود در یک مدل خطی با طراحی‌های متفاوت بررسی شد. چند نوع نمودار که تصویر واضحی از همبستگی بین پارامترها را حاصل می‌کنند نمایش داده شد. در قسمت دوم بررسی به دو مدل غیر خطی بسط داده شد: الف) یک واکنش سنتیکی مرتبه اول متوالی ب) یک تعادل دو مرحله‌ای تشکیل کمپلکس فلز/لیگاند. برای هر دو نوع مدل غیر خطی از داده‌های اسپکتروسکوپی چند متغیره استفاده شد. اثر برخی از شرایط متفاوت آزمایشگاهی مانند غلظت اولیه متفاوت، طیف معلوم به عنوان اطلاعات اولیه، میزان پیشرفت واکنش (یا تیتراسیون) و مقادیر متفاوت پارامترها بر همبستگی بین پارامترهای مدل و عدم قطعیت آنها مورد بررسی قرار گرفت.

## فهرست

I	فهرست مطالب
IV	فهرست شکل‌ها
XI	فهرست جدول‌ها

۱	فصل اول.....
۱	مقدمه.....
۱	۱.۱ مقدمه‌ای بر کمومتریکس.....
۲	۲.۱ تعریف کمومتریکس.....
۳	۳.۱ روش‌های کمومتریکس.....
۳	۴.۱ تحلیل بر اساس مدل.....
۴	۱.۴.۱ داده.....
۵	۲.۴.۱ مدل.....
۵	۱.۲.۴.۱ محاسبه پرو فایل‌های غلظتی سنتیکی.....
۶	۱.۲.۴.۲ محاسبه پرو فایل‌های غلظتی تعادلی.....
۸	۳.۴.۱ برازش.....
۹	۱.۳.۴.۱ پس‌زمینه‌ای در مورد روش حداقل-مربعات.....
۱۰	۲.۳.۴.۱ تعریف پارامتر خطی و غیر خطی.....
۱۰	۳.۳.۴.۱ پارامترهای موجود در برازش.....
۱۱	۴.۳.۴.۱ برازش پارامترهای غیرخطی، الگوریتم نیوتن-گوس.....
۱۶	۱.۴.۳.۴.۱ معیار پایانی:.....
۱۶	۲.۴.۳.۴.۱ توسعه لونبرگ/مارکوات:.....
۱۷	۵.۱ خطاها در اندازه‌گیری‌های شیمیایی.....
۱۸	۱.۵.۱ انواع خطا بر اساس منابع ایجاد کننده آن:.....
۱۸	۱.۱.۵.۱ خطای معین.....
۱۸	۲.۱.۵.۱ خطای ناخالص.....
۱۸	۳.۱.۵.۱ خطای تصادفی.....
۱۹	۲.۵.۱ انتشار خطای راندوم.....

۲۰.....	۱. ۵. ۲. ۱ کواریانس و همبستگی.....
۲۲.....	۱. ۵. ۲. ۲. نکاتی در مورد کواریانس و همبستگی.....
۲۳.....	۲. ۵. ۲. ۳. خطای پارامتر(های) خطی.....
۲۵.....	۲. ۵. ۲. ۴. خطای استاندارد پارامترهای غیر خطی.....
۲۷.....	فصل دوم.....
۲۷.....	مروری بر تحقیقات گذشته.....
۲۷.....	۱. ۲. مروری بر مطالعات انجام شده با استفاده از روشهای تحلیل بر اساس مدل.....
۲۷.....	۲. ۲. مروری بر تحقیقات انجام شده در زمینه بررسی اثر منابع مختلف خطا بر خطای پارامترهای محاسبه شده.....
۳۰.....	.....
۳۲.....	۲. ۳. مروری بر تحقیقات انجام شده در زمینه بررسی همبستگی بین پارامترها.....
۳۳.....	۲. ۴. اهداف تحقیق.....
۳۵.....	فصل سوم.....
۳۵.....	نتایج و بحث.....
۳۵.....	۳. ۱. مقدمه.....
۳۵.....	۳. ۲. انواع حالت های همبستگی بین پارامترها.....
۳۶.....	۳. ۳. مدل خطی.....
۳۷.....	۳. ۱. ۳. ۱. بررسی انواع حالت های همبستگی بین پارامترهای خطی.....
۳۷.....	۳. ۳. ۱. ۱. ناهمبستگی در پارامترهای خطی.....
۴۳.....	۳. ۳. ۱. ۲. همبستگی جزئی (مثبت) در پارامترهای خطی.....
۴۷.....	۳. ۳. ۱. ۳. همبستگی جزئی (منفی) در پارامترهای خطی.....
۵۱.....	۳. ۳. ۱. ۴. همبستگی کامل در پارامترهای خطی.....
۵۴.....	۳. ۳. ۲. برخی روشهای کم کردن یا از بین بردن همبستگی بین پارامترهای خطی.....
۵۴.....	۳. ۳. ۲. ۱. طراحی آزمایش.....
۵۶.....	۳. ۳. ۲. ۲. عمود سازی.....
۵۶.....	۳. ۴. بررسی همبستگی بین پارامترهای غیر خطی در مدل های غیر خطی.....
۵۷.....	۳. ۴. ۱. بررسی همبستگی بین ثابت های ستیکی.....
۶۷.....	۳. ۴. ۱. ۱. بررسی اثر تغییر در مقدار ثابت های سرعت.....
۷۷.....	۳. ۴. ۱. ۲. بررسی پروفایل های طیفی مختلف در همبستگی بین ثابت های سرعت.....
۷۸.....	۳. ۴. ۱. ۳. بررسی اثر پیشرفت واکنش.....
۷۹.....	۳. ۴. ۱. ۴. بررسی اثر نویز.....
۸۱.....	۳. ۴. ۱. ۵. بررسی اثر غلظت اولیه و سر هم زدن داده.....
۸۲.....	۳. ۴. ۱. ۶. برازش غلظت اولیه به عنوان پارامتر سوم.....

۸۵.....	۳.۴.۱.۷. برآزش غلظت اولیه با استفاده از طیف واکنشگر به عنوان اطلاعات اولیه
۸۷.....	۳.۴.۱.۸. برآزش غلظت اولیه با استفاده از طیف محصول به عنوان اطلاعات اولیه
۸۹.....	۳.۴.۲. بررسی همبستگی بین ثابت های تعادل
۹۶.....	۳.۴.۲.۱. بررسی اثر غلظت بر همبستگی بین ثابت های تشکیل
۹۹.....	۳.۴.۲.۲. تأثیر میزان پیشرفت واکنش (تیتراسیون)
۱۰۱.....	۳.۴.۲.۳. بررسی نوع تیتراسیون در همبستگی بین پارامترها
۱۰۳.....	۳.۴.۲.۴. بررسی تغییر مقدار ثابت های تعادل در همبستگی بین پارامترها
۱۰۴.....	۳.۴.۲.۵. بررسی اثر طیف معلوم در همبستگی بین ثابت های تعادل
۱۰۶.....	۳.۵. نتیجه گیری
۱۰۸.....	مراجع

## فهرست شکل‌ها

صفحه	شکل	
۱۵	۱-۱	نمایش فرم ماتریسی محاسبه بردار جابجایی.....
۱۷	۲-۱	نمودار الگوریتم نیوتن-گوس لونیبرگ/ مارکوات.....
۲۲	۳-۱	نمودار $x_1 = x_2^2$ .....
۳۹	۱-۳	پخش مربوط به پارامترهای خطی ناهمبسته(مستقل).....
۴۱	۲-۳	سطح مربوط به جستجوی پارامترهای خطی ناهمبسته(مستقل).....
۴۲	۳-۳	نمودار کانتور مربوط به پارامترهای خطی ناهمبسته(مستقل).....
۴۲	۴-۳	رسم مقادیر SSQ و b به ازای مقادیر a مربوط به پارامترهای خطی ناهمبسته(مستقل).....
۴۴	۵-۳	پخش مربوط به پارامترهای خطی با همبستگی مثبت.....
۴۶	۶-۳	سطح مربوط به جستجوی پارامترهای خطی با همبستگی مثبت.....
۴۶	۷-۳	نمودار کانتور مربوط به پارامترهای خطی با همبستگی مثبت.....
۴۷	۸-۳	رسم مقادیر SSQ و b به ازای مقادیر a مربوط به پارامترهای با همبستگی مثبت.....
۴۸	۹-۳	پخش مربوط به پارامترهای خطی با همبستگی منفی.....
۵۰	۱۰-۳	سطح مربوط به جستجوی پارامترهای خطی با همبستگی منفی.....
۵۰	۱۱-۳	رسم مقادیر SSQ و b به ازای مقادیر a مربوط به پارامترهای با همبستگی منفی.....
۵۱	۱۲-۳	پخش مربوط به پارامترهای خطی با همبستگی کامل.....
۵۲	۱۳-۳	سطح مربوط به جستجوی پارامترهای خطی با همبستگی کامل.....
۵۲	۱۴-۳	نمودار کانتور مربوط به پارامترهای خطی با همبستگی کامل.....
۵۳	۱۵-۳	رسم مقادیر SSQ و b به ازای مقادیر a مربوط به پارامترهای با همبستگی کامل.....
۵۴	۱۶-۳	طراحی ترکیب مرکزی برای دو متغیر.....
	۱۷-۳	نمایش تغییرات غلظت گونه‌ها نسبت به زمان برای سیستم فرضی ستیک دو مرحله‌ای پیوسته با غلظت اولیه $M = 1 \times 10^{-3}$ و $A_0 = 1 \times 10^{-3}$ و $k_1 = 0.05 \text{ s}^{-1}$ و $k_2 = 0.15 \text{ s}^{-1}$ ، در محدوده صفر تا ۷۰ ثانیه.....
۵۸	۱۸-۳	منحنی طیف‌های ساختگی با همپوشانی کامل برای سیستم فرضی ستیک دو مرحله‌ای پیوسته با غلظت اولیه $M = 1 \times 10^{-3}$ و $A_0 = 1 \times 10^{-3}$ و $k_1 = 0.05 \text{ s}^{-1}$ و $k_2 = 0.15 \text{ s}^{-1}$ .....
۵۸	۱۹-۳	داده جذبی ساختگی برای سیستم فرضی ستیک دو مرحله‌ای پیوسته با غلظت اولیه $M = 1 \times 10^{-3}$ و $A_0 = 1 \times 10^{-3}$ و $k_1 = 0.05 \text{ s}^{-1}$ و $k_2 = 0.15 \text{ s}^{-1}$ در محدوده صفر تا ۷۰ ثانیه.....
۵۹	۲۰-۳	پخش مربوط به ثابت‌های سرعت برای سیستم فرضی ستیک دو مرحله‌ای پیوسته با غلظت اولیه $M = 1 \times 10^{-3}$ و $A_0 = 1 \times 10^{-3}$ و $k_1 = 0.05 \text{ s}^{-1}$ و $k_2 = 0.15 \text{ s}^{-1}$ .....
۶۰	۲۱-۳	پخش مربوط به ثابت‌های سرعت برای سیستم فرضی ستیک دو مرحله‌ای پیوسته با غلظت اولیه $M = 1 \times 10^{-3}$ و $A_0 = 1 \times 10^{-3}$ و $k_1 = 0.05 \text{ s}^{-1}$ و $k_2 = 0.15 \text{ s}^{-1}$ .....

- ۲۱-۳ سطح مربوط به جستجوی ثابت‌های سرعت برای سیستم فرضی سنتیک دو مرحله‌ای پیوسته با  
 ۶۱ غلظت اولیه  $M = 1 \times 10^{-3}$  و  $A_0 = 1 \times 10^{-3}$  و  $k_1 = 0.05 \text{ s}^{-1}$  و  $k_2 = 0.15 \text{ s}^{-1}$  .....
- ۲۲-۳ رسم SSQ و  $k_2$  مربوط به مینیم منحنی‌های متناسب با مقادیر مختلف  $k_1$  برای سیستم فرضی  
 ۶۱ سنتیک دو مرحله‌ای متوالی با غلظت اولیه  $M = 1 \times 10^{-3}$  و  $A_0 = 1 \times 10^{-3}$  و  $k_1 = 0.05 \text{ s}^{-1}$  و  $k_2 = 0.15 \text{ s}^{-1}$  .....
- ۲۳-۳ مشتق ماتریس باقیمانده نسبت به  $k_1$  برای سیستم فرضی سنتیک دو مرحله‌ای متوالی با غلظت  
 ۶۴ اولیه  $M = 1 \times 10^{-3}$  و  $A_0 = 1 \times 10^{-3}$  و  $k_1 = 0.05 \text{ s}^{-1}$  و  $k_2 = 0.15 \text{ s}^{-1}$  .....
- ۲۴-۳ مشتق ماتریس باقیمانده نسبت به  $k_2$  برای سیستم فرضی سنتیک دو مرحله‌ای متوالی با غلظت  
 ۶۴ اولیه  $M = 1 \times 10^{-3}$  و  $A_0 = 1 \times 10^{-3}$  و  $k_1 = 0.05 \text{ s}^{-1}$  و  $k_2 = 0.15 \text{ s}^{-1}$  .....
- ۲۵-۳ رسم  $J_1$  و  $J_2$  نرمال شده برای سیستم فرضی سنتیک دو مرحله‌ای متوالی با غلظت اولیه  
 ۶۵  $M = 1 \times 10^{-3}$  و  $A_0 = 1 \times 10^{-3}$  و  $k_1 = 0.05 \text{ s}^{-1}$  و  $k_2 = 0.15 \text{ s}^{-1}$  .....
- ۲۶-۳ ضریب همبستگی بین هر یک از ستونهای  $J_1$  با ستون متناظر از ماتریس  $J_2$  برای سیستم فرضی  
 ۶۵ سنتیک دو مرحله‌ای متوالی.....
- ۲۷-۳ نمایش تغییرات غلظت گونه‌ها نسبت به زمان برای سیستم فرضی سنتیک دو مرحله‌ای پیوسته با  
 ۶۷ غلظت اولیه  $M = 1 \times 10^{-3}$  و  $A_0 = 1 \times 10^{-3}$  و  $k_1 = 0.05 \text{ s}^{-1}$  و  $k_2 = 0.15 \text{ s}^{-1}$  در محدوده صفر تا ۷۰ ثانیه.....
- ۲۸-۳ سطح مربوط به جستجوی ثابت‌های سرعت و رسم SSQ و  $k_2$  مربوط به مینیم منحنی‌های  
 ۶۸ متناسب با مقادیر مختلف  $k_1$  برای سرعت سیستم فرضی سنتیک دو مرحله‌ای متوالی.....
- ۲۹-۳ نمایش تغییرات غلظت گونه‌ها نسبت به زمان برای سیستم فرضی سنتیک دو مرحله‌ای پیوسته با  
 ۷۰ غلظت اولیه  $M = 1 \times 10^{-3}$  و  $A_0 = 1 \times 10^{-3}$  و  $k_1 = 0.05 \text{ s}^{-1}$  و  $k_2$  های آورده شده در جدول (۱-۳).....
- ۳۰-۳ نمایش تغییرات ضریب همبستگی بین پارامترها برای سیستم فرضی سنتیک دو مرحله‌ای پیوسته  
 ۷۰ با غلظت اولیه  $M = 1 \times 10^{-3}$  و  $A_0 = 1 \times 10^{-3}$  و  $k_1 = 0.05 \text{ s}^{-1}$  نسبت به مقادیر مختلف  $k_2$  .....
- ۳۱-۳ نمایش تغییرات خطای مربوط به پارامترها برای سیستم فرضی سنتیک دو مرحله‌ای پیوسته با  
 ۷۱ غلظت اولیه  $M = 1 \times 10^{-3}$  و  $A_0 = 1 \times 10^{-3}$  و  $k_1 = 0.05 \text{ s}^{-1}$  نسبت به مقادیر مختلف  $k_2$  .....
- ۳۲-۳ نمایش تغییرات غلظت گونه‌ها نسبت به زمان برای واکنش کربوکسیل زدایی نمک ۳-پر فلورو  
 ۷۳ پلی اتر شبیه سازی شده.....
- ۳۳-۳ تغییرات مربوط به ضریب همبستگی بین  $k_1$  و  $k_2$  برای واکنش کربوکسیل زدایی نمک ۳-پر  
 ۷۴ فلورو پلی اتر شبیه سازی شده در دماهای مختلف.....
- ۳۴-۳ نمایش تغییرات خطای مربوط به ثابت‌های سرعت  $k_1$  و  $k_2$  برای واکنش کربوکسیل زدایی  
 ۷۴ نمک ۳-پر فلورو پلی اتر شبیه سازی شده در دماهای مختلف.....
- ۳۵-۳ تغییرات مربوط به ضریب همبستگی بین  $k_1$  و  $k_2$  برای واکنش دی کلرو تری آزین با متانول  
 ۷۶ شبیه سازی شده در دماهای مختلف.....
- ۳۶-۳ نمایش تغییرات خطای مربوط ثابت‌های سرعت  $k_1$  و  $k_2$  برای واکنش دی کلرو تری آزین با  
 ۷۶ متانول شبیه سازی شده در دماهای مختلف.....

- ۳۷-۳۷ منحنی دومین طیف‌های ساختگی برای سیستم فرضی سنتیک دو مرحله‌ای متوالی با غلظت اولیه  
 ۳۸-۳۸ داده ساخته شده برای سیستم فرضی سنتیک دو مرحله‌ای متوالی با غلظت اولیه  $A_0=1 \times 10^{-3}$  و  
 ۷۷  $k_1=0.05 \text{ s}^{-1}$  و  $k_2=0.15 \text{ s}^{-1}$  و نویز با انحراف استاندارد  $1/0 \times 10^{-4}$  .....
- ۳۹-۳۹ داده ساخته شده برای سیستم فرضی سنتیک دو مرحله‌ای متوالی با غلظت اولیه  $A_0=1 \times 10^{-3}$  و  
 ۸۰  $k_1=0.05 \text{ s}^{-1}$  و  $k_2=0.15 \text{ s}^{-1}$  و نویز با انحراف استاندارد  $1/0 \times 10^{-2}$  .....
- ۴۰-۳۴ رسم SSQ بر حسب غلظت اولیه  $[A]_0$  و  $k_1$  برای سرعت سیستم فرضی سنتیک دو مرحله‌ای  
 متوالی با  $A_0=0.001 \text{ M}$  و  $k_1=0.05 \text{ s}^{-1}$  و  $k_2=0.15 \text{ s}^{-1}$  بدون استفاده از طیف اجزاء به عنوان  
 ۸۱ اطلاعات اولیه.....
- ۴۱-۳۴ رسم SSQ بر حسب غلظت اولیه  $[A]_0$  و  $k_2$  برای سرعت سیستم فرضی سنتیک دو مرحله‌ای  
 متوالی با  $A_0=0.001 \text{ M}$  و  $k_1=0.05 \text{ s}^{-1}$  و  $k_2=0.15 \text{ s}^{-1}$  بدون استفاده از طیف اجزاء به عنوان  
 ۸۳ اطلاعات اولیه.....
- ۴۳-۳۴ رسم SSQ بر حسب غلظت اولیه  $[A]_0$  و  $k_1$  نمودار سطح خطا (سمت چپ) و رسم تغییرات  
 ۸۵  $SSQ$  و  $k_2$  بر حسب  $[A]_0$  (سمت راست) با استفاده از طیف واکنشگر به عنوان اطلاعات اولیه.....
- ۴۳-۳۴ رسم SSQ بر حسب غلظت اولیه  $[A]_0$  و  $k_2$  نمودار سطح خطا (سمت چپ) و رسم تغییرات  
 ۸۶  $SSQ$  و  $k_2$  بر حسب  $[A]_0$  (سمت راست) با استفاده از طیف واکنشگر به عنوان اطلاعات اولیه.....
- ۴۴-۳۴ رسم SSQ بر حسب غلظت اولیه  $[A]_0$  و  $k_1$  نمودار سطح خطا (سمت چپ) و رسم تغییرات  
 ۸۷  $SSQ$  و  $k_1$  بر حسب  $[A]_0$  (سمت راست) با استفاده از طیف محصول به عنوان اطلاعات اولیه.....
- ۴۵-۳۴ رسم SSQ بر حسب غلظت اولیه  $[A]_0$  و  $k_2$  نمودار سطح خطا (سمت چپ) و رسم تغییرات  
 ۸۷  $SSQ$  و  $k_2$  بر حسب  $[A]_0$  (سمت راست) با استفاده از طیف محصول به عنوان اطلاعات اولیه.....
- ۴۶-۳۴ نمایش تغییرات غلظت گونه‌ها با نسبت مولی یون فلز به لیگاند برای سیستم فرضی تشکیل  
 کمپلکس با غلظت‌های اولیه  $c_{0,M}=1/0 \times 10^{-2} \text{ M}$  و  $c_{0,L}=1/0 \times 10^{-3} \text{ M}$  و  $\log(B_1)=4$  و  
 ۹۰  $\log(B_2)=8/3$  .....
- ۴۷-۳۴ منحنی طیف‌های ساختگی برای سیستم فرضی تشکیل کمپلکس شامل سه گونه  $M$  و  $ML$  و  
 ۹۱  $ML_2$  .....
- ۴۸-۳۴ داده جذبی ساختگی برای سیستم تشکیل کمپلکس با غلظت‌های اولیه  $c_{0,M}=1/0 \times 10^{-2} \text{ M}$  و  
 ۹۱  $\log(B_2)=8/3$  و  $\log(B_1)=4$  و  $c_{0,L}=1/0 \times 10^{-3} \text{ M}$  .....
- ۴۹-۳۴ پنخس مربوط به ثابت‌های تعادل با همبستگی مثبت برای سیستم فرضی تشکیل کمپلکس با  
 ۹۲ غلظت‌های اولیه  $c_{0,M}=1/0 \times 10^{-2} \text{ M}$  و  $c_{0,L}=1/0 \times 10^{-3} \text{ M}$  و  $\log(B_1)=4$  و  $\log(B_2)=8/3$  ...
- ۵۰-۳۴ رسم SSQ بر حسب  $\log(B_1)$  و  $\log(B_2)$  نمودار سطح خطا (سمت چپ) و رسم تغییرات  
 ۹۲  $\log(B_1)$  و  $\log(B_2)$  بر حسب (سمت راست). برای سیستم فرضی تشکیل کمپلکس با غلظت-  
 ۹۳ های اولیه  $c_{0,M}=1/0 \times 10^{-2} \text{ M}$  و  $c_{0,L}=1/0 \times 10^{-3} \text{ M}$  و  $\log(B_1)=4$  و  $\log(B_2)=8/3$  .....



- ۹۴ ۵۱-۳ مشتق ماتریس باقیمانده نسبت به  $\log(B_2)$  برای سیستم فرضی تشکیل کمپلکس .....
- ۹۴ ۵۲-۳ مشتق ماتریس باقیمانده نسبت به  $\log(B_1)$  برای سیستم فرضی تشکیل کمپلکس .....
- ۵۳-۳ رسم  $J_1$  و  $J_2$  بر روی هم برای سیستم تشکیل کمپلکس با غلظت‌های اولیه  $c_{0,M}=1/0 \times 10^{-2}$  و  $c_{0,L}=1/0 \times 10^{-2}$  و  $M$   $\log(B_2)=\wedge/3$  و  $\log(B_1)=4$  و  $c_{0,L}=1/0 \times 10^{-2}$  .....
- ۹۵ ۵۴-۳ ضریب همبستگی هر یک از ستون‌های ماتریس  $J_1$  با ستون متناظر از ماتریس  $J_2$  .....
- ۵۵-۳ نمایش تغییرات غلظت گونه‌ها با نسبت مولی یون فلز به لیگاند برای سیستم فرضی تشکیل کمپلکس با غلظت‌های اولیه  $c_{0,M}=1/0 \times 10^{-1}$  M و  $c_{0,L}=1/0 \times 10^{-2}$  M و  $\log(B_1)=4$  و  $\log(B_2)=\wedge/3$  .....
- ۹۷ ۵۶-۳ نمایش تغییرات غلظت گونه‌ها با نسبت مولی یون فلز به لیگاند برای سیستم فرضی تشکیل کمپلکس با غلظت‌های اولیه  $c_{0,M}=1/0 \times 10^{-3}$  M و  $c_{0,L}=1/0 \times 10^{-4}$  M و  $\log(B_1)=4$  و  $\log(B_2)=\wedge/3$  .....
- ۹۷ ۵۷-۳ نمایش تغییرات غلظت گونه‌ها تا نسبت مولی یون فلز به لیگاند برابر ۵ برای سیستم فرضی تشکیل کمپلکس با غلظت‌های اولیه  $c_{0,M}=1/0 \times 10^{-2}$  M و  $c_{0,L}=1/0 \times 10^{-3}$  M و  $\log(B_1)=4$  و  $\log(B_2)=\wedge/3$  .....
- ۱۰۱ ۵۸-۳ نمایش تغییرات غلظت گونه‌های  $ML_2$  ,  $ML$  ,  $L$  برای تیتراسیون مربوط به افزودن محلول لیگاند به محلول یون فلز در سیستم فرضی تشکیل کمپلکس با غلظت‌های اولیه  $c_{0,M}=1/0 \times 10^{-3}$  M و  $c_{0,L}=1/0 \times 10^{-2}$  M و  $\log(B_1)=4$  و  $\log(B_2)=\wedge/3$  .....
- ۱۰۱ ۵۹-۳ داده جذبی ساختگی برای تیتراسیون مربوط به افزودن محلول لیگاند به محلول یون فلز در سیستم فرضی تشکیل کمپلکس با غلظت‌های اولیه  $c_{0,M}=1/0 \times 10^{-3}$  M و  $c_{0,L}=1/0 \times 10^{-2}$  M و  $\log(B_1)=4$  و  $\log(B_2)=\wedge/3$  .....
- ۱۰۲

## فهرست جدول‌ها

صفحه	جدول
۶۹	۱-۳ نتایج حاصل از تغییر مقدار ثابت‌های سرعت بر خطای پارامترها و همبستگی بین آنها در سیستم ستیکی مرتبه اول متوالی.....
۷۳	۲-۳ مقادیر ثابت های سرعت بدست آمده در چند دمای مختلف برای واکنش کربوکسیل زدایی نمک ۳-پر فلورو پلی اتر.....
۷۵	۳-۳ مقادیر ثابت های سرعت بدست آمده در چند دمای مختلف برای واکنش دی کلرو تری آزین با متانول...
۷۹	۴-۳ نتایج حاصل از اثر پیشرفت واکنش بر خطای پارامترها و همبستگی بین آنها در سیستم ستیکی مرتبه اول متوالی.....
۸۰	۵-۳ نتایج حاصل از اثر با انحراف استانداردهای مختلف بر خطای پارامترها و همبستگی بین آنها در سیستم ستیکی مرتبه اول متوالی.....
۸۲	۶-۳ نتایج حاصل از اثر غلظت اولیه بر خطای پارامترها و همبستگی بین آنها در سیستم ستیکی مرتبه اول متوالی.....
۹۸	۷-۳ بررسی همبستگی بین ثابت های تشکیل با تغییر غلظت های اولیه یون فلز و لیگاند برای سیستم فرضی تشکیل کمپلکس با ثابت تشکیل های $\log(B_1)=4$ و $\log(B_2)=8/3$ .....
۱۰۰	۸-۳ بررسی اثر پیشرفت واکنش بر همبستگی بین ثابت های تشکیل برای سیستم فرضی تشکیل کمپلکس.....
۱۰۲	۹-۳ بررسی همبستگی بین ثابت های تشکیل با تغییر روش تیتراسیون برای سیستم فرضی تشکیل کمپلکس...
۱۰۳	۱۰-۳ بررسی همبستگی بین ثابت های تشکیل با تغییر مقدار $\log(B_1)$ (با مقدار ثابت $\log(B_2)=8/3$ ) برای سیستم فرضی تشکیل کمپلکس.....
۱۰۴	۱۱-۳ بررسی همبستگی بین ثابت های تشکیل با تغییر مقدار $\log(B_2)$ (با مقدار ثابت $\log(B_1)=4$ ) برای سیستم فرضی تشکیل کمپلکس.....
۱۰۵	۱۲-۳ بررسی اثر طیف معلوم بر همبستگی بین ثابت‌های تشکیل برای سیستم فرضی تشکیل کمپلکس.....

# فصل اول

## مقدمه

### ۱.۱ مقدمه‌ای بر کمومتریکس<sup>۱</sup>

در سال‌های قبل از ۱۹۵۰، به دست آوردن اطلاعات از نمونه‌های مورد آزمایش اساسی‌ترین مشکل شیمیدانان تجزیه بوده است. در آن زمان اندازه‌گیری‌ها به شدت وابسته به شرایط آزمایشگاهی، خسته کننده، وقت‌گیر، گران قیمت با حساسیت پایین و به صورت دستی بود. همچنین عدم وجود تکنیک مناسب و وجود دستگاه‌هایی که کاربرد چندان مؤثری نداشتند، از جمله مسائلی بوده که متخصصین این رشته با آن مواجه بودند. اما امروزه دستگاه‌های مدرن موجود، مجهز به اجزای نوری مکانیکی و الکترونیکی پیشرفته‌ای هستند که سیگنال‌هایی با کیفیت و حساسیت بالا تولید می‌نمایند. نکته مهم‌تر اینکه بسیاری از این دستگاه‌ها دارای قابلیت اتصال به کامپیوتر می‌باشند و لذا تحت کنترل قرار دادن آزمایش، پردازش سیگنال و تفسیر داده‌ها و در نهایت گزارش نتیجه تجزیه‌ای، امکان‌پذیر می‌باشد. به این ترتیب همزمان با پیشرفت دستگاه‌های تجزیه‌ای، کامپیوتر و فناوری نیز به عنوان ابزارهای کمکی به کار گرفته شدند. استفاده از علوم ریاضی، آمار و کامپیوتر در شیمی منجر به پیدایش دانشی به نام کمومتریکس گردید که به خصوص برای شیمیدان‌های تجزیه کمک بزرگی در حل مسائل پیچیده است [۱].

شاید بتوان گفت پیشرفت روش‌های کمومتریکس در گذر از دو مرحله انجام شده است. مرحله اول به سال‌های پایانی قبل از ۱۹۷۰ باز می‌گردد که در آن زمان تعدادی از روش‌های ریاضی در حال گسترش بودند و در زمینه‌های مختلف علوم از آن‌ها بهره می‌جستند. در این دوره شیمیدان‌ها در

---

<sup>۱</sup> Chemometrics

تجزیه داده‌ها از محاسبات آماری نظیر میانگین‌گیری، انحراف استاندارد و سطح اطمینان استفاده می‌کردند. در همین دوران کارهایی در زمینه ارتباط داده‌ها با خصوصیات مولکولی صورت گرفت که این تحقیقات شالوده ارتباط کمی ساختار- فعالیت<sup>۱</sup> را پایه‌گذاری نمود. امروزه از این روش در سطوح پیشرفته آن، علاوه بر شیمی در بسیاری از زمینه‌ها مانند بیوشیمی و داروسازی استفاده می‌شود. مرحله دوم کمومتریکس را می‌توان مربوط به دهه ۱۹۷۰ دانست، زمانی که واژه کمومتریکس ارائه شد. این روش توجه شیمیدان‌ها به خصوص شیمیدانان تجزیه را جلب نمود، به طوری که در تحلیل داده‌ها علاوه بر روش‌های موجود روش‌های جدیدی برای تأمین نیازهای تجزیه‌ای موجود طراحی نمودند. دلایل اساسی برای پیشرفت کمومتریکس در این مرحله عبارتند از:

- ۱- انبوهی از داده‌های آزمایشگاهی که با پیشرفت دستگاه‌های شیمی قابل حصول شده بود.
- ۲- پیشرفت فناوری میکروالکترونیک که باعث ایجاد توانایی در زمینه پردازش سیگنال و تفسیر داده‌ها با به کارگیری قدرت کامپیوتر گردید. [۲]

## ۲.۱. تعریف کمومتریکس

اولین تعریف جامع از کمومتریکس توسط کوالسکی<sup>۲</sup> و فرانک<sup>۳</sup> به این صورت ارائه شد [۳]:  
" کمومتریکس یک نظام شیمیایی است که جهت طراحی، انتخاب آزمایش‌ها، بهینه‌سازی و همچنین کسب بیشترین اطلاعات شیمیایی از طریق تحلیل داده‌ها، از ریاضی، آمار و سایر روش‌های منطقی استفاده می‌کند."

در جایی دیگر از کمومتریکس به عنوان فرآیند تبدیل داده‌های حاصل از اندازه‌گیری‌ها به اطلاعات و از آن به دانش یاد کرده‌اند. در تعریفی دیگر کمومتریکس مجموعه‌ای از روش‌ها برای طراحی و تحلیل آزمایش‌هاست. تعریفی که توسط انجمن بین‌المللی کمومتریکس ارائه شده به این صورت خلاصه می‌شود: کمومتریکس در موقعیت کنونی یک زیر نظام شیمیایی است که منجر به کاربرد ریاضی و آمار در موارد زیر می‌شود:

- ارزیابی و تفسیر داده‌های شیمیایی و تجزیه‌ای
- بهینه‌سازی و مدل کردن فرآیندها و آزمایش‌های شیمیایی و تجزیه‌ای
- استخراج اطلاعات شیمیایی و تجزیه‌ای از داده‌های تجربی

<sup>۱</sup> QSAR (Quantitative Structure- Activity Relationship)

<sup>۲</sup> Kowalski

<sup>۳</sup> Frank

### ۱.۳ روش‌های کمومتریکس

شیمی تجزیه شاخه‌ای از شیمی است که با تعیین کیفی و کمی مواد سروکار دارد. به علت نیاز به روش‌های کمومتریکس در مراحل مختلف یک فرآیند تجزیه‌ای، دامنه این روش‌ها در شیمی تجزیه وسعت یافته است. یک فرآیند تجزیه‌ای شامل چندین مرحله از جمله نمونه برداری، تجزیه شیمیایی، اندازه‌گیری و سپس تفسیر نتایج می‌باشد. در زمینه بررسی فرآیندهای شیمیایی دو راه متفاوت برای استخراج اطلاعات وجود دارد: تحلیل بر اساس مدل و تحلیل بدون مدل. در این فصل به شرح مختصری از روش تحلیل بر اساس مدل می‌پردازیم.

#### ۱.۴ تحلیل بر اساس مدل [۴-۶]

در زمینه بررسی فرآیندهای شیمیایی سعی بر استخراج اطلاعات شیمیایی مفید از یک مجموعه از داده‌های اندازه‌گیری شده می‌باشد. برای این کار از دو راه متفاوت استفاده می‌گردد: تحلیل بر اساس مدل و تحلیل بدون مدل.

نتیجه حاصل از تحلیل بر اساس مدل، استخراج این اطلاعات شیمیایی بصورت یک سری از مقادیر برای پارامترهایی است که داده‌های اندازه‌گیری شده را بصورت کمی توصیف می‌نمایند. پارامترها در بررسی‌های سستیکی همان ثابت‌های سرعت و در بررسی‌های تعادلی همان ثابت‌های تعادل می‌باشند.

باید ذکر کرد که پیش نیاز اولیه برای تحلیل بر اساس مدل پیدا کردن یک مدل، یک توصیف فیزیکی-شیمیایی برای فرآیند تحت بررسی می‌باشد. یافتن یک مدل مناسب بسیار پیچیده تر از یافتن مقادیر مربوط به پارامترهای یک مدل مشخص می‌باشد و به اطلاعات اضافی از فرآیند تحت بررسی نیاز دارد.

به طور کلی، در روش تحلیل بر اساس مدل سه جزء متمایز وجود دارد:

الف) داده‌های اندازه‌گیری شده

ب) مدل شیمیایی که برای توصیف فرآیند شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

ج) برازش<sup>۱</sup> پارامترهای مربوط به مدل

---

<sup>۱</sup> Fitting

#### ۱.۴.۱ داده

به منظور برازش داده‌های اندازه‌گیری شده به یک مدل معین، تعداد اندازه‌گیری‌های مورد نیاز باید بیش از حداقل تعداد مورد نیاز برای بدست آوردن پارامترها باشد. به عنوان مثال دو جفت  $(x,y)$  برای محاسبه یک خط راست، که شیب و عرض از مبدا پارامترهای آن هستند، کفایت می‌کند. اما هر چند که خط محاسبه شده اما برازش صورت نگرفته است. تنها زمانی که سه یا تعداد بیشتری اندازه‌گیری استفاده گردد می‌توان از برازش خط صحبت کرد. امروزه با کامپیوتری شدن ابزار اندازه‌گیری شده تکرار خیلی بیشتری اندازه‌گیری نسبت به تعداد پارامترها محاسبه می‌گردد که این امر نه تنها باعث می‌شود پارامترها بهتر محاسبه شوند بلکه اطلاعات آماری در مورد پارامترها نیز بدست می‌آید و مهمتر اینکه معیاری برای صحت مدل انتخاب شده حاصل می‌گردد.

اسپکتروسکوپی جذبی مخصوصاً در نواحی طول موجی ماورابنفش-مرئی و مادون قرمز، یک تکنیک رایج برای پیگیری فرآیندهای شیمیایی می‌باشد.

به عنوان مثال در یک بررسی سنتیکی برای پیگیری تغییرات واکنش، طیفهای جذبی به صورت تابعی از زمان واکنش ثبت می‌گردند. این نوع داده را می‌توان در یک ماتریس دو بعدی به نام  $Y$  مرتب کرد. به نحوی که هر سطر از این ماتریس، یک طیف اندازه‌گیری شده در یک زمان معین باشد.

بر طبق قانون بیر-لامبرت<sup>۱</sup>، جذب یک محلول در یک طول موج خاص  $\lambda$  و زمان معین  $t$ ، مجموع جذب همه گونه‌های جاذب موجود در محلول می‌باشد. هر عضو از ماتریس  $Y$ ، این مجموع را برای زمان خاص و در یک طول موج خاص نمایش می‌دهد.

سهم هر گونه در جذب کل، به طور خطی متناسب با غلظت و طول عبور نوری مربوط به آن گونه می‌باشد. اگر طول عبور و ثابت تناسب را بصورت ثابت  $\epsilon_i(\lambda)$  بیان کنیم، قانون بیر-لامبرت و هر عضو از ماتریس  $Y$  را می‌توان به صورت زیر نشان داد:

$$y(t, \lambda) = c_1(t)\epsilon_1(\lambda) + c_2(t)\epsilon_2(\lambda) + \dots + c_{nc}(t)\epsilon_{nc}(\lambda) = \sum_{i=1}^{nc} c_i(t)\epsilon_i(\lambda) \quad (1-1)$$

که بیان ماتریسی آن به صورت زیر می‌باشد:

$$Y=CA+R \quad (2-1)$$

ستون‌های ماتریس  $C$  شامل پروفایل‌های غلظتی گونه‌های جاذب و ردیف‌های ماتریس  $A$  شامل ضرایب جذب مولی برای هر گونه در ناحیه طول موجی اندازه‌گیری شده می‌باشد.

<sup>1</sup> Beer-Lambert's law

چون اندازه‌گیری‌ها ایده آل نیستند، ماتریس  $Y$  شامل مقداری نویز می‌باشد که نمی‌توان آن را توسط ضرب  $C$  در  $A$  نشان داد. این تفاوت در ماتریس  $R$  جمع می‌شود که هم بعد ماتریس  $Y$  می‌باشد.

#### ۱.۴.۲ مدل

در زمینه تحلیل بر اساس مدل دو نوع مدل متفاوت وجود دارد که به قرار زیر می‌باشند.  
 (۱) مدلی که غلظت گونه‌های موجود در واکنش را بصورت تابعی از متغیرهای مستقل مانند حجم واکنشگر، زمان، دما و غیره توصیف می‌کند. این نوع مدل را مدل شیمیایی می‌نامند. پارامترهای مربوط به مدل شیمیایی نوعاً ثابت‌های سرعت و ثابت‌های تعادل می‌باشند.

(۲) مدلی که رابطه بین غلظت گونه‌ها و داده‌های اندازه‌گیری شده را توصیف می‌کند. قانون بیر-لامبرت نمونه‌ای از این نوع مدل است که غلظت گونه‌ها و جذب اندازه‌گیری شده را به هم مرتبط می‌سازد.

هسته اصلی تحلیل بر اساس مدل محاسبه پروفایل‌های غلظتی تمام گونه‌های موجود در واکنش می‌باشد. هر یک از این پروفایل‌ها که شامل تغییرات غلظت یک گونه خاص به صورت تابعی از پیشرفت واکنش در بررسی‌های سنتیکی و یا حجم واکنشگر در بررسی‌های تعادلی می‌باشد، به صورت یک ستون در ماتریس  $C$  جمع می‌شوند.  
 روش محاسبه این ماتریس غلظت‌ها در سنتیک و تعادل تفاوت‌هایی دارد. در ادامه به نحوه محاسبه هر یک پرداخته خواهد شد.

#### ۱.۴.۲.۱ محاسبه پروفایل‌های غلظتی سنتیکی

در سنتیک یک مدل شیمیایی که بوسیله مکانیسم شیمیایی واکنش و ثابت‌های سرعت تعریف می‌شود، غلظت تمام اجزای موجود در واکنش را به طور کمی بصورت تابعی از پیشرفت واکنش توصیف می‌کند.

مکانیسم هر واکنش تغییرات غلظت گونه‌ها را به صورت یک سری معادلات مشتقی متداول<sup>۱</sup> نتیجه می‌دهد. به عنوان مثال یک واکنش سنتیکی متوالی<sup>۲</sup> را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:



<sup>1</sup> Ordinary Differential Equations (ODE)

<sup>2</sup> Consecutive

معادلات مشتقی برای این واکنش طبق معادلات (۴-۱) هستند:

$$\begin{aligned}\frac{d[A]}{dt} &= -k_1 [A] \\ \frac{d[B]}{dt} &= k_1 [A] - k_2 [B] \\ \frac{d[C]}{dt} &= k_2 [B]\end{aligned}\quad (4-1)$$

از این معادلات می‌توان انتگرال گرفت و رابطه بین غلظت گونه‌ها و زمان را از آنها استخراج کرد که نتایج حاصله معادلات (۵-۱) می‌باشند.

$$\begin{aligned}[A] &= [A]_0 e^{-k_1 t} \\ [B] &= [A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad ([B]_0 = [C]_0 = 0 \quad k_1 \neq k_2) \\ [C] &= [A]_0 - [A] - [B]\end{aligned}\quad (5-1)$$

در نهایت با توجه به روابط بدست آمده، پروفایل غلظتی تمام گونه‌های واکنش دهنده به صورت تابعی از زمان بدست می‌آیند. به بیان دیگر، ماتریس C که پروفایل هر یک از گونه‌ها یک ستون آن را تشکیل می‌دهد، محاسبه می‌گردد.

انتگرال‌گیری از معادلات مشتقی همیشه به این سادگی نیست. بعضی از این معادلات مشتقی چنان پیچیده هستند که باید آنها را با استفاده از انتگرال‌گیری عددی<sup>۱</sup> بصورت تقریبی حل نمود. البته این تقریب بسیار کارآمد می‌باشد. از جمله الگوریتم‌هایی که در این زمینه کاربرد قابل توجهی پیدا کرده‌اند، انواع الگوریتم‌های رانگ-کاتا<sup>۲</sup> می‌باشند. انتگرال‌گیری عددی را در همه معادلات مشتقی می‌توان بکار برد اما در خیلی از موارد تنها راه حل ممکن می‌باشد.

#### ۱.۴.۲. محاسبه پرو فایلهای غلظتی تعادلی

در بررسی‌های تعادلی، آنالیز بر پایه قانون تاثیر جرم<sup>۳</sup> استوار است. قانون تاثیر جرم که بر پایه مجموع غلظت تعادلی گونه‌ها و اجزای موجود در تعادل می‌باشد معادل با مکانیسم واکنش در سنتیک است. به عنوان مثال فرض کنید در یک تعادل فلز لیگاند گونه‌های زیر بر طبق روابط آورده شده در ادامه، در محلول آبی موجود باشند:

<sup>1</sup> Numerical integration

<sup>2</sup> Runge-Kutta-type algorithms

<sup>3</sup> Law of mass action



M, ML, ML<sub>2</sub>, L, LH, LH<sub>2</sub>, H



در این مثال M و L و H اجزا و LH و ML و ML<sub>2</sub> گونه‌های موجود هستند. متغیرهای مستقل در تیتراسیون غلظت کلی اجزا، در این مثال [M]<sub>tot</sub>، [L]<sub>tot</sub>، [H]<sub>tot</sub> هستند که در هر مرحله از روی رقیق شدن در طی تیتراسیون یا غلظت اضافه شده محاسبه می‌گردند. قانون موازنه جرم<sup>1</sup> برای تشکیل گونه‌ها در تعادل به کار می‌رود. در کل برای تشکیل هر گونه M<sub>x</sub>L<sub>y</sub>H<sub>z</sub> می‌توان نوشت:

$$\beta_{xyz} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x [L]^y [H]^z}
 \tag{7-1}$$

روابطی که نشان دهنده رابطه بین گونه‌ها و اجزاء موجود در تعادل هستند را می‌توان بدست آورد. همچنین یک سری معادلات دیگر که نشان دهنده غلظت کلی اجزاء می‌باشند، طبق معادلات (8-1) می‌توان بدست آورد.

$$\begin{aligned}
 M_{\text{tot}} &= \sum x[M_x L_y H_z] = \sum x \beta_{xyz} [M]^x [L]^y [H]^z \\
 L_{\text{tot}} &= \sum y[M_x L_y H_z] = \sum y \beta_{xyz} [M]^x [L]^y [H]^z \\
 H_{\text{tot}} &= \sum z[M_x L_y H_z] = \sum z \beta_{xyz} [M]^x [L]^y [H]^z
 \end{aligned}
 \tag{8-1}$$

بنابراین به تعداد گونه‌ها و اجزاء نامعلوم، معادله خواهیم داشت. در نتیجه یک جواب منحصر به فرد برای سیستم وجود دارد.

الگوریتم نیوتون-رافسون<sup>2</sup> تکنیکی است که به طور عمومی برای محاسبه غلظت همه گونه‌ها با در دست داشتن غلظت کلی اجزا و ثابت‌های تعادلی مورد نیاز، استفاده می‌شود.

این الگوریتم با تخمین‌های اولیه برای غلظت اجزا آزاد شروع می‌گردد، سپس طبق معادله (7-1)، غلظت دیگر گونه‌ها محاسبه می‌گردد در نهایت غلظت کلی اجزا نیز توسط معادلات (8-1) بدست می‌آیند.

<sup>1</sup> Law of mass action

<sup>2</sup> Newton-Raphson

این غلظت‌های کلی محاسبه شده با مقادیر واقعی آنها مقایسه می‌گردند و یک چرخه تکراری بر پایه بسط سری تیلور و با مقایسه این تفاوت‌ها برای رسیدن به جواب نهایی استفاده می‌شود. در نهایت غلظت‌های تعادلی تمام اجزا و گونه‌های موجود حاصل می‌گردد و ماتریس C تشکیل می‌شود، هر ستون از این ماتریس حاوی پروفایل غلظتی گونه خاصی در طی تیتراسیون می‌باشد.

### ۳.۴.۱. برازش

داده اندازه‌گیری شده،  $Y_{meas}$ ، با داده‌ای که به طور تئوری محاسبه می‌شود متفاوت است، زیرا داده‌های واقعی همواره با مقداری خطای آزمایشگاهی، نویز و غیره همراه هستند. لذا داده‌های واقعی هیچگاه معلوم نیستند. ایده برازش داده‌ها پیدا کردن داده محاسبه شده،  $Y_{calc}$ ، است طوری که تا آنجا که ممکن است به داده‌ی واقعی نزدیک باشد. داده محاسبه شده به وسیله مدل و مجموعه‌ای از پارامترها تعیین می‌شود. تفاوت بین داده اندازه‌گیری شده و داده محاسبه شده باقیمانده، R، نامیده می‌شود:

$$Y_{meas} = Y_{calc}(\text{model, parameters}) + R \quad (9-1)$$

در یک دید کلی، برازش داده‌ها تعیین پارامترهای مربوط به یک مدل خاص است، که به ازای آن پارامترها داده‌های محاسبه شده تا حد امکان به مقادیر اندازه‌گیری شده نزدیک باشد. گزینه‌های مختلفی برای تعیین کیفیت برازش وجود دارد، یکی از بهترین گزینه‌ها استفاده از مجموع مربعات باقیمانده‌ها می‌باشد.

$$\text{sum of squares} = \text{ssq} = \sum_{\text{all } i} R_i^2 \quad (10-1)$$

ترکیب کردن معادلات (9-1) و (10-1) به وضوح نشان می‌دهد که SSQ تابعی از پارامترها، مدل و البته خود داده‌ها است:

$$\text{ssq} = \sum_i R_i^2 = \sum_i (R - Y_{calc})^2 = f(Y_{meas}, \text{model, parameters}) \quad (11-1)$$

در نتیجه برازش داده به یک مدل مشخص، شامل تعیین پارامترهای سیستم است به نحوی که منجر به ایجاد حداقل مقدار SSQ شوند.

#### ۱.۴.۳. ۱. پیش‌زمینه‌ای در مورد روش حداقل-مربعات<sup>۱</sup>

طرح اولیه روش حداقل-مربعات را کارل فریدریش گاوس<sup>۲</sup> ریاضیدان معروف آلمانی در سن ۱۸ سالگی در سال ۱۷۹۵ مطرح کرد. زیر بنای فکری روش حداقل مربعات این است که ضرایب مدل مقادیری اختیار کنند که مقادیر حاصله از مدل رگرسیون نمونه بیشترین نزدیکی را به مشاهدات داشته باشند. به عبارت دیگر کمترین انحراف را از مشاهدات نشان دهد. معیار روش حداقل مربعات این است که ضرایب را باید چنان تخمین زد که مجموع مربعات باقیمانده‌ها (تفاوت بین مقدار مشاهدات و مقدار بدست آمده از مدل) به حداقل برسد.

روش حداقل مربعات بسته به اینکه باقیمانده نسبت به ضرایب خطی یا غیر خطی باشد به دو دسته حداقل مربعات خطی و حداقل مربعات غیر خطی تقسیم می‌شود. در روش حداقل مربعات خطی جواب صریح وجود دارد اما روش حداقل مربعات غیر خطی معمولاً بوسیله فرآیندهای تکراری<sup>۳</sup> که در هر مرحله از تکرار تخمینی از جواب‌ها بوسیله روش خطی بدست می‌آید، به جواب می‌رسد. چندین دلیل وجود دارد برای اینکه چرا مجموع مربعات، یعنی جمع اختلاف‌ها به توان دو، معیاری است که برای تعیین کیفیت برازش مورد استفاده قرار می‌گیرد و به عنوان تابعی از پارامترهای برازش شده مینیمم می‌شود.

• حداقل مجموع اختلاف‌ها؛ این نمی‌تواند گزینه مناسبی باشد، زیرا اختلاف‌های مثبت و منفی، همدیگر را خنثی می‌کنند. انحراف‌های بزرگ در دو جهت می‌تواند به حاصل جمع صفر منجر شود.

• مسئله موجود در مورد قبلی استفاده از حداقل قدر مطلق اختلاف‌ها را پیشنهاد می‌کند.

• یک امکان دیگر؛ حداقل مجموع اختلاف‌ها با توان‌های ۴، ۶ و... می‌باشد. هر چه توان بیشتر باشد وزن اعمال شده برای اختلاف‌های نسبتاً بزرگ، بیشتر می‌شود.

از روش حداقل قدر مطلق اختلاف‌ها<sup>۴</sup> در بسیاری از موارد استفاده می‌شود مخصوصاً در مواردی که احتمال وجود مشاهدات پرت<sup>۵</sup> زیاد است. برای انتخاب مجموع مربعات دلایل آماری وجود دارد، اما دلایل محاسباتی نیز دخیل هستند. همه جایگزین‌های دیگر از نظر محاسباتی مشکل‌تر هستند. به خاطر این دلایل، روش مجموع مربعات تا حد زیادی از مهم‌ترین آنها می‌باشد، حتی اگر پیش نیازهای آماری همیشه برآورده نشود.

<sup>1</sup> Least-squares method

<sup>2</sup> Carl Friedrich Gauss

<sup>3</sup> Iterative

<sup>4</sup> Least Absolute Deviations

<sup>5</sup> Outlier

پارامترهایی که نتیجه حداقل مجموع مربعات هستند، آنهایی هستند که با بیشترین احتمال داده‌های اندازه‌گیری شده واقعی را می‌سازند. روش حداقل مربعات یک تخمین از پارامترها را با بیشترین احتمال<sup>۱</sup> ارائه می‌دهد.

#### ۱.۴.۳. تعریف پارامتر خطی و غیر خطی

شاید ساده‌ترین تعریفی را که برای تشخیص بین پارامتر خطی و غیر خطی بتوان بیان کرد به این صورت باشد که فرض کنیم  $f$  تابع مجموعه‌ای از پارامترها به نام  $P$  باشد،  $f(P)$ ، که برداری از پارامترها به صورت  $P=[\dots p_i, \dots p_j, \dots]$  باشد.

پارامتر  $p_i$  را یک پارامتر خطی می‌نامیم اگر مشتق  $f$  نسبت به  $p_i$  تابعی از  $p_i$  نباشد.

$$\frac{d}{dp_i} f(P) \neq f'(p_i) \quad (12-1)$$

و همچنین پارامتر  $p_j$  را یک پارامتر غیر خطی می‌نامیم اگر مشتق  $f$  نسبت به  $p_j$  هنوز تابعی از  $p_j$  باشد.

$$\frac{d}{dp_j} f(P) = f'(p_j) \quad (13-1)$$

#### ۱.۴.۳. پارامترهای موجود در برازش

پارامترهای آشکار در بررسی‌های سنتیکی و تعادلی ثابت‌های سرعت و تعادل هستند، اما ضرایب جذب مولی<sup>۲</sup> گونه‌های موجود در یک بررسی اسپکتروسکوپی که ماتریس  $A$  را تشکیل می‌دهند نیز جزء پارامترها محسوب می‌شوند.

همچنین پارامترهای دیگری از جمله غلظت اولیه گونه‌های شروع کننده واکنش سنتیکی و یا گونه‌های موجود در تعادل نیز می‌توانند جزء پارامترهای نامعلوم قرار گیرند، هر چند که این کار کمتر مرسوم می‌باشد.

بنابراین لیست پارامترها زیاد است که محاسبه همه آنها کاری دشوار می‌باشد. هر چه تعداد پارامترها بیشتر باشد، احتمال افزایش همبستگی<sup>۳</sup> بین آنها نیز افزایش می‌یابد. برازش پارامترهایی که همبستگی بالایی با هم دارند باعث نتایج ضعیفی در دقت محاسبه مقادیر آنها می‌گردد.

<sup>1</sup> Maximum Likelihood

<sup>2</sup> molar absorptivities

<sup>3</sup> Correlation