

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



# آنالیز چند متغیره داده‌های دوخطی و غیر دوخطی مرتبه دوم الکتروشیمیایی

پایان‌نامه دکتري

مجتبی کوشکی

استاد راهنما: دکتر حمید عبداللهی

آذر ۱۳۹۰

## چکیده

مهم‌ترین اهداف این پایان‌نامه به دست آوردن داده مرتبه دوم الکتروشیمیایی و مزیت مرتبه دوم الکتروشیمیایی هستند. برای به دست آوردن داده مرتبه دوم الکتروشیمیایی دو تغییر ساده در ارتفاع و زمان پالس ولتاژتری پالس تفاضلی اعمال شد. به علت غیر دوخطی بودن بسیاری از داده‌های الکتروشیمیایی در کار اول و دوم جابجایی پتانسیل با الگوریتمی که قبلاً ارائه شده بود، تصحیح شد. در کار چهارم یک الگوریتم جدید برای تفکیک داده‌های غیر دوخطی ارائه شده است. در کار پنجم نیز یک روش چند متغیره جدید برای به دست آوردن ضریب انتقال در فرآیندهای انتقال الکترون ارائه شد.

### در بخش اول، تفکیک منحنی چند متغیره با حداقل مربعات متناوب (MCR-ALS) با هدف

رسیدن به مزیت مرتبه دوم الکتروشیمیایی بر روی داده‌های مرتبه دوم پتانسیل - زمان به کار گرفته شد. در این کار برای نخستین بار یک روش آسان برای تهیه داده دستگاهی مرتبه دوم الکتروشیمیایی با ولتاژتری پالس تفاضلی ارائه شد. در نمونه‌های مخلوط بین پروفایل‌های زمان پالس گونه‌ها وابستگی خطی وجود دارد که منجر به کمبود مرتبه داده حاصله می‌شود. کمبود مرتبه داده‌ها با سرهم زدن ماتریس‌ها بر طرف شد. به علت وجود جابجایی پتانسیل در داده‌های به دست آمده، MCR-ALS نتوانست در آنالیز داده‌های سرهم زده شده به همگرایی برسد، بنابراین، این جابجایی توسط الگوریتم تصحیح جابجایی پتانسیل، تصحیح شد. نتایج MCR-ALS پس از تصحیح داده‌ها، نشان داد که روش پیشنهادی می‌تواند برای اندازه‌گیری سرب در حضور مزاحم‌های ناشناخته در آب رودخانه بکار گرفته شود.

### در بخش دوم، داده‌های سه بعدی به دست آمده از تغییر ارتفاع پالس ولتاژتری پالس تفاضلی با

روش MCR-ALS آنالیز شدند. ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی تریپتوفان بر روی الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره تزئین شده با نانوذرات طلا (GCE/MWCNTs-nanoAu) ثبت شدند. اندازه‌گیری تریپتوفان حتی در حضور مزاحم‌های ناشناخته انجام شد. به دلیل غیر دو خطی بودن هر دو داده شبیه‌سازی و تجربی، الگوریتم تصحیح جابجایی برای تصحیح جابجایی موجود در داده‌ها بکار گرفته شد. پس از تصحیح، داده سرهم زده شد و MCR-ALS برای آنالیز آن بکار گرفته شد. خطای نسبی پیش بینی حدود ۸ درصد آنالیت مورد نظر در نمونه‌های شبیه‌سازی و تریپتوفان در نمونه‌های تجربی دست‌ساز

نشان داد که روش ولتامتری بکارگرفته شده و الگوریتم مرتبه دوم می‌تواند در آنالیز نمونه‌های تجزیه‌ای پیچیده بکار گرفته شود.

**در بخش سوم،** روش تفکیک منحنی خود مدل‌سازی (SMCR) برای به دست آوردن همه جواب‌های ممکن داده‌های ولتامتری مرتبه دوم بکارگرفته شد. روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری تریپتوفان در عصاره گوشت بکار گرفته شد. از یک الکتروود خمیر کربن اصلاح‌نشده به عنوان الکتروود کار استفاده شد. برای تهیه داده مرتبه دوم الکتروشیمیایی یک تغییر ساده در زمان پالس ولتامتری پالس تفاضلی ایجاد شد. داده به دست آمده با روش SMCR آنالیز شد و نتایج آن با MCR-ALS مقایسه شد. در این تحقیق نشان داده شده است که MCR-ALS تنها یکی از جواب‌های ممکن را به دست می‌دهد نه همه را. توجه به این نکته ضروری به نظر می‌رسد که به علت وجود ابهام چرخشی، نتایج همه روش‌های مدل‌سازی نرم کمومتریکسی از یک خطای سیستماتیک رنج می‌برند. همچنین نشان داده شده است که بکارگیری محدودیت‌های مناسب در SMCR و تبعاً همه روش‌های مدل‌سازی نرم، در مقایسه با عدم اعمال محدودیت، نتایج به مراتب صحیح‌تری را به دست می‌دهد.

**در بخش چهارم،** پیک نامتقارن لجستیکی به عنوان یک تابع برای برازش پارامتری سیگنال (PSF) داده‌های بسیار نامتقارن الکتروشیمیایی مانند داده‌های ولتامتری پیمایش خطی (LSV) و یا در حضور فرایندهای الکتروشیمیایی برگشت ناپذیر بکار گرفته شد. این استراتژی جدید تفکیک منحنی چند متغیره (PSF-ALPA) بر روی ولتاموگرام‌های پیمایش خطی ثبت شده برای تیتراسیون کادمیم با گلو تاسیون بر روی الکتروود آویزان قطره جیوه (HMDE) که بر روی آن کادمیم برگشت پذیر احیا می‌شود و سپس بر روی ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی بر روی الکتروود کربن شیشه‌ای که روی آن کادمیم برگشت ناپذیر احیا می‌شود، به صورت موفقیت آمیزی بکار گرفته شد. سرهم زدن ماتریس‌ها با استفاده از LSV‌های ثبت شده در سرعت-های روبش مختلف نتایج خوبی را به دست داد و باعث شد از روش PSF در داده‌های مرتبه سوم نیز استفاده شود.

**در بخش پنجم،** یک روش جدید برای بکارگیری معادلات کلاسیک پلاروگرافی جریان مستقیم و پالس نرمال فرایندهای برگشت ناپذیر در داده‌های چند متغیره تولید شده در تیتراسیون ولتامتری مخلوط کمپلکس‌هایی که به صورت برگشت ناپذیر احیا می‌شوند، ارائه شده است. بدین منظور دو کمپلکس شناخته شده Cd(II)-NTA و Pb(II)-NTA انتخاب شدند. روش پیشنهادی بر اساس برازش حداقل مربعات است و می‌تواند در یک زمان مشخص و نسبت مولی‌های مختلف یا در یک روش وابسته به زمان در

یک نسبت مولی معین و زمان‌های مختلف که شامل برازش ماتریس‌های جریان برحسب پتانسیل برحسب زمان است. در هر دو روش نتایج غیر متناقض و واقعی به دست آمد بنابراین روش حاضر برای سیستم‌های پیچیده توانایی دارد.

کلمات کلیدی: داده مرتبه دوم، ولتامتری پالس تفاضلی، تفکیک منحنی چند متغیره با حداقل مربعات متناوب، سرب، آب رودخانه، تریپتوفان، عصاره گوشت، الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره تزئین شده با نانوذرات طلا، تفکیک منحنی خود مدل‌سازی، ولتامتری پیمایش خطی، غیر دوخطی بودن، احیا برگشت ناپذیر، برازش پارامتری سیگنال، پیک نامتقارن لجستیکی، جابجایی پتانسیلی، پهن شدن پیک، ولتامتری پالس نرمال، سیگنال‌های برگشت ناپذیر، ضریب انتقال

## فصل ۱

۱	.....مقدمه
۱	.....۱-۱- کمومتری کس
۲	.....۲-۱- کاربرد کمومتری کس در الکتروشمی
۴	.....۱-۲-۱- طراحی آزمایش و بهینه سازی
۵	.....۲-۲-۱- آماده سازی و تغییر دامنه داده ها
۶	.....۳-۲-۱- طبقه بندی نمونه ها
۶	.....۴-۲-۱- اندازه گیری غلظت و کالیبراسیون
۷	.....۱-۴-۲-۱- جدا کردن سیگنال
۷	.....۲-۴-۲-۱- کالیبراسیونهای چند متغیره
۹	.....۱-۲-۴-۲-۱- حداقل مربعات جزئی
۱۰	.....۲-۲-۴-۲-۱- شبکه های عصبی مصنوعی
۱۰	.....۵-۲-۱- تشخیص مدل شیمیایی
۱۲	.....۳-۱- روشهای تفکیک منحنی چند متغیره (MCR)
۱۵	.....۱-۳-۱- روش تفکیک منحنی چند متغیره - حداقل مربعات متناوب (MCR-ALS)
۱۷	.....۱-۱-۳-۱- ابهام در جوابهای روشهای MCR
۱۸	.....۱-۱-۳-۱- محدودیتهای
۱۹	.....۴-۱- دسته بندی داده ها و الگوریتم های کالیبراسیون بر اساس مرتبه
۲۰	.....۱-۴-۱- دسته بندی داده ها
۲۰	.....۱-۱-۴-۱- داده های مرتبه صفر
۲۰	.....۲-۱-۴-۱- داده های مرتبه اول
۲۰	.....۳-۱-۴-۱- داده های مرتبه دوم
۲۰	.....۲-۴-۱- الگوریتم های کالیبراسیون
۲۱	.....۱-۲-۴-۱- الگوریتم های مرتبه صفر یا تک بعدی
۲۲	.....۲-۲-۴-۱- الگوریتم های مرتبه اول یا دو بعدی
۲۲	.....۳-۲-۴-۱- الگوریتم های مرتبه دوم یا سه بعدی
۲۴	.....۳-۴-۱- مفاهیم خطی بودن و دو خطی بودن
۲۴	.....۱-۳-۴-۱- خطی بودن
۲۵	.....۲-۳-۴-۱- دو خطی بودن
۲۶	.....۴-۴-۱- تصحیح جابجایی پتانسیل

۳۲	.....۵-۴-۱- برآزش پارامتری سیگنال با تنظیم پیک زنگوله‌ای
	فصل ۲
۳۷	.....مروری بر تحقیقات گذشته
۳۷	.....۱-۲- کاربرد روش‌های کالیبراسیون چند متغیره مرتبه اول در اندازه‌گیری گونه‌ها
۳۷	.....۱-۱-۲- حداقل مربعات جزئی
۳۷	.....۲-۱-۲- کاربرد ANN در اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی
۳۸	.....۳-۱-۲- مقایسه برخی روش‌های کالیبراسیون مرتبه اول در آنالیزهای الکتروشیمیایی
۳۹	.....۲-۲- اندازه‌گیری در حضور مزاحم‌های ناشناخته
۴۱	.....۱-۲-۲- انواع داده‌های مورد استفاده برای به دست آوردن مزیت مرتبه دوم
۴۱	.....۱-۲-۲-۱- داده‌های تحریک - نشر
۴۴	.....۲-۲-۱-۲- داده‌های طیف - سینتیک
۴۵	.....۳-۲-۱-۲- داده‌های pH- طیف
۴۶	.....۴-۲-۱-۲- داده‌های روش‌های تلفیقی
۴۷	.....۵-۲-۱-۲- داده‌های الکتروشیمیایی
۴۸	.....۳-۲- به دست آوردن مزیت مرتبه دوم در داده‌هایی با کمبود مرتبه
۴۹	.....۴-۲- تصحیح جابجایی پتانسیل
۵۱	.....۵-۲- اهداف پروژه
	فصل ۳
۵۲	.....روش کار و مواد
۵۲	.....۱-۳- وسایل و ابزار
۵۳	.....۲-۳- واکنشگرها و محلول‌ها
۵۴	.....۳-۳- روش تهیه الکترودها
۵۴	.....۱-۳-۳- روش تهیه الکترودهای خمیر کربن
۵۵	.....۲-۳-۳- روش تهیه GCE اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره تزیین شده با نانوذرات طلا
۵۵	.....۱-۲-۳-۳- تمیز کردن سطح الکترودها
۵۵	.....۲-۲-۳-۳- تهیه نانولوله‌های کربنی چند دیواره تزیین شده با نانوذرات طلا
۵۶	.....۳-۲-۳-۳- اصلاح سطح الکترودهای کربن شیشه‌ای با نانولوله‌های کربنی تزیین شده با نانوذرات طلا
۵۶	.....۴-۳- روش‌های عمومی ثبت داده‌ها
۵۶	.....۱-۴-۳- روش ثبت داده مرتبه دوم در تحقیق اندازه‌گیری سرب در آب رودخانه
۵۷	.....۲-۴-۳- روش ثبت داده مرتبه دوم در اندازه‌گیری تریتوفان در عصاره گوشت (بخش ۴-۲)

- ۵۷ ۳-۴-۳- روش ثبت داده مرتبه دوم در اندازه‌گیری تریپتوفان در عصاره گوشت (بخش ۴-۳)....
- ۵۷ ۳-۴-۴- روش ثبت داده‌ها در تحقیق آنالیز داده‌های غیر دوخطی (بخش ۴-۴).....
- ۵۷ ۳-۴-۴-۱- داده‌های DPV به دست آمده از سیستم  $\text{Cd}(\text{GSH})_2$  بر روی GCE.....
- ۵۸ ۳-۴-۴-۲- داده‌های LSV به دست آمده از سیستم  $\text{Cd}(\text{GSH})_2$  بر روی HMDE.....
- ۵۸ ۳-۴-۴-۳- داده‌های LSV سیستم  $\text{Cd}(\text{GSH})_2$  بر روی HMDE در سرعت رویش‌های مختلف....
- ۵۸ ۳-۴-۵- روش ثبت داده‌ها در تحقیق محاسبه چند متغیره ضریب انتقال (بخش ۴-۵).....
- ۵۸ ۳-۴-۵-۱- تیتراسیون NTA با سرب.....
- ۵۸ ۳-۴-۵-۲- تیتراسیون NTA با کادمیم.....
- ۵۹ ۳-۴-۵-۳- تیتراسیون NTA با مخلوط سرب و کادمیم.....
- ۵۹ ۳-۴-۵-۴- داده مرتبه سوم تیتراسیون NTA با مخلوط سرب و کادمیم.....

#### فصل ۴

- ۶۰ ۴-۱- داده مرتبه دوم به دست آمده از DPV: اندازه‌گیری سرب در آب رودخانه با روش MCR-ALS..
- ۶۱ ۴-۱-۱- به دست آوردن داده مرتبه دوم الکتروشیمیایی.....
- ۶۱ ۴-۱-۱-۱- شبیه سازی داده مرتبه دوم ولتامتری پالس تفاضلی.....
- ۶۳ ۴-۱-۲- آنالیز داده شبیه سازی شده.....
- ۶۳ ۴-۱-۲-۱- مساله کمبود مرتبه در داده به دست آمده برای مخلوط دو جزئی.....
- ۶۴ ۴-۱-۲-۲- آنالیز MCR-ALS داده دارای کمبود مرتبه.....
- ۶۹ ۴-۱-۳- آنالیز داده‌های تجربی.....
- ۶۹ ۴-۱-۳-۱- اثر متغیرهای آزمایشگاهی بر روی جریان پیک آندی عاری سازی ولتامتری  $\text{Pb}^{2+}$ .....
- ۷۰ ۴-۱-۳-۲- جمع‌پذیری جریان‌های در مخلوط سرب و قلع.....
- ۷۰ ۴-۱-۳-۳- داده مرتبه دوم ولتامتری.....
- ۷۲ ۴-۱-۳-۴- آنالیز MCR-ALS بر روی داده‌های تجربی.....
- ۷۳ ۴-۱-۳-۴-۱- تصحیح جابجایی پتانسیلی و کاربرد MCR-ALS بر روی داده‌های تصحیح شده
- ۷۶ ۴-۱-۴- به کارگیری روش در آنالیز نمونه حقیقی.....
- ۷۷ ۴-۱-۵- نتیجه‌گیری.....
- ۷۹ ۴-۲- داده مرتبه دوم DPV: اندازه‌گیری تریپتوفان بر روی GCE/nanoAu-MWCNT.....
- ۸۰ ۴-۲-۱- مطالعات اولیه.....
- ۸۰ ۴-۲-۱-۱- بررسی تصویر میکروسکوپ الکترونی رویشی nanoAu-MWCNT.....
- ۸۱ ۴-۲-۱-۲- بررسی ولتامتری چرخه‌ای الکترودهای اصلاح شده.....
- ۸۲ ۴-۲-۲- به دست آوردن داده مرتبه دوم الکتروشیمیایی.....

۸۲	..... شبیه‌سازی داده مرتبه دوم. ۱-۲-۲-۴
۸۳	..... آنالیز داده شبیه سازی شده. ۳-۲-۴
۸۵	..... تصحیح جابجایی پتانسیلی و کاربرد MCR-ALS بر روی داده‌های تصحیح شده. ۱-۳-۲-۴
۸۷	..... آنالیز داده‌های تجربی. ۴-۲-۴
۸۷	..... بررسی رفتار ولتامتری Trp روی GCE/nanoAu-MWCNTs. ۱-۴-۲-۴
۸۸	..... بررسی اثر متغیرهای آزمایشگاهی بر روی جریان پیک اکسیداسیون Trp. ۲-۴-۲-۴
۸۹	..... جمع‌پذیری جریانها در مخلوط Tyr و Trp. ۳-۴-۲-۴
۹۰	..... داده مرتبه دوم ولتامتری. ۴-۴-۲-۴
۹۱	..... آنالیز MCR-ALS بر روی داده‌های تجربی. ۵-۴-۲-۴
۹۳	..... به کارگیری روش برای اندازه‌گیری تریپتوفان در عصاره گوشت گاو. ۵-۲-۴
۹۴	..... نتیجه‌گیری. ۶-۲-۴
۹۶	..... اندازه‌گیری مرتبه دوم Trp در یک نمونه پیچیده با استفاده از تفکیک منحنی خود مدل‌سازی. ۳-۴
۹۶	..... آنالیز داده‌های شبیه‌سازی شده. ۱-۳-۴
۹۶	..... شبیه سازی داده مرتبه دوم ولتامتری پالس تفاضلی. ۱-۱-۳-۴
۹۷	..... برطرف کردن کمبود مرتبه داده شبیه سازی شده. ۲-۱-۳-۴
۹۸	..... تفکیک منحنی خود مدل‌سازی. ۳-۱-۳-۴
۱۰۱	..... تفکیک منحنی خود مدل‌سازی داده‌های شبیه‌سازی شده. ۱-۳-۱-۳-۴
۱۰۲	..... مقایسه نتایج MCR-ALS و روش SMCR. ۲-۳-۱-۳-۴
۱۰۵	..... محاسبه غلظت آنالیت در حضور مزاحم کالیبره نشده با استفاده از SMCR. ۳-۳-۱-۳-۴
۱۰۹	..... داده‌های تجربی. ۲-۳-۴
۱۰۹	..... اثر متغیرهای آزمایشگاهی بر روی جریان پیک آندی ولتامتری تریپتوفان. ۱-۲-۳-۴
۱۰۹	..... جمع‌پذیری جریانها در مخلوط Tyr و Trp. ۲-۲-۳-۴
۱۱۰	..... داده مرتبه دوم ولتامتری. ۳-۲-۳-۴
۱۱۱	..... آنالیز داده‌های تجربی. ۴-۲-۳-۴
۱۱۳	..... مقایسه نتایج MCR-ALS و SMCR در آنالیز داده‌های تجربی. ۵-۲-۳-۴
۱۱۵	..... آنالیز نمونه حقیقی. ۳-۳-۴
۱۱۹	..... نتیجه‌گیری. ۴-۳-۴
۱۲۰	..... آنالیز داده‌های ولتامتری غیردوخطی بسیار نامتقارن با استفاده از تابع پیک نامتقارن لجستیکی. ۴-۴
۱۲۱	..... تئوری و آنالیز داده‌های شبیه‌سازی شده. ۱-۴-۴
۱۲۸	..... آنالیز داده‌های غیر دوخطی تجربی. ۲-۴-۴



۱۲۸	..... GCE بر روی $\text{Cd}(\text{GSH})_2$ به دست آمده از سیستم DPV به دست آمده از سیستم $\text{Cd}(\text{GSH})_2$ بر روی GCE
۱۳۲	..... HMDE بر روی $\text{Cd}(\text{GSH})_2$ به دست آمده از سیستم $\text{Cd}(\text{GSH})_2$ بر روی HMDE
۱۳۴	..... در سرعت رویش های مختلف
۱۳۹	..... نتیجه گیری
۱۴۱	..... محاسبه چند متغیره ضریب انتقال در انتقال الکترون سیستم های الکتروشیمیایی برگشت ناپذیر
۱۴۱	..... تئوری
۱۴۵	..... آنالیز داده های تجربی
۱۴۶	..... آنالیز داده های مرتبه دوم حاصل از تیتراسیون
۱۴۶	..... تیتراسیون NTA با سرب
۱۴۹	..... تیتراسیون NTA با کادمیم
۱۵۱	..... تیتراسیون NTA با مخلوط سرب و کادمیم
۱۵۳	..... محاسبه چند متغیره ضریب انتقال
۱۵۵	..... نتیجه گیری
۱۵۶	..... مراجع

## فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۲-۱. شمایی از عملکردی شبیه جعبه سیاه ANNs ..... ۱۰
- شکل ۱-۴-۱. نمایش انواع داده‌ها و الگوریتم‌های کالیبراسیون ..... ۲۱
- شکل ۲-۴-۱. داده غیر دوخطی شبیه‌سازی شده برای تیتراسیون M با L ..... ۲۷
- شکل ۳-۴-۱. ولتاموگرام‌های مرجع M و ML داده‌های شبیه‌سازی شده ..... ۲۸
- شکل ۴-۴-۱. ولتاموگرام‌های مرجع ML و M و محدوده پتانسیلی مورد جستجو ..... ۲۸
- شکل ۵-۴-۱. ولتاموگرام‌های مرجع M، ML، جابجا شده و  $\Delta E$  ..... ۲۹
- شکل ۶-۴-۱. ولتاموگرام‌های مرجع M و ML، جابجا شده و مرجع جابجا شده ..... ۳۰
- شکل ۷-۴-۱. ولتاموگرام‌های مرجع M و ML، جابجا شده،  $\Delta E$ ، مرجع جابجا شده و تصحیح شده ..... ۳۰
- شکل ۸-۴-۱. ماتریس تصحیح شده داده شکل ۲-۴-۱ ..... ۳۱
- شکل ۹-۴-۱. ماتریس بازسازی شده داده شکل ۲-۴-۱ ..... ۳۱
- شکل ۱۰-۴-۱. داده غیر دوخطی شبیه‌سازی شده ..... ۳۳
- شکل ۱۱-۴-۱. ولتاموگرام‌های محلول حاوی M و ML و ولتاموگرام‌های تشکیل دهنده آن ..... ۳۴
- شکل ۱۲-۴-۱. نتایج برازش پارامتری سیگنال ..... ۳۶
- شکل ۱-۴-۱. پروفایل زمان پالس، پروفایل پتانسیلی و داده شبیه‌سازی مرتبه دوم حاصله ..... ۶۳
- شکل ۲-۴-۱. داده شبیه‌سازی شده با تغییر دادن زمان پالس برای یک مخلوط دو جزئی ..... ۶۴
- شکل ۳-۴-۱. سر هم زدن دو ماتریس و از بین بردن کمبود مرتبه ..... ۶۶
- شکل ۴-۴-۱. داده‌های سه استاندارد آنالیت مورد نظر، مخلوط و تخمین‌های اولیه آنالیت و مزاحم ..... ۶۷
- شکل ۵-۴-۱. صفحه نتایج MCR-ALS ..... ۶۸
- شکل ۶-۴-۱. جریان پیک آندی محلول  $2 \mu\text{g ml}^{-1}$  سرب در پتانسیل و زمان‌های تغلیظ متفاوت ..... ۷۰
- شکل ۷-۴-۱. ولتاموگرام محلول‌های  $2 \mu\text{g ml}^{-1}$  سرب،  $2 \mu\text{g ml}^{-1}$  قلع و مخلوط آن‌ها در شرایط بهینه ..... ۷۱
- شکل ۸-۴-۱. ولتاموگرام‌های محلول  $2 \mu\text{g ml}^{-1}$  سرب، در زمان پالس‌های مختلف و شرایط بهینه ..... ۷۱
- شکل ۹-۴-۱. داده‌های تجربی غیر دوخطی مخلوط سرب و قلع و استانداردهای قلع، داده‌های تصحیح شده و پروفایل‌های غلظتی و ولتاموگرامی حاصل از MCR-ALS ..... ۷۵
- شکل ۱۰-۴-۱. ولتاموگرام‌های محلول حاوی نمونه حقیقی در زمان پالس‌های مختلف و شرایط بهینه ..... ۷۶
- شکل ۱-۲-۴. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی nanoAu-MWCNTs با یک درصد مولی طلا ..... ۸۱
- شکل ۲-۲-۴. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای GCE/MWCNTs، GCE/nanoAu-MWCNTs (c) و GCE/MWCNTs در محلول  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  و سرعت روبش  $100 \text{ mV s}^{-1}$  ..... ۸۲
- شکل ۳-۲-۴. ولتاموگرام‌های شبیه‌سازی شده با  $\Delta E$  های ۲۰ تا ۱۲۰ میلی‌ولت ..... ۸۳
- شکل ۴-۲-۴. ولتاموگرام‌های شبیه‌سازی شده برای یک سیستم دو جزئی در  $\Delta E$  های مختلف ..... ۸۴

- شکل ۴-۲-۵. داده‌های شبیه سازی شده غیر دوخطی مخلوط، داده سرهم زده شده استانداردها، داده‌های تصحیح شده و پروفایل‌های غلظتی و ولتاموگرامی حاصل از MCR-ALS ..... ۸۶
- شکل ۴-۲-۶. ولتاموگرام‌های GCE در غیاب GCE/MWCNTs و GCE/nanoAu-MWCNTs در غیاب و حضور  $100 \mu\text{M}$  تریپتوفان در محلول بافر فسفات  $\text{pH} = 7/4$  ..... ۸۸
- شکل ۴-۲-۷. DPV محلول  $100 \mu\text{M}$  تریپتوفان در بافر بریتون-راینسون در pH های مختلف ..... ۸۹
- شکل ۴-۲-۸. ولتاموگرام  $50 \mu\text{M}$  تریپتوفان،  $50 \mu\text{M}$  تیروزین و مخلوط آن‌ها در شرایط بهینه ..... ۹۰
- شکل ۴-۲-۹. ولتاموگرام‌های محلول  $10 \mu\text{M}$  تریپتوفان در ارتفاع پالس‌های مختلف در شرایط بهینه ..... ۹۱
- شکل ۴-۲-۱۰. داده‌های تجربی غیر دوخطی مخلوط، داده سرهم زده شده استانداردها، داده تصحیح شده، پروفایل‌های غلظتی و ولتاموگرامی حاصل از MCR-ALS برای تریپتوفان و تیروزین ..... ۹۲
- شکل ۴-۲-۱۱. ولتاموگرام‌های محلول نمونه حقیقی در ارتفاع پالس‌های مختلف در شرایط بهینه ..... ۹۴
- شکل ۴-۳-۱. پروفایل‌های زمان پالس و ولتاموگرام آنالیت و مزاحم و داده با کمبود مرتبه ..... ۹۷
- شکل ۴-۳-۲. پروفایل‌های زمان پالس تمام مرتبه آنالیت و مزاحم و داده تمام مرتبه ..... ۹۸
- شکل ۴-۳-۳. رسم مجموع مربعات باقی مانده بر حسب مقادیر مختلف T12 و T21 و کانتور مربوطه ..... ۱۰۱
- شکل ۴-۳-۴. پروفایل‌های زمان پالس و ولتاموگرامی آنالیت و مزاحم ..... ۱۰۲
- شکل ۴-۳-۵. رسم مجموع مربعات باقی مانده بر حسب مقادیر مختلف T12 و T21 با بکارگیری محدودیت تک قله‌ای بودن، کانتور مربوطه و پروفایل‌های زمان پالس و ولتاموگرامی آنالیت و مزاحم ..... ۱۰۳
- شکل ۴-۳-۶. تخمین‌های اولیه و نتایج MCR-ALS در آنالیز داده‌های شبیه‌سازی ..... ۱۰۴
- شکل ۴-۳-۷. مقایسه نتایج حاصل از MCR-ALS با نتایج SMCR در آنالیز داده‌های شبیه‌سازی ..... ۱۰۵
- شکل ۴-۳-۸. مقایسه نتایج MCR-ALS، پروفایل‌های واقعی و SMCR ..... ۱۰۶
- شکل ۴-۳-۹. یکی از پروفایل‌های زمان پالس (A) و مقادیر  $C_{\text{before}}$ ،  $C_{\text{after}}$  و  $\text{diff}$  ..... ۱۰۷
- شکل ۴-۳-۱۰. غلظت‌های و درصد خطای پیش‌بینی به دست آمده از SMCR ..... ۱۰۸
- شکل ۴-۳-۱۱. ولتاموگرام‌های  $100 \mu\text{M}$  تریپتوفان،  $100 \mu\text{M}$  تیروزین و مخلوط آن‌ها ..... ۱۱۰
- شکل ۴-۳-۱۲. ولتاموگرام‌های محلول  $100 \mu\text{M}$  میکرومولار تریپتوفان، در زمان پالس‌های مختلف ..... ۱۱۱
- شکل ۴-۳-۱۳. داده محلول حاوی  $150 \mu\text{M}$  تریپتوفان و  $150 \mu\text{M}$  تیروزین و نتایج SMCR آن ..... ۱۱۲
- شکل ۴-۳-۱۴. غلظت‌ها و درصد خطای حاصل از SMCR محلول  $150 \mu\text{M}$  تریپتوفان و  $150 \mu\text{M}$  تیروزین ..... ۱۱۳
- شکل ۴-۳-۱۵. مقایسه نتایج MCR-ALS و SMCR در آنالیز محلول  $150 \mu\text{M}$  تریپتوفان و  $150 \mu\text{M}$  تیروزین ..... ۱۱۴
- شکل ۴-۳-۱۶. مقایسه نتایج MCR-ALS و SMCR در آنالیز داده مخلوط  $200 \mu\text{M}$  تریپتوفان و  $150 \mu\text{M}$  تیروزین ..... ۱۱۶
- شکل ۴-۳-۱۷. مقایسه نتایج MCR-ALS و SMCR در آنالیز داده نمونه حقیقی ..... ۱۱۸
- شکل ۴-۳-۱۸. غلظت‌های تریپتوفان در محلول حاوی عصاره گوشت حاصل از SMCR ..... ۱۱۹

۱۲۲	..... شکل ۴-۴-۱. ماتریس isshift برای داده شکل ۴-۴-۴ الف
۱۲۳	..... شکل ۴-۴-۲. تابع‌های به دست آمده از فرض مجموعه پارامترهای مختلف
۱۲۴	..... شکل ۴-۴-۳. ولتاموگرام‌های تجربی پتاسیم فری سیانید و شبیه‌سازی شده با ALP
۱۲۵	..... شکل ۴-۴-۴. داده غیر دوخطی شبیه‌سازی شده، ولتاموگرام‌های مرجع و نتایج ALPA
۱۲۷	..... شکل ۴-۴-۵. ولتاموگرام‌های تشکیل دهنده جزء اول و دوم، $I_{rep}$ و $I_{cor}$
۱۲۹	..... شکل ۴-۴-۶. DPV‌های تیتراسیون $Cd^{2+}$ با GSH بر روی GCE و log مقادیر منفرد
۱۳۰	..... شکل ۴-۴-۷. $I_{exp}$ ، ولتاموگرام‌های تشکیل دهنده فلز و کمپلکس، جریان زمینه، $I_{rep}$ و $I_{err}$
۱۳۱	..... شکل ۴-۴-۸. پروفایل‌های غلظتی و $E_{peak}$ فلز و کمپلکس، $I_{cor}$ با در نظر گرفتن جریان زمینه و $I_{cor}$ بدون در نظر گرفتن جریان زمینه به دست آمده از ALPA
۱۳۳	..... شکل ۴-۴-۹. LSV‌های تیتراسیون $Cd^{2+}$ با GSH بر روی HMDE و log مقادیر منفرد
۱۳۵	..... شکل ۴-۴-۱۰. LSV‌های تیتراسیون کادمیم با GSH بر روی HMDE، $I_{cor}$ ، $I_{err}$ ، $I_{rep}$ و پروفایل‌های غلظتی و $E_{peak}$ ‌های مربوطه حاصل از ALPA
۱۳۶	..... شکل ۴-۴-۱۱. LSV‌های یک نسبت $Cd^{2+}$ و GSH بر روی HMDE در سرعت‌های روبش مختلف
۱۳۷	..... شکل ۴-۴-۱۲. LSV‌های تیتراسیون محلول $Cd^{2+}$ با GSH بر روی HMDE در سرعت روبش $40 \text{ mV s}^{-1}$
۱۳۸	..... شکل ۴-۴-۱۳. داده‌های مرتبه سوم LSV تصحیح نشده حاصل از سرهم زدن به روش‌های مختلف
۱۳۹	..... شکل ۴-۴-۱۴. داده‌های مرتبه سوم LSV تصحیح شده و نتایج MCR-ALS و ارتباط سطح زیر پیک ولتاموگرام‌های تشکیل دهنده فلز (حاصل از ALPA) با سرعت روبش پتانسیل
۱۴۸	..... شکل ۴-۵-۱. NPP‌های تیتراسیون محلول NTA با $Pb^{2+}$ مشتق آن، داده صاف شده با ساویتزکی گولای، داده بازسازی شده، ماتریس خطا و مقادیر $\alpha$ محاسبه شده در طول تیتراسیون
۱۴۹	..... شکل ۴-۵-۲. پتانسیل نیم موج و پروفایل غلظتی کمپلکس $Pb^{2+}$ -NTA در تیتراسیون NTA با $Pb^{2+}$
۱۵۰	..... شکل ۴-۵-۳. NPP‌های تیتراسیون محلول NTA با $Cd^{2+}$ ، مشتق آن، داده صاف شده با ساویتزکی گولای، داده بازسازی شده، ماتریس خطا و مقادیر $\alpha$ محاسبه شده در طول تیتراسیون
۱۵۱	..... شکل ۴-۵-۴. پتانسیل نیم موج و پروفایل غلظتی کمپلکس $Cd^{2+}$ -NTA در تیتراسیون NTA با $Cd^{2+}$
۱۵۲	..... شکل ۴-۵-۵. NPP‌های تیتراسیون محلول NTA با مخلوط $Pb^{2+}$ و $Cd^{2+}$ ، مشتق آن، داده صاف شده با ساویتزکی گولای، داده بازسازی شده، ماتریس خطا و مقادیر $\alpha$ محاسبه شده در طول تیتراسیون
۱۵۳	..... شکل ۴-۵-۶. پتانسیل نیم موج و پروفایل غلظتی کمپلکس‌های $Pb^{2+}$ -NTA و $Cd^{2+}$ -NTA در تیتراسیون NTA با مخلوط $Pb^{2+}$ و $Cd^{2+}$
۱۵۴	..... شکل ۴-۵-۷. NPP‌های محلول NTA با مخلوط $Pb^{2+}$ و $Cd^{2+}$ در نسبت $M/L=0/4$ در زمان‌های پالس مختلف، مشتق آن، داده صاف شده با ساویتزکی گولای، داده بازسازی شده، ماتریس خطا و مقادیر $\alpha$ محاسبه شده در طول تیتراسیون برای کمپلکس $Pb^{2+}$ -NTA و $Cd^{2+}$ -NTA

## فهرست جدول‌ها

۱۱	جدول ۱-۱. برخی از سیستم‌های مورد مطالعه فلز- کمپلکس توسط روش‌های الکتروشیمیایی و MCR-ALS
۲۲	جدول ۲-۱. توانایی آنالیز برای مرتبه‌های مختلف داده.....
۳۸	جدول ۱-۲. کاربردهای PLS در داده‌های الکتروشیمیایی.....
۳۹	جدول ۲-۲. کاربردهای ANN در داده‌های الکتروشیمیایی.....
۴۰	جدول ۳-۲. مقایسه برخی روش‌های آنالیز چندمتغیره بر روی داده‌های الکتروشیمیایی.....
۶۷	جدول ۱-۴. مقادیر سطح زیر منحنی حاصل از MCR-ALS برای داده شبیه سازی سرهم زده شده.....
۶۸	جدول ۲-۴. نتایج MCR-ALS برای آنالیز چند مخلوط دوتایی شبیه سازی شده.....
۷۴	جدول ۳-۴. نتایج تصحیح جابجایی پتانسیل و MCR-ALS برای نمونه‌های ساختگی.....
۷۷	جدول ۴-۴. نتایج اندازه‌گیری سرب در آب رودخانه با روش پیشنهادی و روش جذب اتمی.....
۸۷	جدول ۵-۴. نتایج تصحیح جابجایی پتانسیل و MCR-ALS برای نمونه‌های شبیه سازی.....
۹۳	جدول ۶-۴. نتایج تصحیح جابجایی پتانسیل و MCR-ALS برای نمونه‌های ساختگی.....
۹۴	جدول ۷-۴. نتایج روش پیشنهادی در اندازه‌گیری Trp در عصاره گوشت و نمونه‌های افزوده شده.....
۱۰۸	جدول ۸-۴. نتایج روش پیشنهادی در اندازه‌گیری آنالیت مورد نظر در داده‌های شبیه‌سازی.....
۱۱۵	جدول ۹-۴. مقایسه نتایج روش پیشنهادی و MCR-ALS در اندازه‌گیری Trp در مخلوط‌های دوتایی دست‌ساز
۱۵۵	جدول ۱۰-۴. $\alpha$ های به دست آمده برای احیای برگشت ناپدید کمپلکس‌ها و درصد‌های عدم برازش.....

# فصل ۱

## مقدمه

### ۱-۱- کمومتریکس<sup>۱</sup>

کمومتریکس شاخه‌ای از علم شیمی است که از ریاضی، آمار و منطق به منظور طراحی و انتخاب بهترین روش برای انجام آزمایش‌ها، دستیابی به بیشترین اطلاعات شیمیایی از داده‌های تجزیه‌ای مربوطه و به دست آوردن دانش درباره سیستم‌های شیمیایی استفاده می‌کند [۱ و ۲].

واژه کمومتریکس نخستین بار در سال ۱۹۷۱ توسط ولد<sup>۲</sup> پیشنهاد شد. ولد و کوالسکی<sup>۳</sup> انجمن بین‌المللی کمومتریکس<sup>۴</sup> را در سال ۱۹۷۴ تاسیس کردند [۳].

روش‌های مکمل و قدرتمند کمومتریکسی، امکان انجام آنالیزهای ارزانتر و سریعتری را در مقایسه با سایر روش‌های دستگاهی پیچیده و گران قیمت تجزیه‌ای، در اختیار دانشمندان شیمی تجزیه قرار داده‌اند [۴ و ۵].

توسعه روش‌هایی با صحت زیاد و قابل اعتماد برای آنالیز مخلوط‌های پیچیده چند جزئی، بویژه در حضور اثرات مزاحم‌های قوی و پاسخ زمینه، همواره از مهمترین اهداف شیمی تجزیه بوده- است. در سال‌های اخیر بسیاری از محققین، با تلفیق روش‌های دستگاهی و تکنیک‌های جداسازی<sup>۵</sup>، امکان آنالیز مقادیر کم گونه‌های شیمیایی در مخلوط‌های پیچیده نظیر نمونه‌های زیستی و محیطی را

---

<sup>۱</sup> Chemometrics

<sup>۲</sup> Wold

<sup>۳</sup> Kowalski

<sup>۴</sup> International chemometrics society

<sup>۵</sup> Separation

فراهم نموده‌اند [۶-۹] به عنوان نمونه می‌توان به تکنیک‌های جداسازی همچون کروماتوگرافی مایع<sup>۱</sup> یا گاز<sup>۲</sup> جفت‌شده با روش‌هایی نظیر طیف‌سنجی جرمی<sup>۳</sup> اشاره کرد. در حالی که جدا کردن پاسخ گونه مورد نظر از یک مخلوط چند جزئی، به راحتی و با هزینه کمتر با بکارگیری روش‌های کمومتریکسی و بدون استفاده از روش‌های پیچیده دستگاهی امکان‌پذیر است.

## ۱-۲- کاربرد کمومتریکس در الکتروشیمی

الکتروشیمی یکی از شاخه‌های بسیار فعال در شیمی تجزیه است. از جمله مزایای روش‌های الکتروشیمیایی می‌توان به سادگی، حساسیت زیاد، حد تشخیص کم و هزینه کم آن‌ها برای اندازه‌گیری گونه‌های مختلف اشاره نمود. لذا بکارگیری روش‌های کمومتریکسی در آنالیز داده‌های الکتروشیمیایی می‌تواند ابزارهایی توانمند را در اختیار محققین شیمی تجزیه قرار دهد.

براون<sup>۴</sup> و بیر<sup>۵</sup> در سال ۱۹۹۳، مقاله‌ای مروری بر روش‌های کمومتریکسی بکار رفته در آنالیز داده‌های الکتروشیمیایی منتشر نموده‌اند [۱۰]. آن‌ها در این مقاله، به کاربرد به مراتب کمتر روش‌های کمومتریکسی در آنالیز داده‌های الکتروشیمیایی علی‌رغم توانمندی قابل پیش‌بینی این روش‌ها اشاره کرده‌اند. آن‌ها با توجه به نتایج قابل توجه به دست آمده از روش‌هایی همچون رگرسیون چند متغیره خطی<sup>۶</sup> و حداقل مربعات جزئی<sup>۷</sup> در آنالیز داده‌های الکتروشیمیایی انتظار داشتند که کاربرد روش‌های مدرن کالبراسیون چند متغیره<sup>۸</sup> به زمینه‌ای فعال در الکتروشیمی مبدل شود. علاوه بر این، آن‌ها منتظر توسعه فراوان روش‌های الگوشناسی<sup>۹</sup> در الکتروشیمی نیز بودند.

اخیراً چندین مقاله آموزشی و مروری [۱۰-۱۵] با موضوع کاربرد روش‌های کمومتریکسی در الکتروشیمی تجزیه‌ای به چاپ رسیده است که بیانگر توجه بسیاری از محققین به این موضوع و

---

<sup>۱</sup> Liquid chromatography

<sup>۲</sup> Gas chromatography

<sup>۳</sup> Mass spectrometry

<sup>۴</sup> Brown

<sup>۵</sup> Bear

<sup>۶</sup> Multiple linear regression

<sup>۷</sup> Partial least squares

<sup>۸</sup> Multivariate calibration

<sup>۹</sup> Pattern recognition

توانایی‌های بالقوه این زمینه می‌باشد. گزارش‌های متعدد و متنوع چاپ شده در زمینه بکارگیری روش‌های کمومتریکسی برای آنالیز داده‌های الکتروشیمی تجزیه‌ای در سال‌های اخیر، هنوز در مقایسه با سایر داده‌های تجزیه‌ای به‌ویژه طیف‌سنجی و آنالیز تصویری<sup>۱</sup>، بسیار اندک به نظر می‌رسد.

به نظر می‌رسد که کمبود توجه واقعی یا ظاهری به روش‌های کمومتریکس برای حل مسائل الکتروشیمی برخاسته از عجز بودن الکتروشیمی با ریاضیات است. اساس دانش الکتروشیمی بر فرموله کردن فرآیند الکتروشیمیایی، استوار است. بنابراین الکتروشیمی‌دانان همواره به استفاده از مدل سازی سخت<sup>۲</sup> تمایل داشته‌اند. در حالی که در بسیاری از موارد استفاده از سخت مدل‌ها برای فرآیند-های فیزیکوشیمیایی به دلیل گوناگونی آن‌ها بسیار مشکل است. از جمله این فرآیندها می‌توان به انتقال، فرآیندهای الکترودی و ناآرامی‌های<sup>۳</sup> ایجادشده در سیگنال اشاره کرد. در چنین مواردی بسته به نوع اطلاعات مورد نیاز و کمبودهای موجود در مدل سازی سخت، الکتروشیمی‌دانان به استفاده از روش‌های کمومتریکسی دیگر روی آورده‌اند.

روش‌های کمومتریکسی جایگزین مدل سازی سخت یا مکمل‌های آن‌ها که مدل سازی نرم<sup>۴</sup> خوانده می‌شوند، می‌توانند منجر به یافتن مدل و استخراج سایر اطلاعات مفید از سیستم شوند. در روش‌های مدل سازی نرم به جای برازش<sup>۵</sup> پارامترهای یک مدل شناخته‌شده قبلی، از اطلاعات موجود در داده‌های الکتروشیمیایی استفاده می‌شود و در نتیجه برخی پارامترهای الکتروشیمیایی و همچنین مدل شیمیایی موجود در داده‌ها، به دست می‌آیند. لازم به ذکر است که روش‌های مدل‌سازی نرم، روش‌هایی هستند که برای توضیح تغییرات موجود در داده‌ها از مدل شیمیایی استفاده نمی‌کنند.

در این قسمت از رساله تلاش شده است که یک نمای کلی از کاربردهای کمومتریکس به‌ویژه روش‌های آنالیز چندمتغیره و مدل سازی‌های نرم برای آنالیز داده‌های الکتروشیمیایی ارائه شود. توضیحات ارائه شده بیشتر از منظر الکتروشیمیایی تجربی است. امید است که این کوشش بتواند در راستای تحقق اهداف توسعه‌ای کاربرد کمومتریکس در روش‌های الکتروشیمیایی موفقیت آمیز باشد.

---

<sup>۱</sup> Image analysis

<sup>۲</sup> Hard modeling

<sup>۳</sup> Perturbation

<sup>۴</sup> Soft modeling

<sup>۵</sup> Fitting



روش‌های کمومتریکسی می‌توانند در مراحل مختلف یک آنالیز الکتروشیمیایی به کار برده شوند. از این میان می‌توان به پنج مورد زیر اشاره نمود:

- طراحی آزمایش<sup>۱</sup> و بهینه‌سازی<sup>۲</sup> پارامترهای آزمایشی یا دستگاهی
- آماده‌سازی و تغییر دامنه<sup>۳</sup> داده‌ها
- طبقه‌بندی<sup>۴</sup> نمونه‌ها
- اندازه‌گیری غلظت و کالیبراسیون
- شناخت مدل

### ۱-۲-۱- طراحی آزمایش و بهینه‌سازی

اصطلاح «طراحی آزمایش» معمولاً برای توضیح مجموعه‌ای از آزمایش‌های انجام شده، با اهداف توسعه یک مدل (مثلاً مدل رگرسیون یا تحلیل واریانس<sup>۵</sup>) و تعیین روش پیدا کردن شرایط مورد نیاز برای دستیابی به یک محصول خاص یا فرآیند مورد نظر استفاده می‌شود. این مهم نیازمند فهم اثر فاکتورها بر یک فرآیند با بررسی اثر آن‌ها طی یک روند کنترل شده و ارتباط بین پاسخ و فاکتورها با انجام کمترین تعداد آزمایش است.

بهینه‌سازی شرایط آزمایش و پارامترهای دستگاهی برای دستیابی به بهترین نتایج همواره یکی از کاربردهای کموتریکس در الکتروشیمی بوده‌است. یک مثال نمایانگر، استفاده از روش‌های مختلف بهینه‌سازی متغیرهای ولتامتری عاری سازی جذبی<sup>۶</sup> در اندازه‌گیری آنالیت‌های گوناگون است. در ولتامتری عاری سازی جذبی، آنالیت یا برخی مشتقات آن قبل از روبش پتانسیل<sup>۷</sup>، بر روی سطح الکتروود طی یک فرآیند غیر الکتروولیزی<sup>۸</sup> جذب می‌شوند. بسیاری از مولکول‌های آلی کلینیکی و دارویی تمایل زیادی برای جذب شدن روی سطح الکتروود (به‌ویژه قطره جیوه) دارند، بنابراین

---

<sup>۱</sup> Experimental design

<sup>۲</sup> Optimization

<sup>۳</sup> Data preparation and transformation

<sup>۴</sup> Classification

<sup>۵</sup> ANOVA

<sup>۶</sup> Adsorptive stripping voltammetry

<sup>۷</sup> Potential sweep

<sup>۸</sup> Non-electrolytic

ولتامتری عاری سازی جذبی برای اندازه‌گیری بسیاری از این نوع گونه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین کمپلکس گونه‌های فاقد توانایی جذب روی سطح جیوه را با این روش اندازه‌گیری می‌کنند. روش ولتامتری عاری سازی جذبی را اغلب با اعمال برنامه‌های پتانسیلی پالس تفاضلی<sup>۱</sup> و موج مربعی<sup>۲</sup> به دلیل مزایای قابل توجهی همچون تفکیک پیک گونه‌ها و کاهش جریان خازنی انجام می‌دهند. پاسخ‌های این روش‌ها به عوامل گوناگونی نظیر فاکتورهای آزمایشی (pH، ترکیب و غلظت بافر، الکترولیت حامل و عامل کمپلکس دهنده)، دستگاهی (پتانسیل و زمان نشاندن<sup>۳</sup>، ارتفاع و زمان پالس، فرکانس، ارتفاع پله پتانسیلی) و عملکردی (سرعت هم‌زدن، شکل سل الکتروشیمیایی) بستگی دارند. لذا بهینه‌سازی شرایط آزمایش به‌ویژه با استفاده از روش‌های کمومتریکسی ضروری به نظر می‌رسد. مثال‌های بیشتر از کاربرد طراحی آزمایش و بهینه‌سازی در مراجع [۱۱ و ۱۲ و ۱۶-۱۸] موجود است.

#### ۱-۲-۲- آماده‌سازی و تغییر دامنه داده‌ها

نوفه<sup>۴</sup> به تغییرات ناخواسته در سیگنال گفته می‌شود. در بسیاری از روش‌های الکتروشیمیایی جریان خازنی که ناشی از شارژ-دشارژ لایه دوگانه الکترواست، می‌تواند به عنوان نوفه در نظر گرفته شود به همین دلیل الکتروشیمی دانان همواره به دنبال یافتن راهی برای کاستن جریان خازنی بوده‌اند. به نحوی که یکی از دلایل عمده طراحی روش‌های پالس پتانسیلی، کاستن جریان خازنی بوده‌است. در کنار این طراحی‌ها، کارهای دیگری برای حذف یا کاهش نوفه، کم کردن خط پایه<sup>۵</sup>، صاف کردن<sup>۶</sup>، انتقال و فشرده‌سازی<sup>۷</sup> داده‌ها نیز انجام شده‌است. به نحوی که متون الکتروشیمی مملو از مقالاتی است که از روش‌های گوناگون فرآوری سیگنال‌ها با هدف تخمین پارامترهای الکتروشیمیایی (نظیر پتانسیل پیک و جریان پیک) و انجام تیمارهای بیشتر (مانند جدا کردن سیگنال<sup>۸</sup>

---

<sup>۱</sup> Differential pulse voltammetry

<sup>۲</sup> Square wave voltammetry

<sup>۳</sup> Deposition

<sup>۴</sup> Noise

<sup>۵</sup> Baseline subtraction

<sup>۶</sup> Smoothing

<sup>۷</sup> Compressing

<sup>۸</sup> Signal deconvolution

و تفکیک سیگنال) بر روی آن‌ها استفاده کرده‌اند. برای پیش‌فرآوری سیگنال‌ها، روش‌های سنتی مانند ساویتزکی-گولای<sup>۱</sup>، فیلترکردن کالمن<sup>۲</sup> و تبدیل فوریه سریع<sup>۳</sup> به صورت گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته‌اند. استفاده از این فرآوری‌ها به حدی گسترده بوده که برخی از آن‌ها در نرم افزارهای تجاری دستگاه‌های الکتروشیمیایی وارد شده‌اند.

تبدیل موجک<sup>۴</sup> نیز یک ابزار قوی و جدید برای فرآوری داده‌هاست که اخیراً مورد توجه بیشتری قرار گرفته‌است. این ابزار، امکان حذف اثرات خط پایه، کاستن نوفه و فشرده‌سازی داده‌ها را فراهم می‌کند و لذا کاربرد روش‌های کالیبراسیون چند متغیره بر روی داده‌ها آسانتر می‌شود.

### ۱-۲-۳- طبقه‌بندی نمونه‌ها

طبقه بندی نمونه‌ها با روش‌های معمول، به مراحل وقت‌گیر و پرهزینه جداسازی، نیازمند است حال آنکه همین کار با روش‌هایی مانند تحلیل اجزاء اصلی<sup>۵</sup> (PCA) به سادگی و با هزینه کمتر قابل انجام است. به طور کلی طبقه‌بندی نمونه‌ها، بیشتر با داده‌های طیف سنجی و به کمک روش‌های کمومتریکی انجام شده است و روش‌های الکتروشیمیایی علی‌رغم مزایای فراوانی که دارند کمتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. روش تحلیل اجزاء اصلی را می‌توان با الگوریتم‌هایی همچون حداقل مربعات جزئی تکراری غیر خطی<sup>۶</sup> (NIPALS) و یا تجزیه مقادیر مفرد<sup>۷</sup> (SVD) انجام داد. با توجه به توانایی‌های روش‌های الکتروشیمیایی می‌توان کارهای فراوان و نوینی در طبقه‌بندی نمونه‌ها انجام داد که در مرجع [۱۲] به چندین نمونه از آن‌ها اشاره شده است.

### ۱-۲-۴- اندازه‌گیری غلظت و کالیبراسیون

روش‌های کمومتریکی به‌طور موفقیت‌آمیزی در سیستم‌های پیچیده الکتروشیمیایی برای تفکیک سیگنال آنالیت، کالیبراسیون و تشخیص مدل شیمیایی به‌کار برده شده‌اند.

---

<sup>۱</sup> Saviozky-Golay

<sup>۲</sup> Kalman filtering

<sup>۳</sup> Fast Fourier transform

<sup>۴</sup> Wavelet transform

<sup>۵</sup> Principal component analysis

<sup>۶</sup> Nonlinear iterative partial least squares

<sup>۷</sup> Singular value decomposition

ساده‌ترین و در عین حال معمولترین روش، به صورت جداکردن<sup>۱</sup> سیگنال‌های الکتروشمیایی (معمولاً ولتاموگرام) از مخلوط چند آنالیت و سپس انجام کالیبراسیون ساده بر روی سیگنال‌های جدا شده با استفاده از ارتفاع یا سطح زیر پیک است. در این روش، جداسازی ولتاموگرام به ولتاموگرام انجام می‌شود، بنابراین داده‌ها به صورت برداری مورد آنالیز قرار می‌گیرند.

در روش دوم که به کالیبراسیون چند متغیره معروف است، همه سیگنال‌ها به عنوان یک ماتریس آنالیز می‌شوند. روش‌های کالیبراسیون چند متغیره علیرغم پیچیدگی، در مقایسه با روش اول بسیار قدرتمندتر می‌باشد. در ادامه به اختصار در مورد جداکردن سیگنال و سپس به تفصیل در مورد روش‌های کالیبراسیون چند متغیره بحث خواهد شد.

### ۱-۲-۴-۱- جدا کردن سیگنال

بسیاری از محققین معتقدند که دانش قبلی نظیر دانستن پیک شکل بودن<sup>۲</sup> سیگنال و شکل خط زمینه سیستم مورد مطالعه، در استفاده از روش جدا کردن سیگنال از اهمیت فراوانی برخوردار است. لازم به ذکر است که به دست آوردن این اطلاعات در بسیاری از موارد کار سختی نیست و به راحتی امکان‌پذیر می‌باشد.

دو نکته تعیین‌کننده برای به دست آوردن نتایج قابل اعتماد از روش‌های جدا کردن سیگنال وجود دارد. اولین نکته دانستن تعداد اجزا در نمونه یا سیستم پیش از آنالیز داده‌ها است. شایان ذکر است که فرض تعداد بیشتر اجزا، نتایج مبهمی را به دست خواهد داد. دومین نکته، فرض خطی بودن<sup>۳</sup> سیگنال است بدین مفهوم که سیگنال تجربی (معمولاً جریان) حاصل جمع سهم تک تک اجزا است. در زمینه الکتروشیمی تجزیه‌ای جدا کردن سیگنال‌ها با روش‌های مختلفی انجام شده است از آنجایی که این روش‌ها مورد بحث این رساله نمی‌باشند، فقط به ذکر نام این روش‌ها بسنده می‌شود. این روش‌ها شامل فیلتر کردن کالمن، تبدیل فوریه سریع، روش حداکثر انتروپی<sup>۴</sup>، روش نسبت سیگنال<sup>۵</sup> و تبدیل موجک می‌باشند.

---

<sup>۱</sup> Deconvolution

<sup>۲</sup> Peak shape

<sup>۳</sup> Linearity

<sup>۴</sup> Maximum entropy method

<sup>۵</sup> Signal ratio