

تجزیه تحلیل کمی اسانس ها در عطر با استفاده از وضوح منحنی چند متغیره همراه با

کروماتوگرافی گازی دو بعدی جامع

چکیده :

استفاده از وضوح منحنی چند متغیره (MCR) برای ایجاد مدل های کمی چند متغیره با استفاده از داده های بدست آمده از کروماتوگرافی گازی دو بعدی جامع با تشخیص یونیزاسیون شعله ای (GC×GC-FID) بررسی شده و در این جا ارزیابی می شود. الگوریتم MCR برخی از ویژگی های مهم نظیر مزیت درجه دوم و بازیابی پاسخ ابزاری را برای هر مولفه خالص بعد از بهینه سازی با روش حداقل مربعات متناوب (ALS) دارد. یک مدل برای اندازه گیری کمی اسانس روزماری با استفاده از مجموعه کالیبراسیون حاوی غلظت های مشخص اسانس و الکل غلات به عنوان حلال ایجاد شد. منحنی واسنجی که بین غلظت اسانس روزماری و پاسخ ابزاری بدست آمده از الگوریتم MCR-ALS همبستگی برقرار می کند، ایجاد شد و این مدل واسنجی برای پیش بینی غلظت روغن در نمونه های ترکیبی (ترکیبی از اسانس، اسانس آناناس و عطر تجاری) استفاده شد. مقادیر خطای مربع میانگین پیش بینی (RMSEP) و مقادیر خطای مربع میانگین انحراف درصد (RMSPD) بدست آمده به ترتیب برابر با $0.4(V/V)$ و 7.2 درصد بود. به علاوه، دومین مدل ساخته شده و برای ارزیابی صحت روش استفاده شد. یک مدل برای سنجش کمی اسانس علف لیمو ایجاد شده و غلظت آن در مجموعه ارزیابی و نمونه های عطر واقعی پیش بینی شد. RMSEP و RMSPD به ترتیب 0.5 و 6.9 درصد بود و غلظت اسانس علف لیمو در عطر با مقادیر بدست آمده توسط کارخانه مشابه بود. نتایج نشان داد که الگوریتم MCR برای حل کروماتوگرام هدف از نمونه پیچیده و ایجاد مدل های چند متغیره از داده های GC×GC-FID کافی است.

1- مقدمه

سنجش کمی معمولاً یک رشته مطالعاتی قوی در شیمی تحلیلی بوده است. رویکرد مرسوم، مدل واسنجی یا کالیبراسیون تک متغیره برای یک آنالیت می باشد. ضرورتاً، این خود متشکل از همبستگی پاسخ های ابزاری با غلظت های آنالیت هدف می باشد. در کروماتوگرافی گازی (GC) پاسخ ابزاری یک منطقه پیک می باشد که می

توان آن را از طریق انتگرالسیون یا انتگرال گیری سنتی برآورد کرد(1). با این حال بدست آوردن نتایج کمی زمانی می تواند مشکل آفرین باشد که بخواهیم وجود اسانس ها را در عطر ارزیابی کنیم(2).

نخستین گام در رویکرد های مرسوم برای انجام این کار شناسایی نشان گر های شیمیایی خاص در اسانس هدف می باشد. شاخص های نگه داشت برنامه نویسی شده دمایی پیک های ناشناخته با ستون های قطبی و غیر قطبی تعیین شده و همراه با طیف های وزنی یونیزاسیون تاثیر الکترون برای شناسایی صحیح هر پیک(2) لازم است.

برای اسانس های ناشی از چندین کشور، اجزای مشخص اسانس و پیش ساز های بیو سنتتیک عادی که بایستی برای تعریف کیفیت اسانس مطلوب باشد را می توان به عنوان نشانگر ها انتخاب کرد(3). وقتی که برخی از نشان گر ها و یا نسبت های مورد نیاز برای تعیین اسانس شناسایی شد، آن ها را می توان در ترکیب کمپلکس یعنی عطر های تجاری به طور کمی سنجش کرد نتایج برای برآورد مقدار اسانس در ترکیب کمپلکس استفاده شد. مقادیر مرجع برای هر نشانگر یا نسبت های آن ها شامل میانگین، حداقل و حداکثر با در نظر گرفتن تغییرات فصلی و اقلیمی در ترکیب اسانس(3) می باشد.

این روش کلاسیک می تواند همراه کننده باشد به خصوص اگر مقدار این نشانگر شیمیایی پایین تر از استانه سنجش کمی باشد. برای مثال وقتی که شست و شوی همراه¹ وجود داشته باشد، سنجش کمی نشانگر های شیمیایی متوقف می شود زیرا انتگرالسیون پیک می تواند غلط انداز باشد. از این روی، روش هایی که باعث بهبود ظرفیت جدایش و تفکیک می شوند از اهمیت ویژه ای برای این مسائل برخوردار هستند.

کروماتوگرافی گازی دو بعدی جامع (GC×GC) به یک روش معیار برای آشکار سازی نمونه های پیچیده تبدیل شده اند. سیستم (GC×GC) متشکل از کروماتوگراف گاز سنتی با و ستون موئینه که به صورت سری به هم متصل شده اند می باشد به طوری که همه بخش های نمونه حاصل از اولین ستون وارد دومین ستون می شوند و به طور متوالی یا سری تجزیه تحلیل می شوند.

رابط کلیدی که امکان تزریق بخش های کوچک و باریک را از اولین به دومین ستون می دهد، مدولاتور می باشد. تحلیل (GC×GC) حساسیت بالاتر، قابلیت شناسایی بالاتر و قدرت تفکیک بیشتر(5) را دارد. چون

(GC×GC) یک سیستم تفکیک ارتوگنال یا متعامد واقعی را فراهم می کند (وقتی که مکانیسم نکه داشت از اولین و دومین بعد مستقل باشد)، امکان مشاهده توزیعات منظم ترکیبات شیمیایی مشابه در صفحه نگه داشت وجود دارد. به این ترتیب، ترکیبات متعدد کوچک موجود در برخی از اسانس ها را می توان تفکیک کرد، زیرا هر پیک به دو مکانیسم تفکیک تزریق و سپس آن را شناسایی کرد و این ناشی از حساسیت بالاتر آن ها است (7-9).

حتی بدون شناسایی مثبت ترکیبات، همانند تحلیل (GC×GC)، این روش می تواند برای تحلیل اسانس ها برای مثال برای آشکار سازی تغییرات فصلی و منطقه ای و تشخیص مواد تقلبی که با آنالیز جی سی قابل شناسایی نمی باشد استفاده شود. اگرچه (GC×GC) می تواند حساسیت و ظرفیت پیک مورد نیاز را فراهم کند، استفاده از رویکرد مرسوم (استفاده از ترکیبات نشان گذاری شده) برای شناسایی یک نمونه پیچیده به عنوان اسانس در یک ترکیب پیچیده تر نظیر نمونه عطر می تواند یک کار بسیار سخت و خسته کننده باشد.

اندازه گیری کمی یک تک نشانگر شیمیایی معمولاً معمولاً با انتگراسیون سنتی انجام می شو با این حال در این روش سیگنال کراماتوگرافی نشان گر به خوبی مشخص است. دی گودی و همکاران (11) یک روش جایگزین را برای سنجش کمی ترکیبات هدف با استفاده از کالیبراسیون حداقل مربعات جزئی چند سویه پیشنهاد کرده اند و به موجب آن شست و شوی همراه بر نتایج تأثیری ندارد. به علاوه، زنگ و همکاران (12) یک تحلیل عاملی پنجره متحرک جایگزین و روش محدود کننده تکراری را برای استخراج پروفیل خالص به منظور سنجش کمی آنالیت های هدف پیشنهاد کرده اند در مواردی که روش شست و شوی همراه موجود بود.

در مقایسه با کراماتوگرافی گازی سنتی با تشخیص طیف سنجی وزنی (جی سی مس)، مقدار اطلاعات بدست آمده از کروماتوگرام GC×GC FID به طور قابل ملاحظه ای بزرگ تر است. از این روی به جای استفاده از نشانگر شیمیایی برای تعیین کمی تریب کمپلکس در یک نمونه کمپلکس، کروماتوگرام دو بعدی را می توان در سه آنالیز استفاده کرد.

از آن جا که اطلاعات ذاتی بدست آمده از کروماتوگرام GC×GC به طور قابل ملاحظه ای بزرگ تر و پیچیده تر است، تفسیر دستی آن ها می تواند مشکل آفرین و حتی غیر ممکن باشد. در نتیجه، استفاده از یک روش کمومتری توصیه می شود زیرا نتایج مطمئن و غیر ذهنی در اختیار می گذارد (13).

پدرسو و همکاران از راهبرد های کالیبراسیون چند متغیره برای شناسایی مواد افزودنی نفتی با استفاده از داده ای GC×GC-FID (14) استفاده کردند. یگ روش چند متغیره مهم که به فراوانی با داده های GC×GC-FID استفاده نشده است، الگوریتم پیشنهادی توسط تولر و همکاران در 1995، موسوم به وضوح منحنی چند متغیره می باشد (15).

این روش در تجزیه تحلیل ترکیبات پیچیده و مرکب از طریق روش های تحلیلی مختلف (16-20) نظیر کروماتوگرافی با عملکرد بالا متصل به یک دتکتور آرایه دیود مورد استفاده قرار گرفته است (21). تئوری الگوریتم MCR در مقالات قبلی به خوبی مورد بحث و بررسی قرار گرفته است (22-25). مهم ترین ویژگی MCR مزیت مرتبه دومی است که در آن مرحله واسنجی را می توان با نمونه های کوچک به جای مجموعه واسنجی بزرگ ایجاد کرد و به این ترتیب امکان واسنجی ترکیبات اختیار شده حتی در حضور تداخل های غیر موجود در نمونه واسنجی وجود دارد. در الگوریتم MCR، مجموعه داده ها به دو ماتریس تجزیه می شود که یکی مربوط به پروفیل های غلظت و سایر پروفیل های ابزاری است.

این دو ترکیب به طور تکراری با مجموعه داده ها از طریق روش حداقل مربعات جایگزین تعدیل می شود که با یک برآورد اولیه از پروفیل های ابزاری آنالیت خالص شروع می شود. در طی بهینه سازی ALS، چندین عامل محدود کننده نظیر انتخاب پذیری و بسته شدن را می توان برای محلول های شیمیایی به کار برد. شکل 1 نشان می دهد که چگونه الگوریتم MCR را می توان با داده های GC × GC-FID در یک ترکیب دو جزئی استفاده کرد.

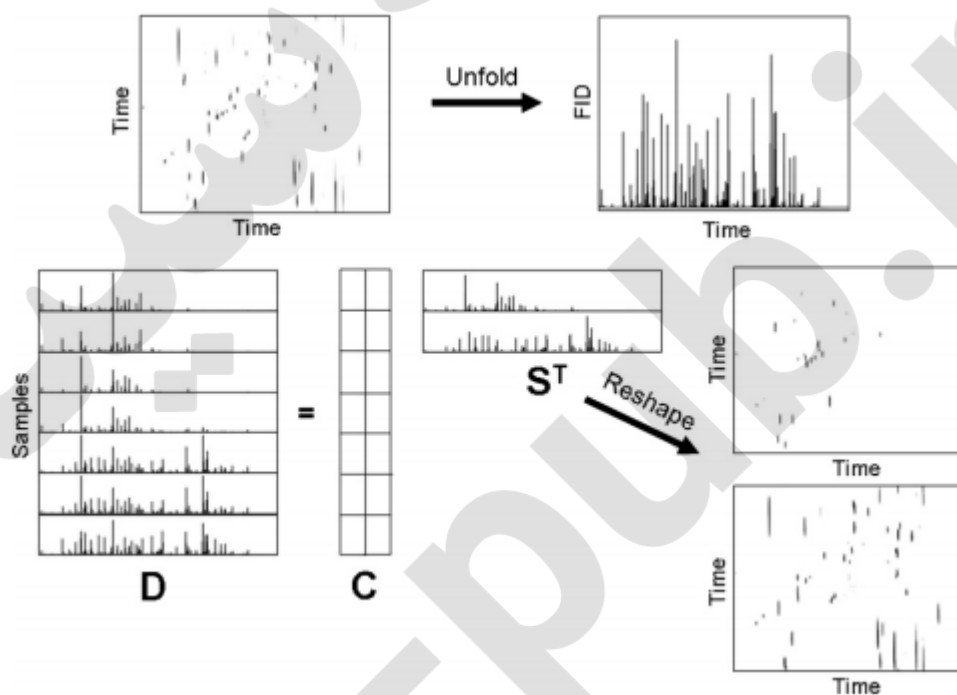
نخستین گام، آشکار سازی کروماتوگرام های GC × GC-FID از ماتریس به یک بردار است. سپس، بردار های همه نمونه ها در خطوط ماتریس دی داده های دو بعدی قرار می گیرند که به ماتریس پروفیل های غلظت C و ماتریس با کروماتوگرام های هر جز خالص S تجزیه می شوند.

در نهایت، بعد از بهینه سازی ALS، بردار های بدست آمده در ماتریس S به کروماتوگرام های GC × GC-FID دو بعدی تغییر داده می شود و منحنی واسنجی را می توان با استفاده از داده های موجود در ماتریس C ایجاد کرد. به این ترتیب، ترکیب GC × GC-FID و MCR-ALS برای تحلیل گر، پروفیل های ابزاری از هر ترکیب

خالص علاوه بر اطلاعات کمی ارایه می کند. در نتیجه این بهترین ترکیب برای حل مسائل پیچیده مربوط به یکی از اهداف نهایی در شیمی تحلیلی است.

در این مقاله، ما استفاده از روش MCR-ALS را برای تجزیه تحلیل داده های GC×GC-FID پیشنهاد می کنیم. به منظور ارزیابی امکان سنجی یا امکان پذیری این روش، سنجش کمی اسانس روزماری در نمونه های حاوی تداخل (اسانس آناناس یا عطر تجاری) که در مجموعه واسنجی وجود نداشت انجام شد که مزیت درجه دومی الگوریتم را ارزیابی می کند.

به علاوه، مقدار اسانس علف لیمو در عطر های تجاری برای ارزیابی صحت روش پیشنهادی به طور کمی اندازه گیری شد.



شکل 1

Sample	Essential oil of rosemary	Pineapple essence	Perfume #1
V1	8.0	-	-
V2	12.0	-	-
V3	5.0	2.0	-
V4	4.0	4.0	-
V5	5.0	10.0	-
V6	5.0	6.0	-
V7	8.0	4.0	-
V8	4.0	-	6.0
V9	6.0	-	80.0
V10	5.0	-	95.0

جدول 1

Sample	Essential oil of lemon grass	Pineapple essence	Perfume# 2 essence
V11	8.0	-	-
V12	10.0	-	20.0
V13	5.0	-	20.0
V14	5.0	20.0	-
S1 ^a	8.0-9.0	-	-
S2 ^a	8.0-9.0	-	-

جدول 2

2-2 مواد و روش ها

1-2 نمونه ها و مواد

اسانس روزماری، اسانس سنتتیک آناناس، الکل و یک عطر تجاری از فروشگاه های کامپیناس برزیل برای ارزیابی مدل کمو متریک خریداری شد. نمونه های واسنجی با رقیق سازی اسانس روز ماری در الکل در غلظت های 2.5٪، 5، 7.5، 10، 15 درصد به کار برده شد. برای نمونه های ارزیابی، اسانس آناناس و و یک عطر تجاری به صورت تداخل افزوده شد. اولین تداخل برای شبیه سازی نمونه شبه عطر انتخاب شد.

این ترکیب ویژه در عطر های تجاری دیگر استفاده نشده است. دومین ماده افزودنی برای ایجاد یک نمونه با پیچیدگی بالاتر برای ارزیابی مدل کمو متری انتخاب شد. ترکیب نمونه های ارزیابی در جدول 1 نشان داده شده است. برای ارزیابی صحت روش MCR-ALS، دومین مجموعه داده ها برای اندازه گیری کمی اسانس علف لیمو در عطر تجاری ایجاد شدند که حاوی این اسانس است.

اسانس علف لیمو که یک اسانس حاوی اجزای اصلی این عطر است (بدون اسانس علف لیمو) و دو نمونه عطر از بچ های مختلف توسط کارخانه ارایه شد. در ابتدا، یک مدل کالیبراسیون با رقیق سازی اسانس در غلظت های 2.5، 5، 7، 10.5 و 15 درصد در الکل غلات ایجاد شد. نمونه های ارزیابی با معرفی اسانس آناناس و اسانس عطر تجاری به صورت مواد افزودنی برای تحریک نمونه های با پیچیدگی پایین و بالا تهیه شدند. ترکیب نمونه های ارزیابی در جدول 2 نشان داده شده است. پس از آن، مدل برای سنجش کمی مقدار اسانس علف لیمو در نمونه های عطر #2 استفاده شد.

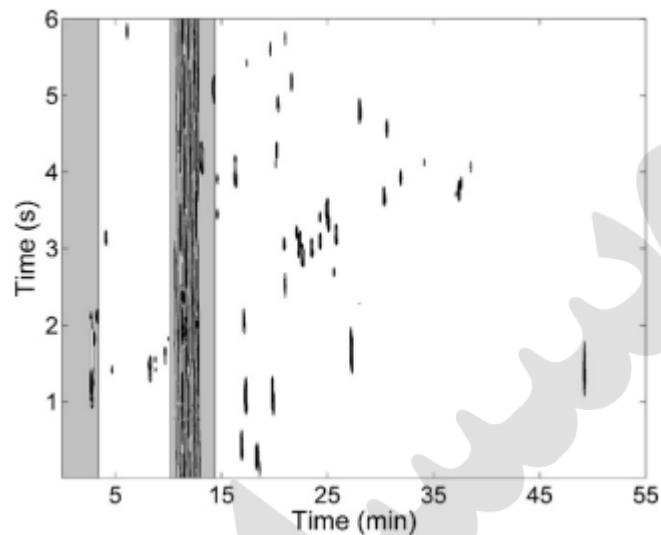
GC×GC-FID 2-2

نمونه GC×GC-FID بر اساس HP-6890 Series GC-FID متصل به یک اتو سمپلر مایع مدل 7263 (Hewlett-Packard, Wilmington, DE) و متصل به یک انژکتور (در حالت جدا گانه، نسبت

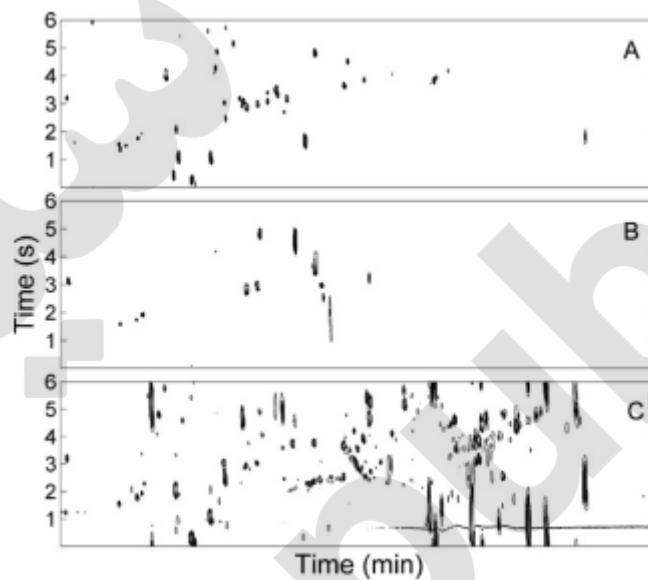
تفکیک 1:200) می باشد. هیدروژن (0.6 میلی لیتر بر دقیقه) به عنوان گاز حامل استفاده شد. نمونه از مدولاتور کرایوژنیک آزمایشگاهی استفاده می کند. مایع کرایوژنتیک N₂ در نیتروژن مایع (LN₂) قرار دارد. جریان N₂ با دو دریچه سلنویید آسکو سه راه ایجاد شد. فرمان این شیر ها با DAQPad-6015 16 bits AD/DA کنترل می شود که توسط نرم افزار آزمایشگاهی ایجاد شده با استفاده از محیط برنامه نویسی LabView v8.2 و متصل به یک کامپیوتر شخصی دو هسته ای AMD Athlon4600 توسعه یافت. مجموعه ستون متشکل از ستون HP-5 poly(5% m×0.25 mm×0.25 m) و ستون diphenyl/95%dimethylsiloxane(Agilent Technologies, Wilmington, DE) متصل به یک کنکتور به یک ستون گلیکول پلی اتیلن 10 Supelcowax 10 (Supelco, Bellefonte, PA, USA) بود. در همه دور ها، دوره مدولاسیون به صورت 6 ثانیه در نظر گرفته شده و فرکانس کسب داده ها به صورت 100 هرتز بود. برنامه دمایی آون به صورت 60 تا 250 درجه در 3 درجه بر دقیقه. دمای تزریق و شناسایی برابر با 250 درجه بود. کروماتوگرام ها از طریق نرم افزار کمو استیشن بدست آمده و رقمی سازی شدند. به منظور برآورد اشتقاق زمان های نگه داشت در هر دو بعد، 5 تکرار از اسانس روزماری، در 30 درصد در الکل غلات تزریق شد.

2-3 تجزیه تحلیل کمی

کروماتوگرام های GC×GC از نرم افزار های کماتو استیشین به متلب 6.5 (Mathworks, Natick, MA, USA) و نیز فایل های ASCII استخراج شدند. کروماتوگرام ها با استفاده از یک الگوریتم از <http://synoveclab.chem.washington.edu/> دانلود شد (26). MCR-ALS در اینترنت و در سایت <http://www.mcrals.info/> موجود است.



شکل 2



شکل 3

3-نتایج و بحث

کروماتوگرافی GC×GC بدست آمده برای نمونه حاوی 15 درصد اسانس رزماری الکل در شکل 2 نشان داده شده است که در آن یک پیک در $10.5 \approx 1tR$ دقیقه به صورت یک لایه در همه فضا های دو بعدی دیده شد. این پیک به صورت شست و شوی همراه گلیکول شناسایی شد که برای اهداف انحلال استفاده شده و به عنوان عوامل تثبیت کننده عمل می کند.

به این ترتیب، حضور آن‌ها در بیشتر عطرها انتظار می‌رود. به دلیل ماهیت فوق‌العاده قطبی این گونه‌ها، آن‌ها فعل و انفعالات بسیار قوی با دومین ستون نشان داده و به این ترتیب به شکل دو بعدی با پیک‌های بزرگ‌تر رقیق‌سازی می‌شوند. این‌چنین به نمونه‌ها در طی آماده‌سازی افزوده نشدند. بلکه در روغن رزماری و اسانس آناناس وجود داشته و در عطرها استفاده شدند. در طی پردازش داده‌ها، مشاهده شد که این منطقه حاوی سیگنال‌های فوق (10.2 min < 1tR < 14.4 min) و نیز سیگنال شروع کراماتوگرام است که در آن مواد رقیق شده حلال اطلاعات کمی را نشان نمی‌دهد و به این ترتیب آن‌ها از مجموعه داده‌های مورد استفاده برای ایجاد مدل کمومتری بهره می‌برند.

شکل 3 کروماتوگرام‌های بدست آمده برای اسانس رزماری، آناناس و عطر #1 را بدون منطقه‌های حذف شده نشان می‌دهد که می‌توان گفت نمونه‌ها دارای ترکیبات مشابه و برخی ترکیبات با 1TR-2TR در یک محل است. از این روی انتظار می‌رفت که یک نمونه حاوی اسانس رزماری و اسانس آناناس یا عطر دارای کروماتوگرام GC×GC با شست و شوی همراه در برخی مناطق باشد.

شکل 4 کروماتوگرام‌های بدست آمده نمونه‌های ارزیابی V5-V9 را نشان می‌دهد که موید این است که این شست و شو‌های همراه وجود دارند. الگوریتم MCR برای ایجاد مدل کمومتریک در راستای سنجش اسانس رزماری در نمونه‌های با مواد تقلبی که در نمونه‌های کالیبراسیون دیده نشد استفاده شد زیرا این چندین ویژگی مهم را نظیر مزیت درجه دومی دارد.

انحراف در زمان‌های نگه‌داشت در هر دو بعد، یک موضوع بسیار رایج و مشترک در کرامانوگرافی‌های روزانه می‌باشد و از این روی در صورتی که کمومتریک به داده‌های کراماتوکرافی خام افزوده شود نتایج غلط حاصل خواهد شد.

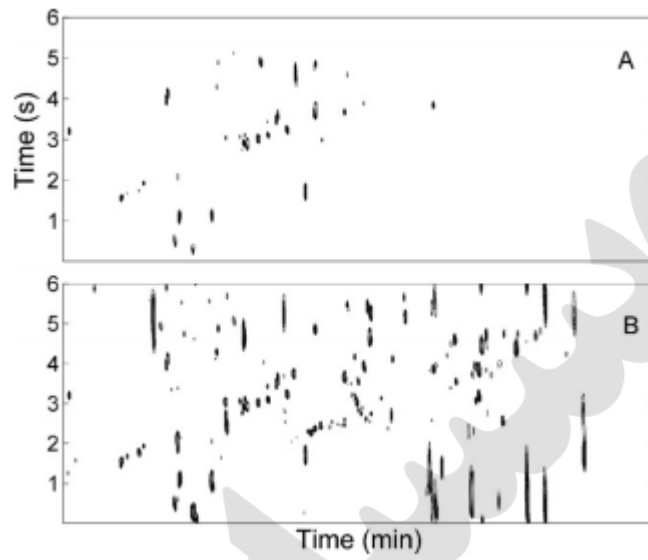
از این روی انحراف یک برآورد از طریق تغییرات زمان نگه‌داشت در هر دو بعد با تزریق اسانس رقیق شده رزماری و 8 پیک با قطبیت‌های مختلف و نقاط جوش مختلف پایش شد. انحرافات از زمان نگه‌داشت در اولین بعد مشاهده شد. با این حال مقادیر برای انحراف معیار زمان نگه‌داشت در دومین بعد از 20 تا 77 ms برای پیک‌های پایش شده متغیر بود.

اگرچه این مقادیر برای تحلیل کراماتوگرافی گاز سنتی غیر معنی دار است، می توان گفت که عرض پیک برای GC×GC معمولا 80-400 ms بوده و این نتایج را به خطر می اندازد. برای حل این مسئله، همه کراماتوگرام های GC×GC باز شده و با استفاده از مسیر پیک مچ قبل از مدل سای همسو سازی شدند. همان طور که قبلا گفته شد برای استفاده از الگوریتم MCR-ALS، یک برآورد اولیه از داده های تجربی لازم است.

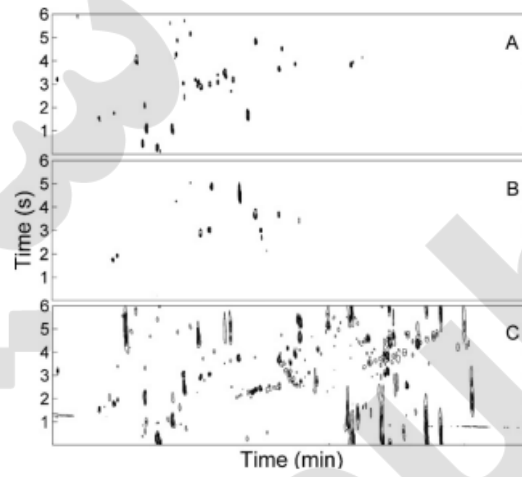
در اولین بخش از این کار، کراماتوگرام های بدست آمده برای نمونه های خالص اسانس روز ماری، اسانس آناناس و عطر #1 برای برآورد های اولیه استفاده شد. در طی بهینه سازی ALS مدل، محدودیت های انتخاب پذیری برای غلظت ها و محدودیت های غیر منفی بودن برای غلظت ها و کراماتوگرام ها استفاده شدند.

چون همه نمونه ها برای ایجاد مدل استفاده شده و تنها برای ایجاد مدل های واسنجی در نظر گرفته نشده بودند، محدودیت انتخاب پذیری برای مدل سازی حضور و غیاب مواد تقلبی در نمونه ها استفاده شد که از مسائل ابهام چرخشی در نتایج وضوح اجتناب می کند. کراماتوگرام های حل شده توسط مدل برای اسانس رزماری، اسانس آناناس و عطر 1 در شکل 5 نشان داده شده است. مقایسه شکل های 3 و 5 نشان می دهد که تشابه بالایی بین کراماتوگرام ها برای نمونه های خالص و کروماتوگرام های حل شده توسط مدل MCR وجود دارد. سپس یک منحنی واسنجی با استفاده از نتایج غلظت بدست آمده از مدل و غلظت مرجع نمونه های واسنجی بدست آمد (جدول 1) که در آن ضریب همبستگی 0.996 بدست آمد. پیش بینی غلظت اسانس رز ماری در نمونه های ارزیابی با درون یابی به منحنی واسنجی نتایج غلظت ارایه شده توسط مدل MCR باری این نمونه ها انجام شد.

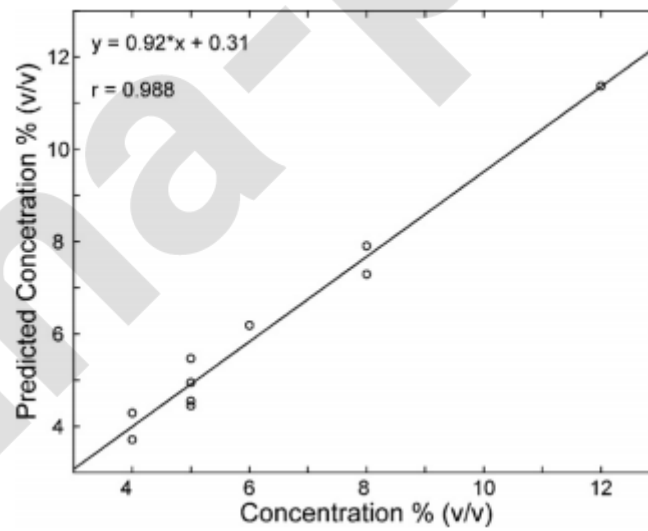
جدول 3 که غلظت پیش بینی شده را برای اسانس رزماری و خطای مطلق را برای نمونه ارزیابی نشان می دهد، امکان ارزیابی صحت و مناسبت روش پیشنهادی را در اختیار می گذارد. نمودار غلظت پیش بینی شده در برابر غلظت مرجع ترسیم شده و ضریب همبستگی 0.988 بدست آمد. خطای مربع میانگین ریشه انحراف درصد و خطای مربع میانگین ریشه ای مقادیر پیش بینی به ترتیب 7.2 و 0.4 درصد بود که در آن $y_{pred}(i)$ به ترتیب غلظت های مرجع و پیش بینی شده اسانس رزماری در i امین نمونه است و N تعداد نمونه های پیش بینی است.



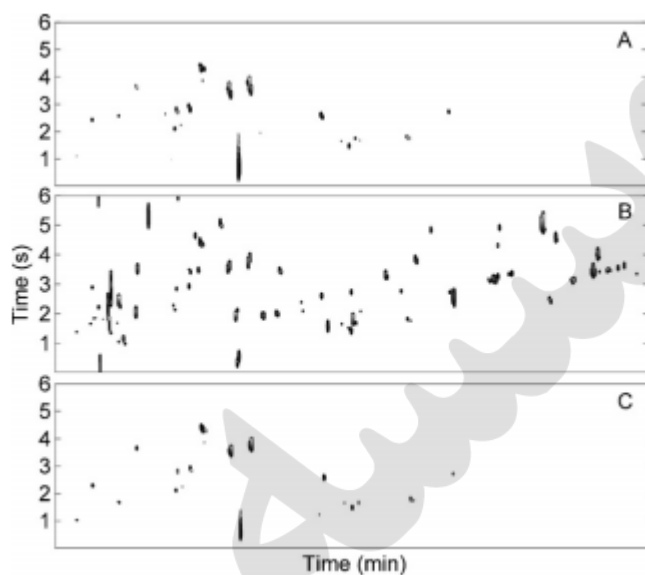
شکل 4



شکل 5



شکل 6



شکل 7

Sample	Real	Predicted	Absolute errors
V11	8.0	8.5	0.5
V12	10.0	9.3	-0.7
V13	5.0	5.4	0.4
V14	5.0	5.3	0.3
S1	8.0-9.0	8.7	-*
S2	8.0-9.0	8.2	-*

جدول 4

MCR-ALS با پیش بینی غلظت اسانس علف لیمو در نمونه های ارزیابی و در دو نمونه عطر 2 ارزیابی شد. روش واسنجی به طور مشابه برای اسانس رزماری توصیف شد. کروماتوگرام های نمونه های خالص اسانس علف لیمو، اسانس آناناس و عطر 2 برای برآورد های اولیه مورد نیاز برای الگوریتم MCR-ALS بدست آمد. غلظت هر جزء در مجموعه ارزیابی و نمونه عطر در جدول 2 ارائه شده است.

منحنی واسنجی با استفاده از نتایج غلظت برای اسانس علف لیمو با استفاده از کروماتوگرام حل شده توسط مدل برای اسانس در برابر غلظت مرجع نمونه های واسنجی ایجاد شد و در نهایت ضریب همبستگی 0.983 بدست آمد.

شکل 7 الف اسانس خالص علف لیمو، ب: نمونه تجاری پ: پروفیل باز یابی شده برای اسانس علف لیمو در نمونه عطر واقعی.

به منظور پیش بینی غلظت اسانس در نمونه های عطر و ارزیابی، نتایج ارایه شده توسط MCRALS در منحنی واسنجی درون یابی شده و نتایج در جدول 4 ارایه شده است. خطای مربع میانگین ریشه ای انحراف درصد و خطای پیش بینی به ترتیب 6.9 و 0.5 درصد بود. مقادیر بدست آمده برای نمونه های عطر برای محاسبه RMSEP و RMSPD استفاده نشد زیرا عرضه کننده تنها طیفی از اسانس های علف لیمو را در اختیار گذاشت. نتایج حاصل شده توسط الگوریتم MCRALS نشان می دهد که رویکرد پیشنهادی را می توان برای بازیابی یک پروفیل از ترکیبات پیچیده استفاده کرد. کروماتوگرام های اسانس روزماری و علف لیمو از ترکیبات مرکب و اسانس عطر و اناناس بدست آمد و برای سنجش کمی این اسانس ها استفاده شد گه ترکیبات پیچیده ای از چند جزء است زیرا آن ها تک گونه بودند.

روش پیشنهادی می تواند یک جایگزین خوب برای اندازه گیری کمی و سنجش کمی تک نشان گر در ترکیبات پیچیده باشد: کل کراماتوگراف بازیابی شده برای پیش بینی غلظت ترکیب به جای مقدار پیک یا نسبت های آن ها استفاده می شود. این نتایج نشان می دهد که الگوریتم MCR-ALS قادر به کار با داده های بدست آمده از GC×GC-FID است که ترکیبی از مزیت های GC×GC-FID نظیر قابلیت شناسایی بالا، حساسیت و انتخاب پذیری بالا را دارد و ویژگی های روش های MCR ALS نظیر مزیت درجه دوم و وضوح کراماتوگرام ها برای هر ترکیب خالص در نمونه های پیچیده مطرح می شود.

4- نتیجه گیری

نتایج نشان می دهد که الگوریتم MCR-ALS را می توان برای برآورد مدل های واسنجی چند متغیره با داده های بدست آمده از GC×GC-FID استفاده کرد که چندین مزیت نسبت به جی سی اف ای دی سنتی دارد نظیر قابلیت تشخیص بالاتر، قدرت حساسیت و قدرت وضوح. در این روش، این مزیت ها را می توان با ویژگی های روش MCR-ALS ترکیب کرد نظیر مزیت درجه دوم گه برای تحلیل اجزای پیچیده در نمونه های پیچیده استفاده می شود.

این تریب GC×GC-FID + MCR-ALS به طور موفق در سنجش کمی اسانس روزماری حتی در حضور مواد خارجی در نمونه ها تست شد. در الگوریتم MCR، مجموعه داده ها به دو ماتریس تجزیه می شود که یکی مربوط به پروفیل های غلظت و سایر پروفیل های ابزاری است. یک مدل برای سنجش کمی اسانس علف لیمو ایجاد شده

و غلظت آن در مجموعه ارزیابی و نمونه های عطر واقعی پیش بینی شد. RMSEP و RMSPD به ترتیب 0.5 و 6.9 درصد بود و غلظت اسانس علف لیمو در عطر با مقادیر بدست آمده توسط کارخانه مشابه بود. نتایج نشان داد که الگوریتم MCR برای حل کروماتوگرام هدف از نمونه پیچیده و ایجاد مدل های چند متغیره از داده های GC×GC-FID کافی است. مقادیر خطای مربع میانگین پیش بینی (RMSEP) و مقادیر خطای مربع میانگین انحراف درصد (RMSPD) بدست آمده به ترتیب برابر با 0.4 (V/V) و 7.2 درصد بود. به علاوه، دومین مدل ساخته شده و برای ارزیابی صحت روش استفاده شد. نتایج حاکی از آن است که ترکیب این دو روش می تواند ابزاری قوی برای حل سیگنال های کروماتوگرافی در نمونه های با ترکیبات نامشخص و نیز سنجش کمی اجزای پیچیده در فرمولاسیون هایی نظیر محصولات عطر و دست شویی باشد.