استحداث برنامج حاسوبي باستخدام ال Simplex Optimization لتحديد الطريقة الفضلى في قياس عنصر الكروم في الأنسجة الحيوية

سميرة حسين حمد و محمد عفان الحمداني

وزارة العلوم والتكنولوجيا *كلية العلوم/جامعة بغداد*

(NJC)

(تاريخ الاستلام 2 / 12 /2004) **(تاريخ القبول 4 /9 / 2005)**

الخلاصة

أستحدث برنامج حاسوبي باعتماد طريقة ال Simplex optimization وباستخدام ال Mathlab Ver. 6.1 على نموذج بايولوجي مرجعي نوع (MA-A1) ،ادخلت العوامل المتغيرة (وزن المادة المأخوذة، نـوع الحـامض المستخدم ، حجم التخفيف للنموذج، والإيعاز المستحصل من جهاز ال (AAS) على هيئة مصفوفة .

ولان الكروم يعاني تلوث من اثر الكروم الناتج من غبار الجو لذا يعطي نتيجة تزيد على القيمة الحقيقية. وعلى هذا الأساس فقد وضع شرطان في البرنامج هما: المقارنة بين القيمة المستحصلة من البرنامج الاحصـائي (القيمـة النظرية) والقيمة الحقيقية للنموذج القياسي المرجعي والاخر شرط الحصول على أقل استجابة للجهاز والتـي تكـون أقرب الى القيمة الحقيقية لعنصر الكروم في النموذج . نفذ البرنامج وتم الحصول على نتيجة واحـدة اعتمـاداً علـى الشرط المدخل، بعدها عينت النتيجة والمتمثلة بنقطة واحدة على المنحني الخاص بعنصر الكروم والذي رسـم بـين الخطأ النسبي E% والتركيز المستحصل من الجهاز لكل حامض مستخدم ،إذ اعطى هذا المنحني أقل خطأ مطلـق E عند أستخدام معادلة من الدرجة الثانية.

بينت النقطة ان المزيج الحامضي $(HNO_3:H_2O_2)(1:1)$ هو الأفضل عند قياس عنصر الكـروم كمـا بينـت الظروف الأنسب لأعطاء هذا التركيز .لقد بينت النتائج إمكانية استخدام هذا البرنامج المستحدث لقياس تراكيز عناصر

أخرى بتغيير المصدر أو المادة المراد قياس العنصر فيها بإدخال ظروف أخرى وحسب التجربـة لتعيـين أفضـل الظروف وبطريقة سريعة .

Abstract

A computational investigation has been used to chose the best acid which gave the real concentration of chromium in Certified Reference Material (C.R.M) type (MA-A1) (known concentration of chromium) .

A concentration of chromium which obtained from the Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) of (C.R.M) were input using Mathlab Ver.6.1 program and simplex optimization method .

The program was written and the condition of experiment such as (weight of substance, type of acid, dilution factor and the response of AAS) were input as a matrix .

In order to reduce the contamination of chromium which come from dust , tow conditions were input in the program , the first one is the comparison between the real concentration and the concentration which was obtained from AAS and the second one is to obtain the smaller concentration of chromium in the substance (C.R.M) .

In this paper the results has been represented by one point on the curve (which is related to the absolute error as a function of the concentration for each acid) depend on a such condition . this curve gave a low absolute error using second order ordinary equation , the point showed that the ($HClO_4$:H_2O_2)(1:1) is the best mixture for chromium analysis. The computational results showed that its possible to measure concentration of other elements for different source and hens deferent input conditions depend on such experiment using this new program.

المقدمة

يعتبر عنصر الكروم من العناصر المهمـة فـي الجسم لدوره في هضم الكاربوهيدرات والشحوم، وهو من العناصر التي تدخل كأساس في تنظيم السكر بالدم ضمن الحدود الطبيعية لكن أهميته في نظـام ايـض السكر غير واضحة لحد الان [1].

والكروم من العناصر السمية والحد المسموح منـه في الجسم(50-200) مـايكروغرام/يـوم [3] وهـو يمتص في الأمعاء الدقيقة والتعرض الحـاد لكميـات كبيرة من الكروم فيسبب حساسية وقرحة في الأنف [2] ، أما التعرض بشكل مستمر يسبب سـرطان الرئـة، وان عدداً من البحوث أثبتت أن الكروم يعتبـر مـن العناصر المسرطنة [3].

ونظراً لأهمية الكروم فقد تعددت طرائق تقـديره وتحديد الظروف الملائمة لتحليلـه وتعتبـر طريقـة Simplex optimization من الطرائق المثالية في تحديد أفضل الظروف الملائمـة لتحليـل نمـوذج أو تحديد طريقة معينة في تحليل نموذج ما وتستخدم عادة في بحوث العمليات [4] .

في التحليل الكيميائي تحدد هذه الطريقـة الظـروف الفضلى لإيجاد أفضل استجابة أو أقل نسـبة خطـأ وتعطى على هيئة نقطة واحدة علـى المنحنـي مـع الظروف الملائمة لهـذه النقطـة .وتعتمـد طريقـة simplex optimization على المعادلات آلاتية [5]:

Factors

	A	B	C	D	E
Vertix 1	a1	b1	c1	d1	e1
Vertix 2	a2	b2	c2	d2	e2
Vertix 3	a3	b3	c3	d3	e3
Vertix 4(rejected)	a4	b4	c4	d4	e4
Vertix 5	a5	b5	c5	d5	e5
Vertix 6	a6	b6	c6	d6	e6
(i) Sum(excluding vertix 4)	a7	b7	c7	d7	e7
(ii) Sum/k(excluding Vertix 4)	a8	b8	c8	d8	e8
(iii) Rejected vertix(i.e.4)	a9	b9	c9	d9	e9
(iv) Displacement=(ii)-(iii)	a10	b10	c10	d10	e10
(v) Vertix 7=(ii)+(iv)	a11	b11	c11	d11	e11

استخدم برنـامج ال Mathlab Ver 6.1 لتطبيـق طريقة ال Simplex Optimization في هذا البحث وهو برنامج حديث تتوفر فيه إمكانية التطبيق المباشر للمعادلات المدخلة واستخدام الأشـكال فـي تمثيـل البيانات إحصائيا[6]

طريقة العمل

قياس النماذج :

قياس عنصر الكروم في المادة البايولوجية المرجعيـة (MA-A1) بعد هضمها بعـدد مـن الحـوامض أو مزيجاتها بمطياف الامتصاص الذري اللهبي (Flame Atomic Absorption Spectrometer (FAAS)(، جدول رقـم (1) وتثبيـت التراكيـز الخاصة بكل حامض كما ثبتت الايعـازات الخاصـة بعنصر الكروم والمستحصلة من الجهاز مع الظروف هيئة على شكل مصفوفة، جدول رقم (2)

جدول رقم (1): تركيز الكروم في المادة المرجعية الموثقة بأستخدام عدد من الحوامض المركزة

s	Cr Conc. C.V=1.1 (ppm)			
	A.V (ppm) ± SD	E	E%	Rec%
Conc. HNO_3	1.99±0.1	0.89	80.9	119.1
(5:1) (HNO_3:$HClO_4$)	1.47±0.22	0.37	33.6	133.6
(4:1) (HNO_3:$HClO_4$)	1.6±0.12	0.5	45.4	145.4
(3:1) (HNO_3:$HClO_4$)	1.89±0.11	0.79	71.8	171.8
(2:1) (HNO_3:$HClO_4$)	1.73±0.15	0.63	57.2	157.2
(1:1) (HNO_3:$HClO_4$)	0.88±0.08	0.22	20.0	80.0
(1:1) (HNO_3:H_2O_2)	1.34±0.15	0.24	21.8	121.8
(1:1) ($HClO_4$:H_2O_2)	1.12±0.03	0.02	1.8	101.8
(4:1) (HNO_3:HCl)	1.57±0.11	0.47	47.2	142.7
(1:1) (HCl:H_2O) after ashing at 450°C	1.21±0.09	0.10	10	110.1
(4:1) (HNO_3:$HClO_4$) after ashing at 450°C	1.99±0.17	0.80	80.9	180.9
(1:1) (HNO_3:H_2O_2) after ashing at 450°C	2.03±0.12	0.93	84.5	184.5

C.V : Certified value, A.V : Analytical value, Rec%: Recovery %
E%: Error percent ,E: Error

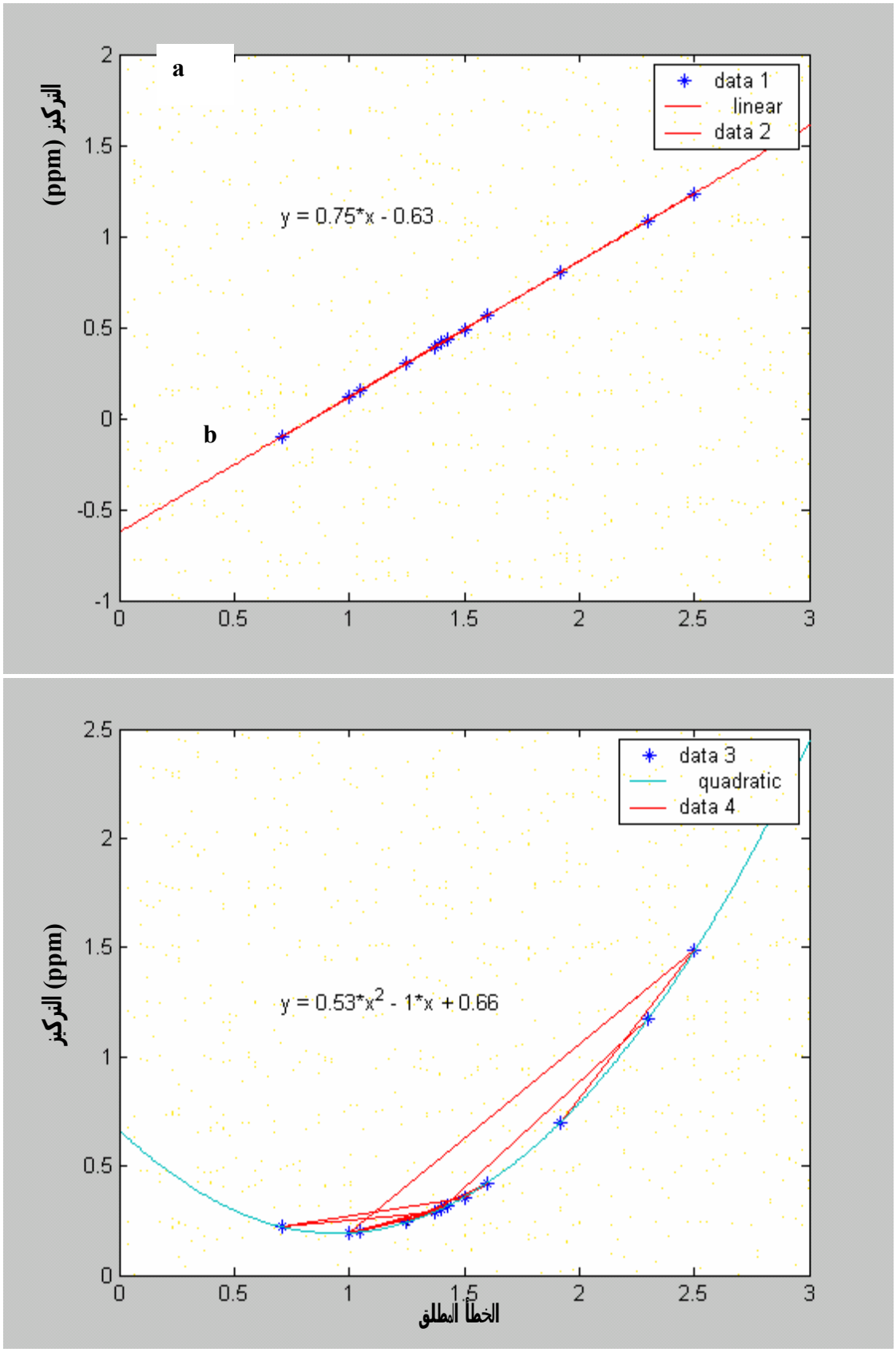
جدول رقم (2) :الظروف او العوامل الداخلة في التجربة

Conc (ppm)	Dilution volume	Wieght (g)	No. of acid
2.3000	25.0000	0.3000	1.0000
1.4000	25.0000	0.3000	2.0000
1.2500	25.0000	0.3000	3.0000
1.6200	25.0000	0.3000	4.0000
1.5000	25.0000	0.3000	5.0000
0.7100	25.0000	0.3000	6.0000
1.3700	25.0000	0.3000	7.0000
1.0500	25.0000	0.3000	8.0000
1.4300	25.0000	0.3000	9.0000
1.0000	25.0000	0.3000	10.0000
2.5000	25.0000	0.3000	11.0000
1.9200	25.0000	0.3000	12.0000

النتائج والمناقشة

1- رسم منحني التركيز :

بعد قياس المحاليل واستحصال التراكيـز من جهاز ال FAAS تم استخراج الخطـأ المطلـق باعتماد التركيز الحقيقي للنموذج المرجعي إذ تم رسم المنحني بين الخطأ المطلق والتركيز المستحصل مـن الجهاز(علماً أن الاستجابة مصـححة وأن الممتصـية الخلفية تساوي صفر) لكل حامض مستخدم في الهضم ، إذ ان رسم المنحني كان بطريقتين الأولى باعتمـاد المعادلة من الدرجة الأولى والأخرى باعتماد المعادلة من الدرجة الثانية .شكل رقم (1a,b).



شكل رقم (1) : العلاقة بين تركيز الكروم والخطأ المطلق
a. معادلة من الدرجة الأولى b .معادلة من الدرجة الثانية

إذ يلاحظ أن المنحني ذي المعادلة من الدرجة الثانيـة أعطى اقل خطأ ممكن لذا تم اعتمادهـا فـي تعيـين التركيز المثالي لعنصر الكروم.

البرنامج المستحدث

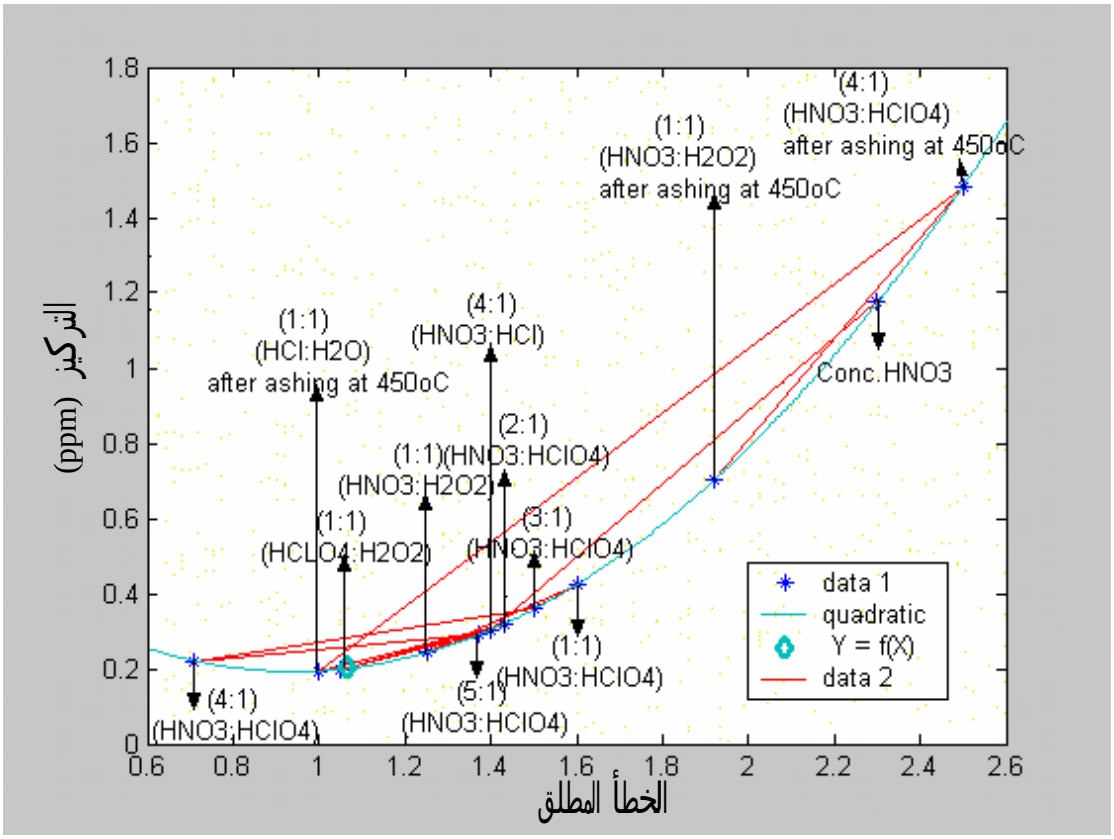
بعد قياس النماذج والحصول على التراكيـز الخاصة بعنصر الكروم تم إدخال العوامـل الخاصـة بالتجربة (وزن النموذج، عامل التخفيف، الحـامض المستخدمة في الهضـم والإيعـاز المستحصـل مـن الجهاز) على شـكل مصـفوفة بتطبيـق البرنـامج المستحدث آلاتي:

```
clc
clear all
a=[2.3 25 .3 1;1.4 25 .3 2;1.25 25 .3 3;1.62 25 .3 4;1.5 25 .3
5;.71 25 .3 6;1.37 25 .3 7;1.05 25 .3 8;1.43 25 .3 9;1 25 .3
10;2.5 25 .3 11;1.92 25 .3 12];
b=a(:,1)*(.3/25);
[n,m]=size(a);
e=.001;
d=b(1);
a(:,4)=b
while d >=.0132
mn1=a(1,1);k=1;
for k=2:n
    if mn1>a(k,4)
        mn1=a(k,4)
        l=k;
    end
end
I3=a(l,:)
a(l,4);l
    a(l,:)=[];
a1=a;
I=sum(a1);
```

```
I2=mean(a1);
I4=I2-I3;
nv=I2+I4;
a1(n,:)=nv
m1=a1
d=nv(1)
end
%xy1=m1(n,1)
 %x=[2.3 1.4 1.25 1.6 1.5 .71 1.37 1.05 1.43 1 2.5 1.92];
%y=[1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12];
%p=polyfit(x,y,2)
%x11=polyval(x,p)
%plot(x11,p)
```

إذ كتب البرنامج باعتماد طريقـة ال simplex optimization وكما هو موضـح فـي البرنـامج ووضع شرط المقارنة بين القيمة النظرية المستحصلة من البرنامج وبين القيمة الحقيقية للنمـوذج المرجـع وشرط آخر هو أن تكون الاستجابة المعتمدة هي أقـل استجابة هذا لأن الكروم يعاني من تلوث اثـر غبـار الجو فيعطي نتيجة أعلى من المطلوب .

نفذ البرنامج وتم الحصول على نقطة واحـدة تمثـل التركيز الأمثل لعنصر الكروم في المادة المحللة مـع الظروف الملائمة لهذا التركيز وعينت النقطـة علـى المنحني ذي المعادلة من النوع الثاني إذ كـان موقـع النقطة عند اقل خطأ نسبي على المنحني ،شكل رقـم (2).



شكل رقم (2): العلاقة بين التركيز المستحصل من برنامج ال Mathlab 6.1 وبطريقة Simplex Optimization والخطأ المطلق وتعيين النقطة المثالية والمتمثلة باالحامض المثالي

ولوحظ تطابق القيمة النظرية مع القيمة العمليـة المستحصلة (في بحوث سابقة) [7] من الجهاز عنـد نفس الحامض والتي تمثل القيمـة الحقيقيـة لعنصـر الكروم في النموذج، وبالتالي نكون قـد تمكنـا مـن استحداث برنامج يمكننا من تعيين أفضـل الظـروف الملائمة لأعطاء التركيز الأمثل لأي عنصر مع تغيير شرط الإدخال أي (المراد أعلـى اسـتجابة أم أقـل استجابة) كما يمكن استخدام نفس البرنـامج لتعيـين تركيز العنصر نفسه باختلاف المادة المـراد قيـاس العنصر فيها.

References

1. Richard C.T.; Albert B.; David H.; and Robert R. “Clinical Laboratory Medicine”(London)(1992),PP371, 373.
2. John S.W.; and Christy M., “Minerals for Good Health” American Council on Pharmaceutical Education (ACPE) (2000),P83-91.

3. Sherif L.R.; and Howard H., ***Cancer Research***, 1984, **44**, 5390.
4. James N. Miller and Jane C. Miller "Statistics for Analytical Chemistry" 2nd. Ed.(London)(1988),P: 207
5. James N. Miller and Jane C. Miller "Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry"(London)(2000),P: 207
6. Duane H. and Bruce L. " Student edition in Matlab version5(United States America)1st.Ed.(1997).
7. Samera H.H.; "A MS.c thesis Submitted to the College of Science, University of Baghdad".(2002).