

جداسازی و پیش تغلیظ مقادیر بسیار کم یون آهن با استفاده از مولکول نگاری پلیمری و کاربرد شبکه عصبی مصنوعی در پیشگویی بازده استخراج آن

سید حسین هاشمی*

چابهار- دانشگاه دریانوردی و علوم دریایی چابهار - دانشکده علوم دریایی - گروه شیمی دریا

تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۰/۵

تاریخ تصحیح: ۹۴/۰۹/۱۵

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۸/۱۷

چکیده

در این مطالعه، یک روش مدل سازی جدید روی شبکه عصبی مصنوعی سه لایه‌ای (ANN) برای پیشگویی بازده استخراج یون‌های آهن از نمونه‌های حقیقی توسط استخراج با مولکول نگاری پلیمری بکار رفت. داده‌های ورودی مدل شبکه عصبی مصنوعی سه لایه‌ای (ANN)، pH ، زمان جذب و واجذب، مقدار لیگاند و حجم محلول و خروجی آن بازده استخراج بود. نتایج نشان داد که شبکه با ۳ نرون مخفی صحت زیادی در پیشگویی بازده استخراج یون‌های آهن در نمونه‌های حقیقی دارند. میانگین خطای مربعات و ضریب همبستگی بین داده‌های تجربی و پیشگویی‌های ۰/۰۰۳۶ و ۰/۹۶۴۲۸ برای آموزش، ۰/۰۰۲۰ و ۰/۹۶۲۳۲ برای ارزیابی و ۰/۰۰۰۴ و ۰/۹۹۶۲ برای داده‌های آزمایش تعیین شد. حد تشخیص روش پیشنهادی $2/1 \mu\text{g. L}^{-1}$ بود. گستره خطی دینامیکی در محدوده ۲۰۰ تا $1000 \mu\text{g. L}^{-1}$ بدست آمد. انحراف استاندارد نسبی (RSD) کمتر از ۸/۸٪ بود. روش برای بازیابی و تعیین آهن در چند نمونه حقیقی مختلف بکار گرفته شد.

واژگان کلیدی: شبکه عصبی مصنوعی، استخراج آهن، مولکول نگاری پلیمری، نمونه‌های حقیقی

۱- مقدمه

آهن فراوان ترین فلز واسطه موجود در پستانداران است. ۳-۴ گرم عنصر آهن در بدن انسان معمولی وجود دارد. آهن همچنین نقش اصلی را در زیست کره به عنوان هسته فعال پروتئین های حامل اکسیژن و نیز به عنوان انتقال دهنده الکترون در متالوآنزیم ها نظیر اکسیدازها، رداکتازها و دهیدراتازها بازی می کند. ۷۰٪ آهن موجود در بدن انسان در پروتئین های حامل اکسیژن قرار دارد [۱]. تعیین مقدار آهن در انواع نمونه‌های آب [۲ و ۳]، غذا، شراب، داروها [۲ و ۴]، رسوبات و خاک مهم می‌باشد [۲ و ۵].

با توجه به مطالب گفته شده اندازه گیری مقادیر جزئی آهن دارای اهمیت بسیار زیادی است و همواره روش های حساس و دقیق برای اندازه گیری این عنصر مورد تقاضا بوده است.

مولکول نگاری پلیمری فرایندی است که در آن قالبی به اندازه مولکول الگو برای استخراج آن درون شبکه پلیمر ایجاد می شود [۶-۸]. در این روش، ابتدا مولکول مونومر که دارای گروههای عاملی مناسب است با مولکول الگو بر همکنش داده و سپس اتصال دهنده عرضی و شروع کننده رادیکالی به محلول اضافه می شوند تا پلیمر تشکیل شود در انتها با حلال مناسبی مولکول الگو را از شبکه پلیمری خارج، بطوری که قالب ساخته شده خالی گردد و از آن برای جداسازی های بعدی مولکول الگو استفاده می کنند [۹-۱۲].

مفهوم شبکه عصبی مصنوعی از سیستم عصبی انسان گرفته شده است. در این شبکهها، مجموعه‌ای از عناصر پردازشگر مشابه نرون‌های عصبی انسان در یک ساختار هندسی با یکدیگر قرار گرفته و به صورت موازی عملیات پردازش اطلاعات را انجام می‌دهند.

یک شبکه عصبی از نرون‌های مصنوعی تشکیل شده است. نرون یا گره کوچک‌ترین واحد پردازش اطلاعات است که اساس عملکرد شبکه‌های عصبی را تشکیل می‌دهد. هر یک از نرون‌ها، ورودی‌ها (داده‌های ورودی) را دریافت نموده و پس از پردازش روی آن‌ها، یک سیگنال خروجی (بازده) تولید می‌نمایند؛ لذا هر نرون در شبکه به عنوان مرکز پردازش و توزیع اطلاعات عمل می‌کند و ورودی و خروجی مخصوص به خود را دارد [۱۳ و ۱۴].

در این مقاله بازده تجربی استخراج آهن توسط MIP را با بازده پیش‌بینی شده توسط شبکه عصبی مصنوعی مقایسه می‌کنیم.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی

۴- وینیل پیریدین (۴-VP)، اتیلن گلیکول دی متا آکریلات (EDMA) و ۲ و ۲-آزوبیس (ایزوبوتیرو نیتریل) (AIBN) از آلدریچ آمریکا خریداری شد. همه مواد شیمیایی به کار رفته در این تحقیق با درجه خلوص تجزیه ای بودند که از شرکت مرک و آلدریچ تهیه شدند. برای تهیه محلول‌ها از آب دوبار تقطیر استفاده شد. محلول مادر (Fe³⁺) با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر تهیه شد.

۲-۲- دستگاه‌ها

اندازه گیری آهن با استفاده از روش اسپکتروسکوپی جذب اتمی (AAS) کونیک مدل ۳۰۰ (اسپانیا) صورت گرفت. pH محلول با استفاده از یک pH متر متروم مدل ۶۳۰ مجهز به الکتروود شیشه- کالومل تعیین شد. شرایط آزمایشی دستگاه اسپکتروسکوپی جذب اتمی با شعله استیلن - هوا در طول موج ۲۴۸/۳ nm با پهنای شکاف ۰/۲ nm و شدت جریان لامپ ۸ میلی آمپر بود.

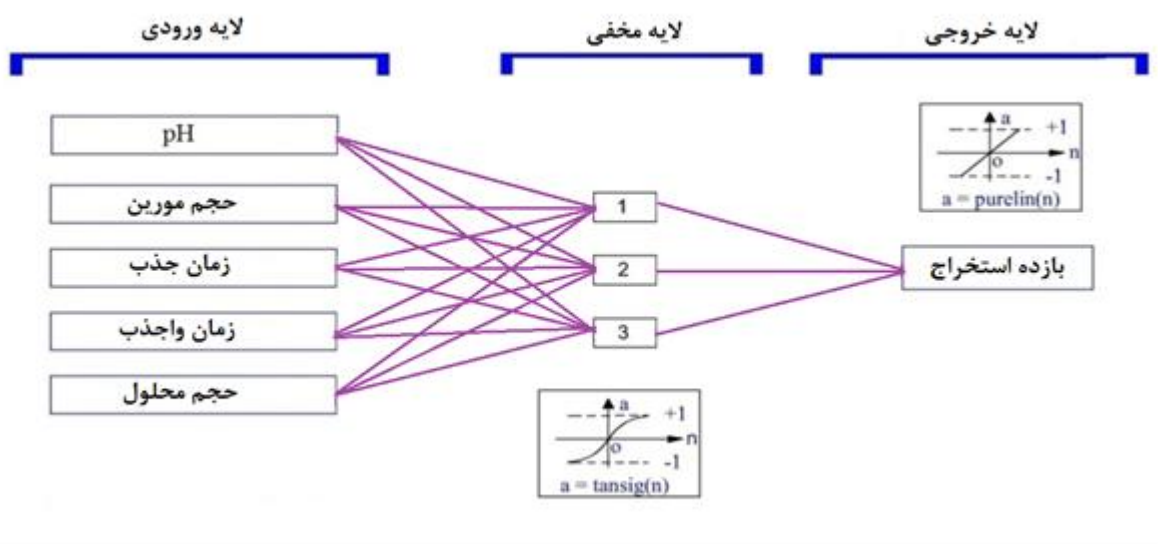
۲-۳- سنتز پلیمر جاذب

ابتدا مقدار ۰/۲۵ گرم $Fe(NO_3)_3$ و ۰/۳۴ گرم مورین ($C_{15}H_{10}O_7$) در پانزده میلی لیتر متانول حل شدند. جهت تشکیل کمپلکس به مدت دو ساعت نمونه در شرایط محیط نگهداری شد و سپس به محلول بالا ۰/۴۳۵ میلی لیتر ۴- وینیل پیریدین (۴-vp) و ۳/۸ میلی لیتر اتیلن گلیکول دی متا آکریلات (EDMA) اضافه شد.

بلافاصله ۵۰ mg از شروع کننده ۲ و ۲- آزوبیس(ایزوبوتیرو نیتریل) (AIBN) به محلول اضافه و به مدت ۵ دقیقه به آن نیتروژن دمیده شد. سپس درب ظرف با استفاده از درب‌های آلومینیومی توسط دستگاه پرس پلمب شد. واکنش پلیمریزاسیون در حمام آب و در دمای ۷۵ درجه سانتیگراد به مدت ۱۱ ساعت انجام گرفت. مقدار پلیمر در همه آزمایش‌ها برای استخراج کمپلکس آهن- مورین دو دهم گرم بود.

۲-۴- مدل شبکه عصبی مصنوعی

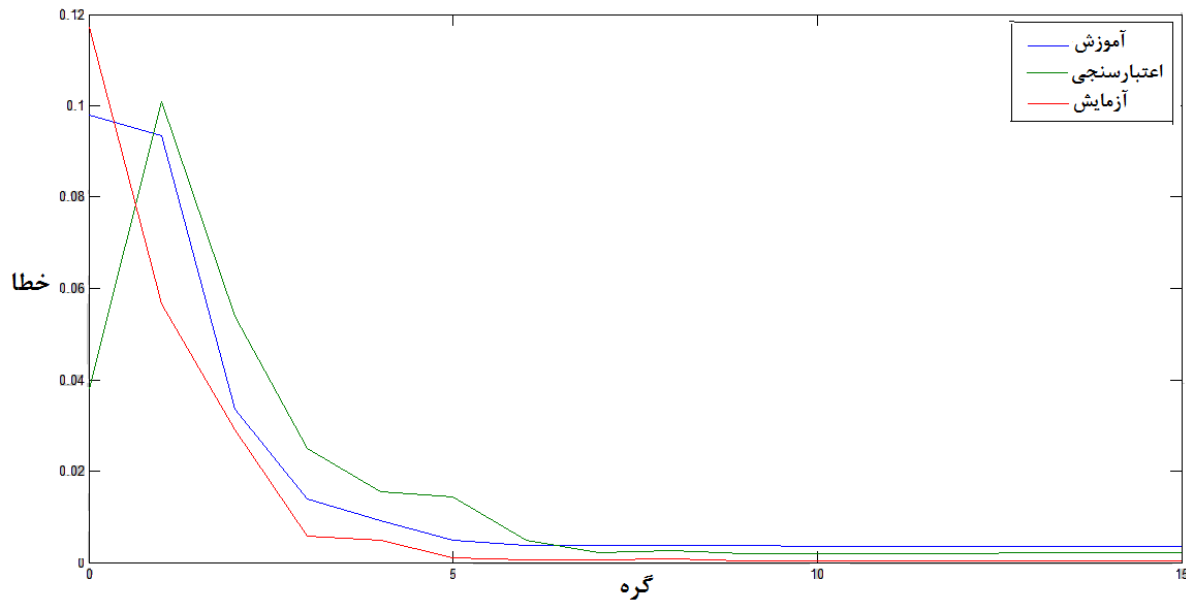
برای تخمین کارایی در این مطالعه از شبکه پیش رونده طبق آموزش انتشار به عقب استفاده گردید. مطالعه داده‌ها از طریق نرم‌افزار مطلب ۱۱/۷ a انجام گردید. شبکه عصبی منتخب برای مدل‌سازی بازده استخراج آهن شامل لایه ورودی، لایه پنهان و لایه خروجی است. ورودی‌ها برای شبکه شامل pH، زمان جذب و واجذب، مقدار لیگاند، حجم حد و خروجی آن بازده استخراج آهن است. ساختار شبکه عصبی پیشنهادی به صورت زیر است (شکل ۱).



شکل ۱- نمایش معماری شبکه عصبی.

۲-۵- ساختار شبکه عصب BP^۱ پیشنهادی:

نحوه عملکرد شبکه های عصبی BP با استفاده از تابع LM به صورت ذیل است که این تابع، به صورت پی در پی به شبکه BP نرون اضافه می کند. این کار تا زمانی انجام می شود که خطای MSE از میزان از میزان هدف (goal) تعیین شده کمتر شود و یا اینکه به حداکثر مقدار نرون تعیین شده رسیده باشیم. نتایج این مطالعه نشان می دهد که شبکه شامل سه لایه: ورودی، لایه پنهان و خروجی می باشد که لایه پنهان آن دارای ۳ گره که بهترین کارایی را نشان می دهد (شکل ۲).

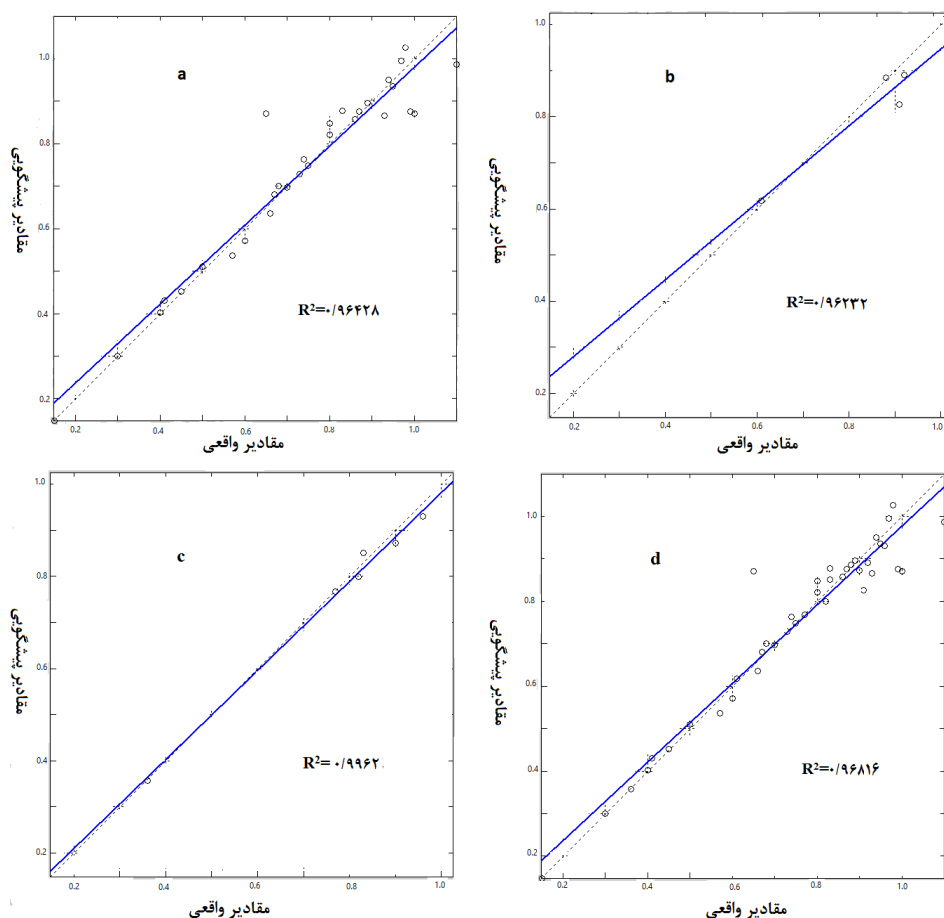


شکل ۲- نمایی از کارایی شبکه عصبی.

میانگین مربع خطا (MSE) و ضریب همبستگی (R^2) بین مقادیر واقعی و پیش بینی شده به ترتیب، بین ۰/۰۰۳۶ و ۰/۹۶۴۲۸ برای آموزش^۲، ۰/۰۰۲۰ و ۰/۹۶۲۳۲ برای اعتبارسازی (ارزیابی)^۳ و ۰/۰۰۰۴ و ۰/۹۹۶۲ برای داده پیش بینی و برای کل داده ها ۰/۰۰۳۰ و ۰/۹۶۸۱۶ تعیین شده بود. این نتایج نشان می دهد که پیش بینی با دقت بالایی در این مدل صورت گرفته است.

شکل ۳ نمودار پراکندگی مدل پیش بینی شده با ANN را برحسب مقدار واقعی با الگوریتم روش لونیبرگ-مارکوات (LM) برای آموزش، اعتبار سازی، آزمایش و کل داده ها نشان می دهد.

¹ Back Propagation² Training³ Validation



شکل ۳- یک نمودار پراکندگی مدل پیش‌بینی شده با ANN را برحسب مقدار واقعی با الگوریتم LM برای آموزش (a)، اعتبار سازی (b)، داده پیش-بینی (c) و کل داده‌ها (d).

۶-۲- معیار توقف فرآیند آموزش

معیار توقف فرآیند آموزش، بر اساس خطای تولید شده توسط ANN تعریف می‌شود. برای میانگین مجموع خطا (MSE) که به صورت زیر تعریف شده است، مورد استفاده قرار می‌گیرد.

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - y_{di})^2$$

که زیروند y_i و y_{di} به ترتیب مقادیر محاسبه شده و آزمایشگاهی است. n تعداد داده‌های آموزش و اعتبار سازی می‌باشد. هر مدل با مجموعه‌های آموزشی، در طی چند دوره (تکرارهای) معین، آموزش داده می‌شود. پس از آنکه حداکثر تعداد دوره‌ها حاصل شد. مدل توسط مجموعه آزمون آزمایش می‌شود.

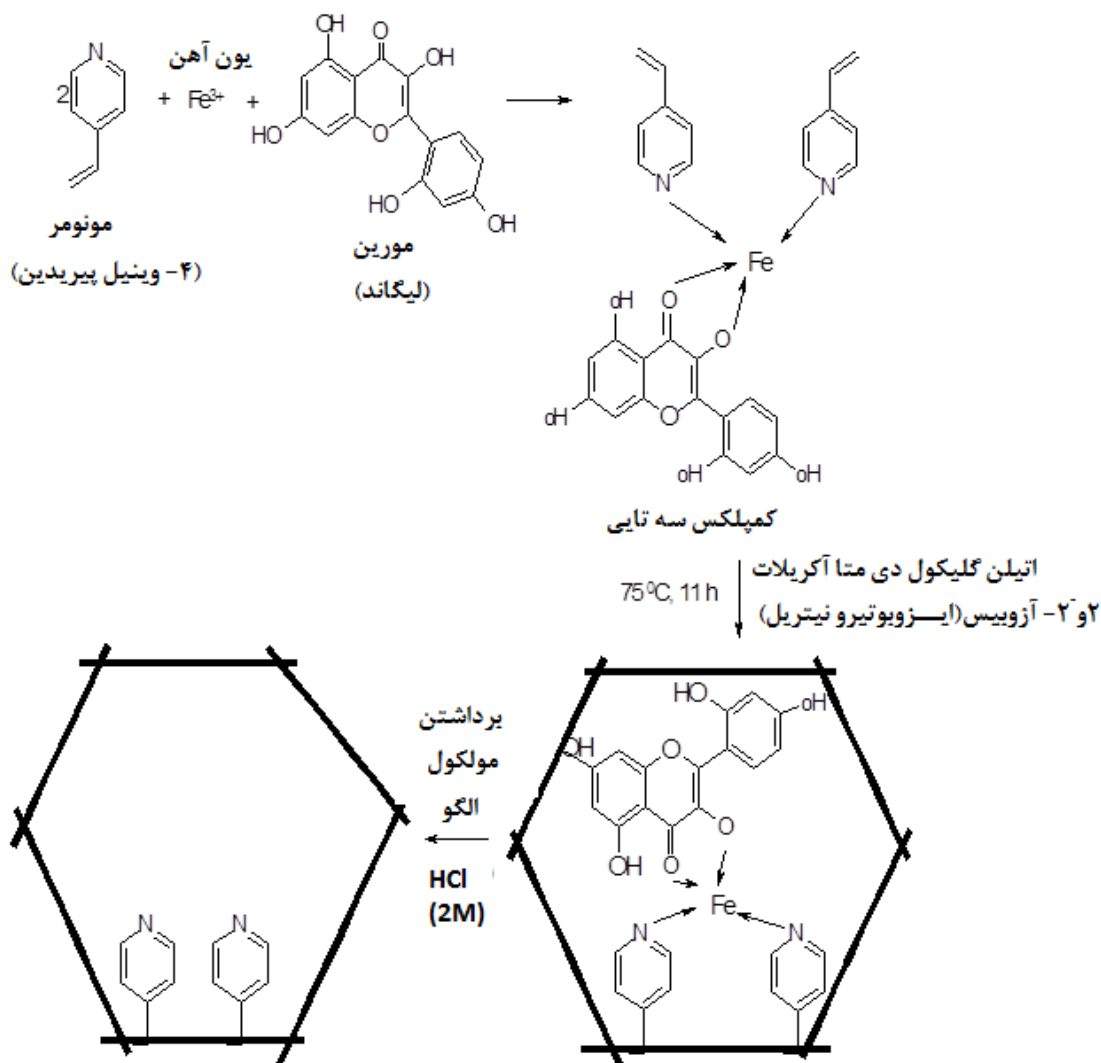
بر اساس نتایج آزمون، MSE می‌تواند محاسبه شود. اگر MSE محاسبه شده زیاد باشد آموزش دیگری باید انجام شود. این فرآیند تا زمانی که تمام MSE به دست آمده از آزمون، کمتر از ۳٪ شود، ادامه می‌یابد. شبکه به کار گرفته شده یک شبکه

پرسپترون چندلایه MLP است که به صورت پیش‌خور عمل می‌کند و در سه لایه (یک لایه ورودی، یک لایه میانی و یک لایه خروجی) طراحی شده است. چون ۵ پارامتر ورودی (pH، زمان جذب و واجذب، مقدار لیگاند، حجم حد داریم پس ۵ نرون ورودی نیاز است و خروجی شامل یک نرون است که همان بازده استخراج تولید شده می‌باشد. نرون‌های لایه میانی از توابع تبدیل تانژانت سیگموئید و نرون‌های لایه خروجی از توابع تبدیل خطی به منظور تابع فعالیت استفاده می‌کنند و برای آموزش شبکه از الگوریتم لوبنبرگ-مارکوات استفاده می‌شود. نهایتاً شبکه با توجه به حالات مختلف ورودی‌ها و خروجی، متناظر با هر دسته از آن‌ها وزن‌های مرتبط بین نرون‌ها را شناسایی و تثبیت می‌کند و روند نزول کمیت میانگین مربع خطا (MSE) پس از سیکل آموزش بر روی عدد ۰/۰۰۱۱ ثابت می‌شود که عدد مطلوبی است که این شبکه نتایج مورد انتظار ما را فراهم می‌آورد. مهم‌ترین مرحله در کار با سیستم هوشمند عصبی، تست شبکه می‌باشد. در این قسمت داده‌های شبیه‌سازی شده با داده‌های واقعی مقایسه می‌گردد و از این طریق کفایت شبکه برای پیش‌بینی استخراج تایید یا نقض می‌شود.

لازم به ذکر است که این روش آموزشی نیز در الگوریتم‌ها و فرم‌های متعددی ارائه شده است. از بهترین و مؤثرترین روش‌ها که در بسته نرم‌افزاری مطلب نیز موجود می‌باشد، روش لوبنبرگ-مارکوات است که به اختصار در محیط مطلب به نام LM شناخته می‌شود و به شدت سرعت همگرایی را افزایش می‌دهد و به نتیجه‌گیری سرعت می‌بخشد. پارامتر همبستگی و رابطه رگرسیون بین نتایج شبکه و مقادیر واقعی پیش‌بینی استخراج اطلاعات آزمایشی نمایانگر عملکرد مطلوب شبکه می‌باشد.

۲-۷- آماده سازی ذرات پلیمر

پس از سنتز پلیمر نقش پذیر، به منظور حذف مواد شیمیایی واکنش نکرده، پلیمر با ۲۵ ml متانول شسته شده و به مدت ۲۴ ساعت در دیسیکاتور خلأ قرار گرفت تا خشک شود. سپس پلیمر حاصل در هاون آسیاب شده و برای دستیابی به ذرات حدود ۵۵ تا ۷۵ میکرومتر، پودر بدست آمده غربال شد. آنگاه برای حذف مولکول الگو از پلیمر، ذرات پلیمر با محلول ۲M HCl به مدت ۷۵ ساعت شسته شده و در نهایت جهت حذف HCl چند بار توسط متانول شسته شدند. اسید کلریدریکی که برای حذف مولکول الگو از پلیمر استفاده شده توسط AAS ارزیابی و مقدار آهن آن اندازه‌گیری می‌شود، عدم وجود آهن بیانگر حذف مولکول الگو می‌باشد. بنابراین انتقال مولکول الگو توسط دستگاه AAS تأیید شد. سپس ذرات پلیمر در دیسیکاتور خلأ خشک شدند. شکل (۴) ساختار شیمیایی فرایند مولکول نگاری را نشان می‌دهد.



شکل ۴- شمایی از فرایند مولکول نگاری بکار رفته در این تحقیق.

۲-۸- روش کار استخراج

پس از آنکه پلیمر برای جذب مجدد مولکول الگو آماده شد، مقدار معینی از مولکول الگو (کمپلکس آهن) به پلیمر اضافه کرده و سپس عملکرد پلیمر برای جذب مولکول الگو بررسی شد. ابتدا مقدار پلیمر برای استخراج آهن-مورین به روش زیر بهینه شد. به منظور بهینه کردن استخراج کمپلکس آهن-مورین، مقدار پلیمر را از ۰/۱ تا ۰/۲ گرم تغییر داده شد. مقدار معینی از پلیمر خرد شده از (۰/۱ تا ۰/۲ گرم) را برداشته و سپس ۲۵ میلی لیتر محلولی حاوی مولکول الگو ($1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ نسبت به آهن و مورین) به آن اضافه شد. بعد از ۴۰ دقیقه همزدن محلول در حمام اولتراسونیک، با استفاده از سانتریفوژ پلیمر را رسوب داده و به پلیمر حلال شوینده اضافه و به مدت هم می‌زنیم، سپس سانتریفوژ می‌کنیم. پس از آن غلظت آهن در حلال شوینده جهت تعیین درصد استخراج توسط دستگاه AAS اندازه گیری شد. نتایج نشان داد که بیشترین بازیابی آهن-مورین

در مقدار دو دهم گرم از پلیمر بدست آمد. سپس در شرایط آزمایشگاهی مختلف بر اساس جدول ۱ جداسازی انجام شد و مقادیر بازده استخراج محاسبه گردید.

برای بررسی عملکرد پلیمر و بازده استخراج از روش زیر استفاده شد:

مقدار معینی از پلیمر خرد شده (۰/۰۲ g) را برداشته و سپس ۲۵ میلی لیتر محلولی حاوی مولکول الگو (1 mg. L^{-1}) نسبت به آهن و مورین) به آن اضافه شد. بعد از ۴۰ دقیقه همزدن محلول در حمام اولتراسونیک، با استفاده از سانتریفوژ پلیمر را رسوب داده و به پلیمر حلال شوینده اضافه و به مدت هم می‌زنیم، سپس سانتریفوژ می‌کنیم. پس از آن غلظت آهن در حلال شوینده جهت تعیین درصد استخراج توسط دستگاه AAS اندازه گیری شد. با تقسیم کردن میزان آهن واجذب شده به مقدار اولیه آهن، مقدار استخراج به دست می‌آید.

$$\% E^1 = 100 (C_B/C_A)$$

C_B و C_A به ترتیب غلظت یون آهن قبل و بعد از استخراج بوده و $\%E$ ، درصد استخراج کمپلکس آهن-مورین می‌باشند. بازده تجربی و پیشگویی‌های بازده در جدول ۱ نشان داده شده است. در پایان بازده استخراج آهن بین نتایج تجربی و پیشگویی‌های ANN مقایسه شد. از داده‌های جدول فوق جهت آموزش شبکه، اعتبار سازی و عمل تست شبکه استفاده می‌شود. داده‌های یک تا ۳۰ جدول ۱ جهت آموزش شبکه، ۳۱ تا ۳۴ برای اعتبار سازی و ۳۵ تا ۴۰ جهت عمل تست شبکه بکار رفتند.

¹ Extraction

جدول ۱. داده های آزمایشگاهی واقعی و پیش بینی شده از بازده استخراج کمپلکس آهن - مورین

شماره	pH	زمان جذب (دقیقه)	زمان واجذب (دقیقه)	حجم مورین (μL)	حجم محلول (میلی لیتر)	بازده تجربی	بازده پیش گویی شده
۱	۳/۵	۴۰	۶۰	۵۰۰	۲۵	۱/۰۰	۰/۸۷۱۷
۲	۲/۵	۴۰	۶۰	۵۰۰	۲۵	۰/۷۵	۰/۷۴۷۹
۳	۳/۵	۴۰	۶۰	۵۰۰	۲۵	۰/۶۵	۰/۸۷۱۷
۴	۴/۰	۴۰	۶۰	۵۰۰	۲۵	۰/۸۰	۰/۸۲۱۶
۵	۴/۵	۴۰	۶۰	۵۰۰	۲۵	۰/۷۴	۰/۷۶۳۱
۶	۵/۰	۴۰	۶۰	۵۰۰	۲۵	۰/۶۸	۰/۷۰۰۲
۷	۵/۵	۴۰	۶۰	۵۰۰	۲۵	۰/۶۶	۰/۶۳۵۴
۸	۶/۰	۴۰	۶۰	۵۰۰	۲۵	۰/۶۰	۰/۵۷۱۲
۹	۶/۵	۴۰	۶۰	۵۰۰	۲۵	۰/۵۰	۰/۵۰۹۸
۱۰	۷/۰	۴۰	۶۰	۵۰۰	۲۵	۰/۴۵	۰/۴۵۲۹
۱۱	۷/۵	۴۰	۶۰	۵۰۰	۲۵	۰/۴۰	۰/۴۰۱۹
۱۲	۳/۵	۳۵	۶۰	۵۰۰	۲۵	۰/۹۹	۰/۸۷۶۶
۱۳	۳/۵	۳۰	۶۰	۵۰۰	۲۵	۰/۹۸	۱/۰۲۵۶
۱۴	۳/۵	۲۵	۶۰	۵۰۰	۲۵	۰/۹۷	۰/۹۹۴۹
۱۵	۳/۵	۱۵	۶۰	۵۰۰	۲۵	۰/۸۹	۰/۸۹۴۹
۱۶	۳/۵	۱۰	۶۰	۵۰۰	۲۵	۰/۸۶	۰/۸۵۶۹
۱۷	۳/۵	۵	۶۰	۵۰۰	۲۵	۰/۸۰	۰/۸۴۷۴
۱۸	۳/۵	۴۰	۵	۵۰۰	۲۵	۰/۱۵	۰/۱۴۸۷
۱۹	۳/۵	۴۰	۱۰	۵۰۰	۲۵	۰/۳۰	۰/۳۰۰۴
۲۰	۳/۵	۴۰	۱۵	۵۰۰	۲۵	۰/۴۰	۰/۴۰۱۹
۲۱	۳/۵	۴۰	۲۰	۵۰۰	۲۵	۰/۵۷	۰/۵۳۶۵
۲۲	۳/۵	۴۰	۳۰	۵۰۰	۲۵	۰/۶۷	۰/۶۸۰۶
۲۳	۳/۵	۴۰	۳۵	۵۰۰	۲۵	۰/۷۴	۰/۷۶۳۱
۲۴	۳/۵	۴۰	۶۰	۰	۲۵	۰/۶۱	۰/۶۱۸۱
۲۵	۳/۵	۴۰	۶۰	۱۲۵	۲۵	۰/۷۰	۰/۶۹۷۰
۲۶	۳/۵	۴۰	۶۰	۲۵۰	۲۵	۰/۹۴	۰/۹۵۰۲
۲۷	۳/۵	۴۰	۶۰	۵۰۰	۵۰	۱/۱۰	۰/۹۸۶۴
۲۸	۳/۵	۴۰	۶۰	۵۰۰	۱۰۰	۰/۹۳	۰/۸۶۵۲
۲۹	۳/۵	۴۰	۶۰	۵۰۰	۱۵۰	۰/۸۷	۰/۸۷۶۲
۳۰	۳/۵	۴۰	۶۰	۵۰۰	۲۵۰	۰/۹۵	۰/۹۳۴۸
۳۱	۳/۰	۴۰	۶۰	۵۰۰	۲۵	۰/۹۱	۰/۸۲۶۷
۳۲	۳/۵	۴۰	۲۵	۵۰۰	۲۵	۰/۶۰	۰/۵۶۷۹
۳۳	۳/۵	۴۰	۵۰	۵۰۰	۲۵	۰/۹۱	۰/۸۲۶۷
۳۴	۳/۵	۴۰	۶۰	۵۰۰	۵۰۰	۰/۸۸	۰/۸۸۵۲
۳۵	۳/۵	۲۰	۶۰	۵۰۰	۲۵	۰/۹۶	۰/۹۲۹۸
۳۶	۳/۵	۴۰	۴۰	۵۰۰	۲۵	۰/۷۷	۰/۷۶۷۷
۳۷	۳/۵	۴۰	۴۵	۵۰۰	۲۵	۰/۸۲	۰/۷۹۹۵
۳۸	۳/۵	۴۰	۵۵	۵۰۰	۲۵	۰/۹۰	۰/۸۷۱۷
۳۹	۳/۵	۴۰	۶۰	۳۷۵	۲۵	۰/۸۳	۰/۸۵۰۵
۴۰	۸/۰	۴۰	۶۰	۵۰۰	۲۵	۰/۳۶	۰/۳۵۷۲

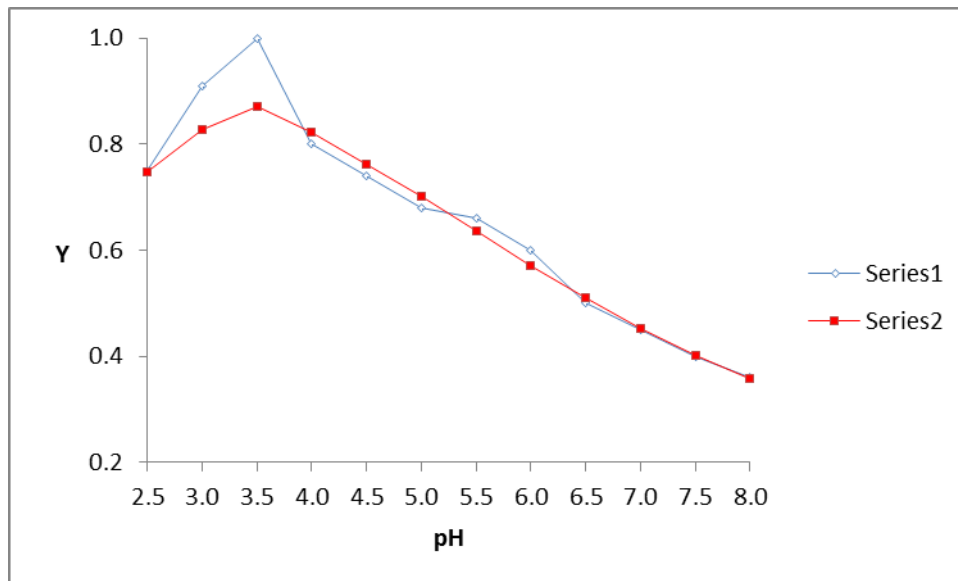
۳- بررسی عوامل مؤثر در میزان استخراج (نتایج و بحث)

پس از ورود داده‌های تجربی pH، زمان جذب و واجذب، مقدار لیگاند، حجم حد و مقدار پلیمر به شبکه مقدار بازده استخراج آهن توسط شبکه عصبی پیشگویی می‌شود. سپس این مقادیر با مقادیر تجربی مقایسه شدند. در منحنی‌های زیر رنگ قرمز بازده پیش بینی شده توسط شبکه عصبی و رنگ آبی بازده تجربی می‌باشد.

۳-۱- اثر pH

pH یکی از مهمترین متغیرهای مؤثر در تشکیل کمپلکس آهن و مورین می‌باشد. برای بدست آوردن حداکثر جذب باید pH بهینه را به دست آورد. بنابراین مقدار جذب الگو توسط شبکه پلیمری در pH های مختلف اندازه گیری شده و pH بهینه به دست آمد. برای این کار مقدارهای ۰/۰۲ گرم از پلیمر را در محلولی حاوی 1 mg. L^{-1} آهن و 2 mg. L^{-1} مورین ریخته و pH محلول های مختلف توسط محلول یک مولار سود و اسید کلریدریک تنظیم می‌شوند پس به مدت ۴۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک محلول را هم زده و سانتریفوژ می‌کنم، محلول بالایی برای آنالیز برداشته می‌شود. نتایج در شکل ۵ آمده است. با توجه به نتایج به دست آمده، pH بهینه مرحله استخراج برابر ۳/۵، در نظر گرفته شد در pH های بالاتر از ۴ آهن تشکیل گونه های آنیونی می‌دهد، کمپلکس بین آهن و مورین (لیگاند) تشکیل نشده و عمل جذب روی پلیمر صورت نمی‌گیرد. در pH های اسیدی کمپلکس بین آهن و مورین (لیگاند) شکسته می‌شود [۱۵].

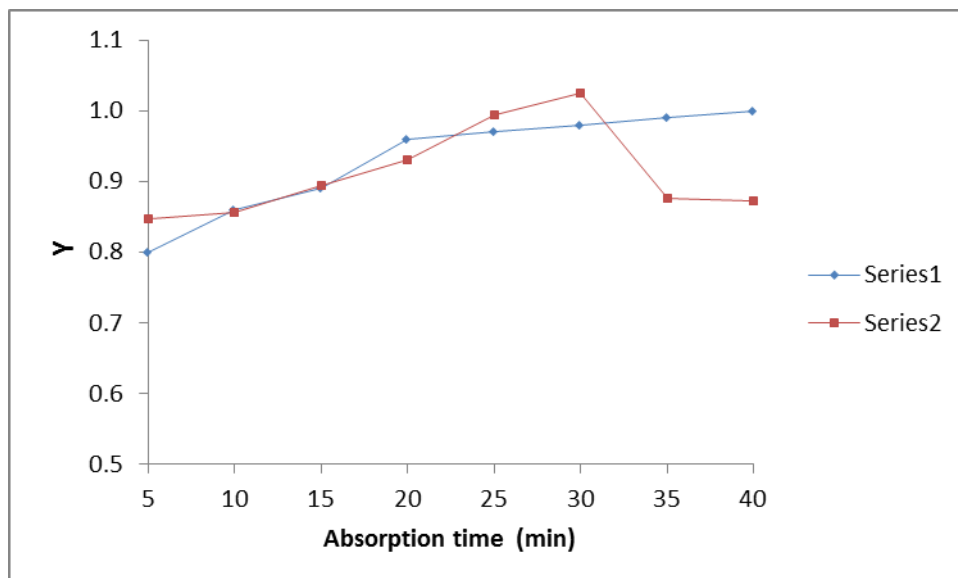
در پایان جذب آهن در فاز استخراجی توسط دستگاه AAS اندازه‌گیری، سپس غلظت آن را از روی جذب و با کمک منحنی کالیبراسیون خارجی در محیط آبی محاسبه می‌کنیم (بازده تجربی). این داده‌ها با نتایج شبکه عصبی مصنوعی در شکل ۵ مقایسه شد.



شکل ۵- اثر pH روی کارایی استخراج کمپلکس آهن توسط MIP (مقایسه داده‌های تجربی و شبکه عصبی).

۳-۲- اثر زمان جذب

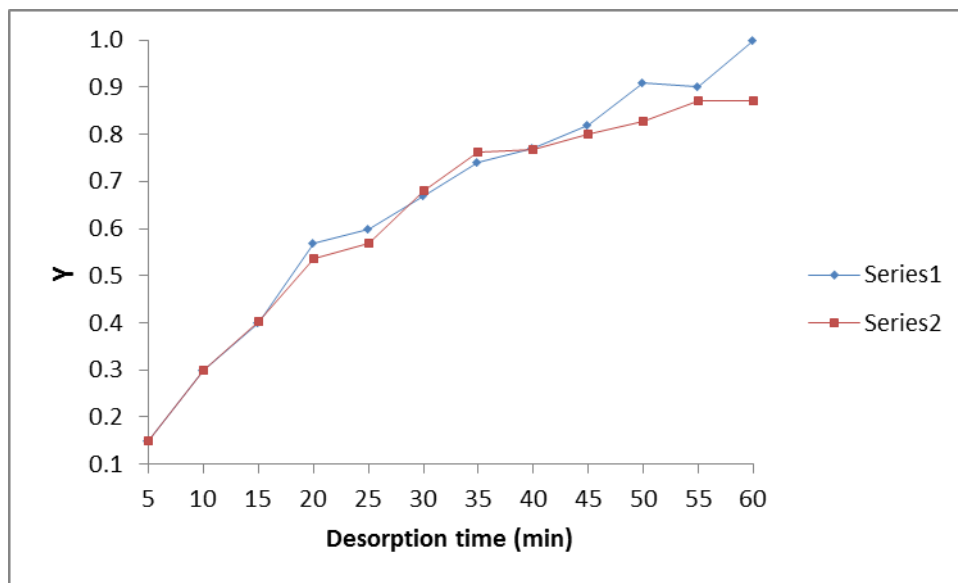
با در نظر گرفتن pH بهینه برابر ۳/۵، و مطابق توضیحات بالا زمان جذب MIP را برای استخراج مس از ۵ تا ۴۵ دقیقه مورد بررسی قرار دادیم. بررسی زمان جذب نشان می‌دهد که برای جذب کامل آهن حداقل ۴۰ دقیقه زمان لازم می‌باشد (نتایج تجربی). این داده‌ها با نتایج شبکه عصبی مصنوعی در شکل ۶ مقایسه شد.



شکل ۶- بررسی زمان جذب روی کارایی استخراج کمپلکس آهن توسط MIP (مقایسه داده‌های تجربی و شبکه عصبی).

۳-۹-۲- اثر زمان واجذب

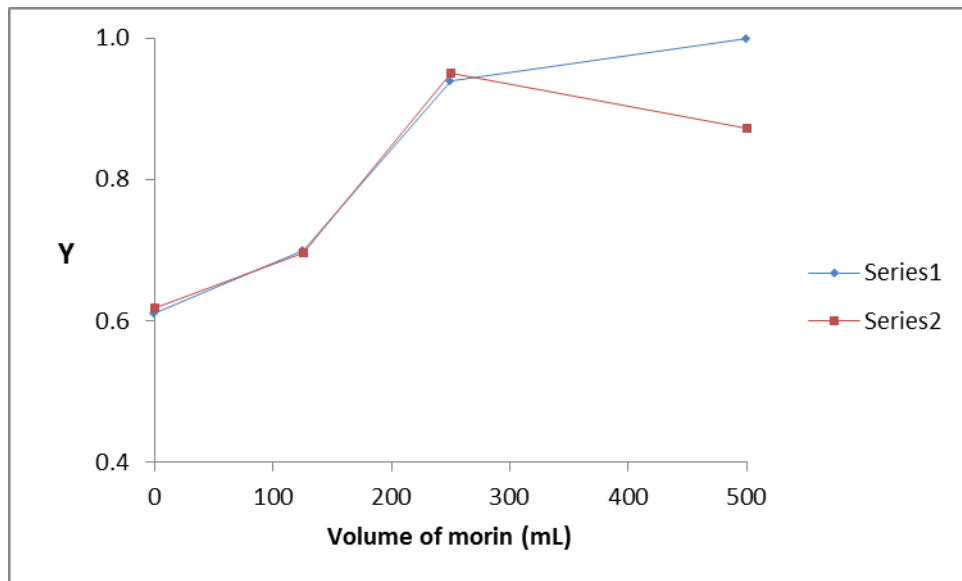
به منظور بهینه کردن زمان مرحله واجذب این زمان را از ۵ تا ۶۵ دقیقه تغییر می دهیم. سایر شرایط مانند بخش ۱-۳ می باشد. نتایج نشان می دهد که بعد از ۶۰ دقیقه مقدار واجذب به ماکزیمم می رسد و ثابت می ماند لذا، زمان بهینه استخراج را ۶۰ دقیقه در نظر می گیریم (نتایج تجربی). این داده ها با نتایج شبکه عصبی مصنوعی در شکل ۷ مقایسه شد.



شکل ۷- بررسی زمان واجذب بر استخراج کمپلکس آهن توسط MIP (مقایسه داده های تجربی و شبکه عصبی).

۴-۳- اثر لیگاند

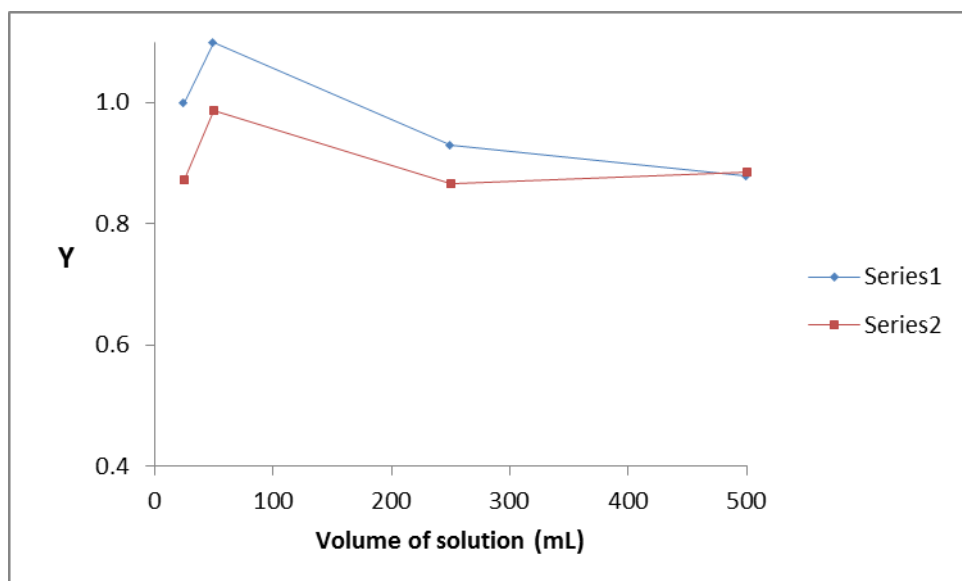
اثر مقدار مورین به عنوان یک عامل کمپلکس دهنده آهن را بر روی مقدار استخراج مطابق شرایط مرحله ۱-۳ بررسی می کنیم (نتایج تجربی). این داده ها با نتایج شبکه عصبی مصنوعی در شکل ۸ مقایسه شد.



شکل ۸- بررسی اثر لیگاند بر استخراج کمپلکس آهن توسط MIP (مقایسه داده های تجربی و شبکه عصبی).

۳-۵- اثر حجم محلول بر کارایی استخراج MIP

اثر حجم محلول بر بازداري آهن بررسی شد. به همین منظور حجم های ۵۰، ۱۰۰، ۲۵۰، ۵۰۰ میلی لیتر از محلول نمونه حاوی ۲۵ میکروگرم آهن و ۵۰ میکروگرم لیگاند به ۰/۰۲ گرم پلیمر اضافه شد و بعد از هم زدن در حمام اولتراسونیک و سانتریفوژ، محلول بالایی آنالیز شد. سایر شرایط مانند بخش ۳-۱ تنظیم می گردند (نتایج تجربی). این داده ها با نتایج شبکه عصبی مصنوعی در شکل ۹ مقایسه شد.



شکل ۹- بررسی اثر سرعت چرخش بر استخراج کمپلکس آهن توسط MIP (مقایسه داده های تجربی و شبکه عصبی).

۳-۶- منحنی کالیبراسیون

با هدف تعیین ارقام شایستگی روش، منحنی کالیبراسیون رسم شده و نتایج مورد بررسی قرار گرفتند.

مقدار های ۰/۰۲ g از پلیمر برداشته و به آن ها به صورت جداگانه غلظت های ۱، ۵/۷، ۰/۰، ۰/۲ از یون آهن III و ۲ppm مورین در حجم های ۲۵ میلی لیتری اضافه کرده و در pH= ۳/۵ تنظیم و به مدت ۴۰ دقیقه هم زده و بعد سانتریفوژ کرده سپس محلول بالایی دور ریخته می شود، رسوب بدست آمده را توسط حلال شوینده یعنی مخلوط متانول اسید استیک (۵:۱۰ mL) به مدت ۶۰ دقیقه شستشو داده می شود، تا کمپلکس آهن (III) را خارج کرده و سپس توسط AAS اندازه گیری آن صورت می گیرد.

ضریب همبستگی برابر $r^2 = 0/9945$ می باشد.

معادله حداقل مربعات در گستره خطی دینامیکی عبارت است از:

$$S = 0/0824C + 0/0018$$

که در آن S = پاسخ دستگاه و C = غلظت آهن بر حسب میلی گرم بر لیتر می باشند.

حد تشخیص (LOD) برای تعیین آهن تحت شرایط بهینه عبارت است از:

$$C_{LOD} = 3S_d(\text{blank}) m^{-1} = 3/1 \mu\text{g.L}^{-1}$$

که در آن S_d = انحراف استاندارد نمونه بلانک و m = شیب منحنی کالیبراسیون می باشند. برای اندازه گیری حد تشخیص محلول بلانک ده بار آزمایش شد.

۳-۷- تجزیه نمونه های حقیقی

برای آنالیز نمونه های حقیقی نمونه های از آب شهر زابل، آب دریاچه زابل و قرص آهن (شرکت کارخانجات دارو پخش) انتخاب شدند. برای این آزمایش قرص آهن پودر شده و در یک بالن ژوژه ریخته و هم می زنیم و از این محلول، محلولی رقیق-تر تا $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ بدست آمد. هر از این نمونه ها ابتدا به تنهایی آنالیز شده سپس به هر کدام $0/05 \text{ mg.L}^{-1}$ آهن اضافی جهت تعیین میزان آهن موجود در نمونه ها اضافه می کنیم و $0/02$ گرم از پلیمر و 1 mg.L^{-1} مورین را به محلول ها افزوده کرده سپس محلول ها را در pH= ۳/۵ تنظیم و به مدت ۴۰ دقیقه محلول را هم زده سپس محلول ها را سانتریفوژ کرده، پلیمر را جدا می کنیم و توسط حلال شوینده کمپلکس آهن را جدا کرده مقدار آن را اندازه گیری می کنیم. نتایج حاصل در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲. استخراج و درصد انحراف استاندارد نسبی ۲/۵ میکروگرم آهن اضافه شده به ۵۰ ml نمونه

نمونه	مقدار افزوده شده ($\mu\text{g. L}^{-1}$)	مقدار آهن ($\mu\text{g. L}^{-1}$)	درصد استخراج	RSD%
				n=10
آب شیر	-	۱۰۰/۰	-	۲/۲
آب شیر	۵۰/۰	۱۴۹/۳	۹۹/۵	۲/۳۸
آب دریاچه	-	۱۰۰/۰	-	۲/۵
آب دریاچه	۵۰/۰	۱۴۸/۹	۹۹/۳	۳/۱
قرص آهن	-	۵۰/۰	-	۸/۵
قرص آهن	۵۰/۰	۹۸/۲	۹۸/۲	۸/۸

بنابراین با توجه به نتایج مولکول نگاری پلیمری می‌تواند براحتی برای اندازه گیری مقادیر کم نمونه‌های حقیقی با کارایی بالا بکار رود.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، از روش ساده MIP با لیگاند مورین برای استخراج آهن و مقایسه بازده آن با نتایج پیش بینی شده شبکه عصبی مصنوعی استفاده شد. مشخص شد که نتایج پیشگویی شبکه عصبی از بازده آهن با نتایج تجربی همخوانی دارد.

در این تحقیق کارایی مدل ANN در پیش‌بینی بازده آهن مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای ورودی موثر بر عملکرد شبکه عصبی مصنوعی از طریق داده‌های آزمایشگاه بدست آمد. متغیرهای ورودی pH، زمان جذب و واجذب، مقدار لیگاند، حجم حد انتخاب شدند.

مناسبترین تعداد داده برای آموزش ۳۰، برای اعتبار سازی ۴ و آزمون ۶ تا انتخاب شد.

شبکه‌های عصبی مصنوعی به کار گرفته شده در این تحقیق از نوع MLP با الگوریتم LM با سه عدد لایه و تعداد ۵ نرون در لایه ورودی، ۳ نرون در لایه پنهان و ۱ نرون در لایه خروجی می‌باشد. با توجه به معیارهای ارزیابی همچون R^2 و MSE شبکه از عملکرد خوبی برخوردار بود.

۵-مراجع

- [1] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *3 rd Ed, Wilery Interscience*, (1988) 868.
- [2] J. Kozak, J. Paluch, A. Węgrzecka, M. Kozak, M. Wieczorek, J. Kochana, P. Kościelniak, *Talanta*, **148** (2016) 626.
- [3] S. Chen, N. Li, X. Zhang, D. Yang, H. Jiang, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **138** (2015) 375.
- [4] C. Pons, M. Miró, E. Becerra, J. M. Estela, V. Cerda, *Talanta*, **62** (2004) 887.
- [5] L. Kozak, P. Niedzielski, K. Wachowiak, *Microchemical Journal*, **110** (2013) 54.
- [6] M. Khajeh, M. Kaykhaii, M. Mirmoghaddam, H. Hashemi, *Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **89** (2009) 981.
- [7] M. Kaykhaii, M. Khajeh, S. H. Hashemi, *Journal of Analytical Chemistry*, **70** (2015) 1318.
- [8] H. Hashemi, M. Khajeh, M. Kaykhaii, *Analytical Methods*, **5** (2013) 2778.
- [۹] ع. امیری، ع. رضانی، م. جهانشاهی، ع. ا. مقدمینیا، مجله علمی- پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۳۸ (۱۳۹۵) ص ۵۱.
- [10] M. Khajeh, M. Kaykhaii, H. Hashemi, M. Mirmoghaddam, *Polymer Science*, **51** (2009) 344.
- [11] S. H. Hashemi, M. Kaykhaii, M. Khajeh, *Analytical Letters*, **48** (2015) 1815.
- [12] M. Khajeh, M. Bohlooli, H. Hashemi, *Journal of Macromolecular Science*, **46** (2009) 526.
- [13] M. Khayet, C. Cojocar, *Separation and Purification Technology*, **86** (2012) 171.
- [14] S. Mandal, P. V. Sivaprasad, S. Venugopal, K. P. N. Murthy, *Applied Soft Computing*, **9** (2009) 237.
- [15] M. Khajeh, Y. Yamini, E. Ghasemi, J. Fasihi, M. Shamsipur, *Analytica Chimica Acta*, **581** (2007) 208.