

کاربرد شبکه عصبی مصنوعی در پیشگویی بازده استخراج یون‌های روی از نمونه‌های حقیقی با استفاده از مولکول نگاری بسپاری

سید حسین هاشمی^{۱*}، مسعود کیخوائی^۲، مجید میرمقدم^۳ و محمد شاکری^۴

۱- استادیار شیمی تجزیه، گروه شیمی دریا، دانشکده‌ی علوم دریایی، دانشگاه دریانوردی و علوم دریایی چابهار، چابهار، ایران

۲- استاد شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشکده‌ی علوم، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

۳- دانشجوی دکترا شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشکده‌ی علوم، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

۴- کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشکده‌ی علوم، دانشگاه زابل، زابل، ایران

دریافت: اسفند ۱۳۹۴، بازنگری: فروردین ۱۳۹۵، پذیرش: اردیبهشت ۱۳۹۵

چکیده: در این مقاله، یک روش مدل‌سازی جدید بر اساس شبکه عصبی مصنوعی سه لایه‌ای برای پیشگویی بازده استخراج یون‌های روی از نمونه‌های حقیقی به‌وسیله‌ی استخراج با مولکول نگاری بسپاری شرح داده می‌شود. داده‌های ورودی مدل شبکه عصبی مصنوعی سه لایه‌ای، pH، زمان جذب و زمان واجذب، مقدار لیگاند، حجم محلول و مقدار پلیمر استخراج‌کننده هستند و خروجی آن بازده استخراج یون‌های روی است. میانگین خطای مربعات و ضریب همبستگی بین داده‌های تجربی و پیشگویی‌ها به ترتیب ۰/۰۰۰۱۰ و ۰/۹۹۹۲۳ برای آموزش، ۰/۰۰۰۱۰ و ۰/۹۹۳۷۳ برای ارزیابی و ۰/۰۰۳۱ و ۰/۹۹۱۷۸ برای داده‌های آزمایش تعیین شدند. در شرایط بهینه، گستره‌ی خطی دینامیکی در گستره‌ی ۲۰ تا $1000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ با حد تشخیص $29 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ به دست آمد. انحراف استاندارد نسبی کمتر از ۹/۲٪ بود. این روش برای پیش تغلیظ و تعیین روی در نمونه‌های حقیقی متفاوت با موفقیت به کار گرفته شد.

واژه‌های کلیدی: شبکه عصبی مصنوعی، مولکول نگاری پلیمری، تعیین روی

مقدمه

نمونه‌های زیست‌محیطی دارای اهمیت بسیار زیادی است و همواره روش‌های حساس و دقیق برای اندازه‌گیری این عنصر مورد تقاضا بوده است.

مولکول نگاری بسپاری (MIP) فرایندی است که در آن قالبی به اندازه مولکول الگو برای استخراج آن درون شبکه بسپار ایجاد می‌شود [۱ تا ۴]. در این روش، نخست مولکول مونومر که دارای گروه‌های عاملی مناسب است با مولکول الگو برهم‌کنش داده و سپس پیونددهنده عرضی و شروع‌کننده رادیکالی به محلول افزوده می‌شوند تا بسپار تشکیل شود. در انتها با یک حلال مناسب

روی، یکی از عناصر شیمیایی واسطه در جدول تناوبی با نماد آن Zn و عدد اتمی ۳۰ است. باوجود آن که روی یک ماده معدنی اصلی کمیاب است، اما پس از آهن، بیشترین مقدار را در بین فلزات، بدن داراست. روی از عناصر ضروری زندگی انسان است که برای بقا و زندگی انسان لازم است. روی اضافی می‌تواند سمی باشد. غلظت‌های بالای ۵ میلی‌گرم در لیتر باعث تلخی، کدروی آب‌های قلیایی و ایجاد طعم نامطلوب در آن‌ها می‌شود [۱]. با توجه به مطالب گفته شده اندازه‌گیری مقادیر جزئی روی در

ورودی ۳۸ [۱۹] و نقطه ذوب ترکیبها با تعداد داده‌های ورودی ۴۱۷۳ [۲۰] استفاده شده است. این شبکه‌های مصنوعی متشکل از مجموعه‌ای از نرون‌ها با ارتباط‌های داخلی بین یکدیگر هستند که قادرند بر اساس اطلاعات داده‌های ورودی، جواب خروجی ایجاد کنند. هر چه داده‌های ورودی بیشتر، جامعه آماری بزرگ‌تر و جواب‌های خروجی قابل اعتمادتر و هر چه MSE کوچک‌تر، میانگین مربع خطا کمتر (دقت بهتر روش) می‌شود [۱۹ و ۲۰].

در این مقاله، نخست پلیمر نقش‌پذیر با استفاده از لیگاند مورین تهیه شده و استخراج یون‌های روی با آن انجام گرفت و بازده تجربی استخراج روی به‌وسیله‌ی MIP، با بازده پیش‌بینی‌شده با شبکه عصبی مصنوعی مقایسه شد. اهمیت موضوع در این است که مدل ANN ارائه شده در تطابق خوبی با نتیجه‌های تجربی است که می‌تواند برای کارایی استخراج یون‌های روی با استفاده از مولکول نگاری پلیمری به کار گرفته شود، و می‌تواند برای پیشگویی رفتار سامانه‌های مشابه هم مورد استفاده قرار گیرد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

همه مواد شیمیایی به‌کاررفته در این پژوهش با درجه خلوص تجزیه‌ای بودند که از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. به‌جز ۴-وینیل پیریدین (۴-VP)، اتیلن گلیکول دی متا آکریلات (EDMA) و ۲ و ۲-آزوبیس (ایزوبوتیرو نیتریل) (AIBN) که از سیگما-آلدریج آمریکا خریداری شدند. برای تهیه محلول‌ها از آب دو بار تقطیر استفاده شد. محلول مادر روی (Zn^{2+})، با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از انحلال وزن مناسبی از نمک نترات آن، تهیه شد.

دستگاه‌ها

اندازه‌گیری روی با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای (AAS) کونیک مدل ۳۰۰ (اسپانیا) صورت گرفت. pH محلول‌ها با استفاده از یک pH متر متروم مدل ۶۳۰ مجهز به

مولکول الگو را از شبکه بسپاری خارج می‌کنند، به‌طوری‌که قالب ساخته شده خالی شود و از آن برای جداسازی‌های بعدی مولکول الگو استفاده می‌کنند [۲، ۵ و ۶].

مفهوم شبکه عصبی مصنوعی (ANN) از سامانه 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 به‌صورت 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 کرده و پس از پردازش روی آن‌ها، یک سیگنال خروجی (بازده) تولید می‌کند؛ لذا هر نرون در شبکه به‌عنوان مرکز پردازش و توزیع اطلاعات عمل می‌کند و ورودی و خروجی ویژه‌ای دارد [۸ و ۷]. این مدل ارتباط بین داده‌های ورودی (pH، زمان جذب و زمان واجذب، مقدار لیگاند، حجم محلول و مقدار بسپار) و خروجی (کارایی استخراج روی) را با تعداد محدودی آزمایش فراهم می‌سازد. مشابه این مدل شبکه عصبی مصنوعی، پیش از این برای بهینه‌سازی‌های متعددی به کار گرفته شده است. برای مثال، می‌توان به استخراج‌های اسانس در بهترین مدل و نتیجه‌ها با تعداد داده‌های ورودی ۴۲ و میانگین مربع خطا (MSE) برابر با ۰٫۰۰۰۳ [۹ و ۱۰]، آهن با تعداد داده‌های ورودی ۴۱ و MSE برابر با ۵٫۲۹ [۱۱]، سرب با تعداد داده‌های ورودی ۳۰ و MSE برابر با ۰٫۰۰۰۲۲۷۸۷۵ [۱۲]، منگنز با تعداد داده‌های ورودی ۶۱ و MSE برابر با ۰٫۰۰۰۹ [۱۳]، روی در بهترین مدل و نتیجه‌ها با تعداد داده‌های ورودی ۴۱ و MSE برابر با ۰٫۰۰۳ [۱۴ و ۱۵]، مولیبدن با تعداد داده‌های ورودی ۵۷ و MSE برابر با ۰٫۰۰۱۴ [۱۶]، ترکیبات آلی با تعداد داده‌های ورودی ۴۶ و MSE برابر با ۰٫۰۰۰۳ [۱۷]، آب‌شیرین‌کن‌ها با تعداد داده‌های ورودی ۷۲ و MSE برابر با ۰٫۰۰۰۹۴۵۱ اشاره کرد [۱۸]. همچنین، این مدل برای پیش‌بینی فعالیت دارویی برخی از مشتقات آمینواسیدها با تعداد داده‌های

مدل شبکه عصبی مصنوعی

برای تخمین کارایی در این مطالعه از شبکه پیش‌رونده بر اساس آموزش انتشار به عقب (BP) استفاده شد. مطالعه داده‌ها از طریق نرم‌افزار مطلب ۲۰۱۱ a انجام شدند. در این شبکه از ۳۰ داده ورودی، ۶ داده اعتبار‌سازی و ۶ داده آزمون استفاده شده است. انتخاب کل این داده‌ها به صورت تصادفی است. شبکه عصبی منتخب برای مدل‌سازی بازده استخراج روی شامل لایه ورودی، لایه مخفی و لایه خروجی است. ورودی‌ها برای شبکه شامل pH، زمان جذب و واجذب، مقدار لیگاند، مقدار بسیار و حجم محلول و خروجی آن بازده استخراج روی است. نمایی از ساختار شبکه عصبی پیشنهادی در شکل ۱ نشان داده شده است.

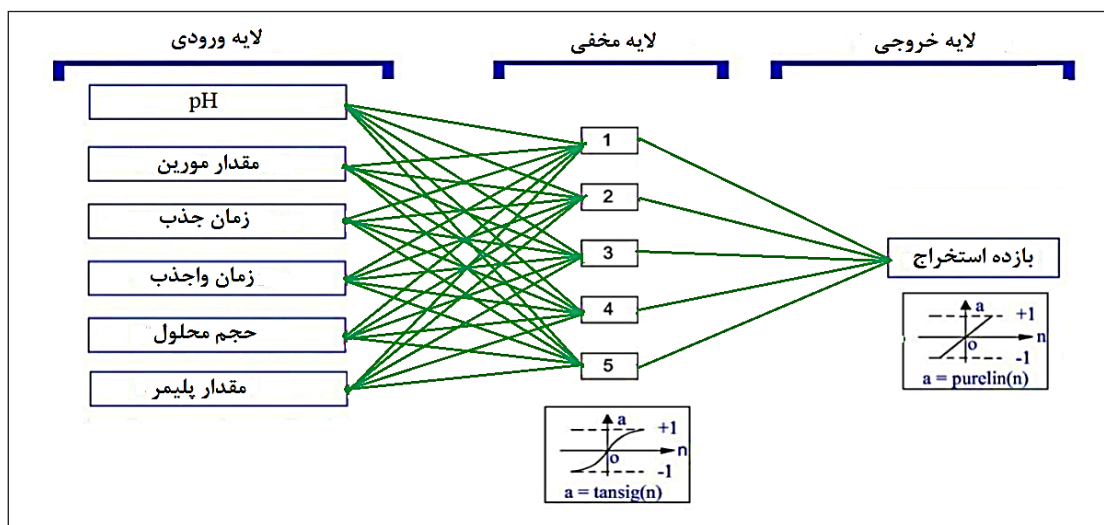
ساختار شبکه عصبی BP پیشنهادی

نحوه عملکرد شبکه‌های عصبی BP با استفاده از لونیگ-مارکوات (LM)^۲ به صورت زیر است که این تابع، به صورت پی‌درپی به شبکه BP نرون می‌افزاید. این کار تا زمانی انجام می‌شود که میانگین مربع خطا (MSE) از مقدار هدف تعیین شده کمتر شود و یا این که به حداکثر مقدار نرون تعیین شده رسیده

الکتروُد شیشه- کالومل تعیین شد. دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی با شعله استیلن- هوا در طول موج ۲۱۳٫۹ nm با پهنای شکاف ۰٫۵ nm و شدت‌جریان لامپ کاتدی، ۴ میلی‌آمپر کار می‌کرد.

سنتر پلیمر نقش‌پذیر

نخست مقدار ۰٫۲۹ گرم $Zn(SO_4)_2$ و ۰٫۳۴ گرم مورین $(C_{15}H_{10}O_7)$ در پانزده میلی‌لیتر متانول حل شدند. برای تشکیل کمپلکس روی-مورین، این محلول به مدت دو ساعت در شرایط محیط نگهداری شد و سپس به آن ۰٫۳۳۵ میلی‌لیتر ۴- وینیل پیریدین و ۳٫۸ میلی‌لیتر اتیلن گلیکول دی‌متا آکریلات افزوده شد. بلافاصله ۵۰ mg از شروع‌کننده ۲ و ۲- آزوبیس (ایزوبوتیرو نیتریل) به محلول افزوده و به مدت ۵ دقیقه به آن نیتروژن دمیده شد. سپس درب ظرف با استفاده از درب‌های آلومینیومی با دستگاه پرس پلمب شد. واکنش بسیار در حمام آب و در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۱ ساعت انجام گرفت. مقدار پلیمر در همه آزمایش‌ها برای انجام استخراج، کمپلکس روی- مورین، ۰٫۲۰ گرم بود.



شکل ۱ نمایی از نمایش معماری شبکه عصبی به‌کاررفته در این پژوهش

1. Back Propagation

2. Levenberg Marquardt (LM)

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

که زیروند y_i و y_{di} به ترتیب مقادیر محاسبه شده و آزمایشگاهی است. n تعداد داده‌های آموزشی و اعتبارسازی است. هر مدل با مجموعه‌های آموزشی، در طی چند دوره (تکرارهای) معین، آموزش داده می‌شود. پس از آن که حداکثر تعداد دوره‌ها به دست آمده مدل با مجموعه آزمون، آزمایش می‌شود.

بر اساس نتیجه‌های آزمون، MSE می‌تواند محاسبه شود. اگر MSE محاسبه شده زیاد باشد، آموزش دیگری باید انجام شود. این فرایند 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 ۶ عامل ورودی (pH، زمان جذب و زمان واجذب، مقدار لیگاند، مقدار بسپار و حجم حد) داریم پس ۶ نورون ورودی نیاز است و خروجی شامل یک نرون است که همان بازده استخراج تولید شده است. 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

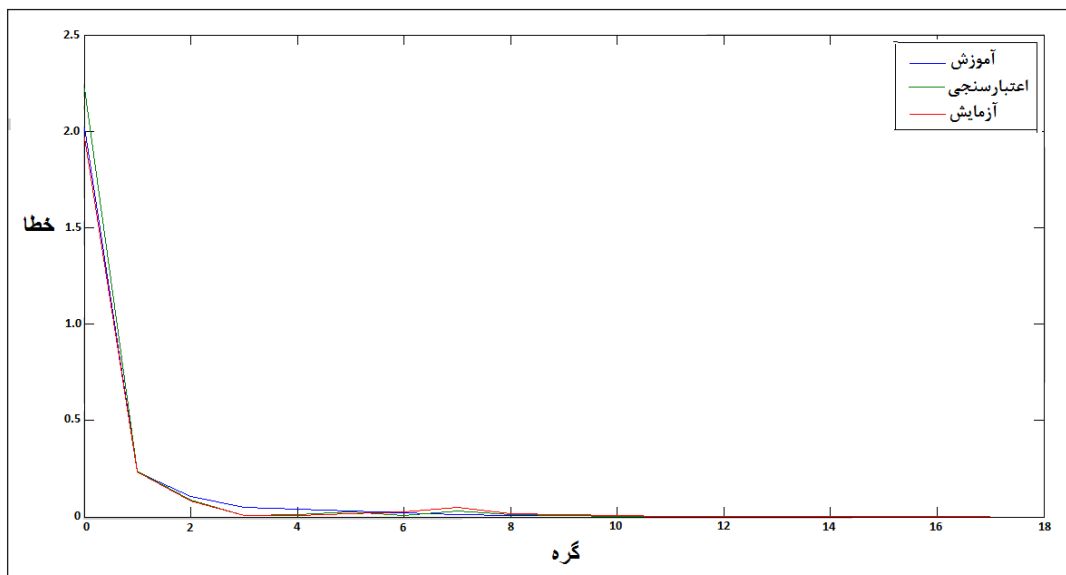
باشیم. نتیجه‌های این مطالعه نشان می‌دهد که شبکه شامل سه لایه: ورودی، لایه پنهان و خروجی است که لایه پنهان آن دارای ۵ گره که بهترین کارایی را نشان می‌دهد (شکل ۲).

میانگین مربع خطا (MSE) و ضریب همبستگی (R^2) بین مقادیر واقعی و پیش‌بینی شده به ترتیب، بین ۰/۰۰۰۱ و ۰/۹۹۹۲۳ برای آموزش^۱، ۰/۰۰۱۰ و ۰/۹۹۳۷۳ برای اعتبارسازی (ارزیابی)^۲ و ۰/۰۰۳۱ و ۰/۹۹۱۷۸ برای داده پیش‌بینی و برای کل داده‌ها ۰/۰۰۰۶ و ۰/۹۹۴۰۴ تعیین شده بود. این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که پیش‌بینی با دقت بالایی در این مدل صورت گرفته است.

شکل ۳ نمودار پراکندگی مدل پیش‌بینی شده با ANN را برحسب مقدار واقعی با الگوریتم روش لونیگ-مارکوات (LM) برای آموزش، اعتبارسازی، آزمایش و کل داده‌ها نشان می‌دهد.

معیار توقف فرایند آموزش

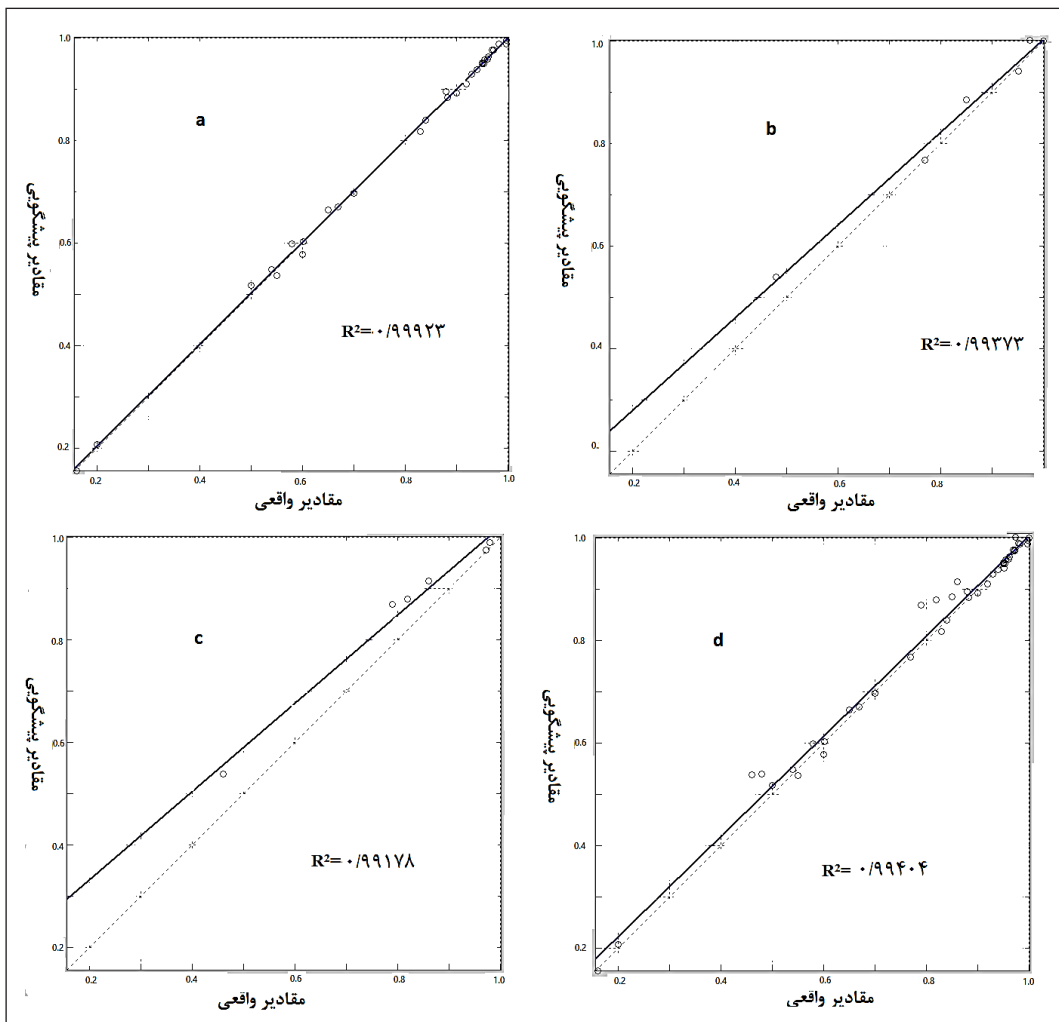
معیار توقف فرایند آموزش، بر اساس خطای تولید شده به وسیله ANN تعریف می‌شود. این معیار برای میانگین مربع خطا (MSE) که به صورت زیر تعریف شده است، مورد استفاده قرار می‌گیرد.



شکل ۲ نمایی از کارایی شبکه عصبی

1. Training

2. Validation



شکل ۳ نمودار پراکندگی مدل پیش‌بینی شده با ANN را برحسب مقدار واقعی با الگوریتم LM برای آموزش (a)، اعتبار‌سازی (b)، داده پیش‌بینی (c) و کل داده‌ها (d)

تأیید 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 بسته‌ی نرم‌افزاری مطلب نیز موجود است، روش لونیبرگ-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. عامل همبستگی و رابطه رگرسیون بین نتیجه‌های شبکه و مقادیر واقعی پیش‌بینی استخراج اطلاعات آزمایشی نمایانگر عملکرد مطلوب شبکه است.

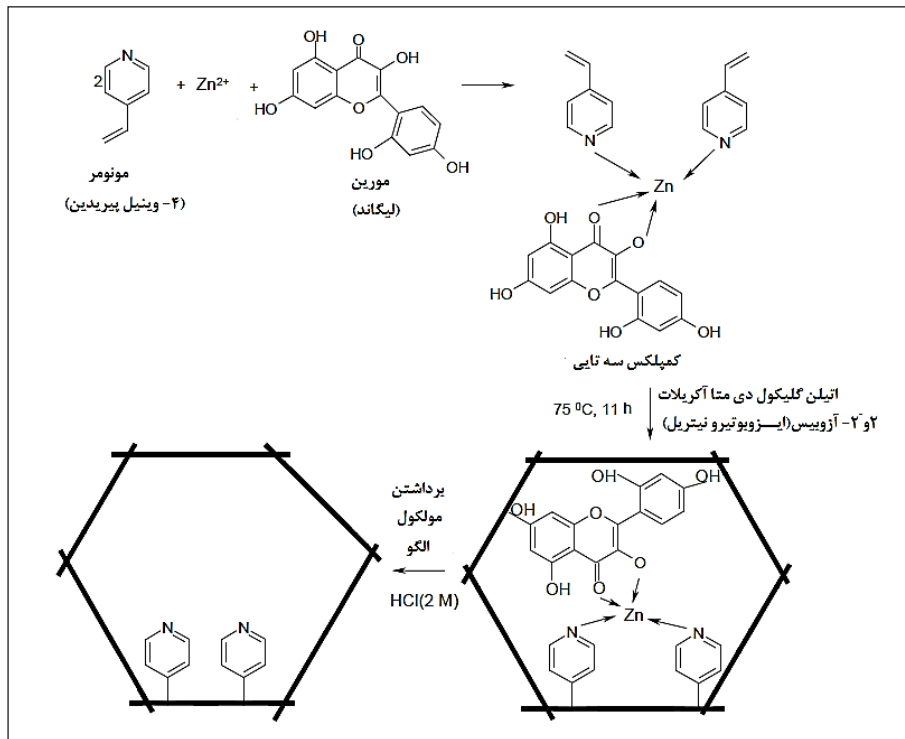
شبکه از الگوریتم لونیبرگ-مارکوات استفاده می‌شود. در نهایت شبکه با توجه به حالات متفاوت ورودی‌ها و خروجی، متناظر با هر دسته از آن‌ها وزن‌های مرتبط بین نرون‌ها را شناسایی و تثبیت می‌کند و روند نزول کمیت میانگین مربع خطا پس از سیکل آموزش بر روی عدد 0.0011 ثابت می‌شود که عدد مطلوبی است و شبکه نتیجه‌های مورد انتظار ما را فراهم می‌آورد. مهم‌ترین مرحله در کار با سامانه هوشمند عصبی، آزمون شبکه است. در این قسمت داده‌های شبیه‌سازی شده با داده‌های واقعی مقایسه می‌شود و از این طریق کفایت شبکه برای پیش‌بینی استخراج

می‌دهد.

آماده‌سازی ذرات بسیار

پس از سنتز بسیار نقش‌پذیر، به‌منظور حذف مواد شیمیایی واکنش نکرده، پلیمر با ۲۵ ml متانول شسته شده و به مدت ۲۴ ساعت در دسیکاتور خلاء قرار گرفت تا خشک شود. سپس بسیار به‌دست آمده در هاون آسیاب شده و برای دستیابی به ذرات حدود ۵۵ تا ۷۵ میکرومتر، پودر به‌دست آمده غربال شد. آنگاه برای حذف مولکول الگو از پلیمر، ذرات بسیار با کلریدریک اسید ۲ M به مدت ۷۵ ساعت شسته و درنهایت برای حذف اسید چند بار با متانول شسته شد. اسیدی که برای حذف مولکول الگو از بسیار استفاده شده است، با دستگاه جذب اتمی ارزیابی و مقدار روی آن اندازه‌گیری می‌شود. عدم وجود روی، بیانگر حذف مولکول الگو است. بنابراین، انتقال مولکول الگو با دستگاه جذب اتمی تأیید شد. سپس ذرات بسیار در دسیکاتور خلاء خشک شدند. شکل ۴ ساختار شیمیایی فرایند مولکول نگاری بسیاری را نشان

چگونگی استخراج پس از آن که پلیمر برای جذب مجدد مولکول الگو آماده شد، مقدار معینی از مولکول الگو (کمپلکس روی) به بسیار افزوده و سپس عملکرد بسیار برای جذب مولکول الگو بررسی شد. به‌منظور بهینه کردن استخراج کمپلکس روی- مورین، مقدار معینی از بسیار خردشده از (۰.۱ تا ۰.۲ گرم) برداشته شده و سپس ۲۵ میلی‌لیتر محلولی حاوی مولکول الگو (1 mg.l^{-1}) نسبت به روی و مورین) به آن افزوده شد. پس از ۴۰ دقیقه هم‌زدن محلول در حمام فراصوت، با استفاده از سانتریفیوژ بسیار رسوب داده شد و به بسیار ده میلی‌لیتر مخلوط دی کلرومتان و دی متیل سولفو اکسید یک به یک افزوده شد. پس از ۶۰ دقیقه هم‌زدن، مخلوط سانتریفیوژ شد. سپس غلظت روی در حلال شوینده برای تعیین درصد استخراج با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. نتیجه‌ها



شکل ۴ طرح‌واره‌ای از فرایند مولکول نگاری به‌کاررفته در این پژوهش

استخراج شده به دست می‌آید.

$$Y = (C_B / C_A)$$

در این جا C_B و C_A به ترتیب غلظت یون روی پیش و پس از استخراج بوده و Y ، استخراج کمپلکس روی- مورین است. بازده تجربی و پیشگویی‌های بازده در جدول ۱ نشان داده شده است. در پایان، بازده استخراج روی بین نتیجه‌های تجربی و پیشگویی‌های ANN مقایسه شد. از داده‌های جدول فوق برای آموزش شبکه، اعتبارسازی و عمل آزمون شبکه استفاده می‌شد. داده‌های یک تا ۳۰ جدول ۱ برای آموزش شبکه، ۳۱ تا ۳۶ برای اعتبارسازی و ۳۷ تا ۴۲ برای عمل آزمون شبکه به کار رفتند. انتخاب داده‌ها برای آموزش، اعتبارسازی و آزمایش شبکه، به صورت تصادفی انجام شد.

نتیجه‌ها و بحث

بررسی عوامل مؤثر در مقدار استخراج

پس از ورود داده‌های تجربی pH، زمان جذب و واجذب، مقدار

نشان داد که بیشترین بازیابی روی- مورین در مقدار دو دهم گرم از بسیار به دست آمد. سپس در شرایط آزمایشگاهی متفاوت بر اساس جدول ۱ جداسازی انجام شد و مقادیر بازده استخراج محاسبه شد.

برای بررسی عملکرد بسیار و بازده استخراج از روش زیر استفاده شد: مقدار معینی از بسیار خردشده (g ۰/۰۲) را برداشته و سپس ۲۵ میلی‌لیتر محلولی حاوی مولکول الگو (1 mg.l^{-1}) نسبت به روی و مورین) به آن افزوده شد. پس از ۴۰ دقیقه هم‌زدن محلول در حمام فراصوت، به مدت ۵ دقیقه در دور سه هزار سانتریفیوژ شد تا بسیار رسوب دهد. پس از دور ریختن محلول بالایی، به بسیار حلال شوینده افزوده و به مدت ۶۰ دقیقه هم زده شد، سپس دوباره سانتریفیوژ شد. پس از آن غلظت روی در حلال شوینده برای تعیین درصد استخراج با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. با تقسیم کردن مقدار روی واجذب شده به مقدار اولیه روی، مقدار

جدول ۱ داده‌های آزمایشگاهی واقعی و پیش‌بینی شده از بازده استخراج کمپلکس روی- مورین

شماره آزمون	pH	زمان جذب (دقیقه)	زمان واجذب (دقیقه)	وزن مورین (μg)	حجم محلول (میلی لیتر)	مقدار پلیمر (گرم)	بازده تجربی	بازده پیش‌گویی شده
۱	۲٫۰	۶۰	۴۰	۵۰	۲۵	۰٫۲۰	۰٫۵۰	۰٫۵۱۷۱
۲	۲٫۵	۶۰	۴۰	۵۰	۲۵	۰٫۲۰	۰٫۵۵	۰٫۵۳۶۹
۳	۳٫۰	۶۰	۴۰	۵۰	۲۵	۰٫۲۰	۰٫۵۸	۰٫۵۹۸۶
۴	۳٫۵	۶۰	۴۰	۵۰	۲۵	۰٫۲۰	۰٫۹۰	۰٫۸۹۲۱
۵	۵٫۰	۶۰	۴۰	۵۰	۲۵	۰٫۲۰	۰٫۹۵	۰٫۹۴۹۵
۶	۵٫۵	۶۰	۴۰	۵۰	۲۵	۰٫۲۰	۰٫۸۳	۰٫۸۱۶۸
۷	۶٫۰	۶۰	۴۰	۵۰	۲۵	۰٫۲۰	۰٫۶۵	۰٫۶۶۳۶
۸	۶٫۵	۶۰	۴۰	۵۰	۲۵	۰٫۲۰	۰٫۶۰	۰٫۵۷۸۱
۹	۷٫۰	۶۰	۴۰	۵۰	۲۵	۰٫۲۰	۰٫۵۴	۰٫۵۴۸۲
۱۰	۴٫۰	۵	۴۰	۵۰	۲۵	۰٫۲۰	۰٫۱۶	۰٫۱۵۵۹
۱۱	۴٫۰	۱۰	۴۰	۵۰	۲۵	۰٫۲۰	۰٫۲۰	۰٫۲۰۶۱
۱۲	۴٫۰	۱۵	۶۰	۵۰	۲۵	۰٫۲۰	۰٫۷۰	۰٫۶۹۷۲
۱۳	۴٫۰	۳۵	۴۰	۵۰	۲۵	۰٫۲۰	۰٫۸۸	۰٫۸۹۵۲
۱۴	۴٫۰	۴۰	۴۰	۵۰	۲۵	۰٫۲۰	۰٫۹۲	۰٫۹۰۹۳
۱۵	۴٫۰	۴۵	۴۰	۵۰	۲۵	۰٫۲۰	۰٫۹۳	۰٫۹۲۸۳
۱۶	۴٫۰	۵۰	۴۰	۵۰	۲۵	۰٫۲۰	۰٫۹۵	۰٫۹۵۱۷

ادامه جدول ۱

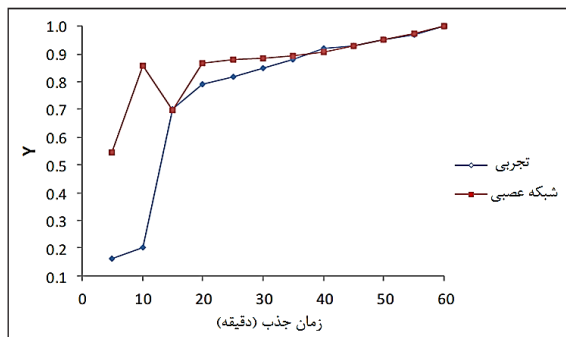
۰٫۹۷۶۶	۰٫۹۷	۰٫۲۰	۲۵	۵۰	۴۰	۵۵	۴٫۰	۱۷
۰٫۶۰۱۹	۰٫۶۰	۰٫۲۰	۲۵	۵۰	۵	۶۰	۴٫۰	۱۸
۰٫۸۳۹۹	۰٫۸۴	۰٫۲۰	۲۵	۵۰	۱۰	۶۰	۴٫۰	۱۹
۰٫۹۵۸۹	۰٫۹۶	۰٫۲۰	۲۵	۵۰	۲۵	۶۰	۴٫۰	۲۰
۰٫۹۳۷۳	۰٫۹۴	۰٫۲۰	۲۵	۲۵	۴۰	۶۰	۴٫۰	۲۱
۰٫۹۴۹۴	۰٫۹۵	۰٫۲۰	۲۵	۲۵	۴۰	۶۰	۴٫۰	۲۲
۰٫۹۶۲۴	۰٫۹۶	۰٫۲۰	۲۵	۳۵	۴۰	۶۰	۴٫۰	۲۳
۰٫۹۷۵۵	۰٫۹۷	۰٫۲۰	۲۵	۴۰	۴۰	۶۰	۴٫۰	۲۴
۰٫۹۸۸۲	۰٫۹۸	۰٫۲۰	۲۵	۴۵	۴۰	۶۰	۴٫۰	۲۵
۰٫۶۶۹۳	۰٫۶۷	۰٫۱۰	۲۵	۵۰	۴۰	۶۰	۴٫۰	۲۶
۰٫۹۹۵۸	۱٫۰۰	۰٫۲۰	۵۰	۵۰	۴۰	۶۰	۴٫۰	۲۷
۰٫۹۸۷۴	۱٫۰۰	۰٫۲۰	۱۰۰	۵۰	۴۰	۶۰	۴٫۰	۲۸
۰٫۹۵۶۵	۰٫۹۵	۰٫۲۰	۲۵۰	۵۰	۴۰	۶۰	۴٫۰	۲۹
۰٫۸۸۳۵	۰٫۸۸	۰٫۲۰	۵۰۰	۵۰	۴۰	۶۰	۴٫۰	۳۰
۰٫۹۹۹۶	۱٫۰۰	۰٫۲۰	۲۵	۵۰	۴۰	۶۰	۴٫۰	۳۱
۱٫۰۰۱۸	۰٫۹۷	۰٫۲۰	۲۵	۵۰	۴۰	۶۰	۴٫۵	۳۲
۰٫۵۳۹۸	۰٫۴۸	۰٫۲۰	۲۵	۵۰	۴۰	۶۰	۷٫۵	۳۳
۰٫۸۸۵۴	۰٫۸۵	۰٫۲۰	۲۵	۵۰	۴۰	۳۰	۴٫۰	۳۴
۰٫۹۴۱۱	۰٫۹۵	۰٫۲۰	۲۵	۵۰	۲۰	۶۰	۴٫۰	۳۵
۰٫۷۶۷۷	۰٫۷۷	۰٫۱۵	۲۵	۵۰	۴۰	۶۰	۴٫۰	۳۶
۰٫۵۳۷۸	۰٫۴۶	۰٫۲۰	۲۵	۵۰	۴۰	۶۰	۸٫۰	۳۷
۰٫۸۶۸۷	۰٫۷۹	۰٫۲۰	۲۵	۵۰	۴۰	۲۰	۴٫۰	۳۸
۰٫۸۷۸۶	۰٫۸۲	۰٫۲۰	۲۵	۵۰	۴۰	۲۵	۴٫۰	۳۹
۰٫۹۱۴۰	۰٫۸۶	۰٫۲۰	۲۵	۵۰	۱۵	۶۰	۴٫۰	۴۰
۰٫۹۷۴۸	۰٫۹۷	۰٫۲۰	۲۵	۵۰	۳۰	۶۰	۴٫۰	۴۱
۰٫۹۸۸۹	۰٫۹۸	۰٫۲۰	۲۵	۵۰	۳۵	۶۰	۴٫۰	۴۲

را به دست آورد. بنابراین، مقدار جذب الگو با شبکه بسیاری در pH های متفاوت اندازه‌گیری شده و pH بهینه به دست آمد. برای این کار، مقدار ۰٫۰۲ گرم از پلیمر را در محلولی حاوی 1 mg.l^{-1} روی و 2 mg.l^{-1} مورین ریخته و pH آن با محلول یک مولار سود و کلریدریک اسید تنظیم شد سپس به مدت ۶۰ دقیقه در حمام فراصوت محلول را هم زده و آنگاه محلول سانتریفیوژ شد، سپس محلول بالایی برای تجزیه برداشته شد. در پایان جذب روی در فاز

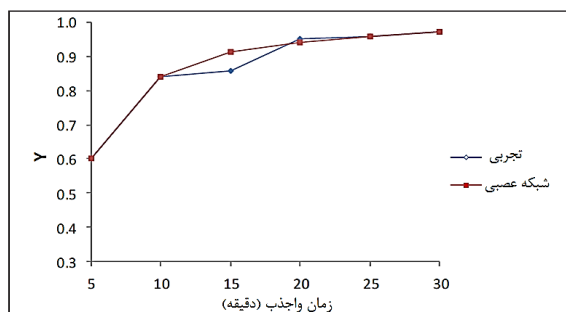
لیگاند، حجم حد و مقدار بسیار به شبکه مقدار بازده استخراج روی به‌وسیله‌ی شبکه عصبی پیشگویی شد. سپس این مقادیر با مقادیر تجربی مقایسه شدند. در منحنی‌های زیر رنگ قرمز بازده پیش‌بینی شده با شبکه عصبی و رنگ آبی بازده تجربی است.

اثر pH

pH یکی از مهم‌ترین متغیرهای مؤثر در تشکیل کمپلکس روی و مورین است. برای به دست آوردن حداکثر جذب باید pH بهینه

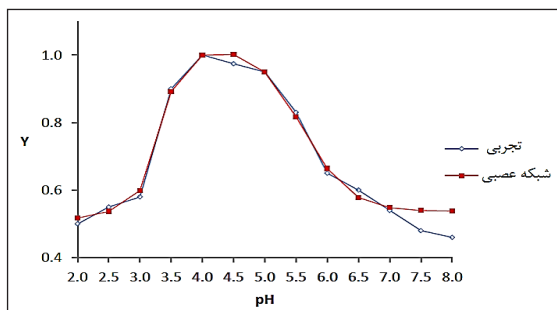


به منظور بررسی اثر زمان مرحله واجذب، مقدار ۰٫۰۲ گرم از پلیمر را برداشته، سپس ۲۵ میلی لیتر محلول آبی حاوی کمپلکس مولکول الگو (حاوی 1 mg.l^{-1} روی و 2 mg.l^{-1} مورین) به آن افزوده و pH آن در ۴ تنظیم شد. پس از ۶۰ دقیقه هم زدن محلول در فراصوت، با استفاده از سانتیفریوژ بسیار را رسوب داده و فاز مایع دور ریخته می شود. سپس رسوب به دست آمده، با ده میلی لیتر مخلوط دی کلرومتان و دی متیل سولفو اکسید یک به یک از ۵ تا ۴۵ دقیقه شسته شد. دوباره با استفاده از سانتیفریوژ، بسیار را رسوب داده و غلظت روی در فاز مایع بالای آن اندازه گیری شد، که با تقسیم کردن مقدار روی در این فاز به مقدار اولیه آن، درصد بازیافت محاسبه شد. نتیجه ها نشان می دهد که بعد از ۴۰ دقیقه، مقدار واجذب به مقدار بیشینه می رسد و ثابت می ماند. لذا، زمان بهینه استخراج ۴۰ دقیقه در نظر گرفته شد (نتیجه های تجربی). این داده ها با نتیجه های شبکه عصبی مصنوعی در شکل ۷ مقایسه شده اند.



اثر مقدار مورین به عنوان عامل کمپلکس دهنده روی بر روی مقدار استخراج، مطابق شرایط مرحله اثر pH بررسی شد

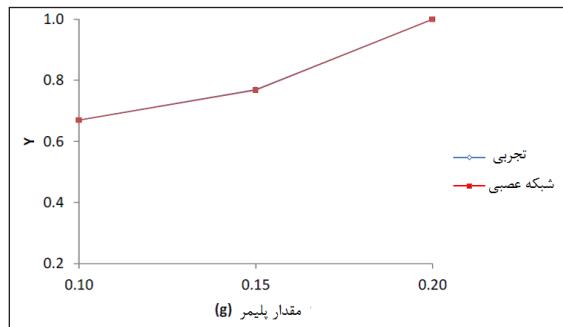
استخراجی با دستگاه جذب اتمی اندازه گیری، سپس غلظت آن را از روی جذب و با کمک منحنی درجه بندی خارجی در محیط آبی محاسبه شد (بازده تجربی). نتیجه ها در شکل ۵ آمده است. با توجه به شکل، pH بهینه استخراج برابر ۴، در نظر گرفته شد. در pH های بالاتر از ۴٫۵ روی تشکیل گونه های آنیونی می دهد، از این رو، کمپلکس بین روی و مورین (لیگاند) تشکیل نشده و عمل جذب روی پلیمر صورت نمی گیرد. در pH های اسیدی تر، کمپلکس بین روی و مورین (لیگاند) شکسته می شود [۱ و ۲۱]. این داده ها با نتیجه های شبکه عصبی مصنوعی در شکل ۵ مقایسه شده اند.



اثر زمان جذب

با در نظر گرفتن pH بهینه برابر ۴، و مطابق توضیحات بالا، زمان جذب MIP را برای استخراج روی از ۵ تا ۶۰ دقیقه مورد بررسی قرار داده شد. بررسی زمان جذب نشان می دهد که برای جذب کامل روی، حداقل ۶۰ دقیقه زمان لازم است (نتیجه های تجربی). این داده ها با نتیجه های شبکه عصبی مصنوعی در شکل ۶ مقایسه شده اند. لازم به ذکر است که زمان های بیش از ۶۰ دقیقه، تأثیر چندانی بر مقدار جذب ندارند و نسبت به وقت تلف شده، می توان از آن چشم پوشی کرد.

pH تنظیم می‌شوند (نتیجه‌های تجربی). این داده‌ها با نتیجه‌های شبکه عصبی مصنوعی در شکل ۱۰ مقایسه شد. مقدار ۰٫۲ گرم از بسیار به‌عنوان مقدار بهینه به دست آمد.



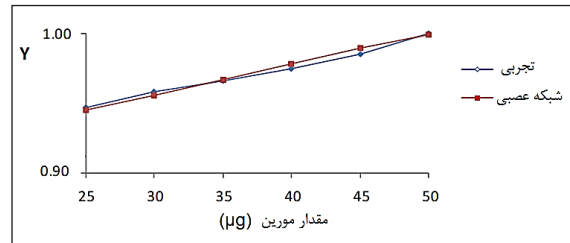
اثر نوع و حجم شوینده

برای شویش کامل کمپلکس جذب شده بر روی بسیار، از حلال‌های متفاوتی همانند دی کلرومتان، دی متیل سولفو اکسید، متانول، استیک اسید و کلریدریک اسید استفاده شد. شرایط مانند بخش اثر pH تنظیم شد. نتیجه‌ها نشان دادند که از بین شوینده‌های انتخاب شده، مخلوط دی کلرومتان و دی متیل سولفو اکسید (۵:۵) بهترین حلال برای بازیابی کمپلکس روی مورین است.

منحنی درجه‌بندی

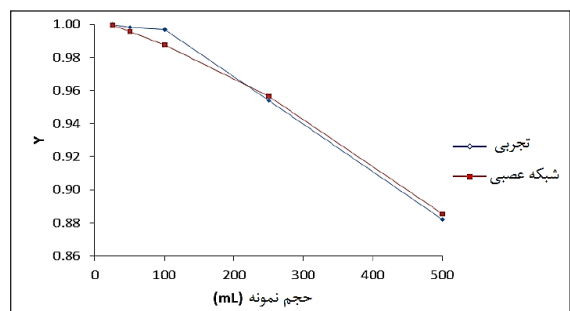
با هدف تعیین ارقام شایستگی روش، منحنی درجه‌بندی به‌صورت زیر رسم شده و نتیجه‌ها مورد بررسی قرار گرفتند. مقادیر ۰٫۲ g از پلیمر برداشته شده و به آن‌ها به‌صورت جداگانه، غلظت‌های ۰٫۱، ۰٫۲، ۰٫۵، ۱، ۰٫۷، ۰٫۵، ۰٫۲، ۰٫۱ و 0.1 mg.l^{-1} از یون روی و ۲۵ میلی‌لیتر مورین با غلظت 2 mg.l^{-1} افزوده شد. سپس pH محلول در ۴ تنظیم شده آن‌گاه محلول‌ها در حمام فراصوت نهاده شدند تا به مدت ۶۰ دقیقه هم زده شوند. سپس با سانتریفیوژ، جداسازی فازها انجام و محلول بالایی دور ریخته شد، رسوب به‌دست آمده با حلال شوینده یعنی مخلوط دی کلرومتان و دی متیل سولفو

(نتیجه‌های تجربی). این داده‌ها با نتیجه‌های شبکه عصبی مصنوعی در شکل ۸ مقایسه شده‌اند.



اثر حجم محلول نمونه بر کارایی استخراج MIP

اثر حجم محلول نمونه بر استخراج روی از آن، به شرح زیر بررسی شد. به این منظور، حجم‌های ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۲۵۰، ۵۰۰ میلی‌لیتر از محلول نمونه حاوی ۲۵ میکروگرم روی و ۵۰ میکروگرم لیگاند، به ۰٫۲ گرم بسیار افزوده شد و پس از هم زدن در حمام فراصوت و سانتریفیوژ، محلول بالایی از لحاظ مقدار روی، تجزیه شد. سایر شرایط مانند بخش اثر pH تنظیم شدند (نتیجه‌های تجربی). حجم انتخابی برای آزمایش‌های بعدی ۲۵ میلی‌لیتر بود. این داده‌ها با نتیجه‌های شبکه عصبی مصنوعی در شکل ۹ مقایسه شده‌اند.



به‌منظور بهینه کردن استخراج کمپلکس روی-مورین، مقدار بسیار از ۰٫۱ تا ۰٫۲ گرم انتخاب شد. سایر شرایط مانند بخش اثر

استاندارد نسبی، قابل قبول است. از این رو، می توان از این روش برای سنجش روی در نمونه های مایع یا جامد به خوبی بهره گرفت و اثرات مزاحمت بافت نمونه روی آن ناچیز است.

جدول ۲ استخراج و درصد انحراف استاندارد نسبی تجزیه ۵۰ ml از نمونه های حقیقی

نمونه	مقدار افزوده شده ($\mu\text{g. l}^{-1}$)	مقدار روی به دست آمده ($\mu\text{g. l}^{-1}$)	بازیابی شده (%)	RSD% (n=10)
آب شهر	-	مشاهده نشد	-	-
آب شهر	۵۰٫۰	۴۹٫۶	۹۹٫۲	۲٫۵
آب دریاچه	-	مشاهده نشد	-	-
آب دریاچه	۵۰٫۰	۴۹٫۴	۹۸٫۸	۳٫۵
قرص روی	-	۵۰٫۰	-	۹٫۲
قرص روی	۵۰٫۰	۹۸٫۵	۹۸٫۵	۹٫۰

برای پیش تغلیظ و استخراج روی و تعیین آن با طیف سنجی جذب اتمی به کار رفت. اهمیت این پژوهش، به دست آوردن مدل شبکه عصبی مصنوعی است که بتواند کارایی استخراج یون های روی را پیش گویی کند. عامل های ورودی مؤثر بر عملکرد شبکه عصبی مصنوعی از طریق داده های آزمایشگاه به دست آمد. متغیرهای ورودی pH، زمان جذب و واجذب، مقدار لیگاند، حجم حد و مقدار بسپار انتخاب شدند. مناسب ترین تعداد داده برای آموزش ۳۰، برای اعتبار سازی ۶ و آزمون ۶ تا به طور تصادفی انتخاب شد. شبکه عصبی مصنوعی به کار گرفته شده در این پژوهش از نوع MLP با الگوریتم LM با سه عدد لایه و تعداد ۶ نرون در لایه ورودی، ۵ نرون در لایه مخفی و ۱ نرون در لایه خروجی است و بر اساس مدل شبکه عصبی مصنوعی کارایی استخراج MIP بهینه شد. سپس مقایسه بازده تجربی آن با نتیجه های پیش بینی شده شبکه عصبی مصنوعی صورت گرفته، مشخص شد که نتیجه های پیش گویی شبکه عصبی از بازده روی با نتیجه های تجربی همخوانی دارد. با توجه به معیارهای ارزیابی همچون MSE و R^2 شبکه از عملکرد

اکسید (۵:۵ ml) به مدت ۴۰ دقیقه شسته شد، تا کمپلکس روی را خارج کند. سپس با دستگاه جذب اتمی اندازه گیری روی در محلول شوینده صورت گرفت و منحنی درجه بندی رسم شد. در گستره غلظتی یاد شده، ضریب همبستگی برابر ۰٫۹۹۳ بود. همچنین معادله حداقل مربعات در گستره خطی دینامیکی عبارت است از:

$$S = 1,716 C + 0,084$$

که در آن S پاسخ دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله ای و C غلظت روی برحسب میلی گرم بر لیتر هستند.

تحت شرایط بهینه ی قید شده در بخش قبلی و استفاده از فرمول زیر، حد تشخیص (CLOD) این روش ۲٫۹ میکروگرم بر لیتر محاسبه شد:

$$CLOD = 3S_0 (\text{blank}) m^{-1} = 2,9 \mu\text{g. l}^{-1}$$

در این فرمول، S_0 انحراف استاندارد سیگنال های به دست آمده از ۱۰ بار اندازه گیری تکراری محلول شاهد بوده و m شیب منحنی درجه بندی (۱٫۷۱۶) است.

تجزیه نمونه های حقیقی

برای اطمینان از کارایی روش برای تجزیه نمونه های حقیقی، نمونه هایی از آب شهر زابل، آب دریاچه زابل و قرص روی ۵۰ میلی گرمی) شرکت کارخانه های دارو پخش) انتخاب شدند. برای این آزمایش قرص روی، آن را به وسیله ی هاون، پودر کرده و به یک بالن ژوژه یک لیتری منتقل و با آب مقطر به حجم رسانده و هم زده شد. از این محلول، با رقیق سازی های متوالی، محلولی رقیق تر تا $50 \mu\text{g. l}^{-1}$ به دست آمد. این محاسبات بر مبنای میلی گرم روی داده شده توسط شرکت سازنده، انجام شدند. هر از این نمونه های آب و قرص، نخست به تنهایی تجزیه شده سپس به هر کدام، $0,05 \text{ mg. l}^{-1}$ روی اضافی برای تأثیر اثر بافت نمونه، افزوده شدند و دوباره مورد سنجش قرار گرفتند. روش کار، مانند آنچه در بخش قبل ارایه شده، است. نتایج به دست آمده در جدول ۲ آمده است. مشاهده می شود که درصد بازیابی مناسبی (بین ۹۸/۵ تا ۹۹/۲ درصد) به دست آمده است و مقدار انحراف

خوبی برخوردار بود به طوری که درصد انطباق بیش از ۹۹٪ بود. با توجه به مطالب گفته شده و نتیجه‌ها، شبکه عصبی مصنوعی برای محاسبه عامل‌های بهینه‌سازی مناسب است.

مراجع

- [1] Khajeh, M.; Kaykhail, M.; Mirmoghaddam, M.; Hashemi, H.; Intern. J. Environ. Anal. Chem. 89, 981-992, 2009.
- [2] Hashemi, S.H.; Kaykhail, M.; Khajeh, M.; Anal. Lett. 48, 1815-1829, 2015.
- [3] Hashemi, H.; Khajeh, M.; Kaykhail, M.; Anal. Methods 5, 2778-2783, 2013.
- [4] Khajeh, M.; Kaykhail, M.; Hashemi, H.; Mirmoghaddam, M.; Polym. Sci. Ser. B 51, 344-351, 2009.
- [5] Hashemi, S.H.; Kaykhail, M.; Tabehzar, F.; J. Iran. Chem. Soc. 1-9, 2015.
- [6] Khajeh, M.; Bohlooli, M.; Hashemi, H.; J. Macromol. Sci. Chem. A. 46, 526-532, 2009.
- [7] Khayet, M.; Cojocar, C.; Sep. Purif. Technol. 86, 171-182, 2012.
- [8] Mandal, S.; Sivaprasad, P.; Venugopal, S.; Murthy, K.; Appl. Soft. Comput. 9, 237-244, 2009.
- [9] Khajeh, M.; Moghaddam, Z. S.; Bohlooli, M.; Khajeh, A.; J. Chromatogr. Sci. 1-7, 2015.
- [10] Khajeh, M.; Ghaffari Moghaddam, M.; Shakeri, M.; J. Supercrit. Fluids 69, 91-96, 2012.
- [11] Moghadam, M. R.; Haji Shabani, A.M.; Dadfarnia, S.; J. Hazard. Mater. 197, 176-182, 2011.
- [12] Yetilmezsoy, K.; Demirel, S.; J. Hazard. Mater. 153, 1288-1300, 2008.
- [13] Khajeh, M.; Barkhordar, A.; Food Chem. 141, 712-717, 2013.
- [14] Ghaffari-Moghaddam, M.; Khajeh, M.; Food. Sci. Nutr. 2, 803-808, 2011.
- [15] Khajeh, M.; Kaykhail, M.; Hashemi, S.H.; Shakeri, M.; J. Food Comp. Anal. 33, 32-38, 2014.
- [16] Khajeh, M.; Dastafkan, K.; J. Ind. Eng. Chem. 20, 3014-3018, 2014.
- [17] Khajeh, M.; Gharan, M.; J. Chemometrics, 28, 539-547, 2014.
- [18] Khayet, M.; Cojocar, C.; Sep. Purif. Technol. 86, 171-182, 2012.
- [۱۹] نکویی، مهدی؛ محمدحسینی، مجید؛ رحیمی، مهدی؛ علوی قره‌باغ، عبدالرضا؛ نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی، شماره ۴، صفحه‌ی ۵۳-۸۶، ۱۳۹۱.
- [۲۰] زارع شاه‌آبادی، ولی؛ عباسی تبار، فاطمه؛ نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی، شماره ۱۵، صفحه‌ی ۱۳-۹۵، ۱۳۸۹.
- [21] Khajeh, M.; Yamini, Y.; Ghasemi, E.; Fasihi, J.; Shamsipur, M.; Anal. Chim. Acta 581, 208-213, 2007.

Application of artificial neural network modeling in predicting the extraction yield of zinc ions from real sample by molecularly imprinted polymer

H. Hashemi^{1,*}, M. Kaykhaei², M. Mirmoghaddam³ and M. Shakeri⁴

1. Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Department of Marine Chemistry, Faculty of Marine Science, Chabahar Maritime University, Iran
2. Prof. of Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, Department of Chemistry, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran
3. PhD student of Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, Department of Chemistry, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran
4. MSc in Analytical Chemistry, Department of Chemistry, University of Zabol, Zabol, Iran

Received: February 2016, Revised: April 2016, Accepted: May 2016

Abstract: In this paper, a new modeling method based on three-layer artificial neural network (ANN) techniques is described which can predict the extraction efficiency of zinc ions by means of molecularly imprinted polymer. Input variables of the model were pH of the solution, absorption and desorption time, amount of ligand, volume of sample solution, and amount of polymer while the output was extraction yield of zinc ions. The mean squared error and correlation coefficient between the experimental data and the ANN predictions were determined as 0.0001 and 0.99923 for training, 0.0010 and 0.99373 for validation, and 0.0031 and 0.99178 for testing data sets. Under the optimum conditions, the linear range found to be between 20-1000 $\mu\text{g.l}^{-1}$ with the detection limit of 2.9 $\mu\text{g.l}^{-1}$. The relative standard deviation was calculated to be below 9.2%. The method was successfully applied to the pre-concentration and determination of Zn in a few real samples.

Keywords: Artificial neural network (ANN), Molecularly imprinted polymer, Zinc determination