

## کاربرد الگوریتم خفاش کمک گرفته شده از شبکه عصبی مصنوعی به منظور بهینه سازی میکرواستخراج یون های مس در پساب با لیگاند پاراسولفوناتو کالیکس [۴] آرن

محمد فرج وند<sup>۱</sup>، وحید کیارستمی<sup>۱\*</sup>، مهران دولو<sup>۱</sup>، عبدالمحمد قائدی<sup>۲</sup> و فرنوش فتاحی<sup>۱</sup>

۱- دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران

۲- دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد گچساران، سمنان، ایران

دریافت: آبان ۱۳۹۷، بازنگری: آذر ۱۳۹۷، پذیرش: دی ۱۳۹۷

**چکیده:** الگوریتم فراابتکاری خفاش با شبکه عصبی مصنوعی (ANN-BA) برای نخستین بار در علوم شیمی و محیط زیست برای بهینه سازی میکرواستخراج مایع - مایع پختی با حلال خاتمه دهنده به عنوان روشی سریع، ساده و کم هزینه برای تعیین یون مس در نمونه پساب با لیگاند پاراسولفوناتو کالیکس [۴] آرن به کار رفت. تولوئن به عنوان حلال پختی و متانول به عنوان حلال استخراج به کار برده شدند. بهینه سازی بر چهار عامل مؤثر بر کارایی استخراج مانند حجم حلال استخراج، حجم حلال پختی، افزایش نمک و pH مورد بررسی قرار گرفت. طراحی چندسازه مرکزی (CCD) به عنوان یک روش مقایسه ای برای بهینه سازی بهره وری میکرواستخراج مایع - مایع پختی با حلال خاتمه دهنده به کار برده شد. در مقایسه با روش CCD، مدل الگوریتم خفاش کمک گرفته شده از شبکه عصبی مصنوعی، به دلیل داشتن درصد بازیابی بالاتر، حدود ۷٫۲۱ درصد، به عنوان روش بهینه سازی بهتر انتخاب شد. تحت شرایط بهینه بالا، حد تشخیص، حد تعیین و گستره دینامیکی خطی به ترتیب ۰٫۱۵، ۰٫۳۵ و ۰٫۳۵ تا ۱۰۰۰ میکروگرم بر لیتر به دست آمد. درصد بازیافتها برای نمونه های پساب در گستره ۹۲٫۸ تا ۱۰۴٫۵ درصد به دست آمد.

**واژه های کلیدی:** الگوریتم خفاش، میکرواستخراج مایع، یون مس، پساب

### مقدمه

سلامت انسان و محیط زیست شده است [۱ و ۲]. در نمونه های آب و پساب، در بیشتر موارد پیش تغلیظ مقادیر کم فلزات سنگین پیش از آزمایش های نهایی لازم است. برای این منظور، برخی از روش های پیش تغلیظ شامل استخراج مایع-مایع [۳] و

مس به عنوان یکی از مهم ترین فلزات سنگین در مقیاس بزرگ در صنایع متفاوت مورد استفاده قرار گرفته و آلودگی ناشی از آن در غلظت بالا، موجب بسیاری از مشکلات جدی برای

و سرعت بالا و به راحتی قرار نگرفتن در تله حالت بهینه محلی است، از الگوریتم‌های قوی و جدید فراابتکاری است که مورد توجه پژوهشگران، به ویژه پژوهشگران در زمینه‌های الکترونیک قرار گرفته است. این الگوریتم تمام مزیت‌های الگوریتم‌های موجود مانند الگوریتم زنبور، جستجوی هارمونی و الگوریتم توده ذرات را داشته و نسبت به الگوریتم ژنتیک کارایی بیشتری دارد. بنابراین، به کارگیری آن در شیمی با توجه به مزیت‌های بالای آن مورد توجه ما قرار گرفته است. با توجه به بررسی گزارش‌های ارائه شده، تاکنون از الگوریتم خفاش کمک گرفته شده از شبکه عصبی مصنوعی در شیمی و محیط‌زیست برای بهینه‌سازی در زمینه استخراج استفاده نشده است. افزون بر آن، بر استخراج یون‌های مس با میکرواستخراج مایع-مایع پخشی با حلال خاتمه‌دهنده با لیگاند پاراسولفوناتو کالیکس [۴] آرن به عنوان یک عامل کمپلکس‌دهنده در پساب نیز پژوهشی انجام نشده است. بنابراین، در این پژوهش، به کارگیری الگوریتم فراابتکاری خفاش با کمک شبکه عصبی مصنوعی برای بهینه‌سازی میکرواستخراج مایع-مایع پخشی با حلال خاتمه‌دهنده یون مس با لیگاند پاراسولفوناتو کالیکس [۴] آرن به عنوان لیگاند در پساب بررسی شده است.

### بخش تجربی

#### مواد و واکنشگرها

تمام واکنشگرها با درجه تجزیه‌ای و از کمپانی مرک خریداری شده‌اند. پاراسولفوناتو کالیکس [۴] آرن از شرکت سیگما-آلدریج تهیه شده است. محلول یون‌های مس با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر با انحلال  $\text{CuCl}_2$  (تترازول، مرک) در آب بدون یون تهیه شد. محلول‌های واسنجی<sup>۱</sup> روزانه از رقیق‌سازی محلول اولیه به دست آمدند. تنظیم pH با استفاده از سدیم هیدروکسید ۰/۱ نرمال و هیدروکلریک اسید ۰/۱ نرمال انجام شد. همچنین، به منظور تغییر قدرت یونی محیط از افزایش نمک سدیم کلرید در گستره غلظتی ۰ تا ۷ درصد استفاده شد. نمونه‌های پساب از یک کارخانه (اسلامشهر، ایران) تهیه شده و نمونه‌های بالا به صورت

استخراج فاز جامد [۴] توسعه یافتند. به کارگیری روش‌های بالا به دلایل متفاوت مانند گران‌قیمت بودن تجهیزات و مصرف زیاد حلال‌های آلی محدود شده است. برای غلبه بر این محدودیت‌ها، میکرواستخراج مایع-مایع پخشی (DLLME) به عنوان یک روش کارآمد توسط اسدی و همکارانش ارائه شد [۵]. استخراج حلال در این روش به حلال‌های با چگالی بالا و بیشتر سمی محدود شده و همچنین، نیاز به یک دستگاه گریزانه<sup>۱</sup> با دور بالا برای جداسازی فاز نهایی است. برای این منظور چن و همکارانش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی را با حلال خاتمه‌دهنده (ST-DLLME) و یک حلال استخراج با چگالی پایین، توسعه دادند [۶]. در روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی با حلال خاتمه‌دهنده، تزریق حلال خاتمه‌دهنده به عنوان نامیزه‌شکن<sup>۲</sup> مانند حلال استونیتریل به محلول نهایی حاوی نمونه‌های آبی و حلال استخراج، به عنوان یک روش جایگزین برای فرایند جداسازی فازی با دستگاه گریزانه، استفاده می‌شود.

یکی از مسائل اصلی پژوهشگران، پیدا کردن روش بهینه‌سازی مناسب برای یافتن بهترین سطوح عامل‌ها (ترکیب فراوری) بود تا بهترین پاسخ ایجاد شود. از جدیدترین روش‌های بهینه‌سازی در کومتری، می‌توان به الگوریتم‌های فراابتکاری به عنوان روش‌های بهینه‌سازی تکاملی براساس تقلید رفتاری از طبیعت، جامعه و دیگر محیط‌های منضبط، اشاره کرد. الگوریتم‌های فراابتکاری متفاوت مانند الگوریتم ژنتیک (GA) [۷] و الگوریتم زنبور عسل (BA) [۸] به طور گسترده‌ای برای حل مسائل متفاوت بهینه‌سازی به کار رفته‌اند. الگوریتم خفاش به عنوان یک روش بهینه‌سازی فراابتکاری موفق براساس تقلید از رفتار انعکاس صوتی میکروخفاش‌ها توسط یانگ و همکارانش در سال ۲۰۱۰ معرفی شد [۹]. گزارش‌های بسیار کمی از پژوهش‌های انجام شده در مراجع در زمینه الگوریتم خفاش وجود دارد [۱۰ و ۱۱]. در کارهای پژوهشی پیشین ما، روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی برای استخراج آنالیت‌های گوناگون در نمونه‌های متفاوت به کار گرفته شده است [۱۲ تا ۱۷]. روش الگوریتم خفاش با مزایای بسیار عالی آن که شامل درستی

1. Centrifuge 2. Demulsifier 3. Calibration

حلال استخراج و زمان استخراج، از روش بهینه‌سازی یک متغیر در زمان استفاده شد. برای بهینه‌سازی سایر عامل‌ها مانند افزایش نمک، pH، حجم حلال استخراج و حجم حلال پخشی، الگوریتم فراابتکاری خفاش با کمک شبکه عصبی مصنوعی و روش طراحی آزمایش چندسازه مرکزی به صورت چند متغیره به کار گرفته شدند. علت استفاده از روش یک عامل در زمان برای سه عامل نوع حلال استخراج، نوع حلال پخشی و زمان استخراج آن بود که نخست دو عامل اول بیان شده غیر عددی بوده و نوع حلال‌های استفاده شده محدود هستند. عامل سوم یعنی زمان نیز با آنکه به صورت عامل عددی بود ولی نسبت به عامل‌های عددی دیگر محدودیت بیشتری داشت. در نتیجه، افزودن سه عامل بالا به سامانه طراحی آزمایش باعث افزایش چشمگیری در آزمایش‌ها شد. بنابراین، مجبور به انجام طراحی کسری مرکب مرکزی شدیم که کارایی کمتری را داشت.

#### طراحی چندسازه مرکزی

در این پژوهش، روش طراحی آزمایش چندسازه مرکزی با چهار متغیر و سه سطح به عنوان یک روش سطح پاسخ با (برابر با ۲ و تعداد ۳۰ آزمایش شامل هشت نقطه محوری، ۶ تکرار در نقطه مرکزی و ۱۶ نقطه فاکتوریل با استفاده از نرم‌افزار طراحی آزمایش نوع اکسپرت ۷ مورد بررسی قرار گرفت. سطوح پایین تا بالا چهار متغیر مستقل مانند حجم حلال استخراج ( $V_1$ )، حجم حلال پخشی ( $V_2$ )، pH و افزایش نمک به ترتیب ۷۵ تا ۳۷۵ میکرولیتر، ۵۰ تا ۴۵۰ میکرولیتر، ۲ تا ۸ و ۰ تا ۷٫۵ درصد است. شرایط بهینه با حل معادله وایزش<sup>۱</sup> (معادله ۱) در حالتی که پاسخ به بیشترین مقدار خود برسد، به دست می‌آید [۱۸].

$$Y = \mu_0 + \sum_i \mu_i v_i + \sum_{ii} \mu_{ii} v_i^2 + \sum_{ij} \sum_j \mu_{ij} v_i v_j + \eta \quad (1)$$

$v_j$  و  $v_i$  متغیرهای مستقل کد شده و  $\mu_0$ ،  $\mu_{ij}$ ،  $\mu_{ii}$ ،  $\mu_i$  و  $\mu$  و  $\eta$

جداگانه در یک ظرف ویژه ذخیره و در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. پیش از فرایند استخراج، نمونه‌های پساب ۲۵ دقیقه در دستگاه گریزان با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه قرارداده شدند و سپس، از یک صافی غشایی ۰٫۴۵ میکرون عبور داده شدند. نمونه‌های آماده شده برای مرحله میکرواستخراج مایع-مایع پخشی با کمک حلال خاتمه‌دهنده به کار گرفته شدند.

#### دستگاه‌ها

دستگاه جذب اتمی شعله مدل fs 240 (ساخت آمریکا) با شعله هوا، استیلن و سامانه تصحیح زمینه دوتریوم برای اندازه‌گیری یون‌های مس استفاده شد. pH متر مدل Jenway 3510 (ساخت آمریکا) برای تعیین pH مورد استفاده قرار گرفت.

#### روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی با حلال خاتمه‌دهنده

برای انجام روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی با کمک حلال خاتمه‌دهنده تحت شرایط بهینه که از الگوریتم خفاش به دست آمد، ۱۰ میلی‌لیتر آب آلوده شده به یون مس با غلظت مشخص که در pH برابر با ۵٫۵ و ۳٫۵ درصد نمک تنظیم شده بود، به بالن حجمی ۱۰ میلی‌لیتر افزوده شد. به این محلول، ۱۰۰ میکرولیتر از پارسولفوناتوکالیکس [۴] آرن به عنوان لیگاند، ۳۳۵ میکرولیتر تولوئن به عنوان حلال استخراجی و ۲۵۰ میکرولیتر متانول به عنوان حلال پخشی با سرنگ ۱ میلی‌لیتری همیلتون افزوده شد. سپس، پس از ۳٫۵ دقیقه برای جداسازی فازی، تزریق حلال نامیزه‌شکن (۰٫۵ میلی‌لیتر استونیتریل)، انجام شد. فاز بالا جداسازی و با سرنگ همیلتون جمع‌آوری و با جریان ملایم گاز نیتروژن خشک شد. به ماده باقی‌مانده نهایی، ۱ میلی‌لیتر نیتریک اسید ۰٫۱ مولار برای اندازه‌گیری یون‌های مس با دستگاه جذب اتمی شعله افزوده شد.

#### روش‌های بهینه‌سازی

برای بهینه‌سازی سه عامل مستقل نوع حلال پخشی، نوع

برای شرایط بهینه به دست می آید. الگوریتم الهام گرفته از خفاش به عنوان یک الگوریتم بهینه سازی فراابتکاری توسط یانگ و همکارانش در سال ۲۰۱۰ توسعه یافت. این الگوریتم از تقلید رفتار میکروخفاشها براساس انعکاس صدا در هنگام شکار بنا شده است. الگوریتم خفاش از مزایای الگوریتمهای موجود، به ویژه جستجوی هارمونی و بهینه سازی توده ذرات، استفاده می کند. هنگام پرواز و شکار، خفاشها تولید پالسهای صوتی کرده و می توانند پالسهای انعکاس یافته را بازخوانی کنند. شکل، فاصله و محل طعمه با استفاده از اطلاعات به دست آمده با انعکاسهای برگشتی قابل تعیین خواهد بود [۱۹]. سیگنال انعکاس صدا، خفاشها را قادر به شناسایی موانع سر راه و طعمه می کند. بنابراین، خفاشها می توانند تصویری روشن از محیط اطراف به دست آورند [۲۰]. از اهداف مهم خفاش در رابطه با انعکاس صوت این است که بتواند فاصله را شناسایی کند. خفاشها با استفاده از تأخیر بین تولید صوت و انعکاس از محیط پیرامون به راحتی بدون برخورد با موانع پرواز می کنند. این رفتار را می توان با استفاده از روابط ریاضی به صورت یک الگوریتم بهینه سازی با تابع برازش متناسب با آن، مدل سازی کرد. یانگ سه قانون برای مدل سازی رفتارهای انعکاسی خفاشها را پیشنهاد کرد:

۱- تمام ریزخفاشها برای تشخیص فاصله از پژواک امواج صوتی استفاده می کنند و بدین ترتیب تفاوت های بین موانع، شکار و غذا در یک محیط ناشناخته را درک می کنند.

۲- خفاشها به طور تصادفی با فرکانس ثابت  $f_{min}$  و سرعت  $v_i$  در موقعیت  $x_i$ ، با طول موج تغییرپذیری  $\lambda$  و بلندی صدا  $A_0$  به دنبال غذا می روند.

۳- بلندی صدای ریز خفاشها را می توان با روشهای متفاوت تغییر داد و در نتیجه، مقدار آن از  $A_0$  (مقدار بزرگ) تا  $A_{min}$  (حداقل مقدار) تغییر می کند.

$\eta$  به ترتیب ضریب خطی، ضریب درجه دوم، ضریب برهم کنش، ضریب مدل، تعداد عوامل و خطای مدل هستند.

رابطه بین مقادیر کد شده و واقعی با معادله ۲ نشان داده شده است.

$$vi = \frac{V_i - V_{avg}}{V_{max i} - V_{min i}} \quad (2)$$

که در آن،  $V_i$  عامل مستقل غیر کد شده،  $V_{min}$  عامل مستقل غیر کد شده در کمترین سطح و  $V_{max}$  عامل مستقل غیر کد شده در بالاترین سطح است.

الگوریتم خفاش کمک گرفته شده از شبکه عصبی مصنوعی (ANN-BA)

رابطه غیرخطی بین متغیر مستقل (داده های ورودی) و متغیر وابسته (داده خروجی) با سامانه شبکه عصبی مصنوعی چندلایه با استفاده از نرم افزار MATLAB R2010a به دست آمد. آموزش شبکه با الگوریتم لیونبرگ مارکوات انجام می شود. Tansig و pureline به ترتیب به عنوان توابع فعال سازی در لایه های مخفی و خروجی استفاده شدند. معادله ۳، رابطه غیرخطی بین خروجی و متغیرهای ورودی را نشان می دهد [۱۹].

$$\text{Response} = \text{Pureline} (k_2 \times \tan \text{sig}(k_1 \times \text{Inpute vector}) + \beta_1) + \beta_2 \quad (3)$$

عاملهای  $k_1$ ،  $\beta_1$ ،  $k_2$  و  $\beta_2$  به ترتیب بایاس لایه میانی، ضریب وزنی لایه میانی، بایاس لایه خروجی و ضریب وزنی لایه خروجی هستند. درصد استخراج پیش بینی شده به عنوان پاسخ نشان داده شده است. معادله بالا به عنوان تابع برازش در الگوریتمهای فراابتکاری مانند الگوریتم خفاش قابل استفاده است. به منظور بهینه سازی، الگوریتم بالا مقدار این تابع را در تکرارهای متفاوت محاسبه و به عنوان عامل برازش ثبت می کند و پس از آنکه برازش به حداقل رسید، حالت بهینه و سطوح عاملها

## نتیجه‌ها و بحث

### بهینه‌سازی روش

#### نوع حلال استخراج

برای بررسی تأثیر نوع حلال استخراج، چندین حلال با چگالی کم شامل سیکلوهگزان، تولوئن، هگزان، سیکلوهگزانون و زایلن مورد بررسی قرار گرفتند. آزمایش‌ها سه بار تکرار و ۱۰ میلی‌لیتر از نمونه‌های آبی با غلظت آلوده شده ۰/۵ میلی‌گرم بر لیتر در شرایط ۳۰۰ میکرولیتر اتانول، ۱۰۰ میکرولیتر حلال استخراج، بدون افزودن نمک و pH برابر با ۵/۵ انجام شد. شکل ۱-الف نشان می‌دهد، بیش‌ترین کارایی به‌طور معنی‌داری باتولوئن به‌دست آمد (تحلیل وردایی یک طرفه،  $p < 0.05$ ). بنابراین، برای آزمایش‌های بعدی از حلال تولوئن برای استخراج در مراحل بعدی استفاده شد.

#### نوع حلال پختی

حلال پختی بر بازده استخراج، گرانروی حلال و تشکیل قطره تأثیر می‌گذارد. اتانول، متانول و استون به‌عنوان حلال‌های پختی مورد بررسی قرار گرفتند. همان‌طور که در شکل ۱-ب نشان داده شده است، متانول بیش‌ترین کارایی را با یک اختلاف معنی‌دار ( $p < 0.05$ )، تحلیل وردایی یک طرفه) نشان می‌دهد. افزون بر این، متانول دارای کمترین سمیت و قیمت کمتر نسبت به دیگران بوده و در نتیجه، به‌عنوان حلال پختی در بررسی‌های بعدی انتخاب شد.

#### زمان استخراج

تأثیر زمان استخراج در فاصله زمانی بین ۲ تا ۱۰ دقیقه بررسی شد. شکل ۱-ج نشان‌دهنده کارایی استخراج یون‌های مس در برابر زمان استخراج است. همان‌طور که در این شکل نشان داده شده، زمان استخراج ۶ دقیقه به‌طور معنی‌داری ( $p < 0.05$ )، تحلیل وردایی یک طرفه) نسبت به زمان‌های دیگر با بیش‌ترین کارایی استخراج انتخاب شد.

در الگوریتم خفاش، یک خفاش مصنوعی موقعیت  $x_i^t$ ، سرعت  $v_i^t$ ، بسامد  $f_{i0}$  [ $f_{\min} + f_{\max}$ ]، بلندی صدای  $A_i^t$  و سرعت پالس تولیدی  $r_i^t$  دارند که در طول فرایند تغییر می‌کنند. جمعیت اولیه خفاش به‌صورت تصادفی انتخاب شده و الگوریتم با استفاده از یک جمعیت اولیه ریزخفاش‌ها که در فضا پخش شده‌اند، با تکرار ادامه می‌یابد. راه‌حل‌های جدید با تغییر موقعیت خفاش‌های مجازی همان‌طور که در معادلات ۴ تا ۶ نشان داده شده، انجام می‌شود.

$$f_i = f_{\min} + (f_{\max} - f_{\min})\beta, \quad (4)$$

$$v_i^t = v_i^{t-1} + (x_i^{t-1} - x_*)f_i, \quad (5)$$

$$x_i^t = x_i^{t-1} + v_i^t, \quad (6)$$

$\beta$  [0,1] یک بردار تصادفی است که از توزیع یکنواخت به‌دست می‌آید و  $x^*$  بهترین راه حل فعلی است. وقتی که یک میکروخفاش نزدیک به طعمه می‌شود، مقدار پالس‌ها افزایش می‌یابد و بلندی صدا کاهش و سرعت پالس‌ها افزایش می‌یابد. سرعت پالس و بلندی صدا در معادلات ۷ و ۸ به ترتیب نشان داده شده‌اند.

$$A_i^{t+1} = \alpha A_i^t, \quad (7)$$

$$r_i^{t+1} = r_i^0 [1 - \exp - \gamma t], \quad (8)$$

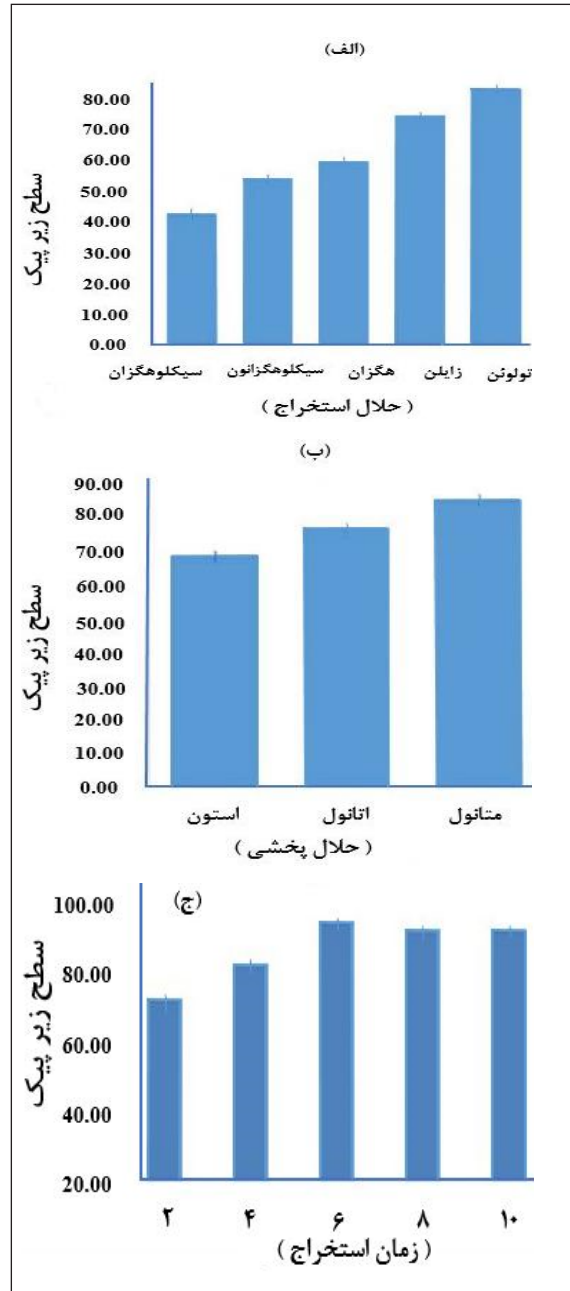
$\alpha$  و  $\gamma$  ثابت‌هایی هستند که می‌توانند در ۰/۹ تنظیم شوند. برای راحتی، مقادیر  $A_{\min}$  و  $A_0$  را می‌توان به صورت ۰ و ۱ تنظیم کرد، وقتی  $A_{\min} = 0$  باشد این معنی را می‌دهد که یک خفاش به مواد غذایی دست پیدا کرده و به‌طور موقت تولید هر صدایی را متوقف کرده است.

بهینه‌سازی طراحی چندسازه مرکزی (CCD)

طراحی چندسازه مرکزی به منظور بهینه‌سازی حجم حلال استخراج، حجم حلال پختی، pH و افزایش نمک برای میکرواستخراج مایع-مایع پختی با حلال خاتمه‌دهنده از یون مس از محلول‌های آبی استفاده شد. مدل سطح پاسخ مرتبه دوم برای عامل‌های عرض از مبدأ با تحلیل وردایی تأیید و در جدول ۱ نشان داده شده است. جدول ۱ نشان‌دهنده مقدار بالای عامل F (۴/۳۷) یا مقدار کم احتمال ( $p < 0.05$ ) برای مدل بوده که در نتیجه، مدل بالا معنی‌دار است. با توجه به مقادیر  $p$ ، عامل‌های  $V_1$ ،  $V_2$ ،  $V_3$  و  $V_4$  برای یون مس معنی‌دار بوده و عدم برازش و بقیه عامل‌ها و برهم‌کنش‌ها غیرمعنی‌دار هستند ( $p > 0.05$ ) معادله مرتبه دوم کد-دار شده براساس تجزیه و تحلیل طراحی چندسازه مرکزی برای یون مس با معادله ۹ نشان داده شده است.

$$R = 88.78 + 1.14V_1 + 2.20V_2 - 1.47V_3 - 0.52V_4 + 0.41V_2^2 + 1.78V_3^2 + 0.34V_4^2 + 0.89V_2V_3 + 0.93V_2V_4 + 0.79V_3V_4 - 2.18V_1^2 - 3.41V_2^2 - 0.97V_3^2 - 0.31V_4^2 \quad (9)$$

برپایه شرایط مطلوب به دست آمده از طراحی چندسازه مرکزی برای بهینه‌سازی چندمتغیره (۲۵۰ میلی‌لیتر متانول به عنوان حلال پختی، ۲۲۵ میلی‌لیتر تولوئن به عنوان حلال استخراج، ۳/۷۵ درصد افزایش نمک و pH برابر با ۶) پاسخ پیش‌بینی شده، پاسخ تجربی آزمایش و خطای مطلق به ترتیب ۹۴ درصد، ۹۲/۵ درصد و ۱/۵ برای میکرواستخراج یون مس بوده است.



شکل ۱ اثر نوع حلال استخراج (الف)، اثر نوع حلال پختی (ب)، اثر زمان استخراج بر میکرواستخراج مایع-مایع پختی با حلال خاتمه‌دهنده (ج) (شرایط استخراج: غلظت یون مس ۰/۵ ppm، نوع و حجم حلال استخراج‌کننده تولوئن ۱۰۰ میکرولیتر، نوع و حجم حلال پختی ۰/۳ میلی‌لیتر متانول، pH=۵/۴۵، زمان استخراج ۶ دقیقه و بدون افزایش نمک)

جدول ۱ تجزیه و تحلیل وردایی مدل مرتبه دوم طراحی چندسازه مرکزی برای بهینه‌سازی میکرواستخراج مایع-مایع پخشی با حلال خاتمه‌دهنده یون‌های مس در محلول آبی

Prob>F	P-value	F Value	میانگین مربعات	درجه آزادی	جمع مربعات	منبع تغییرات
معنی‌دار	۰٫۰۰۳	۴	۵۰٫۱۸	۱۴	۷۰۲٫۵۱	مدل *
	۰٫۱۱۹۷	۲٫۷۲	۳۱٫۲۸	۱	۳۱٫۲۸	حجم حلال استخراج -V <sub>1</sub>
	۰٫۰۰۶۲	۱۰٫۱۱	۱۱۶٫۱۶	۱	۱۱۶٫۱۶	حجم حلال پخشی -V <sub>2</sub>
	۰٫۰۵۱۱	۴٫۴۹	۵۱٫۶۳	۱	۵۱٫۶۳	V <sub>3</sub> -pH
	۰٫۴۶۶۸	۰٫۵۶	۶٫۴۱	۱	۶٫۴۱	افزایش نمک-V <sub>4</sub>
	۰٫۶۳۳۴	۰٫۲۴	۲٫۷۲	۱	۲٫۷۲	V <sub>1</sub> V <sub>2</sub>
	۰٫۰۵۳۶	۴٫۳۹	۵۰٫۴۱	۱	۵۰٫۴۱	V <sub>1</sub> V <sub>3</sub>
	۰٫۶۹۶۰	۰٫۱۶	۱٫۸۲	۱	۱٫۸۲	V <sub>1</sub> V <sub>4</sub>
	۰٫۳۱۱۵	۱٫۱۰	۱۲٫۶۰	۱	۱۲٫۶۰	V <sub>2</sub> V <sub>3</sub>
	۰٫۲۹۲۲	۱٫۱۹	۱۳٫۶۹	۱	۱۳٫۶۹	V <sub>2</sub> V <sub>4</sub>
	۰٫۳۶۷۴	۰٫۸۶	۹٫۹۲	۱	۹٫۹۲	V <sub>3</sub> V <sub>4</sub>
	۰٫۰۰۴۲	۱۱٫۳۶	۱۳۰٫۵۰	۱	۱۳۰٫۵۰	V <sub>1</sub> <sup>2</sup>
	< ۰٫۰۰۰۱	۲۷٫۷	۳۱۸٫۲۴	۱	۳۱۸٫۲۴	V <sub>2</sub> <sup>2</sup>
	۰٫۱۵۵۲	۲٫۲۴	۲۵٫۷۴	۱	۲۵٫۷۴	V <sub>3</sub> <sup>2</sup>
	۰٫۶۴۲۹	۰٫۲۲	۲٫۵۷	۱	۲٫۵۷	V <sub>4</sub> <sup>2</sup>
	-	-	۱۱٫۴۹	۱۵	۱۷۲٫۳۳	باقی‌مانده**
غیرمعنی‌دار	۰٫۱۳۶۳	۲٫۷۷	۱۴٫۶۰	۱۰	۱۴۹٫۹۶	فقدان برازش
	-	-	۵٫۲۷	۵	۲۶٫۳۷	خطا
	-	-		۸۷۴٫۸۴	۲۹	کل

\* مدل مرتبه دوم طراحی چندسازه مرکزی \*\* خطای باقی‌مانده یا پراکندگی باقی‌مانده

و pH که با طراحی چندسازه مرکزی با ۳۰ آزمایش مشخص شده است را، نشان می‌دهد. رابطه غیرخطی بین بازده استخراج و مقادیر چهار عامل بیان شده که از شبکه عصبی مصنوعی به‌دست آمده در معادله ۱۰ آورده شده است.

$$\text{Response} = \text{Pureline} (k_2 \times \tan \text{sig}(k_1 \times [V(1); V(2); V(3); V(4)] + \beta_1) + \beta_2) \quad (10)$$

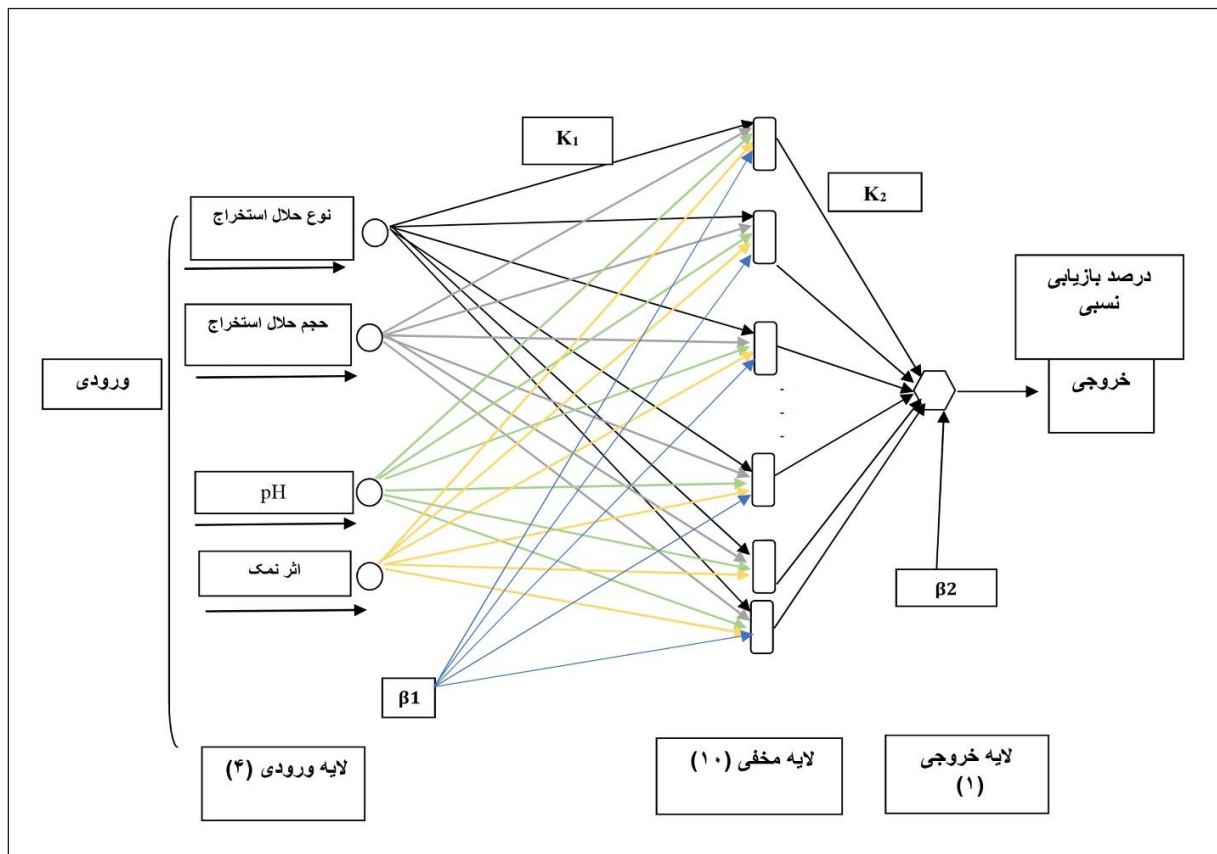
الگوریتم خفاش کمک گرفته‌شده از شبکه عصبی مصنوعی (ANN-BA)

الگوریتم خفاش با به‌کارگیری شبکه عصبی مصنوعی برای بهینه‌سازی میکرواستخراج مایع-مایع پخشی با کمک حلال خاتمه‌دهنده بر یون‌های مس با معادله غیرخطی که از شبکه‌های عصبی مصنوعی چند لایه به‌دست آمده است، انجام شد. شکل ۲ ساختار شبکه عصبی مصنوعی چند لایه با چهار عامل ورودی شامل حجم حلال پخشی، حجم حلال استخراج، افزایش نمک



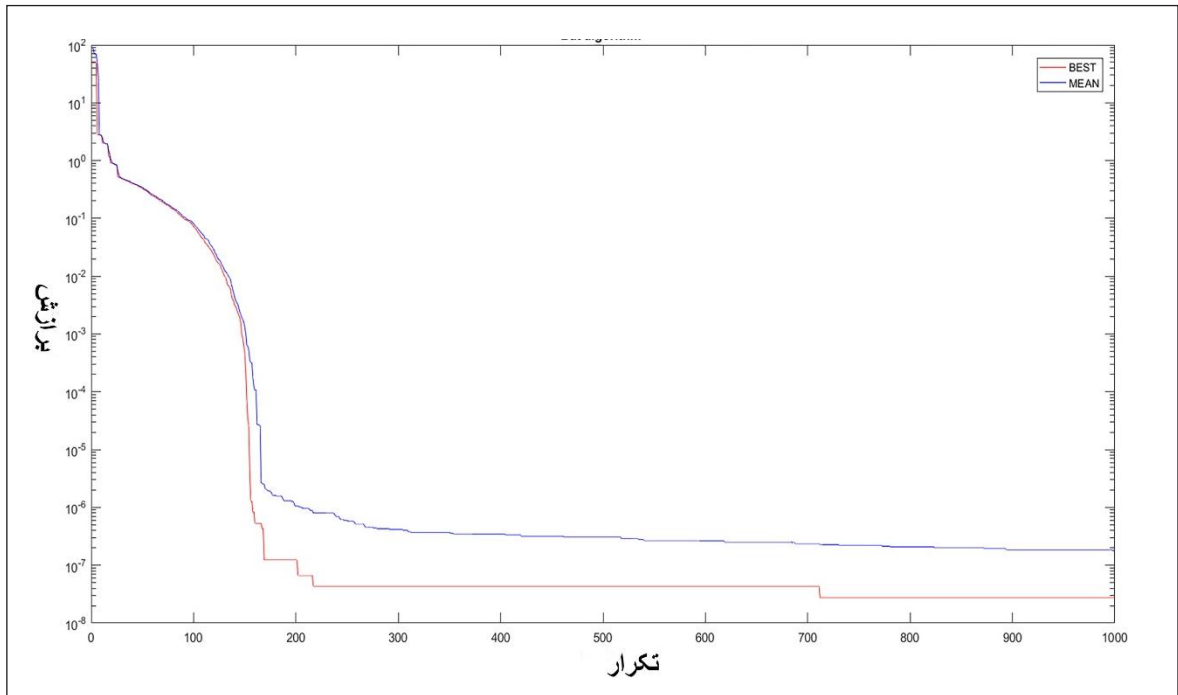
شکل ۳ نشان داده شده است. همان طور که در شکل ۳ مشاهده می شود، پس از ۷۱۲ تکرار، مقدار برازش به کمترین مقدار خود یعنی مقدار بهینه  $10^{-12} \times 2,719$  رسیده و سپس، ثابت می ماند. درصد بازیابی (%R) برای روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی با حلال خاتمه دهنده یون های مس در الگوریتم خفاش با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی (حجم حلال استخراج ۳۳۵ میکرولیتر، حجم حلال پخشی ۲۵۰ میکرولیتر، pH ۵٫۵ و افزایش نمک ۳ درصد) ۹۹٫۸۱ درصد بود. الگوریتم خفاش با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی به عنوان روش بهینه سازی برتر در مقایسه با طراحی چندسازه مرکزی به دلیل درصد بازیابی بالاتر (۷٫۲۱ درصد)، در نظر گرفته شده است.

$\beta_1$  و  $K_1$ ، بایاس و وزن لایه میانی با ۱۰ نورون (تعداد بهینه نورون های میانی با کمترین خطای پیش بینی) است، و  $\beta_2$  و  $K_2$ ، بایاس و وزن لایه خروجی با ۱ نورون است. مقادیر بایاس و وزن برای هر لایه از مدل شبکه عصبی مصنوعی برای یون های مس محاسبه و در تابع برازش مطابق معادله ۱۰ قرار گرفته و برای الگوریتم خفاش استفاده شد. در روش بهینه سازی الگوریتم خفاش با کمک شبکه های عصبی مصنوعی، بیشترین تعداد تکرار برابر با ۱۰۰۰،  $\lambda$  برابر با  $0,01$ ،  $\alpha$  برابر با  $0,99$ ،  $a_0$  برابر با  $0,4924$ ،  $\Gamma_0$  برابر با  $0,5$ ،  $q_{max}$  برابر با  $0,5$ ،  $q_{min}$  برابر با صفر،  $q$  برابر با  $0,143$  و  $n_{pop}$  برابر با ۲۰ بود. تغییرات بهترین برازش در برابر تکرار در



شکل ۲ ساختار شبکه عصبی مصنوعی سه لایه





شکل ۳ تغییرات برآزش نسبت به تکرار در الگوریتم خفاش

(جدول ۲). برای محاسبه گستره خطی، کمترین غلظت حد تعیین در نظر گرفته شد. غلظت‌های آلوده شده در آب به گونه‌ای افزایش یافت که مقدار ضریب تعیین  $R_2$  برای منحنی خط برگشت از ۰٫۹۹۹ کمتر نشود. به این پایه، بیشترین غلظتی که با شرایط بالا به دست آمد، ۱۰۰۰ میکروگرم بر لیتر بود که غلظت‌های بیشتر از آن، ضریب تعیین کمتر از ۰٫۹۹ را ایجاد می‌کردند. این نتایج نشان می‌دهد که مقادیر مناسبی برای ارقام شایستگی به دست آمده است.

#### ارقام شایستگی

بر پایه شرایط بهینه الگوریتم خفاش با کمک شبکه‌های عصبی مصنوعی، بعضی از ارقام مهم در مورد روش‌های میکرواستخراج مایع-مایع پخشی با حلال خاتمهدهنده مانند حد تعیین ( $S/N = 10$ ) و حد تشخیص ( $S/N = 3$ )، گستره خطی و ضریب تعیین ( $R_2$ ) در نمونه‌های آب آلوده شده پس از انجام استخراج با روش میکرواستخراج پیشنهادی در این پژوهش به دست آمد

جدول ۲ ارقام شایستگی مربوط به میکرواستخراج یون مس تحت شرایط بهینه\* الگوریتم خفاش

LR** ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	LOQ** ( $S/N=10, \mu\text{g l}^{-1}$ )	LOD** ( $S/N=3, \mu\text{g l}^{-1}$ )	$R^2$	خط وایزش	آنالیت
۱۰۰۰-۰٫۳۵	۰٫۳۵	۰٫۱۲	۰٫۹۹۹۵	$Y = 0.0003x + 0.003$	$\text{Cu}^{2+}$

پساب با روش استخراج پیشنهاد شده انجام و اندازه‌گیری با روش جذب اتمی شعله انجام گرفت. نمونه واقعی با سطوح آلوده شده ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میکروگرم بر لیتر یون مس مورد آزمایش قرار گرفتند.

#### مطالعه نمونه واقعی

نمونه واقعی پساب برای به دست آوردن کارایی و دقت میکرو استخراج مورد استفاده قرار گرفت. اندازه‌گیری غلظت اولیه در

با کمک شبکه عصبی مصنوعی و طراحی چندسازه مرکزی را به عنوان روش های کمومتریکس برای رسیدن به شرایط مطلوب نشان داده است.

### نتیجه گیری

روش میکرواستخراج مایع - مایع پخشی با به کارگیری حلال خاتمه دهنده برای استخراج یون های مس می تواند به عنوان یک روش ایمن به دلیل مصرف بسیار کم حلال استخراج (۳۳۵ میکرولیتر) و حجم کم نمونه (۱۰ میلی لیتر) با ارقام شایستگی مناسب و قابل قبول مورد استفاده قرار گیرد. روش پیشنهادی، تجهیزات ساده تر در یک زمان کوتاه تر همراه با یک الگوریتم بهینه سازی فراابتکاری قدرتمند خفاش که برای نخستین بار در شیمی انجام شده را پیشنهاد می کند. به کارگیری روش طراحی آزمایش مرکب مرکزی به عنوان روش اولیه اجرای آزمایش در الگوریتم خفاش کمک گرفته از شبکه عصبی با تعداد ۳۰ ترکیب فراوری یا اجرای آزمایش، از مزیت های دیگر روش ارائه شده در این پژوهش است. توان بالای طراحی آزمایش با این تعداد کم آزمایش و مقرون به صرفه بودن برای پوشش دادن گستره پاسخ های مورد نظر و یافتن نقطه بهینه همراه با یک روش بهینه سازی قوی دانست. از این رو، در بررسی های کموتری، طراحی آزمایش همان گونه که بیان شد قادر است ترکیب فراوری و تعداد اجرای آزمایش ها را برای بسیاری از روش های وایازش چند متغیره و همچنین، روش های بهینه سازی متفاوت به ویژه الگوریتم های فراابتکاری که در این پژوهش بر یکی از قوی ترین آن ها کار شده است، کنترل کند. روش میکرواستخراج مایع - مایع پخشی آورده شده با به کارگیری حلال خاتمه دهنده همراه با دستگاه جذب اتمی شعله و به کارگیری روش خفاش کمک گرفته شده از شبکه عصبی مصنوعی، می تواند به عنوان روشی با ویژگی های ارزان و سریع بودن برای تجزیه یون مس در نمونه های آبی و پساب، مورد استفاده قرار گیرد.

همان طور که در جدول ۳ نشان داده شده است، میانگین های درصد بازیابی با سه آزمایش تکراری برای نمونه های متفاوت از ۹۲٫۸ تا ۱۰۴٫۵۵ درصد بوده که در گستره قابل قبول با انحراف معیار ۰٫۹۴ تا ۱٫۳ هستند.

جدول ۳ درصد بازیابی یون مس در پساب تحت شرایط بهینه \* الگوریتم خفاش در سه سطح غلظتی متفاوت

نمونه	غلظت اولیه ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) $\bar{x} \pm s^{**}$ (N=3)	افزایش ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	یافت شده ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) $\bar{x} \pm s$ (N=3)	بازده نسبی (%) (N=3)
پساب	$8 \pm 0.58$	۵۰	$54.4 \pm 0.31$	$92.1 \pm 8.3$
پساب	$8 \pm 0.58$	۱۰۰	$103.5 \pm 0.27$	$95.5 \pm 0.94$
پساب	$8 \pm 0.58$	۲۰۰	$217.1 \pm 0.35$	$104.55 \pm 0.51$

\* نوع و حجم حلال استخراج: تولون ۳۳۵ میکرولیتر، نوع و حجم حلال پخشی:

متانول ۲۵۰ میکرولیتر، زمان استخراج ۳ دقیقه، افزایش نمک ۳ درصد و  $\text{pH} = 5.5$

\*\* s: انحراف استاندارد

### مقایسه با سایر روش ها

در جدول ۴، ارقام شایستگی روش میکرواستخراج مایع - مایع پخشی با به کارگیری حلال خاتمه دهنده با روش های دیگر مقایسه شده اند. بر پایه این جدول، روش پیشنهاد شده کمترین مقدار مصرف حلال و نمونه، کمترین زمان استخراج، مناسب ترین حد تعیین و تشخیص و گستره خطی را دارد. روش یک متغیر در زمان (OVAT) در بیشتر روش های به کار برده شده در جدول ۳، مورد استفاده قرار گرفته است. ایراد این روش آن است که در صورت وجود برهم کنش، بیشینه بهینه به دست آمده به احتمال زیاد محلی بوده و بیشینه اصلی نیست. این روش نمی تواند برهم کنش بین عامل ها را نشان دهد و در ضمن نیاز به تعداد آزمایش های بسیاری دارد. روش های بهینه سازی کمومتریکس<sup>۱</sup> مانند الگوریتم فراابتکاری و طراحی آزمایش می توانند به طور موفقیت آمیزی برای حل این مشکل مورد استفاده قرار گیرند. در مقایسه با دیگر روش ها، روش پیشنهاد شده پتانسیل مناسب بهینه سازی الگوریتم خفاش

جدول ۴ مقایسه داده‌ها و ارقام شایستگی میکرواستخراج مایع-مایع پخشی با حلال خاتمه دهنده یون مس با سایر روش‌ها در مراجع متفاوت

روش	نوع نمونه	روش بهینه‌سازی	حد تشخیص ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	حد تعیین ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	انحراف استاندارد نسبی (%)	حجم نمونه (ml)	حجم حلال استخراج ( $\mu\text{l}$ )	زمان استخراج (دقیقه)	گستره دینامیکی خطی ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	مرجع
استخراج فاز جامد با توبین ۸ و FAAS*	آب و تنباکو	یک متغیر در زمان	۰/۴	۲	۱/۹	۵۰	۵۰۰۰	۴	۲-۹۰۰	[۲۱]
استخراج با حلال ۸-هیدروکسی-۲-کینولین کربوکسالدئید و FAAS	غذا و آب	یک متغیر در زمان	۰/۲۶	۲	-	۱۰	۶۷۰۰	۲	۲-۸	[۲۲]
استخراج نقطه بحرانی با ۴-(پیریدیل آزو)-رزورسینول و ICP-OES	آب	یک متغیر در زمان	۱/۲	۱۰	۱/۳-۱/۹	۱۵	۱۵۰۰	۵۰	۱۰-۵۰۰	[۲۳]
نانوتیتانیم اکسید اصلاح شده با ۲-مرکاپتوبنزوتیازول و FAAS	آب و سنگ معدن	یک متغیر در زمان	۰/۱۲	۰/۲	۴/۶۳-۳/۵۴	۲۵۰	۳۰۰	۱۰	۰/۲-۲۰	[۲۴]
استخراج فاز جامد عاری از معرف شلاته‌کننده و FAAS	آب و چای	یک متغیر در زمان	۳/۳	۱۱	۱/۹	۵۰	۱۰۰۰۰	۵	۱۱-۵۰۰۰	[۲۵]
میکرواستخراج مایع-مایع پخشی با حلال خاتمه‌دهنده با پاراسولفوناتو کالی کس [۴] آرن و FAAS	پساب	لگوریتم خفاش کمک گرفته‌شده از شبکه عصبی مصنوعی و طراحی مرکب مرکزی	۰/۱۲	۰/۳۵	۰/۵-۱/۴	۱۰	۳۳۵	۶	۰/۳۵-۱۰۰۰	پژوهش حاضر

\* Flame atomic absorption spectroscopy

## مراجع

- [1] Chen, J.P.; "Decontamination of heavy metals: processes, mechanisms, and applications", CRC Press, Boca Raton, 1-28, 2012.
- [2] Duruibe, J.; Ogwuegbu, M.; Egwurugwu, J.; International Journal of Physical Sciences 2, 112-118, 2007.
- [3] Karadaş, C.; Kara, D.; Instrumentation Science & Technology 42, 548-561, 2014.
- [4] Ghaedi, M.; Montazerzohori, M.; Biyareh, M. N.; Mortazavi, K.; Soylak, M.; International journal of Environmental Analytical Chemistry 93, 528-542, 2013.
- [5] Rezaee, M.; Assadi, Y.; Hosseini, M.R.M.; Aghaee, E.; Ahmadi, F.; Berijani, S.; Journal of Chromatography A 1116, 1-9, 2006.
- [6] Chen, H.; Chen, R.; Li, S.; Journal of Chromatography A 1217, 1244-1248, 2010.
- [7] Zheng, Z.Y.; Guo, X.N.; Zhu, K.X.; Peng, W.; Zhou, H.M.; Food Chemistry 227, 264-270, 2017.
- [8] Ghaedi, M.; Ansari, A.; Assefi Nejad, P.; Ghaedi, A.; Vafaei, A.; Habibi, M.H.; Environmental Progress & Sustainable Energy 34, 155-168, 2015.
- [9] Yang, X.S., "A new metaheuristic bat-inspired algorithm", in: Book "A new metaheuristic bat-inspired algorithm", Springer 65-74. 2010.
- [10] Taha, A.M.; Mustapha, A.; Chen, S.D.; The Scientific World Journal 2013, 1-9, 2013.
- [11] Topal, A.O.; Altun, O.; Information Sciences 354, 222-235, 2016.
- [12] Farajvand, M.; Kiarostami, V.; Davallo, M.; Ghaedi, A.; Bulletin of environmental contamination and toxicology 100, 402-408, 2018.
- [13] Kiarostami, V.; Rouini, M.R.; Mohammadian, R.; Lavasani, H.; Ghazaghi, M.; DARU Journal of Pharmaceutical Sciences 22, 1-8, 2014.
- [14] Maham, M.; Kiarostami, V.; Waqif-Husain, S.; Karami-Osboo, R.; Mirabolfathy, M.; Czech J. Food Sci. 31, 520-525, 2013.
- [15] Maham, M.; Kiarostami, V.; Waqif-Husain, S.; Abroomand-Azar, P.; Tehrani, M.S.; Sharifabadi, M.K.; Afrouzi, H.; Shapouri, M.; Karami-Osboo, R.; Iranian Journal of Pharmaceutical Research (IJPR) 12, 311-318, 2013.
- [16] Maham, M.; Kiarostami, V.; Waqif-Husain, S.; Sharifabadi, M. K.; Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences 50, 551-557, 2014.
- [17] Moradi, Z.; Kiarostami, V.; Amini, M.; Food Analytical Methods 10, 41-48, 2017.
- [18] Bajpai, S.; Gupta, S.; Dey, A.; Jha, M.; Bajpai, V.; Joshi, S.; Gupta, A.; Journal of Hazardous Materials 227, 436-444, 2012.
- [19] Pappu, S.M.J.; Gummadi, S.N.; Biochemical Engineering Journal 120, 136-145, 2017.
- [20] Chakri, A.; Khelif, R.; Benouaret, M.; Yang, X.S.; Expert Systems with Applications 69, 159-175, 2017.
- [21] Mohammadi, S.; Hamidian, H.; Karimzadeh, L.; Moeinadini, Z.; Arabian Journal of Chemistry 9, S1290-S1296, 2016.
- [22] Karadaş, C.; Kara, D.; Journal of Food Composition and Analysis 32, 90-98, 2013.
- [23] Silva, E.L.; Dos Santos Roldan, P.; Giné, M.F.; Journal of Hazardous Materials 171, 1133-1138, 2009.
- [24] Pourreza, N.; Rastegarzadeh, S.; Larki, A.; Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20, 2680-2686, 2014.
- [25] Yalçınkaya, Ö.; Kalfa, O.M.; Türker, A.R.; Journal of Hazardous Materials 195, 332-339, 2011.

## Application of bat algorithm with the aid of artificial neural network for optimization of copper ions microextraction from wastewater using p-sulfonatocalix[4]arene

Mohammad Farajvand<sup>1</sup>, Vahid Kiarostami<sup>1\*</sup>, Mehran Davallo<sup>1</sup>, Abdolmohammad Ghaedi<sup>2</sup>, Farnoosh Fatahi<sup>1</sup>

1. Department of Chemistry, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

2. Department of Chemistry, Gachsaran Branch, Islamic Azad University, Gachsaran, Iran

Received: October 2018, Revised: November 2018, Accepted: December 2018

**Abstract:** A bat metaheuristic algorithm with the aid of artificial neural networks (ANN-BA) has been employed for the first time to optimize solvent-terminated dispersive liquid-liquid microextraction (ST-DLLME) as a fast, simple, and low cost technique for determination of Cu<sup>2+</sup> ions in wastewater samples using p-sulfonatocalix[4]arene as a chelating agent. Toluene and methanol were used as extraction and disperser solvents, respectively. ANN-BA optimization has been carried out on four factors which was influenced on the extraction efficiency, such as extraction and solvent volumes, salt addition, and pH. Central composite design (CCD) as a comparative technique was employed for optimization of ST-DLLME efficiency. The ANN-BA optimization technique compared to CCD, was selected as a better model because of its higher value of extraction efficiency (about 7.21%). Under ANN-BA optimal conditions, the limit of detection (S/N=3), limit of quantitation (S/N = 10), and linear range were 0.12, 0.35 and 0.35 - 1000 µg l<sup>-1</sup>, respectively. In this circumstance, the percentage recoveries for wastewater samples spiked with 0.05, 0.1 and 0.2 mg l<sup>-1</sup> of Cu<sup>2+</sup> ions were in the acceptable range (92.8 – 104.5 %).

**Keywords:** Bat algorithm, Liquid microextraction, Cu<sup>2+</sup> ions, Wastewater