

اندازه گیری هم زمان یون های آلومینیوم (III)، مس (II) و آهن (II) در محیط های آبی: با استفاده از روش اسپکتروفتومتری UV-Vis با کمک رگرسیون حداقل مربعات جزئی (PLS)

غلامحسن شریف زاده، علیرضا اصغری* و مریم رجبی

دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۵/۲۳

تاریخ تصحیح: ۹۶/۱۰/۱۰

تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۰/۱۶

چکیده

یون های $Al(III)$ ، $Cu(II)$ و $Fe(II)$ نقش مهمی در محیط زیست، سلامتی انسان، کشاورزی و صنعت ایفا می کنند. از این رو اندازه گیری آنها با روش اسپکتروفتومتری مورد مطالعه قرار گرفت. شناساگر اریوکروم سیانین $R(ECR)$ به عنوان واکنش گری که با هر سه یون تشکیل کمپلکس رنگی می دهد شناسایی گردید. روش رگرسیون PLS جهت غلبه بر هم پوشانی طیف ها استفاده گردید. در عملیات بهینه سازی، pH برابر ۶/۰، زمان واکنش ۳۰ دقیقه و غلظت واکنش گر ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر و ناحیه طول موجی ۴۵۰ تا ۶۵۰ نانومتر جهت اندازه گیری مناسب تشخیص داده شد. کالیبراسیون تک عنصری و چند عنصری با شرایط فوق انجام گردید. برای سه یون $Al(III)$ ، $Cu(II)$ و $Fe(II)$ محدوده غلظت مناسب برای اندازه گیری چند عنصری به ترتیب ۰/۶۰ - ۰/۰۶، ۱/۰ - ۳/۰ و ۰/۲۰ - ۱/۰ میلی گرم بر لیتر به دست آمد. تعداد فاکتورهای بهینه برای اندازه گیری چند عنصری به ترتیب ۴، ۶ و ۸ به دست آمد. مقدار $R^2 (pred)$ برای این یون ها به ترتیب ۰/۷۶، ۰/۹۳، ۰/۷۳ به دست آمد. جهت ارزیابی قدرت پیش بینی مدل های پیشنهادی ۲۱ محلول ساخته شده با این یون ها مورد آزمایش قرار گرفت که روش بازیابی مناسبی را نشان داد.

کلمات کلیدی: اریوکروم سیانین R، حداقل مربعات جزئی، آلومینیوم (III)، مس (II)، آهن (II)، اسپکتروفتومتری.

۱- مقدمه

هر چند آلومینیوم جزو عناصر ضروری اصلی بدن انسان نمی باشد، به هر حال مقدار کمی آلومینیوم در بدن وجود دارد. مسئله مهم در رابطه با آلومینیوم دریافت بیش از اندازه ضرورت آلومینیوم می باشد. آلومینیوم از طریق مصرف آب آشامیدنی، مصرف گیاهان خوراکی، غذاهای کنسرو شده و مواد دارویی به بدن وارد می شود. بیشینه مقدار قابل قبول آلومینیوم در آب آشامیدنی ۰/۲ میلی گرم بر لیتر می باشد [۱-۳]. افزایش جذب آلومینیوم برای گیاهان نیز اثرات سمی دارد. این اتفاق در pH های کمتر از ۵ که آلومینیوم خاک به صورت محلول در آب در می آید روی می دهد و اثرات جبران ناپذیری روی تولید محصولات کشاورزی در سرتاسر دنیا بر جای می گذارد [۲]. آلومینیوم جزو عناصر مورد استفاده در صنعت است و آلیاژهای آن به خاطر

سبکی و استحکام در صنایع هوافضا و به خاطر هدایت حرارتی مناسب در سیستم های سردکننده ماشین ها استفاده می گردند [۴].

آهن و مس جزو عناصر ضروری بدن انسان هستند، و وجود آنها برای فعالیت آنزیم ها ضروری است ولی دریافت مقدار زیادی از آهن و مس باعث بروز مشکلاتی برای سلامتی می شود [۵]. آهن پر کاربردترین فلز صنعتی است و مس در صنایع الکتروسیته و بدنه خنک کننده ها استفاده می شود. علاوه بر صنایع قدیمی که مقدار زیادی آهن و مس به محیط زیست وارد می کنند، بخش قابل توجهی از ضایعات الکترونیکی از جنس مس و آهن می باشند. از این رو آهن و مس در صنایع بازیافت نیز جایگاه ویژه ای دارند [۶].

یون های فلزی $Al(III)$ ، $Cu(II)$ و $Fe(II)$ می توانند در فعالیت های اکسیداسیون و احیا در بدن انسان شرکت کنند و در این فرایندها در نقش کاتالیزور عمل نمایند. این یون ها کاتالیزورهای مناسبی برای تولید رادیکال های آزاد در بدن می باشند. رادیکال های آزاد عامل ایجاد بسیاری از بیماری ها مثل آلزایمر، ویلسون^۱، ناراحتی های عصبی همچنین بیماری های مربوط به کلیه، کبد، بیماری های پوستی و دیابت در انسان می باشند [۷، ۵، ۱].

تاکنون آلومینیوم، مس و آهن به روش هایی مثل فلوریمتری [۱]، جذب اتمی شعله ای $FAAS^2$ [۸]، اسپکترومتری اشعه گاما [۹]، پلاسمای جفت شده القایی $ICP-MS^3$ [۱۰]، اسپکترومتری نشر اتمی AES^4 [۱۱]، اسپکتروفتومتری $UV-Vis$ [۱۲، ۱۳] و روش رنگ سنجی [۱۵، ۱۴] و روش های الکتروشیمیایی ولتامتری پالس تفاضلی [۱۷، ۱۶] و پتانسیومتری [۱۸] شناسایی و اندازه گیری شده اند.

بسیاری از روش های ذکر شده در بالا روش های خوبی برای آنالیز یون های $Al(III)$ ، $Cu(II)$ و $Fe(II)$ هستند. اما این روش ها دارای دو مشکل می باشند اول آن که این روش ها اغلب نیاز به دستگاه های پیچیده گران قیمت اسپکتروسکوپی یا الکتروشیمیایی دارند که در بیشتر آزمایشگاه های آنالیز وجود ندارند [۱۹]. مشکل دوم این است که بعضی از این روش ها برای آنالیز نیاز به عملیات پیچیده و طولانی جداسازی مثل استخراج پخشی مایع - مایع^۵ (DLLME) [۸] و یون کروماتوگرافی [۱۰] دارند.

دستگاه های اسپکتروفتومتری $UV-Vis$ در تمام دنیا متداول هستند و بر مبنای تشکیل کمپلکس جذب کننده پرتو در ناحیه مرئی و ماورا بنفش اندازه گیری گونه ها را انجام می دهند [۲۰]. مشکلاتی که در مورد این روش وجود دارد هم پوشانی طیف

^۱ wilson

^۲ Flame atomic absorption spectroscopy

^۳ Inductively Coupled plasma-mass spectroscopy

^۴ Atomic emission spectroscopy

^۵ Dispersive liquid-liquid micro extraction

های ترکیبات مختلف، مزاحمت جذب خود واکنش گر و هر نوع ناخالصی دیگر هستند. اما استفاده از روش های کمومتریکس نظیر رگرسیون اجزای اصلی^۴ (PCR)، رگرسیون حداقل مربعات جزئی^۷ (PLS) و شبکه عصبی مصنوعی^۸ (ANN) به همراه روشهای اسپکتروفتو متری اجازه استخراج پاسخ تجزیه ای را می دهند و تا حد زیادی نیاز به عملیات استخراج آنالیت قبل از آنالیز ندارند [۲۱-۲۵].

در نیروگاههای تولید برق با فن آوری سیکل ترکیبی، رادیاتور های خنک کننده آب کندانسور از آلیاژ های آلومینیوم حاوی مس و لوله های ارتباطی از جنس آهن هستند. وجود یونهای Al (III)، Cu(II) و Fe(II) در آب چرخشی دلیل بر وجود خوردگی^۹ در قسمت خنک کننده می باشد. بنا بر این اندازه گیری هم زمان این یونها اهمیت دارد. در این کار ما از شناساگر اریوکروم سیانین R یا ECR برای واکنش با یون های Al (III)، Cu(II) و Fe(II) استفاده کردیم. این واکنش گر قبلاً برای شناسایی یون Al (III) استفاده می شد ولی استفاده از آن برای تعیین هم زمان سه یون Al (III)، Cu(II) و Fe(II) برای نخستین بار در این کار انجام شده است. غلظت کمپلکس های حاصل از واکنش گر ECR با یونهای فوق به وسیله روش اسپکتروفتومتری UV-Vis و با کمک روش آنالیز PLS در مخلوط سه تایی اندازه گیری و تعیین مقدار گردید.

۲ - عملیات آزمایشگاهی

۲-۱- دستگاه وری

حمام اولترا سونیک الما^{۱۰} با نشان (E30H) ساخت کشور آلمان برای انحلال و هضم واکنشگر ها استفاده شد. اندازه گیری pH به وسیله pH متر هانا ساخت کشور ایتالیا با نشان pH211 و الکتروود با نشان HI 11311 انجام شد. اندازه گیری غلظت کمپلکس رنگی به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis ساخت شرکت شیمادزو ژاپن با نشان 1650PC انجام گردید.

۲-۲- واکنش گر ها

همه واکنش گرهای مورد استفاده از درجه خلوص تجزیه ای^{۱۱} برخوردار اند. آب بدون یون با رسانایی ویژه الکتریکی کمتر از ۰/۰۶ میکروزیمنس بر سانتی متر برای تهیه محلول ها استفاده شد. اریوکروم سیانین R با وزن ملکولی ۵۳۶/۴۰ گرم بر مول از شرکت مرک آلمان با نشان مرک^{۱۲} خریداری و استفاده گردید. آهن(II) سولفات هفت آبه، مس(II) سولفات پنج آبه، آلومینیوم (III) نیترات یک آبه، سدیم استات سه آبه و اسید استیک گلاسیال ۱۰۰ درصد همگی از شرکت مرک خریداری و استفاده شد.

^۱ Principal component regression

^۷ Partial least squar

^۸ Artificial neural networks

^۹ Corrosion

^{۱۰} Elma

^{۱۱} Analytical

^{۱۲} E-Merk

۳-۲- روش انجام آزمایش

آزمایش محلول های استاندارد و آزمایشی در بالن ژوژه ۲۰ میلی لیتری انجام شد. ۱۰ میلی لیتر از محلول استاندارد یا آزمایشی در این بالن، که از شب قبل در محلول اسید نیتریک رقیق به خوبی خیسانده و سپس شسته شده بود، ریخته شد. سپس ۲ میلی لیتر بافر استات سدیم - اسید استیک با pH برابر ۶/۰ به این بالن افزوده شد و به مدت ۵ دقیقه محلول هم زده شد. سپس ۳ میلی لیتر محلول اریوکروم سیانین R با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر به محلول فوق اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه فرصت داده شد تا واکنش انجام گردد. سپس طیف کامل محلول در محدوده ۳۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر با دستگاه اسپکتروفتومتر گرفته شد.

۴-۲- روش PLS

۱-۴-۲- مدل سازی

روش PLS یک روش برگشت^{۱۳} چندگانه است که در نهایت به ارائه مدل منجر می گردد. این مدل بر اساس پیشگو و پاسخ می باشد. در اسپکتروفتومتری UV-Vis پیشگوها داده های جذب^{۱۴} و پاسخ ها غلظت هستند. صورت کلی مدل PLS معادله (۱) می باشد:

$$y = f(x) \quad (1)$$

Y پاسخ است که می تواند یک خاصیت فیزیکی مثل غلظت باشد و X متغیر پیشگو مثل جذب است. شکل تفصیلی معادله (۱) به صورت معادله (۲) است:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_nx_n + \epsilon \quad (2)$$

شکل برداری معادله (۲) به صورت معادله (۳) است:

$$Y = X.b + \epsilon \quad (3)$$

Y برداری است که دارای مولفه های اصلی Y_1, Y_2, Y_3 و ... می باشد.

X برداری است که دارای مولفه های X_1, X_2, X_3 و ... است.

b برداری حاوی اجزای b_1, b_2, b_3 و ... می باشد.

ϵ بردار باقیمانده می باشد [۲۶].

۲-۴-۲- ارزیابی مدل PLS

برای ارزیابی مدل PLS ارائه شده نیاز به بعضی پارامترهای آماری داریم. واریانس کل از معادله (۴) به دست می آید.

$$(4)SS_T = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2$$

Regression ۱۳
Absorbance ۱۴

در این رابطه y_i هر پاسخ منحصر به فرد و \bar{y} متوسط همه پاسخ ها می باشند. همانطور که در معادله (۲) و (۳) پیش بینی شده است همه واریانس مربوط به مدل نیست و مقداری خطا نیز وجود دارد. برای آن که مدل از اعتبار لازم برخوردار باشد باید این خطا از حد معینی تجاوز ننماید.

جمع مربعات خطای پیش بینی که با نماد PRESS^{۱۵} نشان داده می شود، یکی از روش های ارزیابی مقدار خطای باقیمانده است. برای محاسبه PRESS یک آزمایش را در نظر می گیریم و مدل برگشت برای بقیه آزمایش ها بدون در نظر گرفتن آن آزمایش بخصوص بدست می آید. با استفاده از مدل مقدار پاسخ پیش بینی شده \hat{y}_i به دست می آید و سپس $e_{(i)}$ از معادله (۵) محاسبه می گردد.

$$e_{(i)} = y_i - \hat{y}_i \quad (5)$$

که در آن y_i مقدار واقعی پاسخ و \hat{y}_i مقدار پاسخ بدست آمده از مدل برای آن آزمایش است. با تکرار عملیات برای همه پاسخ ها PRESS از معادله (۶) به دست می آید .

$$(6) PRESS = \sum_{i=1}^N e_{(i)}^2$$

با داشتن مقدار PRESS مقدار R_{Pred}^2 از معادله (۷) به دست می آید [۲۷].

$$(7) R_{Pred}^2 = 1 - \frac{PRESS}{SS_T}$$

پارامتر اساسی دیگری وجود دارد که برای ارزیابی داده های به کار رفته در مدل سازی و اعتبار سنجی مدل به کار می رود و آن ریشه دوم متوسط مربع خطای کالیبراسیون^{۱۶} می باشد.

$$RMSEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad (8)$$

در معادله (۸) n تعداد آزمایشها می باشد.

پارامتر دیگری که در ارزیابی قدرت پیش بینی کنندگی مدل به کار می رود ریشه دوم متوسط مربع خطای پیش بینی^{۱۷} (RMSEP) می باشد که از معادله ای مشابه معادله (۸) به دست می آید و برای داده هایی غیر از آنچه در مرحله کالیبراسیون به کار رفته اند به کار می رود [۲۱].

^{۱۵} Prediction error sum of squares

^{۱۶} Root Mean Square Error of Calibration

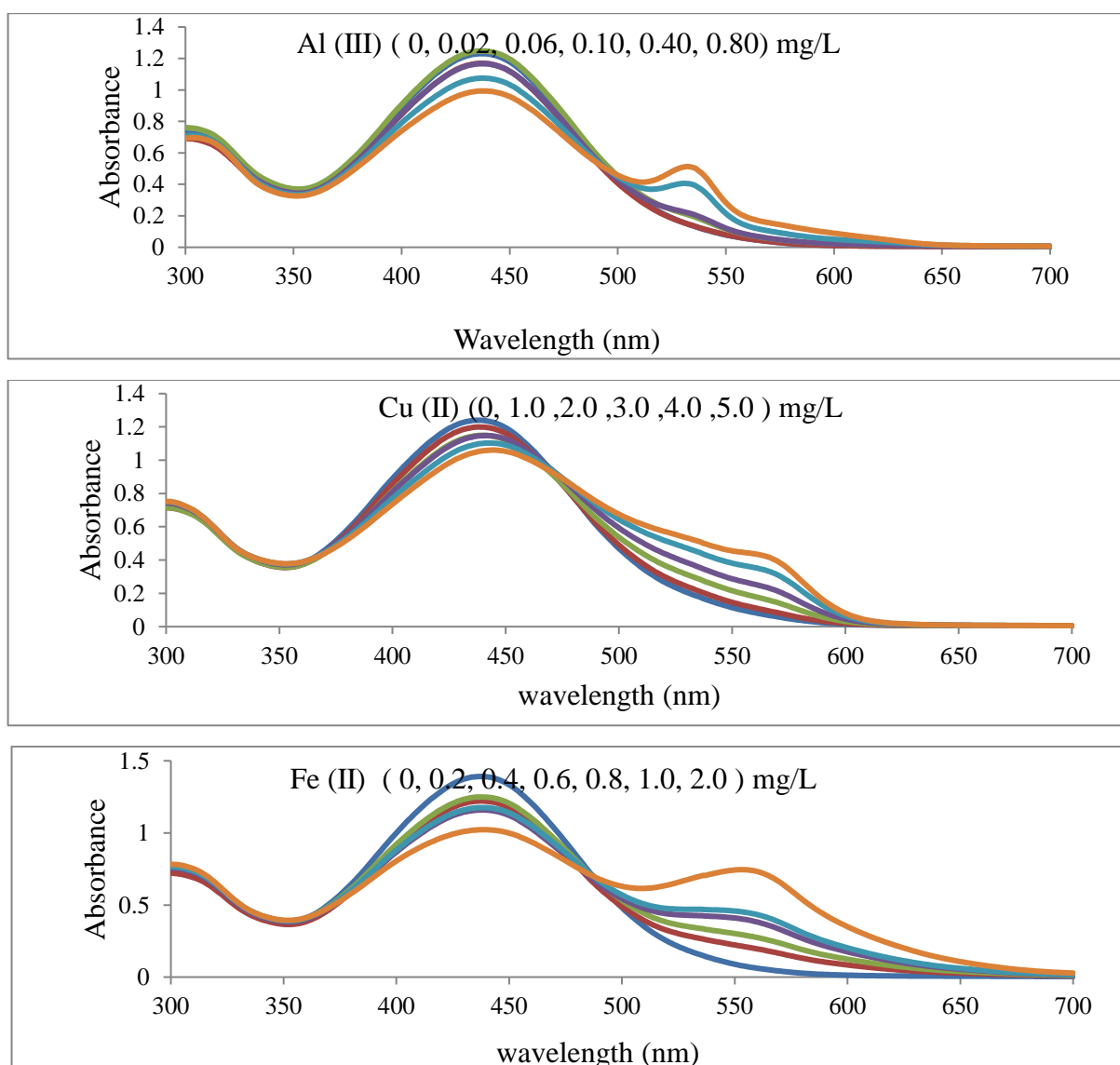
^{۱۷} Root Mean Square Error of Prediction

۳- بحث و بررسی نتایج

۳-۱- بهینه سازی تک جزئی

۳-۱-۱- انتخاب طول موج مناسب برای اندازه گیری

با مراجعه به طیف محلول ها انجام واکنش بین یون های $Al(III)$ ، $Cu(II)$ ، $Fe(II)$ و واکنش گره ECR و تشکیل کمپلکس رنگی آشکار می گردد (شکل ۱). همانطور که از شکل بر می آید طول موج های ماکزیمم جذب کمپلکس یونهای $Al(III)$ ، $Cu(II)$ و $Fe(II)$ به ترتیب برابر ۵۳۰ نانومتر، ۵۶۰ نانومتر و ۵۵۵ نانومتر می باشند. بنابراین طول موج های مذکور برای انجام کالیبراسیون تک جزئی مناسب هستند.

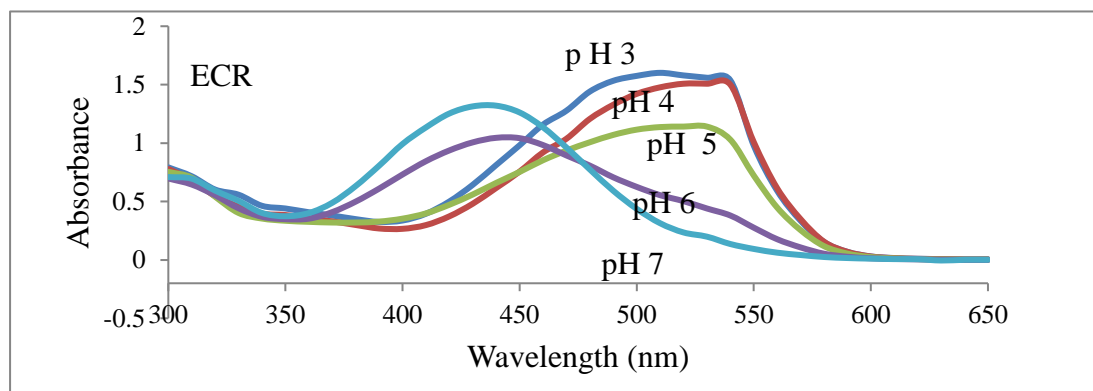
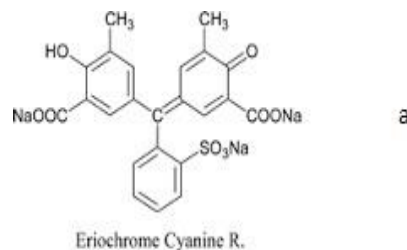


شکل ۱. افزایش جذب محلول حاوی ECR با افزایش غلظت یون فلزی در طول موج حدود ۵۵۰ نانومتر

(شرایط ۱/۶ pH، [ECR] = 150 mg/L، زمان = ۳۰ دقیقه)

۳-۱-۲- تعیین محدوده مناسب pH برای واکنش و اندازه گیری

لیگاند ECR از یک اسید چهار ظرفیتی بوجود آمده است که یک ظرفیت اسیدی آن متعلق به اسید قوی SO_3H - می باشد. دوظرفیت اسیدی آن مربوط به دو گروه جداگانه اسید ضعیف COOH - است. و چهارمین ظرفیت اسیدی مربوط به گروه فنولی OH - است که اسیدی باز هم ضعیف تر است. افزایش pH از ۳/۰ تا ۷/۰ میزان جذب را در ناحیه بین ۵۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر کاهش می دهد (شکل ۲). این اثر ممکن است در اثر تغییر خصلت ملکول لیگاند و کم اثر شدن انتقال الکترونی داخل ملکولی $n \rightarrow \pi^*$ و قوی تر شدن انتقال الکترونی $\pi \rightarrow \pi^*$ باشد که سبب جابجایی جذب ملکولی به طول موج های کوتاه تر (اثر هیپسوکرومی) می شود. با توجه به شکل، pH برابر ۶/۰ از جهت مزاحمت کمتر جذب لیگاند در ناحیه بین ۴۵۰ تا ۶۵۰ نانومتر برای آنالیزهرسه یون فلزی Cu(II) ، Al(III) و Fe(II) مناسب تر است [۲۸].

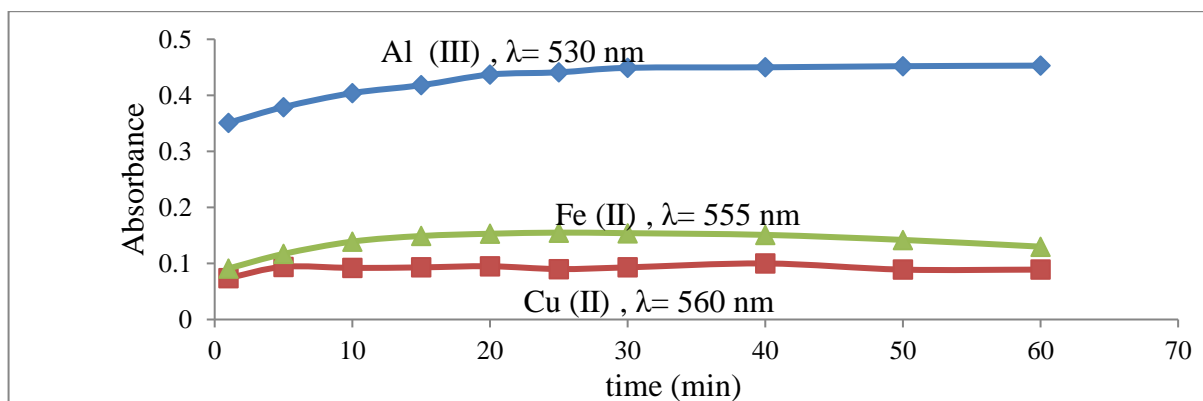


شکل ۲. الف) ساختار ملکولی لیگاند اریو کروم سیانین R (ب) کاهش جذب لیگاند ECR در ناحیه (۵۰۰ - ۶۰۰) نانومتر با افزایش pH

۳-۱-۳- اثر زمان در واکنش تشکیل کمپلکس

در این کار تحقیقاتی تشکیل کمپلکس فرایند اصلی در شناسایی و اندازه گیری یون ها می باشد. زمان نقش مهمی در کامل شدن واکنش تشکیل کمپلکس دارد. اندازه گیری شدت جذب باید در زمانی انجام شود که غلظت کمپلکس رنگی به حد قابل تشخیص رسیده باشد و تغییر جذب محلول هم خیلی سریع نباشد تا باعث خطا در اندازه گیری نشود. برای بدست آوردن زمان بهینه بعد از افزودن بافر و گذشت زمان ۵ دقیقه واکنش گر به محلول اضافه گردید و پس از هم زدن اولیه، جذب محلول در زمان های مختلفی در طول موج مخصوص هر کمپلکس اندازه گیری شد. نتایج نشان می دهند که سرعت تشکیل کمپلکس

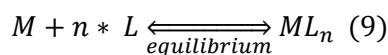
برای یون های مختلف متفاوت است ولی برای هر سه یون زمان ۳۰ دقیقه بعد از افزودن واکنش گر برای اندازه گیری جذب مناسب می باشد چون منحنی جذب به مرز پایداری رسیده است (شکل ۳).



شکل ۳. اثر زمان بر جذب محلول حاوی ECR و یون های تک جزئی (در هر سه مورد غلظت گونه کاتیونی ۱/۰ میلی گرم بر لیتر می باشد) (شرایط pH=6/0، [ECR]=150 mg/L)

۳-۱-۴- نسبت های استوکیومتری در واکنش لیگاند با یون های Al(III)، Cu(II) و Fe(II)

نسبت های استوکیومتری در واکنش تشکیل کمپلکس (معادله ۹) از این نظر مهم هستند که مقدار واکنش گر لیگاند لازم برای واکنش کامل با یون های فلزی را مشخص می کنند. در واکنش لیگاند با یون فلزی برای تشکیل کمپلکس معمولاً یک یا چند ترکیب به وجود می آید. یکی از این کمپلکس ها بسته به ثابت تشکیل کمپلکس ساختار غالب است. برای تعیین ساختار کمپلکس غالب روش های متعددی وجود دارد. روش به کار رفته در این کار بر مبنای روش نسبت مولی می باشد. برای این کار مقدار ثابتی از لیگاند با مقدار متغیری از یون فلزی وارد واکنش می شوند [29]. اگر جذب کمپلکس تشکیل شده از جذب لیگاند به تنهایی بیشتر باشد آنگاه با زیاد شدن مقدار یون فلزی (بی رنگ) جذب کلی محلول افزایش می یابد و بعد از تمام شدن واکنشگر لیگاند چون کمپلکس بیشتری تشکیل نمی شود پس جذب هم افزایش نمی یابد.



بر طبق آزمایشهای انجام شده مشخص گردید که نسبت های استوکیومتری لیگاند به فلز برای یونهای سه گانه فوق به ترتیب ۴ به ۱ و ۲ به ۱ و ۲ به ۱ می باشند.

۳-۱-۵- کالیبراسیون تک جزئی

با استفاده از شرایط بهینه که در بخشهای ۳-۱-۱ تا ۳-۱-۴ مطرح شد کالیبراسیون تک جزئی برای یونها به طور جداگانه انجام شد و نتایج برای یونهای مورد مطالعه در جدول (۱) درج گردید.

جدول ۱. پارامترهای کالیبراسیون محلول تک جزئی یون های Al(III) ، Cu(II) و Fe(II) (شرایط $\text{pH} = 6.0$ ، $[\text{ECR}] = 150 \text{ mg/L}$ ، زمان = ۳۰ دقیقه)

آنالیت	طول موج (nm)	شیب منحنی	عرض از مبدأ	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)	محدوده (mg/L) دینامیکی
Al(III)	۵۳۰	۰/۹۷۳	۰/۱۹۴	۰/۰۰۸	۰/۰۲۶	۰/۰۳ - ۰/۶۰
Cu(II)	۵۶۰	۰/۱۸۵	۰/۰۵۸	۰/۰۳۴	۰/۱۱۳	۰/۷ - ۱۰/۰۰
Fe(II)	۵۵۵	۰/۴۳۲	۰/۰۷۳	۰/۰۶۵	۰/۲۱۵	۰/۳ - ۲۰/۰۰

LOD بر مبنای σ_3 محاسبه شده است. LOQ بر مبنای σ_{10} محاسبه شده است.

۳-۲- بهینه سازی و کالیبراسیون چندگانه

۳-۲-۱- طراحی آزمایش

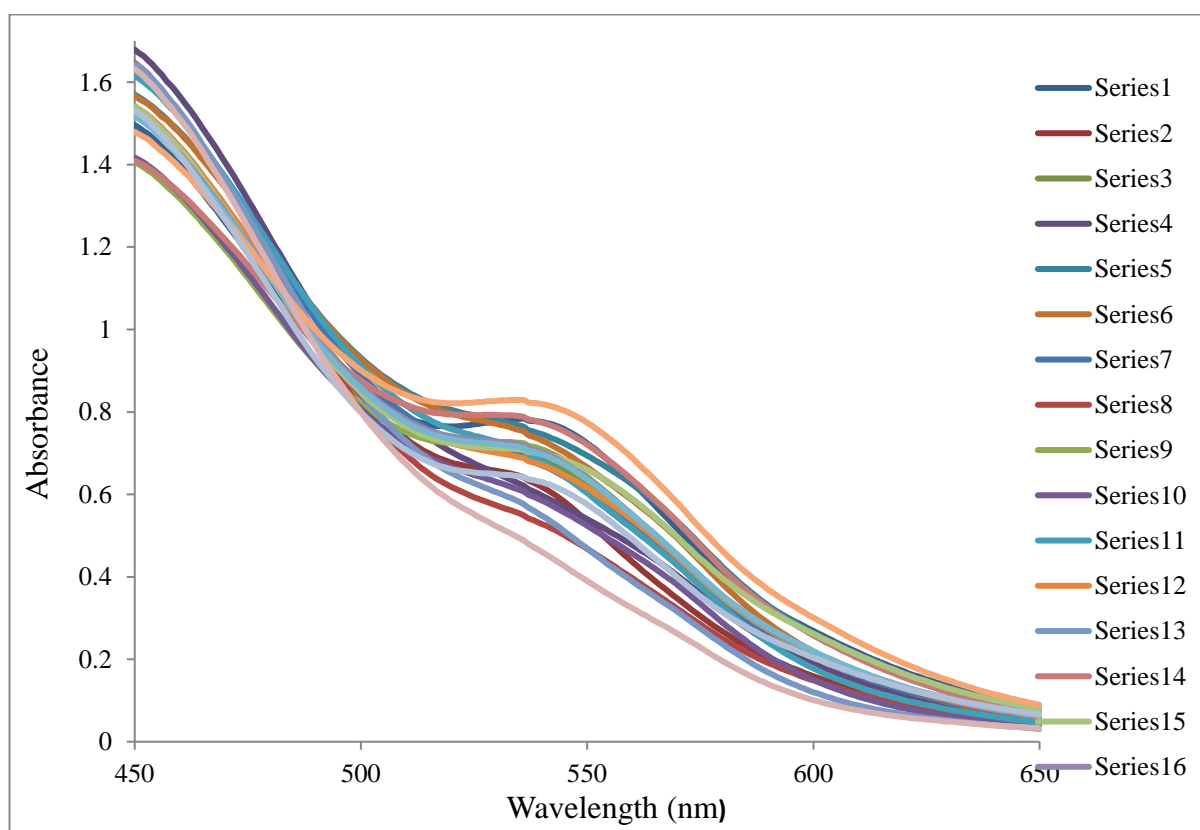
متغیرهای وابسته در این کار مطالعاتی غلظت یون های Cu(II) ، Al(III) و Fe(II) می باشند. محدوده بالای غلظت ها به وسیله محدودیت در حداکثر جذب خوانده شده توسط دستگاه اسپکتروفتومتر تعیین می شود. محدوده پایین غلظت با حساسیت آشکارساز جهت تشخیص علامت پاسخ از نویز تعیین می شود. برای این که خطاهای اتفاقی در آزمایش ها قابل قبول باشد ودقت در تمام محدوده غلظتی یکنواخت شود باید تعداد آزمایش ها ی کالیبراسیون و ترکیب محلول ها به روش طراحی آزمایش تعیین گردد [۲۲]. به کمک طراحی آزمایش CCD^{18} ۲۰ آزمایش برای پنج سطح و سه متغیر تعریف گردید [۳۰] (جدولهای ۲ و ۳). طیف جذبی هر یک از ۲۰ محلول ساخته شده مثل مرحله تک جزئی پس از تنظیم pH و افزودن واکنشگر در محدوده طول موجی ۳۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر بوسیله دستگاه اسپکتروفتومتر بدست می آید (شکل ۴).

جدول ۲. سطوح غلظت یونهای مورد مطالعه، تعیین شده به روش طراحی آزمایش CCD

	-1/68	-1	0	+1	+1/68
Al(III) (mg/L)	0/06	0/17	0/33	0/49	0/60
Cu(II) (mg/L)	1/00	1/40	2/00	2/60	3/00
Fe(II) (mg/L)	0/20	0/36	0/60	0/84	1/00

جدول ۳. الگوی کامل انجام آزمایش کالیبراسون چند گانه طراحی شده به روش CCD

	Al(III) (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)
1	0/49	1/40	0/84
2	0/49	1/40	0/36
3	0/33	2/00	0/60
4	0/06	2/00	0/60
5	0/17	2/60	0/84
6	0/33	3/00	0/60
7	0/33	2/00	0/60
8	0/17	1/40	0/36
9	0/60	2/00	0/60
10	0/17	2/60	0/36
11	0/49	2/60	0/36
12	0/33	2/00	0/60
13	0/33	2/00	0/20
14	0/49	2/60	0/84
15	0/17	1/40	0/84
16	0/33	2/00	0/60
17	0/33	2/00	0/60
18	0/33	2/00	1/00
19	0/33	0/99	0/60
20	0/33	2/00	0/60



شکل ۴. طیف ماورا بنفش مرئی محلول های استفاده شده جهت کالیبراسیون چند عنصری (شرایط $pH = 6/0$, $[ECR] = 150 \text{ mg/L}$, زمان = ۳۰ دقیقه)

۳-۲-۲- انتخاب فاکتور های موثر

از آنجا که روش به کار رفته تعیین چند عنصری می باشد و طیف کمپلکس یونهای گوناگون با هم تداخل دارند و احتمال مزاحمت یک عنصر برای عناصر دیگر در اندازه گیری وجود دارد بنابراین فرض وجود یک فاکتور برای تعیین هر عنصر نمی تواند انتظار درستی باشد و آزمایش های اولیه برای تعیین هر یون در یک طول موج به نتایج درستی منجر نشد. از طرفی تعداد نقاط جذب حاوی اطلاعات در طیف اسپکتروفتومتر UV-Vis نیز بسیار زیاد می باشد. محدودیت های محاسباتی مانع از آن می شود که همه ی نقاط حاوی اطلاعات در کالیبراسیون منظور گردد. PLS از جمله روش هایی است که در محلول های پیچیده و همچنین هنگامی که تعداد زیادی فاکتور وجود دارد و همچنین هنگامی که بین اجزای محلول بر هم کنش وجود دارد به خوبی عمل می کند. یعنی اجزای اصلی اطلاعات و مهم ترین آنها را انتخاب می کند و آنها را در گروه ها طبقه بندی می کند. با توجه به اطلاعات بدست آمده از کالیبراسیون تک عنصری وبا توجه به طیف اسپکتروفتو متری جذبی کمپلکس های خالص به نظر می رسد محدوده ۴۵۰ تا ۶۵۰ نانومتر دارای حساسیت بیشتری به تغییرات غلظت یون های سه گانه (III) Al ، Fe(II) و Cu(II) باشد. بنابراین داده های این محدوده طیفی با فاصله ۵ نانومتری انتخاب گردید. کالیبراسیون PLS ابتدا بر روی این داده ها انجام گردید که به مدلی مشابه معادله (۲) منتج گردید که در آن y غلظت یک جزء و x جذب در هر طول موج و ضرایب b ضرایب رگرسیون می باشند [۳۱]. چون تعداد داده های جذبی در این معادله زیاد می باشد باید راهی برای کاهش تعداد داده های جذبی موجود در مدل پیدا شود. بدین منظور کار با داده های طیفی با ضرایب رگرسیون بالا شروع گردید تا این داده ها در مدل جدیدی که قرار بود ساخته شود نقش داشته باشند. اعتبار سنجی مدل جدید با روش اعتبار سنجی عرضی^{۱۹} و استفاده از قانون (یکی را کنار بگذار)^{۲۰} وبا استفاده از پارامتر های طیف جذبی انجام گردید. با هر افزایش فاکتور به مدل پارامتر های $R^2_{(Pred)}$ و PRESS مجددا محاسبه گردید.

۳-۲-۳- بهینه سازی تعداد فاکتورها

در این کار مطالعاتی دو پارامتر آماری $R^2_{(Pred)}$ و PRESS برای ارزیابی مدل و انتخاب تعداد فاکتور موجود در مدل به کار گرفته شدند. همان طور که در بخش (۳-۲-۲) آمد، جهت ساختن مدل برای اندازه گیری هر عنصر کار با فاکتوری که بالاترین ضریب رگرسیون را دارد آغاز گردید و مدلی با یک فاکتور بنا گردید همانطور که از شکل (۵) استفاده می شود با یک فاکتور مدل موثری برای پیش بینی غلظت هیچ کدام از یون های (III) Al ، Cu(II) و Fe(II) ساخته نمی شود زیرا مقدار PRESS مربوطه بالا و مقدار R^2_{Pred} پایین می باشند. بنابراین در مرحله بعد دو فاکتور موثر برای ساختن مدل انتخاب می

^{۱۹} Cross- validation

^{۲۰} Leave - one - out

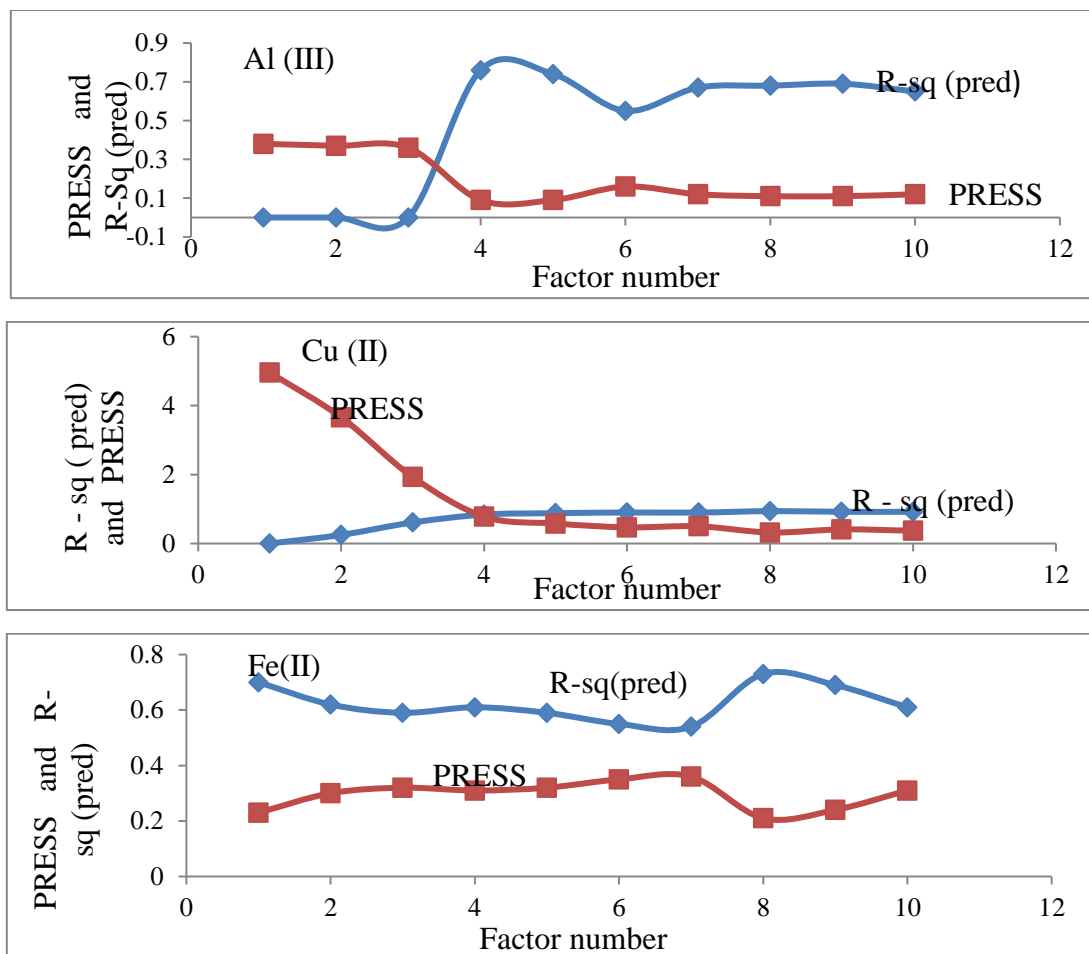
شوند و مدل بر اساس دو فاکتور ساخته می شود و باز هم $R^2(\text{Pred})$ و PRESS ملاک قضاوت ما در باره مدل بدست آمده هستند. این کار را برای هر یون فلزی جداگانه تا رسیدن به مدلی که مقدار $R^2(\text{Pred})$ و PRESS مناسبی داشته باشد، ادامه می یابد. و به این ترتیب تعداد فاکتورهای بهینه برای Al (III)، Cu(II) و Fe(II) به ترتیب ۴ و ۶ و ۸ بدست می آید شکل (۵). بنابراین مدل های بدست آمده به صورت معادلات 10 تا 12 می باشند.

$$CaI = 0.81 + 23.18 * A(530) - 4.32 * A(620) - 7.79 * A(540) - 15.18 * A(520) \quad (10)$$

$$C_{Cu} = 1.64 + 24.73 * A_{520} + 63.33 * A_{515} - 31.52 A_{500} + 7.70 * A_{580} - 12.84 * A_{585} - 24.08 * A_{540} \quad (11)$$

$$CFe = 0.83 + 9.32 * A(650) + 5.45 * A(640) - 1.49 * A(550) - 3.05 * A(540) + 4.72 * A(630) - 1.72 * A(450) + 0.35 A(560) + 4.39A(500) \quad (12)$$

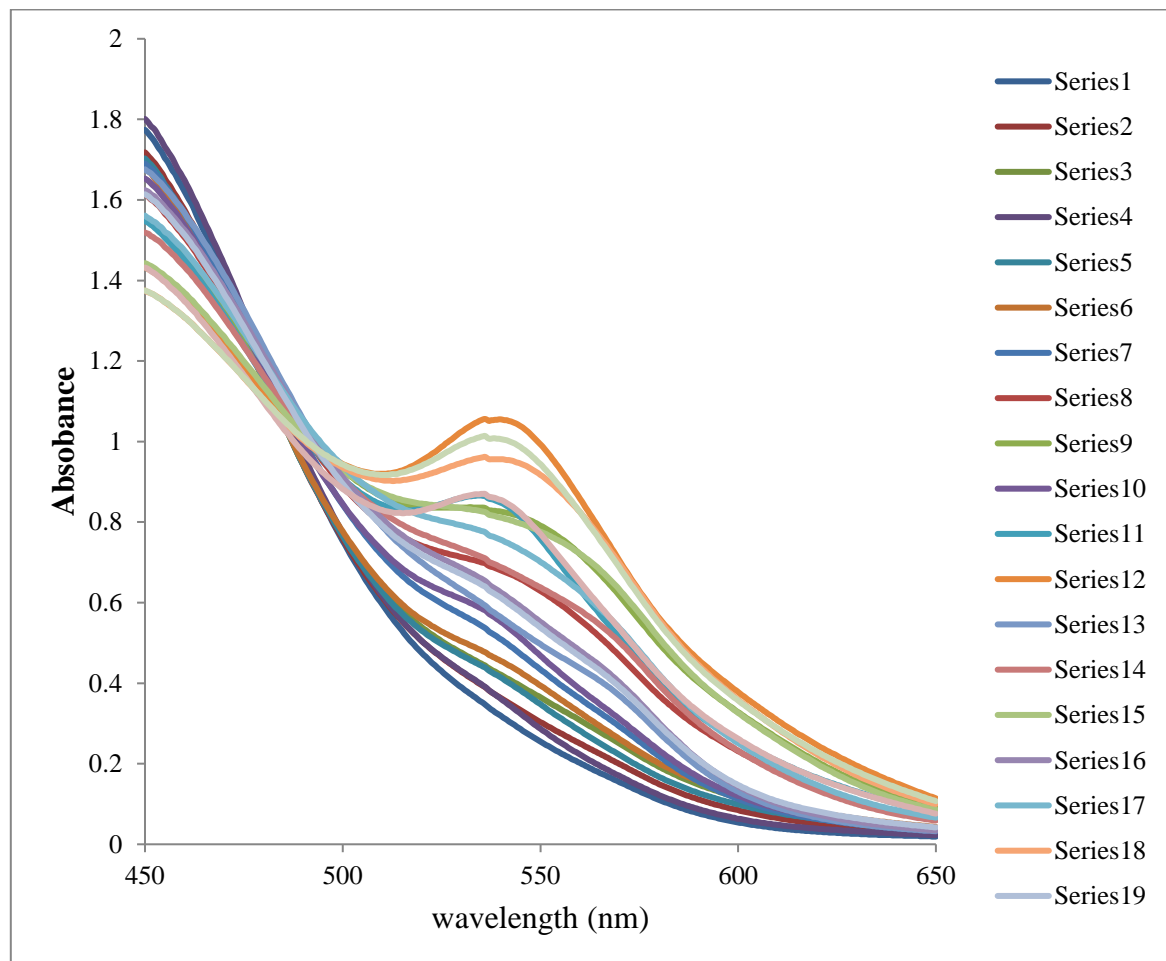
در معادلات 10 تا 12 غلظت یون فلزی برحسب واحد میلی گرم بر لیتر و اعداد زیر نویس طول موج (نانومتر) اندازه گیری جذب می باشند. در مدل های بدست آمده RMSEC معادله (۸) برای گونه های مورد آنالیز به ترتیب ۰.۰۴۷ و ۰.۰۹۶ و ۰.۰۶۰ می باشد.



شکل ۵. بهینه سازی تعداد فاکتورها در ایجاد مدل PLS برای تعیین هم زمان یون های Al (III)، Cu(II) و Fe(II) در محلول با استفاده از پارامترهای آماری PRESS و R^2_{Pred}

۳-۲-۴- ارزیابی خارجی اعتبار مدل پیش بینی کننده

برای ارزیابی خارجی اعتبار مدل و قدرت پیشگویی آن یک سری محلول با غلظت های مختلف $Al(III)$ ، $Cu(II)$ و $Fe(II)$ ساخته شد. پس از طی فرایندی که در مرحله کالیبراسیون انجام شد طیف جذبی محلول ها در ناحیه ۳۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر بدست آمد و از اطلاعات به دست آمده از دستگاه اسپکتروفتومتر جذبی برای پیش گویی غلظت یون ها استفاده گردید (شکل ۶). مقدار واقعی و مقدار پیش گویی شده در جدول (۴) درج گردیده است. پارامتر $RMSEP$ معادله (۸) برای سه گونه موجود در جدول (۴) از چپ به راست به ترتیب ۰,۱۱۴ و ۰,۲۱۳ و ۰,۲۰۶ می باشند.



شکل ۶ طیف های محلول های آزمایشی جهت ارزیابی اعتبار مدل
(شرایط $pH = 6/0$ ، $[ECR] = 150 \text{ mg/L}$ ، زمان = ۳۰ دقیقه)

جدول ۴. اندازه گیری محلول های ساخته شده از یونهای Al(III)، Cu(II) و Fe(II) به روش اسپکتروفتومتری بر پایه PLS (شرایط pH = 6/0، [ECR] = 150 mg/L، زمان = ۳۰ دقیقه)

	Al(III) (mg/L)		Cu(II) (mg/L)		Fe(II) (mg/L)	
	غلظت واقعی	غلظت پیش بینی شده	غلظت واقعی	غلظت پیش بینی شده	غلظت واقعی	غلظت پیش بینی شده
1	0/04	0/021	1/0	0/93	0/20	0/22
2	0/04	0/032	1/0	1/06	0/6	0/39
3	0/04	0/074	1/0	1/03	1/0	0/45
4	0/14	0/13	1/0	0/89	0/20	0/19
5	0/14	0/14	1/0	0/89	0/60	0/40
6	0/14	0/14	1/0	0/92	1/0	0/48
7	0/24	0/27	2/0	1/88	0/20	0/30
8	0/24	0/19	2/0	1/96	0/60	0/68
9	0/24	0/16	2/0	2/02	1/0	1/05
10	0/60	0/42	2/0	2/05	0/20	0/23
11	0/60	0/77	2/0	1/87	0/60	0/52
12	0/60	0/79	2/0	1/59	1/0	0/92
13	0/14	0/15	3/0	2/85	0/20	0/38
14	0/14	0/17	3/0	2/97	0/60	0/79
15	0/14	0/14	3/0	2/93	1/0	1/17
16	0/33	0/35	3/0	2/99	0/20	0/31
17	0/33	0/26	3/0	2/83	0/60	0/75
18	0/33	0/47	3/0	2/47	1/0	1/04
19	0/66	0/33	3/0	2/82	0/20	0/46
20	0/66	0/81	3/0	2/08	0/60	0/58
21	0/66	0/73	3/0	2/41	1/0	1/04

۴- نتیجه گیری

مشخص گردید روش اسپکتروفتومتری UV-Vis با کمک روش رگرسیون PLS برای اندازه گیری یون های Al(III)، Cu(II) و Fe(II) در محلول های حاوی این سه یون مناسب می باشد. همچنین شناساگر اریوکروم سیانین R یا ECR واکنش گر مناسبی برای تعیین هر سه یون می باشد و کمپلکس رنگی حاصل شدت رنگ مناسبی برای تعیین یونها ی فوق در حالت یک جزئی و سه جزئی دارد. ناحیه غلظتی کاربردی این روش برای این سه یون در مخلوط به ترتیب ۰/۰-۰۶/۶۰ و ۰/۱-۱/۳ و ۰/۲۰-۱/۰ میلی گرم بر لیتر می باشد که برای اندازه گیری مقدار مجاز این یون ها در آب که بر طبق استاندارد سازمان جهانی سلامت WHO برای این سه یون به ترتیب ۰/۲۰، ۲/۰ و ۲/۰ میلی گرم بر لیتر می باشد، کفایت می کند. روش های ارائه شده در این کار قدرت پیش بینی مناسبی برای محلول های تک جزئی و ترکیب غلظتی از یونها در ناحیه وسیعی را دارا می باشند.

۵- تشکر و قدر دانی

نویسندگان مقاله از همکاری شرکت مدیریت تولید برق خیام (نیروگاه نیشابور) صمیمانه تشکر می نمایند.

۶- مراجع

- [1] E. Yildiz, S. Sacmaci, M. Sacmaci, A. Ulgen, *Food Chem.*, **237** (2017) 942.
- [2] S. Singh, D. K. Tripathi, S. Singh, S. Sharama, N. K. Dubey, D. K. Chauhan, M. Vaculik, *Environ. Exp. Bot.*, **137** (2017) 177.
- [3] F. Lebre, D. Bonto, J. Ribeiro, M. Colaco, G. Borchard, M. C. Pedroso delima, O. Borges, *Int. J. Pharm.*, **527** (2017) 103.
- [4] M. L. De bonfils – Lahovary, L. Laffont, C. Blanc, *Corros. Sci.*, **119** (2017) 60.
- [5] C. S. Magrina, R. Musacco – Sebio, J. M. Acosta, S. Bajicoff, P. P. Fleitas, A. Boveris, M. G. Repetto, *J. Inorg. Biochem.*, **166** (2017) 5.
- [6] R. Torres, G. T. Lapidus , *Waste manage.*, **60** (2017) 561.
- [7] E. S. Eshak, H. Iso, K. Maruyama, I. Muraki, A. Tamakoshi, *Clin. Nutr.*, (2017) 1.
- [8] M. S. Arain, S. A. Arain, T. G. Kazi, H. I. Afridi, J. Ali, Naemullah, S. S. Arain, K. D. Brahman, M. A. Mughal, *Spectrochim. Acta Part A* **137** (2015) 877.
- [9] B. B. Nanda, R. R. Biswal, R. Acharya, J. S. B. Rao, P. K. Pujari, *J. Radional. Nucl. Chem*, **302** (2014) 1471.
- [10] N. Solovyer, M. Vinceti, P. Grill, J. Mandrioli, B. Michalke, *Anal. Chim. Acta*, **973** (2017) 25.
- [11] J. Yu, S. Yang, Q. Lu, D. Sun, J. Zheng, X. Zhang, X. Wang, W. Yang, *Talanta*, **164** (2017) 216.
- [12] A. Gonzalez, R. R. Mesquita, J. Avivar, T. Moniz, M. Rangel, V. Cerda, A. S. Rangel, *Talanta*, **167** (2017) 703.
- [13] H. Chen, Z. Li , X. Liu, J. Zhong, T. Lin, L. Guo, F. Fu , *Spectrochim. Acta Part A*, **185** (2017) 271.
- [14] K. D. Pessoa, W. T. Suarez, M. F. Dosreis, M. K. Franco, R. L. Mereira, V. B. Santos, *Spectrochem. Acta Part A*, **185** (2017) 310.
- [15] B. Peng, G. Chen. K. Li , M. Zhou, J. Zhang, S. Zhao, *Food Chem.*, **230** (2017) 667.
- [16] S. Rana, S. K. Mittal, N. Singh, J. Singh, C. E. Banks, *Sensor. Actuator. B*, **239** (2017) 17.
- [17] Y. Zhu, D. Pan, X. Hu, H. Han, M. Lin, C. Wang, *Sensor. Actuator. B*, **243** (2017) 1.
- [18] M. Elbadry Mohamed, *Russ. J. Electrochem.*, **52** (2016) 754.
- [19] T. Bennur, Z. Khan, R. Kshirsagar, V. Javdekar, S. Zinjarde, *Sensor. Actuator. B*, **233** (2016) 684.
- [20] Y. Han, Y. Li, W. Si, D. Wei, Z. Yao, X. Zhang, B. Du, Q. Wei, *Spectrochim. Acta A*, **79** (2011) 1546.
- [21] E. Dinc, D. Baleanu, G. Ioele, M. Deluca, G. Rogno, *J. Pharmaceut. Biomed. Anal.*, **48** (2008) 1471.
- [22] A. Safavi, H. Abdollahi, R. Mirzanjani, *Spectrochim. Acta A*, **63** (2006) 196.
- [23] H. Khajehsharifi and S. Soleimanzadegan, *J. Appl. Chem.*, **7(25)** (2013) 31.
- [24] M. Rohani Moghadam, S. M. Poorakbarian Jahromi, A. Darecordi, *Food Chem.*, **192** (2016) 424.

[۲۵] هاشمی، سید حسین؛ مجله شیمی کاربردی، شماره ۴۲ (۱۳۹۶) ص ۱۰۹.

- [26] P. Geladi, L. Hadjiiski, P. Hopke, Chemometer. Intell. Lab. Sys. , **47** (1999) 165.
- [27] L. A. Sarabia and M. C. Ortiz, Reference module in chemistry, **1** (2009) 345.
- [28] D. L. Pavia, G. M. Lampman, J. S. Kriz, Introduction to Sepctorscopy, A Guide for Students.
- [29] R. D. Braun, Introduction to Chemical Analysis, McGraw-Hill company, New York, NY (1982).
- [30] G. Sharifzadeh, A. Asghari and M. Rajabi, RSC. Adv., **7** (362) (2017) 5362.
- [31] M. De Luca, F. Oliverio, G. Ioele, G. Ragno, Chemometer. Intell. Lab. Sys., **96** (2009) 14.