基于列文伯格-马夸尔特-反向传播人工神经网络的 X 射线荧光光谱定量分析方法

李 芳^{1,3}, 陆安祥^{1,2,3*}, 王纪华^{1,2,3}

(1. 北京农业质量标准与检测技术研究中心,北京 100097; 2. 农业部农产品质量安全风险评估 实验室(北京),北京 100097; 3. 农产品产地环境监测北京市重点实验室,北京 100097)

摘 要:目的 建立一种基于列文伯格-马夸尔特-反向传播人工神经网络(Levenberg-Marquardt back-propagation artificial neural networks, LM-BP-ANN)的 X 射线荧光光谱(XRF)的定量检测分析方法。方法 采集 84 个土壤样 品光谱数据,预处理后应用主成分分析(PCA)提取特征参数,随机选取训练集、校正集、预测集样品个数分别 为 42、21、21。以均方差(MSE)、校正决定系数(R^2)、校正标准差(SEC)、验证决定系数(r^2)、预测标准差(SEP) 和相对预测误差(RPD)为评价指标,同时分析比较 LM-BP-ANN、BP-ANN、PLS 三种算法的建模结果,并利用 模型预测土壤重金属含量。结果 实验确定隐含层神经元数目、学习率和迭代次数值依次为:6、0.1 和 8,3 种 建模方法中 LM-BP-ANN 效果最优,模型的相关系数高于 0.98,表明模型有效。结论 模型分析快速,可用于 实际土壤样品中重金属含量的检测,对于改进 X 射线荧光光谱仪的检测准确度有着重要的意义。 关键词:列文伯格-马夸尔特算法;反向传播神经网络; X 射线荧光光谱

Quantitative analysis method based on Levenberg-Marquardt back-propagation artificial neural network for X-ray fluorescence spectrometry

LI Fang^{1, 3}, LU An-Xiang^{1, 2, 3*}, WANG Ji-Hua^{1, 2, 3}

(1. Beijing Research Center for Agricultural Standards and Testing, Beijing 100097, China; 2. Risk Assessment Lab for Agro-products (Beijing), Ministry of Agriculture, Beijing 100097, China; 3. Beijing Municipal Key Laboratory of Agriculture Environment Monitoring, Beijing 100097, China)

ABSTRACT: Objective To establish a quantitative detection analysis method based on Levenberg-Marquardt back-propagation artificial neural network (LM-BP-ANN) for X-ray fluorescence spectrometry (XRF). **Methods** The spectrometry data of all 84 soil samples were collected. The principal component analysis (PCA) method was used to extract the characteristic variables after preprocessing the spectrometry data. The sample number of training set, calibration set and prediction set were 42, 21 and 21, respectively, which were chosen randomly. Mean square error (MSE), adjusted determination coefficient (R^2), square error of calibration (SEC), verify determination coefficient (r^2), standard error of prediction (SEP) and relative prediction error (RPD) were used as evaluation indexes in LM-BP-ANN, BP-ANN and PLS algorithm, which were applied for modeling. The modeling results were analyzed and compared, and the quantitative model was used to predict

基金项目: 国家公益性行业(农业)科研专项(201403014-04)

Fund: Supported by National Public Welfare Industry (Agriculture) Scientific Research Projects (201403014-04)

^{*}通讯作者: 陆安祥, 博士, 副研究员, 主要研究方向为农产品安全。E-mail: luax@nercita.org.cn

^{*}Corresponding author: LU An-Xiang, Ph.D., Associate Professor, Beijing Research Center for Agricultural Standards and Testing, Beijing 100097, China. E-mail: luax@nercita.org.cn

the heavy metals contents in actual soils. **Results** The values of the hidden layer neuron number, learning rate and iterations count were confirmed as 6, 0.1 and 8 through the experiments. The effects of LM-BP-ANN were prior than the other two modeling methods by the comparison of the modeling results. The correlation coefficients were higher than 0.98, indicating that the calibration model was feasible. **Conclusion** The rapid analysis method is suitable for the detection the actual samples. It has important significance on improving detection accuracy of X-ray fluorescence spectrometer.

KEY WORDS: Levenberg-Marquardt algorithm; back-propagation neural network; X-ray fluorescence spectrometry

1 引 言

X射线荧光光谱(X-ray fluorescence spectroscopy, XRF)是一种前处理简单、分析快速、检测元素范围 广的原子发射光谱检测技术^[1]。针对 XRF 技术在土 壤 中 的 检 测 应 用,美 国 环 保 局 (Environmental Protection Agency, EPA)制定了使用 XRF 技术现场测 定土壤和沉积物中元素含量的标准方法^[2]。方法规定 了仪器的使用范围以及方法,主要为概念性内容的 阐释,而缺乏详尽的技术探讨,在实际应用过程中存 在检测精度低、重复性差的问题^[3,4]。我国地貌复杂、 土壤类别众多,目前尚未建立普适性的标准曲线或 模型,也没有提出系统的、可靠的 XRF 检测农田土 壤中重金属的方法。

反向传播人工神经网络(back propagation artificial neural networks, BP-ANN)可用于处理复杂 的非线性体系以及无明确数学表达式的体系,模型 的预测准确度好,抗干扰能力强,并具有强大的分类 和预测能力^[5,6]。BP-ANN 在光谱定量检测工作中得 到了广泛的应用,已有采用 ANN 结合近红外光谱定 量分析粮食中的蛋白质、ANN 结合激光诱导击穿光 谱测定土壤的报道^[7,8]。研究表明 ANN 可以有效减弱 基体效应对定量分析的影响,因此可采用该技术提 高 XRF 对元素定量检测的准确度,并应用于实际样 品检测。

BP-ANN 虽然应用较广,但其收敛速度慢,易收 敛于局部极小点,数值稳定性差,学习率、动量项系 数和初始权值等参数难以调整,因此求得全局最优 解的可能性较小,限制了它的使用^[9,10]。列文伯格-马 夸尔特(Levenberg Marquardt, LM)算法结合了高斯-牛顿法和最速下降法,同时具备前者的局部收敛性 和后者的全局特性,可有效克服 BP-ANN 算法的缺 陷^[11]。LM 由自适应调节的阻尼因子实现收敛,迭代 收敛速度更高,在很多非线性优化问题中获得稳定 可靠解^[12]。与普通的 BP 及其改进算法比较起来,该 算法迭代次数少、收敛快、结果精度高,且不容易收 敛于局部极值等^[13]。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

便携式 X 射线荧光光谱仪(北京农业质量标准与 检测技术研究中心研制): Ag 靶高性能微型 X 光管、 Al + Mo 滤片、探测器为电子冷却 Si-PIN,测试电压 30 kV、电流 30 μA。

H₃BO₃(优级纯, 天津市津科精细化工研究所); 国家标准土壤样品(购于国家标准物质研究中心); 加 标土壤样品(采自黑龙江、云南、江苏和新疆省区, 分 别为黑土、水稻土、红壤和棕钙土); 实际土壤样品 (2014 年采自北京周边耕田土壤表层 0~20 cm); 乙烯 样品杯: 直径×高: 30 mm×10 mm, 配有固定麦拉膜 的颈圈; 麦拉膜(美国 PremierLab Supply 公司): X 射 线分析专用, 厚 6 μm。

2.2 实验方法

加标土壤样品和实际土壤样品采自各地农田土 壤表层(0~20 cm), 土壤经过室内风干、磨碎、并过尼 龙网筛之后进行存放, 前处理过程中涉及的用具均为 陶瓷制品。向处理后的待加标样品中分别滴加不同体 积的 Cr、Cu、Zn、As、Pb 标准溶液, 混匀形成添加 浓度为 100、200、400、600、800、1000、1500 mg/kg 的加标样品, 样品中重金属的分析测定按照国标执行, 分析过程中加入 GSS-1 国标土样进行质控, 每个样品 平行检测 3 次, Cr、Cu、Zn、Pb 用 Solaar-M 原子吸收 石墨炉检测, As 用 AFS-830 原子荧光分析仪检测。 将麦拉膜与样品杯嵌套固定,装入处理后土样, 压紧,用研发的光谱仪对土壤样品(共 84 个)进行扫 描检测,每个样品扫描3次,每次的测定时间为200 s, 扫描之前将机器开机预热30 min。Cr、Cu、Zn、As 的测定选用 Kα线,能量分别为:5.414、8.047、8.638、 10.543 keV, Pb 选用 Lβ 线: 12.611 keV。

2.3 数据处理

数据统计分析采用 Matlab R2012a 软件。

3 结果与讨论

将训练集的样品的光谱数据作为定量分析模型的输入,对应目标元素含量作为期望输出矩阵, 采用三层 BP-ANN 训练后建立定量分析模型。其中, 训练集样本用于模型建立,校正集和预测集样本 用于模型评价。为保证模型的准确性,训练集和验 证集的样品总数不低于 60 个,其数目比例为 2:1, 预测集样品的待测重金属元素含量由所建模型进 行预测。

对于全部 84 个土壤样品,分别建立 Cu、Cr、Zn、 Pb 和 As 的预测模型。建模时先采用浓度梯度法划分 训练集、校正集、预测集,对应的样品个数分别为 42、 21、21。

3.1 输入层数据的建立

采集样品的 X 射线荧光光谱, 对原始光谱数据 进行求平均, 扣背景、谱线去干扰拟合等常规光谱数 据处理, 得到的土壤样品的光谱。根据不同元素的 XRF 的特征能量刻度, 结合七点法寻峰, 得到能量 分别为 4.95、5.41、5.90、6.40、6.93、7.48、8.08、 8.64、10.54、11.22、12.61 keV 等峰的荧光峰值强度。 把这 11 个点的峰值强度组成一个数据矩阵, 作为输 入层数据矩阵。

为剔除原始矩阵中的数据冗余,确定最佳输入 矩阵,对所选取 11 个点峰值组成的矩阵进行主成分 分析,剔除部分数据,保留所占 99.9%的主要成分数 据,经分析,最终输入矩阵保留 7 个元素峰值强度所 组成的矩阵用于后续分析。

3.2 隐含层条件优化

3.2.1 神经元数确定

隐含层的神经神经元数目影响预测精度,太少 的隐含层神经元结果过于简单,预测精度不够;太多 的隐含神经元,会导致过度拟合,预测结果不精确 ^[14]。因此对隐含层最佳神经元个数进行试验。以均 方误差(mean squared error, MSE)作为评价指标,该 值越小越好。对 4~20 之间的节点数进行试验,结果 见图 1。从图中可知,当神经元数为6时, MSE 值最 小,当神经元数大于6时, MSE 值大小有波动,但总 体上呈上升趋势,综合考虑模型的相关系数(*R*),因 此最终选定隐含层神经元数为6。



图 1 隐含层神经元数目对模型预测精度的影响 Fig. 1 Effect of the hidden layer neuron number on the prediction accuracy of the model

3.2.2 学习率确定

学习率的大小影响处理过程的速度,若学习率 过低则容易造成处理过程缓慢,训练周期过长,收敛 速度慢;学习率过高则容易造成系统的不稳定,导致 数据波动,产生数据的冗余^[15]。对最佳模型学习率进 行探讨,同样以 MSE 为评价指标,对 0.05~0.6 之间 的学习率进行试验,结果见图 2。可以看出,当学习 率为 0.1 时, MSE 值明显低于其他值,经试验验证, 当学习率取 0.1 时,处理速度较快,因此最终将学习 率定为 0.1。

用训练好的 LM-BP 神经网络模型对未知成份的 验证集、预测集的样品进行分析,将验证集、预测集 的样品的输入层数据矩阵输入训练后的 LM-BP 神经 网络模型,得到样品的待测目标元素含量。最后利用 相关系数(*R*)和均方误差(mean squared error, MSE)来 评价预测模型的准确度和精确度。



图 2 学习率对模型预测精度的影响 Fig. 2 Effect of learning rate on the prediction accuracy of the model

3.2.3 最佳迭代次数确定

LM-BP 神经网络模型的初始权值和阈值 LM 算 法决定,节点数为 6, 学习率为 0.1, 训练模型, 经试 验发现通过 25 次迭代计算后, MSE 为指标, 确认第 19 次迭代计算获得的模型参数为最优解(图 3), 从而 得到经过训练后的 XRF-土壤中重金属含量的定量预 测模型。

3.3 新样品预测与模型验证

对于建立的校正模型, 均采用预测集样品来进 行验证, 分别采集待测土壤的光谱, 并经过光谱预处 理后得到待测土壤的 XRF 输入矩阵, 输入到训练好 的 LM-BP 神经网络 XRF-土壤中重金属含量的定量 预测模型, 就可自动计算出其重金属元素含量。对所 建立的模型进行关于其稳定性、可靠性等质量优劣的 评价,以均方差(MSE)、校正决定系数(*R*²)、校正标 准差 (SEC)、验证决定系数(*r*²)、预测标准差 (SEP) 和相对预测误差 (RPD)为指标对模型进行分析评 价。其中 *R*²、*r*²数值越接近 1,模型效果越好,SEC、 SEP 数值越小越好,RPD>3 表明模型效果好,预测精 度高,可用于实际检测。同时运用传统的 BP 神经网 络算法对数据进行处理,并对比两种方法的处理结 果,具体数值见表 1。从表中可以看出,运用 LM-BP 神经网络算法进行建模时,对于 5 种重金属元素,其 *R*²、*r*²均大于 0.98,线性相关性很好,SEC、SEP 数值 均较低,且 RPD 均大于 3,预测精度高,表明该方法 建模效果很好,并可应用于实际样品的检测。与传统 BP 神经网络算法处理结果进行对比可以看到, LM-BP 算法在各个评价指标上结果均较优,表明运 用 LM 算法很好的实现了对 BP 神经网络的改进。





算法	重金属	MSE	R^2	SEC	r^2	SEP	RPD
LM-BP	As	499.61	0.9922	2.0303	0.9904	2.1243	12.6971
	Cr	505.70	0.9892	5.2492	0.9920	1.2849	12.8747
	Cu	401.55	0.9952	6.0492	0.9942	1.0920	17.7649
	Pb	866.43	0.9928	5.8943	0.9860	1.9267	11.0151
	Zn	612.78	0.9831	3.1890	0.9860	1.8353	13.1508
	As	942.32	0.9831	11.528	0.9712	2.4572	10.9752
BP	Cr	1307.3	0.9910	5.7052	0.9900	1.9016	12.3474
	Cu	1330.6	0.9889	6.3882	0.9857	1.8395	10.5464
	Pb	1424.2	0.9891	5.9275	0.9808	2.0552	9.8323
	Zn	1145.3	0.9904	3.8990	0.9871	1.9012	11.9171

表 1 LM-BP-ANN 和 BP-ANN 模型评价指标 Table 1 Evaluation indexes of LM-BP-ANN and BP-ANN models

运用偏最小二乘法(PLS)对数据进行回归处理, 计算出各模型相应的回归决定系数、和均方差,结果 见表 2, 从表中可以看出其误差均远大于 LM-BP、传 统 BP 算法, 决定系数低于两种算法, 3 种建模方法的 优劣顺序为: LM-BP>BP>PLS。

采用 LM-BP-ANN 建模并预测, 其预测值与实 际值结果对比见图 4。从图中可以看出, 在模型线性 检测范围内, 土壤经研磨过筛填充后扫描, 模型能够

> Detection and Prediction Value Comparison of Cr Detection and Prediction Value Comparison of Cu 2000 1500 * Detection Value Detection Value * Prediction Value Prediction Value 帰ᇔᅷ 1500 Counts 1000 ≵₽ Counts Ť₹ 1000 500 500 0 0 0 100 200 300 400 500 600 0 500 1000 1500 2000 Channel Channel Detection and Prediction Value Comparison of Zn 2000 2000 Detection Value Detection Value * 豳 Prediction Value Prediction Value 1500 1500 E. Counts Counts 1000 1000 500 500 0 0 500 1000 1500 2000 2500 3000 3500 2000 4000 6000 8000 0 Channel Channel Detection and Prediction Value Comparison of Pb 2000 Detection Value * Prediction Value 1500 南 闹 Counts 1000

很好的预测重金属含量,表明该方法有效可行。

表 2 PLS 模型评价指标 Table 2 Evaluation indexes of PLS models

	Cr	Cu	Zn	As	Pb
MSE	2253.6	1975.1	1956.2	3160.7	2170.6
R^2	0.9684	0.9911	0.9703	0.9788	0.9849





Fig. 4 Comparison of detection and prediction value of 5 kinds of heavy metals

选择重金属含量呈现明显差别的土壤样品和 H₃BO₃(空白对照)重新扫描,分别检测 15 次,取各数 据点对应的均值带入模型进行检验,计算定性检出 限(空白值标准偏差的 3 倍),定量检出限(空白值标准 偏差的 10 倍)和相对标准偏差(RSD),检出限结果见 表 3。

表 3 仪器检出限(n=15, mg/kg) Table 3 Instrument detection limits (n=15, mg/kg)

检出限	Cr	Cu	Zn	As	Pb
RSD	6.90	1.74	1.70	1.01	1.30
定性检出限	2.22	6.13	3.87	4.52	5.28
定量检出限	7.39	20.43	12.90	15.08	17.61

4 结 论

运用 LM-BP 神经网络方法,在 0~1500 mg /kg 范围内,采用主成分分析方法最终确定输入层矩阵 元素个数为 7,通过对隐含层节点数、学习率和迭代 次数进行试验,最终确定各值分别为 6、0.1、8 时取 得最优解,并得到训练后的 XRF-土壤中重金属含量 的定量预测模型。

以 MSE、*R*²、SEC、*r*²、SEP 和 RPD 为评价指标, 分别运用 LM-BP 神经网络算法、传统 BP 神经网络算法和 PLS 算法进行建模,同时对比模型预测值和实际检测值,结果表明 LM-BP 神经网络算法建模效果更优,并可应用于实际样品的检测。

采用 LM-BP 神经网络方法, 可以通过单独建模的方法, 快速建立定量分析手段, 对于提高重金属等 元素的快速、准确测定有着重要的现实意义。

参考文献

- Sharma A, Weindorf DC, Wang DD, *et al.* Characterizing soils via portable X-ray fluorescence spectrometer: 4. Cation exchange capacity (CEC) [J]. Geoderma, 2015, 239: 130–134.
- [2] Migliori A, Bonanni P, Carraresi L, *et al.* A novel portable XRF spectrometer with range of detection extended to low - Z elements [J]. X-Ray Spectrom, 2011, 40(2): 107–112.
- [3] Díaz RV, López-Monroy J, Miranda J, et al. PIXE and XRF analysis of atmospheric aerosols from a site in the west area of Mexico city [J]. Nucl Instrum Meth B, 2014, 318: 135–138.
- [4] DiScenza DJ, Keimowitz AR, Fitzgerald N. Calibration and

evaluation of an X-Ray fluorescence method for the determination of lead and arsenic in soils [J]. J Environ Anal Chem, 2014, 1(103): 2–4.

- [5] 李硕, 汪善勤, 张美琴. 基于可见-近红外光谱比较主成分回 归、偏最小二乘回归和反向传播神经网络对土壤氮的预测研 究[J]. 光学学报, 2012, 32(8): 297-301.
 Li S, Wang SQ, Zhang MQ. Comparison Among principal component regression, partial least squares regression and back propagation neural network for prediction of soil nitrogen with visible-near Infrared Spectroscopy [J]. ACTA Opt Sin, 2012,
- [6] 陈博, 欧阳竹. 基于 BP 神经网络的冬小麦耗水预测[J]. 农业 工程学报, 2010, 26(4): 81-86.

32(8): 297-301.

Chen B, Ouyang Z. Prediction of winter wheat evapotranspiration based on BP neural networks [J].T CSAE, 2010, 26(4): 81–86.

- [7] Mutlu AC, Boyaci IH, Genis HE, *et al.* Prediction of wheat quality parameters using near-infrared spectroscopy and artificial neural networks [J]. Eur Food Res Technol, 2011, 233(2): 267–274.
- [8] El Haddad J, Villot-Kadri M, Ismael A, et al. Artificial neural network for on-site quantitative analysis of soils using laser induced breakdown spectroscopy [J]. Spectrochim Acta B, 2013, 79: 51–57.
- [9] 高峰, 冯民权, 滕素芬. 基于 PSO 优化 BP 神经网络的水质预测研究[J]. 安全与环境学报, 2015, 15(4): 338-341.
 Gao F, Feng MQ, Teng SF. On the way for forecasting the water quality by BP neural network based on the PSO [J]. J Saf Environ, 2015, 15(4): 338-341.
- [10] Quan G, Pu S, Zhan Z, *et al.* Modelling of the hot flow behaviors for Ti-13Nb-13Zr alloy by BP-ANN model and its application [J]. Int J Precis Eng Man, 2015, 16(10): 2129–2137.
- [11] Chan KY, Dillon TS, Singh J, et al. Neural-network-based models for short-term traffic flow forecasting using a hybrid exponential smoothing and Levenberg–Marquardt algorithm [J]. IEEE T Intell Transp, 2012, 13(2): 644–654.
- [12] 虞英杰, 蒋卫刚, 徐明芳. 基于 PSO 算法的 BP 神经网络对水 体叶绿素 a 的预测[J]. 环境科学研究, 2011, 24(5): 526-532.
 Yu YJ, Jiang WG, Xu MF. Prediction of chlorophyll a by BP neural network based on PSO algorithm [J]. Environ Sci, 2011, 24(5): 526-532.
- [13] 陈磊,李长俊,冷明,等. 基于遗传 BP 神经网络预测硫在高 含硫气体中溶解度[J]. 现代化工, 2014, 34(9): 142-147+149. Li L, Li CJ, Leng M, *et al.* Prediction of sulfur solubility in High sulfur gas based on genetic algorithm and LM-BP artificial neural network [J]. Mod Chem Ind, 2014, 34(9): 142-147+149.

- [14] 邹方林, 冷晟, 廉鹏飞, 等. BP 神经网络合理隐结点数确定的 改进方法[J]. 系统仿真技术, 2014, 10(2): 154–158.
 Zou FL, Leng S, Lian PF, *et al.* An improved method on determining the reasonable number of hidden nodes of BP neural network [J]. Sys Sim Technol, 2014, 10(2):154–158.
- [15] 张月琴,刘翔,孙先洋. 一种改进的 BP 神经网络算法与应用
 [J]. 计算机技术与发展, 2012, 22(8): 163-166.
 Zhang YQ, Liu X, Sun XX. An improve dalgorithm of BP neural network and its application [J]. Comp Technol Dev, 2012, 22(8): 163-166.

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



李 芳,硕士,主要研究方向为农产 品安全。

E-mail: lifang19890927@163.com

陆安祥,博士,副研究员,主要研究方 向为农产品安全。 E-mail: luax@nercita.org.cn