

GA-BP神经网络在检测微量磷酸盐中的应用

王书涛 王兴龙* 陈东营 魏 蒙 王志芳

燕山大学电气工程学院河北省测试计量技术及仪器重点实验室, 河北 秦皇岛 066004

摘要 基于罗丹明6G的分子荧光原理,通过对比不同实验条件下得到的罗丹明6G荧光光谱,得出pH为1条件下的相对荧光强度最大。罗丹明6G试剂中加入钼酸铵、磷酸二氢钾、硫酸试剂生成络合物后,罗丹明6G的相对荧光强度值有所下降,在一定范围内表现出线性关系,罗丹明6G荧光峰的位置没有发生变化。基于遗传算法-逆向误差传播(GA-BP)神经网络构建了输入节点数为 36×18 的矩阵、输出节点数为 1×18 的矩阵、以检测磷酸盐浓度为目的的非线性模型。网络训练中,误差精度为 10^{-3} ,输出与期望的相关系数为0.998,网络预测中,平均回收率为99%,平均标准偏差值为1.79%,达到了理想的检测效果。证明此网络适用于检测0~2.00 mg/L的磷酸盐溶液。提供了一种快速、有效检测磷酸盐浓度的方法,有助于环境检测技术的发展和應用。

关键词 光谱学; 罗丹明6G; 分子荧光; 荧光光谱; 逆向误差传播神经网络; 磷酸盐

中图分类号 O433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201542.0515001

Application of GA-BP Neural Network in Detection of Trace Phosphate

Wang Shutao Wang Xinglong Chen Dongying Wei Meng Wang Zhifang

Hebei Provincial Key Laboratory on Measurement Technology and Instrumentation, School of Electrical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao, Hebei 066004, China

Abstract Based on the principle of molecule fluorescence of rhodamine 6G, the fluorescence spectra under different experimental conditions are compared and the maximum fluorescence intensity is obtained when pH is 1. When molybdate, potassium dihydrogen phosphate and sulfuric acid are added into the rhodamine 6G reagent the complex is generated and the fluorescence intensity of rhodamine 6G declines. Within a certain range, it exhibits linear relationship. The position of fluorescence peak does not change. A nonlinear model is constructed based on genetic algorithm-back propagation (GA-BP) neural network which consists of a 36×18 matrix as inputs and a 1×18 matrix as outputs, and its purpose is to detect the phosphate concentration. In network training, the error accuracy is 10^{-3} and the correlation coefficient between the outputs and the expectations is 0.998. In network prediction, the average recovery is 99%, while the average standard deviation is 1.79%, reaching the ideal results. Therefore, this network can better detect phosphate concentration of 0~2.00 mg/L. In summary, a quick and effective way to detect phosphate concentration is provided, which helps promote the development and application of environmental monitoring technique.

Key words spectroscopy; rhodamine 6G; molecular fluorescence; fluorescence spectra; back propagation neural network; phosphate

OCIS codes 300.2140; 300.6390; 300.6280; 300.6540

1 引 言

目前,赤潮已经成为一种世界性的海洋灾害,给人类造成了巨大的损失与危害。我国濒临西北太平洋,是海洋灾害十分严重的国家之一。赤潮是一种危害性很强的海洋现象,同时也制约了人类对海洋的开发与利用^[1]。赤潮的危害有很多。植物性赤潮发生时,由于植物的光合作用,海水中的叶绿素a含量、溶解氧、pH

收稿日期: 2014-10-20; 收到修改稿日期: 2014-12-21

基金项目: 国家自然科学基金(61201110)、河北省自然科学基金(F2015203072)

作者简介: 王书涛(1978—),男,教授,博士生导师,主要从事光谱分析方面的研究。E-mail: wangshutao@ysu.edu.cn

*通信联系人。E-mail: 254561362@qq.com

值、化学耗氧量等都会发生变化;同时由于水体植物增加氧消耗量,产生了过多的 CO_2 ,导致生物种群结构发生变化^[2]。海洋原有的平衡被打破,导致许多海洋生物死亡。尸体在细菌的分解作用下会产生硫化氢等有害物质,使更多海洋生物死亡,形成一个海洋生物死亡的恶性循环。赤潮会造成海水变色、有异味等,对旅游、水上运动等造成不利影响^[3-4]。更重要的是赤潮会对人类身体健康造成很大危害,这又分为直接危害与间接危害:直接危害是指赤潮污染的海水与皮肤直接接触或溅入眼睛,造成瘙痒、刺痛等;间接危害是指赤潮植物分泌的毒素在海洋生物的体内累积,如果人类误食这些海洋生物,就会引起中毒,严重者甚至死亡。赤潮的形成原因非常复杂,但是归根到底是海水中氮磷过量所造成的。

因为磷酸盐的危害很大,环境对磷的要求很高,所以需要找到一种高效、精确检测磷酸盐浓度的方法。水样中磷的检测方法主要有磷钼酸分光光度法、极谱法、间接原子吸收法等,但这些方法的前期处理复杂,实验器材昂贵,灵敏度不高。由于荧光光谱法具有用量少、操作简单、无污染、可回收、无需预处理等优点,已被广泛应用于物质检测^[5-6]。同时,人工神经网络是一种具有自适应与自组织能力的数据处理方法。在学习或训练过程中改变权重值,以适应周围环境的要求。同一网络因学习方式及内容不同可具有不同的功能。人工神经网络是一个具有学习能力的系统,可以发展知识,以至超过设计者原有的知识水平^[7]。只规定学习方式或某些规则,具体的学习内容随输入信号情况而异,系统可以自动发现环境特征和规律性,具有更为近似人脑的功能。与反遗传方法相结合可以高效、快速、准确地计算物质的浓度。基于此,本文描述了一种通过遗传算法-逆向误差传播(GA-BP)神经网络计算磷酸盐浓度的方法。

2 原理

2.1 荧光光谱原理

荧光的产生过程包括分子吸收光能、激发及去活化。光通过物质时,某些频率的光会被吸收而使光强减弱,这一现象称为物质对光的吸收。原子、分子或离子具有不连续的、数目有限的量子化能级,只能吸收与能级之差相同或为其整数倍的能量。对于光来说,原子、分子或离子只能吸收一定频率的光子,即

$$E_1 - E_0 = h\nu = hc/\lambda, \quad (1)$$

式中 E_0 为吸光物质的基态能级; E_1 为吸光物质较高的能级; h 为普朗克常量; ν 为光的频率; λ 为光的波长; c 为真空中的光速。

分子的吸收光谱分为转动、振动和电子光谱3类。转动光谱只涉及分子转动能级的改变;振动光谱反映了分子转动和振动能级的改变;分子吸收光子后使电子跃迁,产生电子能级的改变,即为电子光谱。当物质吸收了一定频率的电磁辐射之后,分子中的电子由原来的基态跃迁至激发态的不同振动能级,这一过程称为激发。处于激发态的分子极为不稳定,可能通过辐射跃迁和非辐射跃迁等分子内的去活化过程丧失多余的能量而返回基态。辐射跃迁的去活化过程发生光子的发射,伴随着荧光或磷光现象^[8]。

在酸性介质中罗丹明6G在一定波长光的激发下可以发出荧光,同时在强酸性条件下磷酸盐和钼酸铵可形成磷钼酸盐,磷钼酸盐和罗丹明6G形成稳定络合物,该络合物的形成降低了罗丹明6G的荧光强度^[9]。罗丹明6G荧光强度的减弱与磷酸盐的含量有一定的关系,即通过测量荧光强度可测定磷酸盐的浓度。

2.2 逆向误差传播(BP)神经网络

BP神经网络,即误差反向传播算法的学习过程,由信息的正向传播和误差的反向传播两个过程组成。输入层各神经元负责接收来自外界输入的信息,并传递给中间层各神经元;中间层是内部信息处理层,负责信息变换,根据信息变化能力的需求,中间层可以设计为单隐层或多隐层结构;最后一个隐层传递到输出层各神经元的的信息,经进一步处理后,完成一次学习的正向传播处理过程,由输出层向外界输出信息处理结果^[10]。当实际输出与期望输出不符时,进入误差的反向传播阶段。误差通过输出层,按误差梯度下降的方式修正各层权值,向隐层、输入层逐层反传。周而复始的信息正向传播和误差反向传播过程,是各层权值不断调整的过程,也是神经网络学习训练的过程,此过程一直进行到网络输出的误差减小到可以接受的程度,或者预先设定的学习次数为止^[11]。

BP神经网络模型包括其输入、输出模型、作用函数模型、误差计算模型和自学习模型。

1) 节点模型

隐节点模型为

$$O_j = f(\sum W_{ij} X_i - Q_j), \quad (2)$$

输出节点模型为

$$Y_k = f(\sum T_{jk} O_j - Q_k), \quad (3)$$

式中 f 为非线性作用函数, O_j 为节点 j 的输出, W_{ij} 为输入层和隐含层之间的关联权重, X_i 为节点 i 的输入, Q_j 为节点 j 的阈值, Y_k 为节点 k 的输出, T_{jk} 为隐含层和输出层之间的关联权重, Q_k 为节点 k 的阈值。

2) 作用函数模型

作用函数是反映下层输入对上层节点刺激脉冲强度的函数, 又称刺激函数, 一般取为 (0,1) 内连续取值的 sigmoid 函数:

$$f(X) = 1/[1 + \exp(-x)], \quad (4)$$

式中 x 为 sigmoid 函数的输入值。

3) 误差计算模型

误差计算模型是反映神经网络期望输出与计算输出之间误差大小的函数:

$$E_p = \frac{1}{2} \sum (T_{pi} - Q_{pi})^2, \quad (5)$$

式中 E_p 为误差, T_{pi} 为节点 i 的期望输出值, Q_{pi} 为节点 i 的计算输出值。

4) 自学习模型

神经网络的学习过程, 即连接下层节点和上层节点之间的关联权重 W_{ij} 的设定和误差修订过程。BP 神经网络有师学习方式需要设定期望值, 无师学习方式只需要输入模式。自学习模型为

$$\Delta W_{ij}(n+1) = h\phi_i O_j + a\Delta W_{ij}(n), \quad (6)$$

式中 h 为学习因子; ϕ_i 为输出节点 i 的计算误差; O_j 为输出节点 j 的计算输出; a 为动量因子。

由图 1 可以看出网络结构由输入节点、隐节点、输出节点组成, 在节点中数据都是以矩阵的形式存在。基本数据进入输入节点后, 在隐节点中经过一定的计算方法进行计算, 得出的结果向下一级节点传播, 直到输出节点, 同时误差会反向传播。如果没有达到预定的要求, 则会重复之前的操作直至达到要求为止。

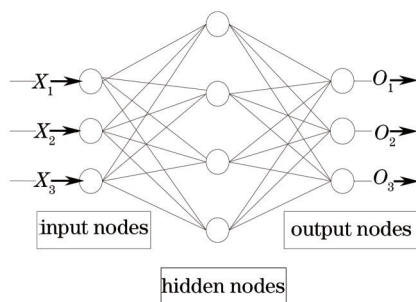


图 1 BP 神经网络结构图

Fig.1 BP neural network structure diagram

3 实验部分

3.1 实验装置

实验装置主要为 FS920 荧光光谱仪 (Edinburgh Instrument, 英国)。FS920 荧光光谱仪的主要技术指标: 测定波长范围为 200~900 nm, 信噪比为 6000:1, 激发光源采用功率为 450 W 的 Xe900 氙灯, 激发单色仪和发射单色仪均采用 300 nm 单色仪器。

3.2 试剂配制

罗丹明 6G, 钼酸铵, 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4), 天平, 二次蒸馏水, 硫酸, 量筒。称取在 105 °C 干燥后的磷酸二

氢钾 0.7165 g,溶于蒸馏水中,并定容至 1000 mL,吸取 10.0 mL,用蒸馏水准确定容至 500 mL 配制成 HPO_4^{2-} 质量浓度为 0.01 mg/mL 的标准溶液。向 70 mL 蒸馏水中缓缓加入 28 mL 硫酸(0.184 g/mL),稍冷,加入 2.5 g 钼酸铵。待固体完全溶解后,用蒸馏水稀释至 100 mL。取 50 mL 水样,置于 50 mL 比色管中,加入 4 mL 钼酸铵-硫酸溶液,摇匀。分别吸取磷酸盐标准液 0、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00、3.50、4.00、4.50、5.00、5.50、6.00、6.50、7.00、7.50、8.00、8.50、9.00、9.50、10.00 mL,置于 50 mL 比色管中,加蒸馏水至 50 mL。称取 0.05 g 罗丹明 6G,溶于 100 mL 水中,待用。

3.3 实验系统组成

实验系统结构如图 2 所示。系统由电源、光源、荧光检测器、放大电路、模拟/数字(A/D)转换模块、控制电路与计算机组成。氙灯光源发出的光经入射单色器分离后得到所需特征波长的单色光,用该单色光照射待测样品,待测样品受激发射出荧光。发射光通过发射单色器后被光电倍增管接收,光电倍增管将微弱的荧光强度信号转换为较强的电信号。电信号放大后经 A/D 转换后变成稳定度较高的数字信号。数字信号在计算机的专业软件中经过去噪、计算等过程,最后以光谱图的形式表现出来。

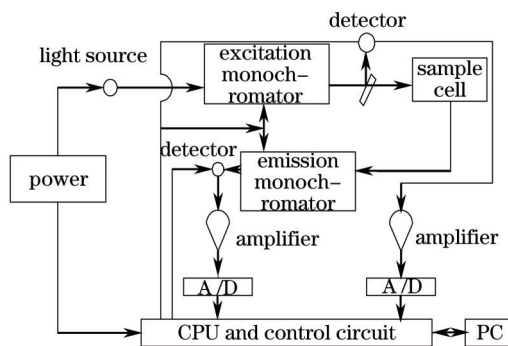


图 2 系统结构框图

Fig.2 System structure diagram

4 实验结果与分析

罗丹明 6G 在不同的酸碱度下荧光强度会有所不同,在不同 pH 条件下反复实验,发现罗丹明 6G 在 pH 为 1 时荧光强度最大,且符合相关文献的报道^[12]。为了在合适的条件下进行实验,选择了非挥发性的硫酸作为 pH 的调试剂,在 pH 为 1 的条件下进行荧光实验。选择激发波长为 300~500 nm,发射波长为 500~700 nm,进行荧光实验。实验数据由专业的数据处理软件进行处理。

BP 神经网络由于权值局部调整的特性以及所处理非线性问题的复杂性,存在局部极小、收敛速度慢等缺陷^[13-14]。遗传算法(GA)可以有效克服这些缺陷,所以选择 GA 算法与 BP 神经网络相结合的方法,可以有效提高网络的运行速度和计算的准确度。

采用 GA 算法对 BP 神经网络初始权值和阈值进行设置。分别将种群个体数设置为 120,遗传代数设置为 230,交叉率和变异率分别设置为 0.5 和 0.0025,经运算后得到如图 3 所示的适应度变化曲线。由图 3 可

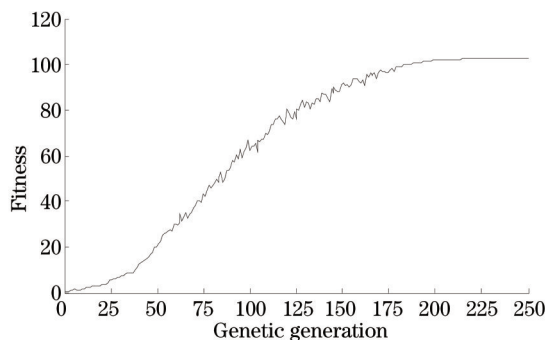


图 3 适应度和遗传代数的关系曲线

Fig.3 Relationship curve of fitness and genetic generation

知, 适应度最佳值为 103.5, 并计算 BP 神经网络的最优初始值和阈值。

训练样本的输入节点数设置为 36×18 的矩阵, 输出节点数设置为 1×18 的矩阵。经过 3806 次训练后达到 10^{-3} 的误差要求, 图 4 为训练过程得到的均方差曲线。

如图 4 所示, 训练过程存在随机性, 需对训练结果进行检测, 网络输出值和期望值的线性回归分析结果如图 5 所示, 相关系数为 0.998, 表明网络输出值和期望值的拟合度比较高, 网络输出值与期望值基本保持一致, 证明该方法可准确预测磷酸盐的浓度。

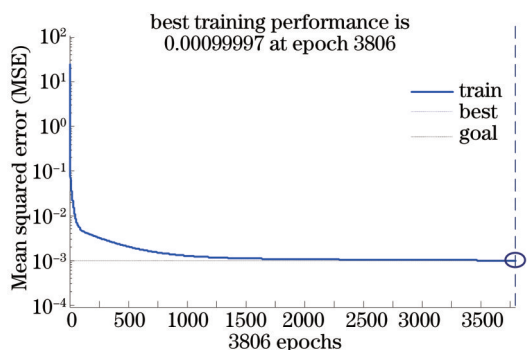


图 4 训练过程的均方差曲线

Fig.4 Mean square deviation during training process

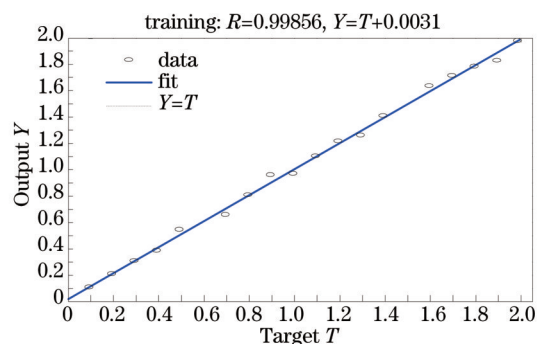


图 5 训练过程的线性回归结果

Fig.5 Linear regression results of training process

表 1 网络预测结果

Table 1 Predicted network

Prediction sample	Actual value / (mg/L)	Predicted value / (mg/L)	Recovery rate / %	Average recovery rate / %	Relative standard deviation / %	Average relative standard deviation / %
1	1.00	0.98	98		2.00	
2	1.60	1.57	98	99	1.88	1.79
3	2.00	2.03	101		1.50	

用训练好的网络对实验样本进行预测, 所得的预测结果如表 1 所示, 3 组样品的真实浓度分别为 1.00、1.60 和 2.00 mg/L, 回收率分别为 97%、98% 和 101%, 相对标准误差分别为 2.00%、1.88% 和 1.50%, 3 组预测样本的平均回收率为 99%; 平均相对标准偏差为 1.79%, 预测得到的数据与真实结果基本一致。数据结果显示, GA-BP 神经网络可以准确、有效地计算出磷酸盐的浓度。

5 结 论

通过实验得出罗丹明 6G 在 pH 为 1 条件下的相对荧光强度最大, 当在罗丹明 6G 试剂中加入钼酸铵、磷酸二氢钾、硫酸后, 罗丹明 6G 的相对荧光强度值有所下降, 通过研究发现在一定范围内表现出良好的线性关系, 罗丹明 6G 的发射荧光峰位置没有发生变化。基于 GA-BP 神经网络构建了非线性神经网络模型。网络训练中, 误差精度达到 10^{-3} , 实际输出与期望输出的相关系数为 0.998, 网络预测中, 平均回收率达到 99%, 平均标准偏差值达到 1.79%, 达到了理想的预测效果, 此网络适用于检测质量浓度范围为 0~2.00 mg/L 的磷酸盐。通过研究得出该方法在检测磷酸盐浓度方面高效、精确, 达到了理想的效果, 同时该方法有助于促进环境检测技术的发展和运用。

参 考 文 献

- 1 He Xiwen, Shi Changhong, Zhang Guizhu, *et al.*. Fluorimetric property of rhodamine 6G in aqueous solution and state of its molecular aggregation[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1993, 21(9): 1008-1012.
何锡文, 史长虹, 张贵珠, 等. 罗丹明 6G 的溶液状态和荧光特性的研究[J]. 分析化学, 1993, 21(9): 1008-1012.
- 2 Luo Xiaosen, Ni Xiaowu, Lu Jian, *et al.*. Study of fluorescent spectrum of blood induced by lights of different wavelengths[J]. Chinese J Lasers, 2003, 30(1): 93-96.
骆晓森, 倪晓武, 陆建, 等. 不同波长光照射血液诱发的荧光光谱研究[J]. 中国激光, 2003, 30(1): 93-96.

- 3 Liu Hailong, Wu Xijun, Tian Guangjun. Three-dimensional fluorescence spectroscopy combined with parallel factor analysis as a complementary technique for green tea characterization[J]. Chinese J Lasers, 2008, 35(5): 685-689.
 刘海龙, 吴希军, 田广军. 三维荧光光谱技术及平行因子分析法在绿茶分析及种类鉴别中的应用[J]. 中国激光, 2008, 35(5): 685-689.
- 4 Xu Jiren, Huang Nantang, Kang Ning, *et al.*. 308 nm laser-induced fluorescence spectra of animal blood[J]. Chinese J Lasers, 1993, 20(2): 136-139.
 徐积仁, 黄南堂, 康 宁, 等. 308 nm 激光诱导动物血管荧光光谱的观测[J]. 中国激光, 1993, 20(2): 136-139.
- 5 Liu Hong, Mo Yulong. Texture classification based on fractal dimension and BP neural network[J]. Acta Optica Sinica, 1999, 19(10): 1406-1410.
 刘 泓, 莫玉龙. 基于分维特征和反向传播神经网络的自然纹理识别[J]. 光学学报, 1999, 19(10): 1406-1410.
- 6 Yang Jianwen, Gao Shengquan, Zhang Yanxin, *et al.*. Influence of hardware error on optical neural network[J]. Acta Optica Sinica, 1995, 15(12): 1689-1696.
 杨建文, 高胜泉, 张艳焯, 等. 光学神经网络中硬件误差对性能影响的分析[J]. 光学学报, 1995, 15(12): 1689-1696.
- 7 Cheng Huiquan, Liu Liren, Li Guoqiang, *et al.*. Optical pattern recognition based on hybrid interpattern associative neural network [J]. Acta Optica Sinica, 1998, 18(10): 1311-1316.
 程惠全, 刘立人, 李国强, 等. 基于混合类间联想神经网络的光学模式识别[J]. 光学学报, 1998, 18(10): 1311-1316.
- 8 Wang Chongchong, Hu Lifa, He Bin, *et al.*. Hysteresis compensation method of piezoelectric steering mirror based on neural networks[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(11): 1113001.
 王冲冲, 胡立发, 何 斌, 等. 基于神经网络的压电倾斜镜磁滞补偿方法研究[J]. 中国激光, 2013, 40(11): 1113001.
- 9 Shen Jinyuan, Han Yingzhe, Chang Shengjiang. Neural network analysis and application of nonlinear fluorescence spectra[J]. Acta Optica Sinica, 2004, 24(7): 1000-1003.
 申金媛, 韩应哲, 常胜江, 等. 非线性荧光光谱的神经网络分析及其应用[J]. 光学学报, 2004, 24(7): 1000-1003.
- 10 Ruan Xiukai, Li Chang, Tan Yanhua, *et al.*. Adaptive blind equalization using electrical recurrent neural networks[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(5): 0506002.
 阮秀凯, 李 昌, 谈燕花, 等. 基于电域反馈神经网络的自适应盲均衡法[J]. 光学学报, 2013, 33(5): 0506002.
- 11 Wang Yu, Zhang Xin, Wang Lingjie, *et al.*. Freeform optical system alignment based on artificial neural networks[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(12): 1211001.
 王 玉, 张 新, 王灵杰, 等. 基于神经网络方法的自由曲面光学系统装调[J]. 光学学报, 2013, 33(12): 1211001.
- 12 Xia Guochao, Tao Huilin. Spectrophotometric studies on three-fluorescence and resonance scattering of rhodamine 6G[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2008, 25(5): 773-778.
 夏国朝, 陶慧琳. 罗丹明 6G 的三维荧光和共振散射光谱[J]. 光谱实验室, 2008, 25(5): 773-778.
- 13 Wang Dongsheng, Yang Youwen, Tian Zongjun, *et al.*. Process optimization of thick nanostructured ceramic coating by laser multi-layer cladding based on neural networks and genetic algorithm[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(9): 0903001.
 王东生, 杨友文, 田宗军, 等. 基于神经网络和遗传算法的激光多层熔覆厚纳米陶瓷涂层工艺优化[J]. 中国激光, 2013, 40(9): 0903001.
- 14 Xu Zhaomei, Zhou Jianzhong, Huang Shu, *et al.*. Quality prediction of laser milling based on optimized back propagation networks by genetic algorithms[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(6): 0603004.
 许兆美, 周建忠, 黄 舒, 等. 基于遗传算法优化反向传播神经网络的激光铣削层质量预测[J]. 中国激光, 2013, 40(6): 0603004.

栏目编辑: 吴秀娟