

基于 GWO-SVR 的土壤镉元素含量含水率校正 预测模型研究

陈颖^{1*}, 张灿¹, 肖春艳², 赵学亮^{1,3}, 史彦新³, 杨惠¹, 刘峥莹¹, 李少华⁴

¹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;

²河南理工大学资源环境学院, 河南 焦作 454000;

³中国地质调查局水文地质环境地质调查中心, 河北 保定 071051;

⁴河北先河环保科技股份有限公司, 河北 石家庄 050035

摘要 针对土壤含水率对 X 射线荧光光谱(XRF)法检测结果存在严重干扰的问题,提出了一种基于灰狼优化(GWO)算法的支持向量回归(SVR)校正预测模型。完成光谱数据预处理之后,基于 GWO-SVR 建立净峰面积、含水率与镉元素含量之间的定量分析模型,并将 GWO-SVR 模型与其他模型对比。结果表明:SVR 非线性模型比线性回归模型有更好的决定系数、更小的误差,在 GWO 下,各个模型指标均得到提升;与其他优化算法相比,GWO-SVR 迭代次数更少,拟合效果更好,预测误差更小。所提模型也可为土壤中其他重金属含量的预测及含水率校正提供有效的参考。

关键词 光谱学; X 射线荧光光谱; 含水率补偿; 灰狼优化算法; 支持向量回归

中图分类号 O539

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202040.1030002

Study on Prediction Model of Soil Cadmium Content Moisture Content Correction Based on GWO-SVR

Chen Ying^{1*}, Zhang Can¹, Xiao Chunyan², Zhao Xueliang^{1,3},
Shi Yanxin³, Yang Hui¹, Liu Zhengying¹, Li Shaohua⁴

¹Hebei Province Key Laboratory of Test/Measurement Technology and Instrument, School of Electrical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao, Hebei 066004, China;

²Institute of Resources & Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo, Henan 454000, China;

³Center for Hydrogeology and Environmental Geology, China Geological Survey, Baoding, Hebei 071051, China;

⁴Hebei Sailhero Environmental Protection High-tech Co., Ltd., Shijiazhuang, Hebei 050035, China

Abstract Owing to the serious interference of soil moisture content in the detection techniques such as X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) method, a support vector regression (SVR) correction prediction model is proposed based on the grey wolf optimization (GWO) algorithm. Subsequent to the preprocess of spectral data, a quantitative analysis model for determining the relationship among net peak area, moisture content, and cadmium content is established based on GWO-SVR. The GWO-SVR model is compared with other models. The results show that the SVR nonlinear model has a better decision coefficient and smaller errors than the linear regression model. Moreover, under the GWO optimization, each model index is improved. Compared with other optimization algorithms, GWO-SVR has less iterations, better fitting effect, and smaller prediction errors. The proposed model can provide an effective reference for the prediction of other heavy metals in soils and the correction of moisture content.

Key words spectroscopy; X-ray fluorescence spectrum; water content compensation; grey wolf optimization

收稿日期: 2019-12-06; 修回日期: 2020-02-14; 录用日期: 2020-02-26

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFC1400601-3, 2018YFC1800903)、河北省重点研发计划(19273901D)、河北省自然科学基金(F2016203188)、中国博士后基金(2018M630279)、河北省博士后择优资助项目(D2018003028)、河北省高等学校科学技术研究项目(ZD2018243)

* E-mail: chenying@ysu.edu.cn

algorithm; support vector regression

OCIS codes 300.6560; 300.6170; 300.6190

1 引 言

由于工业“三废”的排放、化学农药和化肥的不当使用,土壤重金属污染现象日渐严重^[1]。重金属元素在环境中难以分解,会被土壤中生长的植物富集,并随着食物链进入人体,最终影响人类的身体健康^[2]。镉为已知的致癌物,也是毒性最强的重金属元素之一。镉元素由于具有很强的生物积蓄性,一旦进入人体则很难被排出^[3]。因此,获取土壤中镉元素含量(质量分数,下同)尤为重要,对其快速定量检测方法的研究更为迫切^[4]。目前对土壤中重金属含量检测的方法主要有 X 射线荧光光谱(XRF)法、原子吸收法等,其中 XRF 具有测量结果准确、可在较短时间内获得测量结果、成本低等优点,适用于检测土壤中重金属含量^[5]。

近年来,为了实现基于 XRF 的土壤重金属含量检测,国内外研究学者进行了大量研究。但只有少数研究给出了含水率对重金属含量检测影响的定性分析,针对含水率补偿校正方面的研究鲜有报道。王世芳等^[6]采用偏最小二乘回归方法建立重金属元素的 XRF 定量分析模型;任东等^[7]对比多种光谱预处理方法,提出了局部加权线性回归多元散射校正和偏最小二乘多元散射校正;范俊楠等^[8]提出了一种基于反向传播神经网络(BPNN)的重金属含量预测模型;Wan 等^[9]基于偏最小二乘回归、支持向量回归(SVR)建立了土壤重金属含量与 pH 值之间的关系;Qu 等^[10]为了校正土壤粒径等因素对 Pb 含量测量的影响,提出了稳健地理加权回归模型;Nawar 等^[11]为了对土壤中的 K 与 Ca 含量进行准确快速分析,提出了一种基于随机森林的光谱数据处理模型。

为了校正含水率对镉元素含量检测的影响,本文提出了一种灰狼优化-SVR(GWO-SVR)模型。获取含水土壤的 XRF,对数据进行归一化处理后,运用小波阈值法对光谱进行平滑去噪;通过直线法实现本地扣除,并利用高斯函数拟合元素特征峰,再对该函数进行积分得到对应的净峰面积;将净峰面积、含水率作为输入,镉元素含量作为输出建立 GWO-SVR 模型,并将其与弹性网回归(ENR)、Lasso、岭回归(RR)、SVR 非线性模型、SVR 优化模

型进行性能对比。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

仪器选取四川新先达技术有限公司 CIT-300SYB 型能量色散 X 荧光分析仪及与其配套使用的模具、压片机、烘干机与研磨机等。试剂主要包括硝酸镉分析纯试剂、去离子水等。

2.2 实验方法

通过烘干、研磨及土壤过筛等操作来完成土壤预处理,利用硝酸镉分析纯试剂、去离子水等配置实验所需试剂。采用华北平原的自然土,去除土壤中的石块、植物根茎等杂质,利用研磨机研磨,直至其可以过 200 目筛(200 目约为 $75 \mu\text{m}$),之后将土壤置于烘干箱中烘干原有水分,再将其置于密封袋中保存。华北平原土壤含水率为 $10\% \sim 25\%$ ^[12]。因此,在本实验中,以 1.67% 为间隔分 10 个梯度配置含水率为 $10\% \sim 25\%$ 的镉元素含量分别为 100, 200, 400, 600, 800 mg/kg 的土壤并将其作为实验样本。采用硝酸镉分析纯试剂配置所需实验溶液。由于硝酸镉易溶于水,只需按照含水率要求量取所需去离子水的体积,再加入适量硝酸镉分析纯试剂配置相应镉元素含量的硝酸镉溶液即可。

在处理好的实验土壤中加入配置好的分析纯溶液,充分搅拌使其均匀混合,得到实验所需的土壤样本。以压片的方式获取含水率为 $10\% \sim 15.01\%$ 的实验土壤的光谱,当含水率过高时土壤无法完成压片操作,这时采用样品盒的方式获取含水率为 $16.68\% \sim 25\%$ 的实验土壤的光谱。图 1(a)为不同镉元素含量下含水率为 15.01% 时镉元素的 XRF,图 1(b)为不同含水率下镉元素含量为 800 mg/kg 时镉元素的 XRF。其中,纵坐标为计数率,单位为 s^{-1} ,即每秒钟收到的被激发荧光次数;横坐标为激发能量,单位为 keV。从图 1 可知:当含水率不变时,元素荧光强度与金属含量呈正相关,元素的特征峰随金属含量的增加呈波峰变高、波宽变宽的趋势,导致元素的谱峰面积变大;当金属含量一定时,元素荧光强度与含水率呈负相关,元素的特征峰随含水率的增加呈波峰高度降低、峰宽变窄的趋势,导致元素的谱峰面积变小。

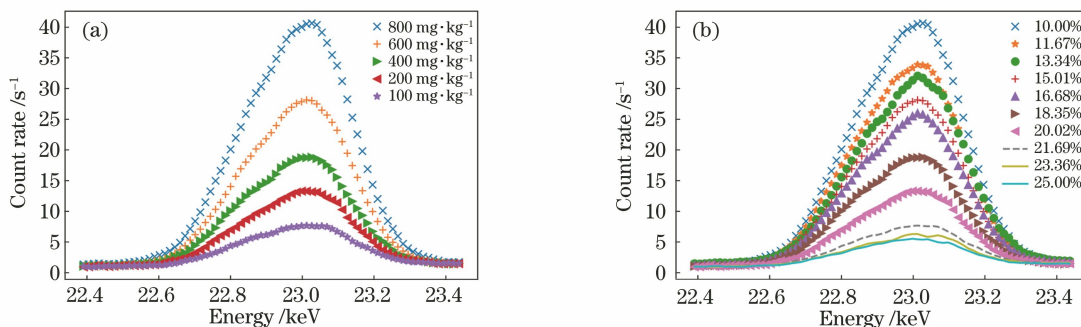


图 1 不同实验条件下的 XRF。(a)不同镉元素含量；(b)不同含水率

Fig. 1 XRF under different experimental conditions. (a) Under different cadmium contents; (b) under different moisture contents

3 数据处理与模型建立

3.1 光谱预处理与净峰面积获取

为了获取准确的光谱净峰面积,需要对获取到的光谱进行预处理,主要步骤包括去除噪声、扣除本底、拟合特征峰、计算净峰面积等^[13]。

首先对光谱数据进行归一化处理。光谱仪中存在电子噪声与统计涨落,使得光谱中包含大量噪声。噪声会导致谱峰面积变大或无法识别弱峰等现象,使预测模型存在较大误差,此时采用小波阈值去噪法,并引入五折交叉来验证小波阈值选取的准确性^[14]。小波阈值去噪可以在有效去除低频噪声的同时尽量保留高频信号,得到完整的谱峰面积。Moseley 定律指出,特征 X 射线能量与原子序数呈正比^[15],即

$$v = Q(Z - \sigma)^2, \quad (1)$$

式中: v 为 X 射线能量; Z 为原子序数; Q 为比例常数; σ 为屏蔽常数。基于 Moseley 定律,可通过镉元素 X 射线能量确定镉元素特征峰在光谱中的位置。

由于环境因素、宇宙射线、测量探测器及电子元件对信号的影响有积累效应,光谱中将不可避免地产生本底噪声,进而严重影响镉元素特征谱获取和特征峰面积计算的准确度,因此需要对光谱进行扣除本底的处理。通过直线法在镉元素特征峰的两个波谷间进行连线,该直线以下部分即为本底,光谱中每一个特征点减去与之对应的本底值,即可实现本底扣除。

镉元素特征峰呈单峰状,利用高斯函数拟合该元素特征峰,确定高斯函数中的参数并得到其数学表达式。在镉元素能量区间上对该函数进行积分,得到镉元素对应的特征谱净峰面积。高斯函数表达式为

$$f(x) = B e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}, \quad (2)$$

式中: B, μ, σ 为可调节参数。调整这三个参数可以

找到适合的高斯函数,以表征元素特征峰。

以镉元素含量为 800 mg/kg、含水率为 15.01% 的土壤镉元素 XRF 为例,高斯函数拟合前后样本点对比如图 2 所示。其中,横坐标为积分区间,即镉元素特征峰所在的区间范围。拟合曲线的决定系数为 0.99,方均误差为 0.0093。

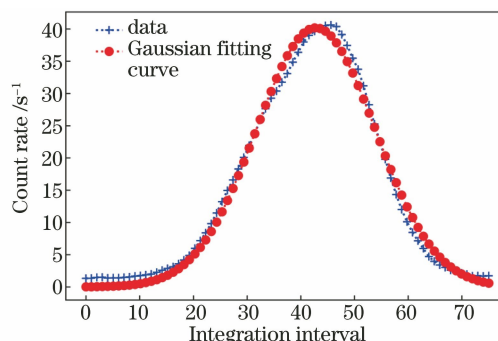


图 2 高斯函数拟合前后的特征峰对比

Fig. 2 Comparison of characteristic peaks before and after Gaussian function fitting

高斯函数的拟合效果良好,误差水平很低,可代替原光谱的离散点。在能量区间上计算该函数的积分,便可得到该样品中镉元素对应的净峰面积。对得到的净峰面积数据与对应的含水率、镉元素含量进行标准化处理,使净峰面积、含水率及对应镉元素含量符合均值为 0、方差为 1 的标准正态分布。

通过以上步骤便可完成光谱预处理与净峰面积的获取。

3.2 支持向量回归

SVR 是一种基于支持向量机(SVM)的有监督型机器学习算法,可以对数据集的线性、非线性回归预测建模。SVR 建模的原理是用一条直线性分割数据集,找出包含最多数据点的最优决策边界,且未被划分至区域内的数据点与边界的距离最小。当无法用线性超平面分割数据集时,引入核函数将低

维数据映射到高维。预测误差最小、拟合精度最高的常用核函数为径向基函数。径向基函数的表达式为

$$K(x_i, y_i) = R_{\text{emp}} | [(x_i, y_i) + 1]^d |. \quad (3)$$

径向基函数下的最优超平面回归方程可表示为

$$f'(x) = \sum_{i=1}^n (\alpha_i - \alpha_i^*) K(x_i, x) + b, \quad (4)$$

式中： α_i, α_i^* 为拉格朗日算子； b 为阈值； x_i, y_i 分别为数据点与基函数中心点； $R_{\text{emp}} | \cdot |$ 为非线性基函数； i 为数据值序号； d 为阶数； $K(x_i, x)$ 为径向基函数。需要调整惩罚参数 C 、误差敏感系数 ϵ 及径向基函数内置参数 γ ，使 SVR 模型达到最优，以满足模型对拟合效果与误差水平的要求。

3.3 灰狼优化算法

GWO 算法是一种群体智能启发式优化算法，根据狼群中不同个体在捕猎时的不同任务而实现的寻优算法^[16]。 α 狼负责群体决策， β 狼负责协助决策， δ 狼负责侦查捕猎， ω 狼负责协调内部关系。在寻优过程中，狼群首先确认目标位置，再包围目标。

$$\begin{cases} D = | F \cdot X_p(t) - X(t) | \\ X(t+1) = X_p(t) - A \cdot D \end{cases}, \quad (5)$$

式中：当前迭代次数为 t 时， $X_p(t)$ 为目标猎物，即最优值位置； A, F 为调节因子； D 为个体与目标间的距离^[17]。 α 狼带领 β 狼、 δ 狼抓捕猎物，根据目标位置不同，灰狼位置也实时发生变化。由 α, β, δ 的坐标与它们之间的距离获取目标参数的最优值。更新策略^[18]为

$$\begin{cases} D_\alpha = | C_1 X_\alpha(t) - X(t) | \\ D_\beta = | C_2 X_\beta(t) - X(t) | \\ D_\delta = | C_3 X_\delta(t) - X(t) | \end{cases}, \quad (6)$$

$$\begin{cases} p_1 = X_\alpha(t) - A_1 D_\alpha \\ p_2 = X_\beta(t) - A_2 D_\beta \\ p_3 = X_\delta(t) - A_3 D_\delta \end{cases}, \quad (7)$$

$$X_p(t+1) = \frac{p_1 + p_2 + p_3}{3}, \quad (8)$$

式中： p_1, p_2, p_3 分别为 α 狼、 β 狼、 δ 狼所在位置； $X_p(t+1)$ 为猎物位置，即优化算法寻找的模型最优解。确认最优解位置后，狼群开始捕猎，获取最优解^[19]。

3.4 基于 GWO-SVR 建立模型

首先设置 GWO 算法初始化参数，根据不同的优化模型与数据集需求设置对应的参数值。针对 SVR 模型的可调节参数个数及参数的取值范围，设

置寻优参数个数及参数范围所对应的 GWO 算法初始化参数，寻优参数个数为 3，参数取值范围为 0~1；多次运行程序，寻找最优的种群内个体数与 GWO 算法迭代次数，并设置参数 $T=20, M=20$ ，其中 T 为 GWO 算法最大迭代次数； M 为狼群中的个体数量。

适应度函数是描述参数性能的指标，是决定当前目标参数值是否为最优的评价标准。对于 SVR 模型，选取方均误差 (MSE) 为适应度函数^[20]。MSE 是预测数据与测试数据之差的平方的期望值，当 MSE 为最小值时，认为目标参数值达到最优标准。

通过 GWO 算法优化 SVR 模型。用训练数据集训练 GWO-SVR 模型，并用测试数据集预测输出，再计算 MSE，当 MSE 取到最小值时，模型达到最优。具体步骤如图 3 所示。

把数据集划分为训练集与测试集，并初始化 GWO 算法与 SVR 的参数；计算当前模型的适应度函数值，并开始迭代寻优过程，GWO 算法在参数取值范围内寻找最优参数值；当 SVR 适应度函数值最小时，由当前参数构成的 SVR 模型即为最优。

4 实验结果与讨论

将净峰面积与含水率作为模型输入，将镉元素含量作为输出，并对得到的数据集进行划分。引入五折交叉验证法，评估划分数据集后的模型精确度。将 90% 的数据作为训练集，10% 的数据作为测试集。在 SVR 模型中，核函数为径向基函数，其主要影响模型预测的参数。按照含水率的不同，XRE 获取方式分为压片获取与样品盒获取，为了尽可能减小由不同获取方式带来的误差，将数据集按照获取方式分为两类，并分别基于 GWO-SVR 建立模型。样品盒数据 GWO-SVR 迭代寻优过程如图 4(a) 所示，经过 4 次迭代后，得到最小值 $E_{\text{MS}}=0.0185$ 。此时，基于优化 SVR 的样品盒数据镉元素含量预测模型的最优化参数 $C=0.6903, \gamma=0.4911, \epsilon=0.0439$ ，决定系数 $R^2=0.9753$ 。预测数据与测试数据对比如图 4(b) 所示。

压片数据 GWO-SVR 模型经过 4 次迭代后，得到最小值 $E_{\text{MS}}=0.0093$ 。该方式下镉元素含量预测模型的最优参数 $C=0.625, \gamma=0.2166, \epsilon=0.0013$ ，此时 $R^2=0.9837$ 。寻优过程如图 5(a) 所示，预测数据与测试数据的对比如图 5(b) 所示。

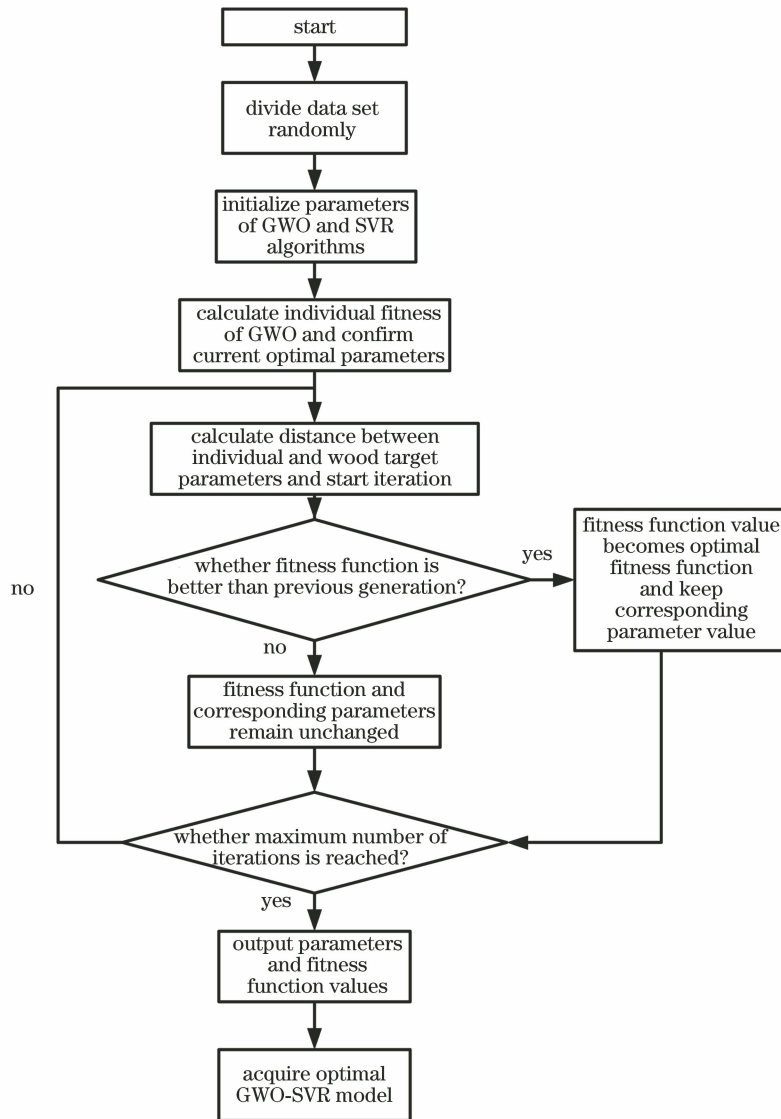


图 3 GWO-SVR 算法流程图
Fig. 3 Flow chart of GWO-SVR algorithm

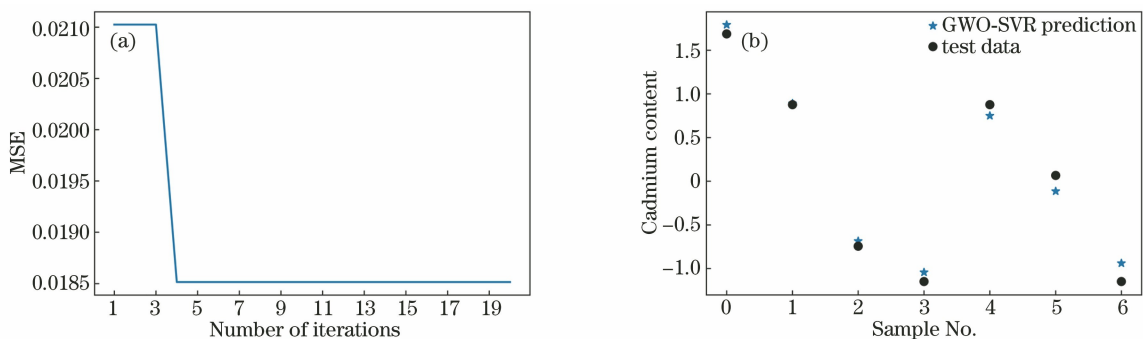


图 4 样品盒模型寻优过程与数据对比。(a) 迭代寻优过程；(b) 预测数据与测试数据对比
Fig. 4 Optimization process of sample box model and data comparison. (a) Iterative optimization process; (b) comparison between prediction data and test data

为了验证 GWO-SVR 的优化效果，基于样品盒数据、压片数据，使用 SVR、GWO-SVR、RR、ENR、Lasso 建立模型，并对比各个模型预测的效果。

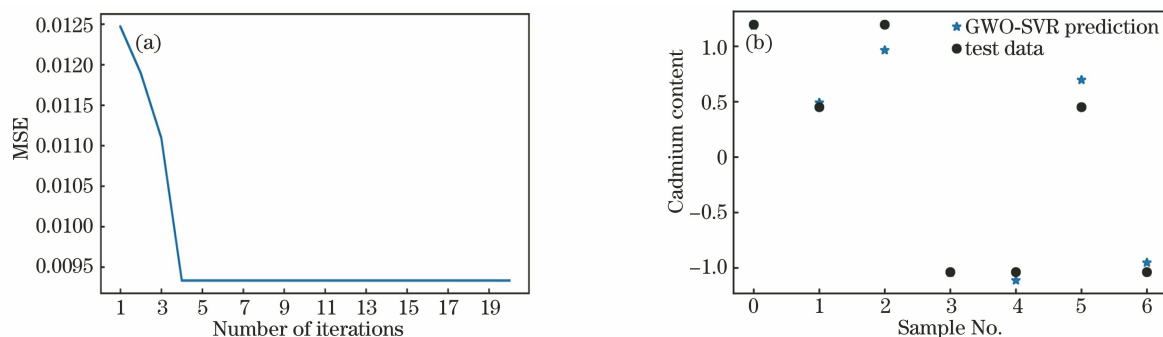


图 5 压片模型寻优过程与数据对比。(a)迭代寻优过程；(b)预测数据与测试数据对比

Fig. 5 Optimization process of tablet model and data comparison. (a) Iterative optimization process; (b) comparison between prediction data and test data

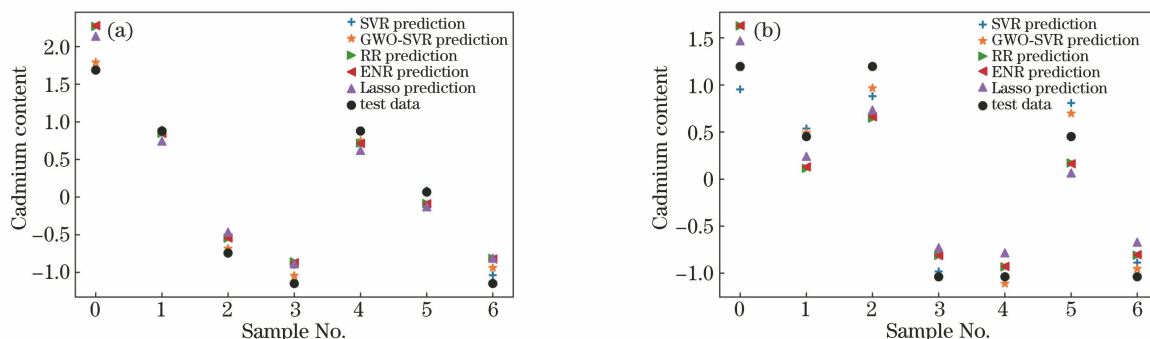


图 6 预测数据与真实数据对比。(a)样品盒模型数据；(b)压片模型数据

Fig. 6 Comparison between prediction data and real data. (a) Data of sample box model; (b) data of tablet model

图 6 为预测数据与真实数据在不同预测模型下的对比。通过分析可以得出,GWO-SVR 预测数据相比其他模型要更接近真实数据,预测效果较为理想。

引入评价参数 R^2 、MSE、平均绝对误差(MAE)比较模型的预测准确度。表 1 与表 2 分别为样品盒模型和压片模型的评价参数,可以发现,ENR 和 Lasso 对样品盒数据与压片数据的拟合效果、误差水平十分接近,且均高于 RR;RR 的拟合效果、误差水平均是所有模型中最低的;SVR 模型指标明显优于前三种模型,无论是压片数据还是样品盒数据,均呈现出良好的拟合效果,具有较低的误差水平。将 GWO-SVR 模型和 SVR 模型对比,发现样品盒数据模型与压片数据模型的决定系数分别提升了

表 1 样品盒模型数据对比

Table 1 Data comparison of sample box model

Model	R^2	MSE	MAE
ENR	0.9425	0.0551	0.2157
Lasso	0.9424	0.0551	0.2158
RR	0.9233	0.0827	0.2642
SVR	0.9672	0.0354	0.1746
GWO-SVR	0.9753	0.0185	0.1502

表 2 压片模型数据对比

Table 2 Data comparison of tablet model

Model	R^2	MSE	MAE
ENR	0.9094	0.0706	0.2656
Lasso	0.9095	0.0711	0.2536
RR	0.8774	0.1137	0.3058
SVR	0.9611	0.0359	0.1640
GWO-SVR	0.9837	0.0093	0.0979

0.0081 与 0.0226, MSE 分别降低了 0.0169 与 0.0266, MAE 分别降低了 0.0244 与 0.0661, GWO 算法明显优化了模型。

ENR、Lasso 及 RR 均是正则化的线性回归。为了避免线性拟合中的过拟合现象,引入正则项以规范数据。这三种方法均误差较大、拟合效果一般,而非线性 SVR 模型的拟合数据误差较小,拟合效果较好。由此可以得出,镉元素含量与净峰面积、含水率的关系并不是线性的,采用非线性模型可以更好地表达三者的关系。

与此同时,为了得到最好的非线性 SVR 模型,需要调节惩罚系数 C 、误差敏感系数 ϵ 及径向基函数内置参数 γ 三个参数。手动调整参数来寻找最优模型,难度大、速度慢、误差大,因此引入 GWO 算

法。GWO 算法通过动态全局寻找使 SVR 模型误差最小的参数,模型优化效果远远好于手动调整,尤其是对多参数的 SVR 模型,GWO 动态全局寻优的优势更加明显。

为了验证 GWO 是寻优效果最好的优化算法,分别引入 PSO-SVR,GA-SVR,SA-SVR 并对比分析预测结果。引入 R^2 ,MSE,最小迭代次数(MNI)评价参数比较不同的优化模型。对比结果如表 3 和表 4 所示,SA-SVR 与 GWO-SVR 模型在数据集上的 MNI 明显优于其他两种模型,且 GWO-SVR 在样品盒模型上表现更好;GWO-SVR 无论是在样品盒模型还是在压片模型上 R^2 与 MSE 均优于其他三种模型;PSO-SVR 与 GA-SVR 的收敛速度、拟合效果、误差水平均与 GWO-SVR 有较大差距;SA-SVR 虽然在寻优速度与 GWO-SVR 相差不大,但在拟合效果与误差水平上均不如 GWO-SVR。

表 3 样品盒 SVR 优化模型数据对比

Table 3 Data comparison of sample box SVR optimized model

Model	R^2	MSE	MNI
PSO-SVR	0.9653	0.0371	14
GA-SVR	0.9559	0.0522	17
SA-SVR	0.9684	0.0327	7
GWO-SVR	0.9753	0.0185	4

表 4 压片 SVR 优化模型数据对比

Table 4 Data comparison of tablet SVR optimized model

Model	R^2	MSE	MNI
PSO-SVR	0.9675	0.0207	7
GA-SVR	0.9689	0.0195	9
SA-SVR	0.9759	0.0107	4
GWO-SVR	0.9837	0.0093	4

5 结 论

将 GWO 算法与 SVR 结合,提出了一种基于 XRF 的含水率补偿土壤镉元素含量预测算法。通过计算土壤样品光谱中镉元素特征峰的净峰面积,以净峰面积与含水率为输入、镉元素含量为输出建立 SVR 模型,并通过 GWO 算法对 SVR 模型进行参数寻优,提高模型的拟合水平,减小预测误差。实验结果表明:采用 GWO 算法进行参数寻优的 SVR 模型在拟合水平、预测误差、MNI 上都优于 PSO-SVR 与 GA-SVR;相比 SA-SVR,GWO-SVR 的 MNI 相差不大,但是有着更好的拟合效果和更小的预测误差,可实现较为准确的镉元素含量含水率校正。该土壤重金属含量预测模型也可为土壤中其他

重金属的预测及含水率校正提供有效的参考。

参 考 文 献

- [1] Wang S F, Han P, Wang J H, et al. Application of X-ray fluorescence spectrometry on the detection of heavy metals in soil[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2016, 7(11): 4394-4400.
王世芳,韩平,王纪华,等. X 射线荧光光谱分析法在土壤重金属检测中的应用研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(11): 4394-4400.
- [2] Cheng X, Zhou M M. Application progress of X-ray fluorescence spectroscopy in the detection of heavy metals in soil[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2018, 36(10): 98-100.
程烜,周闽敏. X 射线荧光光谱在土壤重金属检测中的应用研究进展[J]. 中国资源综合利用, 2018, 36(10): 98-100.
- [3] Li Y L, Jin H Y, Wang D D, et al. Study on proficiency testing of determination cadmium residues in honeysuckle[J]. Chinese Pharmaceutical Affairs, 2019, 33(5): 568-574.
李耀磊,金红宇,王丹丹,等. 金银花中镉元素残留量测定能力验证研究[J]. 中国药事, 2019, 33(5): 568-574.
- [4] Jiang X. A comparative study on the determination of heavy metals in soil samples by PXRF, XRF, AAS and ICP-AES [J]. Pollution Control Technology, 2019, 32(3): 30-34.
姜欣. PXRF,XRF、AAS 及 ICP-AES 测定土壤样品中重金属元素的对比研究[J]. 污染防治技术, 2019, 32(3): 30-34.
- [5] Wu X L. Study on X-ray fluorescence analysis technology of soil heavy metal element content [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2016.
吴晓玲. XRF 分析土壤重金属元素含量的方法研究 [D]. 成都: 成都理工大学, 2016.
- [6] Wang S F, Luo N, Han P. Application of energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry to the determination of As, Zn, Pb and Cr in soil [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38(5): 1648-1654.
王世芳,罗娜,韩平. 能量色散 X 射线荧光光谱检测土壤重金属砷、锌、铅和铬[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(5): 1648-1654.
- [7] Ren D, Shen J, Ren S, et al. An X-ray fluorescence spectroscopy pretreatment method for detection of heavy metal content in soil [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38(12): 3934-3940.
任东,沈俊,任顺,等. 一种面向土壤重金属含量检测的 X 射线荧光光谱预处理方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(12): 3934-3940.

- [8] Fan J N, Zhang Y, He X M, et al. BP neural network based prediction and evaluation of heavy metal pollution in soil around the enterprises in key areas of Hubei province [J]. Journal of Huazhong Agricultural University, 2019, 38(4): 55-62.
范俊楠, 张钰, 贺小敏, 等. 基于 BP 神经网络的重点行业企业周边土壤重金属污染预测及评价 [J]. 华中农业大学学报, 2019, 38(4): 55-62.
- [9] Wan M X, Qu M K, Hu W Y, et al. Estimation of soil pH using PXRF spectrometry and Vis-NIR spectroscopy for rapid environmental risk assessment of soil heavy metals [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2019, 132: 73-81.
- [10] Qu M K, Chen J, Li W D, et al. Correction of *in-situ* portable X-ray fluorescence (PXRF) data of soil heavy metal for enhancing spatial prediction [J]. Environmental Pollution, 2019, 254: 112993.
- [11] Nawar S, Delbecq N, Declercq Y, et al. Can spectral analyses improve measurement of key soil fertility parameters with X-ray fluorescence spectrometry? [J]. Geoderma, 2019, 350: 29-39.
- [12] Gu Y L, Liu X F, Yang X, et al. Soil moisture distribution characteristics and variation characteristics in Hebei province [J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2011, 25 (3): 118-121.
谷永利, 刘学锋, 杨贤, 等. 河北省土壤水分分布及变化特征 [J]. 干旱区资源与环境, 2011, 25(3): 118-121.
- [13] Liang J H, Liu P P, Chen Z, et al. Rapid evaluation of arsenic contamination in paddy soils using field portable X-ray fluorescence spectrometry [J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 64: 345-351.
- [14] Ravansari R, Lemke L D. Portable X-ray fluorescence trace metal measurement in organic rich soils: pXRF response as a function of organic matter fraction [J]. Geoderma, 2018, 319: 175-184.
- [15] Silva E A, Weindorf D C, Silva S H G, et al. Advances in tropical soil characterization via portable X-ray fluorescence spectrometry [J]. Pedosphere, 2019, 29(4): 468-482.
- [16] Zhu S L, Qiu X L, Yin Y R, et al. Two-step-hybrid model based on data preprocessing and intelligent optimization algorithms (CS and GWO) for NO₂ and SO₂ forecasting [J]. Atmospheric Pollution Research, 2019, 10(4): 1326-1335.
- [17] Maroufpoor S, Maroufpoor E, Bozorg-Haddad O, et al. Soil moisture simulation using hybrid artificial intelligent model: hybridization of adaptive neuro fuzzy inference system with grey wolf optimizer algorithm [J]. Journal of Hydrology, 2019, 575: 544-556.
- [18] Wu J R, Cui Z S, Chen Y Y, et al. A new hybrid model to predict the electrical load in five states of Australia [J]. Energy, 2019, 166: 598-609.
- [19] Wei Z L, Zhao H, Han B J, et al. Grey wolf optimization algorithm with self-adaptive searching strategy [J]. Computer Science, 2017, 44(3): 259-263.
魏政磊, 赵辉, 韩邦杰, 等. 具有自适应搜索策略的灰狼优化算法 [J]. 计算机科学, 2017, 44(3): 259-263.
- [20] Oudira H, Gouri A, Mezache A. Optimization of distributed CFAR detection using grey wolf algorithm [J]. Procedia Computer Science, 2019, 158: 74-83.