

应用遗传算法拟合偏振 X 射线荧光重叠谱

罗立强, 詹秀春

国家地质实验测试中心, 北京 100037

摘 要 X 射线荧光光谱分析由于受能量探测器分辨率的限制, 谱线重叠干扰严重。不采用合适的重叠谱峰分解或曲线拟合技术, 很难进行成分定性和定量分析。样品中的元素及谱线未知、背景基线不确定和模型初始参数不准确是曲线拟合中的最大困难。有多种算法可应用于光谱分析中的曲线拟合。文章将遗传算法应用于永磁材料偏振 X 射线荧光中的重叠谱分解, 研究了进化策略对谱峰分解质量的影响, 比较了遗传算法与传统算法的拟合结果。研究表明遗传算法在谱线严重重叠情况下仍具有较强的谱峰分解能力; 群体初始化和进化策略的正确选择是该算法成功应用的关键; 遗传算法具有全局搜索能力, 对重叠谱峰的分辨能力优于标准 Marquardt Levenberg 算法。

关键词 遗传算法; 偏振 X 射线荧光; 重叠谱分解; 永磁材料

中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2008)03-0704-03

引 言

能量色散 X 射线荧光光谱分析目前已成为一种常规分析手段, 但由于能量探测器分辨率的限制, 谱线重叠干扰十分严重。不采用合适的重叠谱峰分解或曲线拟合技术, 就很难进行成分定性和定量分析。

曲线拟合中的最大困难在于样品中元素及谱线未知, 背景基线不确定, 模型初始参数不准确等。目前多采用主成分分析^[1-4], 各种因子分析方法^[4-6], 及遗传算法^[7-10]等。

遗传算法(GA)于1975年首先提出^[7], 并迅速得以广泛应用, 在 X 射线光谱及曲线拟合领域也已获得成功应用。研究表明, 遗传算法的谱峰拟合能力好, 与标准 Marquardt Levenberg(ML)算法相比, 遗传算法能识别更多的谱线^[11]。遗传算法也已应用于 X 射线和 γ 射线光谱拟合^[12-15]、图形处理^[16]及 X 射线管光谱响应函数拟合^[17]等。

偏振 X 射线荧光光谱法优于常规能谱 XRF 分析技术^[18-19], 将化学计量学和 XRF 技术应用于多种材料分析符合当前的发展趋势^[20-22]。本文将遗传算法应用于永磁材料偏振 X 射线荧光分析中的重叠谱分解, 讨论了进化策略对谱峰分解质量的影响, 比较了遗传算法与 Marquardt Levenberg(ML)算法的拟合结果, 研究了遗传算法在谱线严重重叠情况下的拟合能力。

1 算 法

根据生物进化原理, 适者生存。遗传算法则基于这一原理, 在群体进化中, 选择将拟合度高的群体保留至下一代, 直至收敛。在遗传算法中, 通常用染色体代表一组候选解, 可选用二进制或实数表示, 根据领域知识, 经过随机初始化后, 将其限定在一定有效值范围之内。这一过程也是确定算法准确度和收敛速度快慢的关键因素之一。拟合度一般选择拟合误差的倒数的形式, 本研究的拟合度函数采用了测量与拟合光谱误差的倒数平方和。主要的遗传操作包括选择、交叉和变异。选择操作用来提取优质解, 制止不良解。拟合度越好, 选中概率越高。交叉和变异操作主要是为了预防早熟并加速收敛。交叉可用单点或多点等简单方式交换父串信息, 获得质量更优的新解。变异则通过随机改变个体中的解信息, 来充分保证群体规模足够大, 有足够的信息保留下来, 避免早熟。通常选择代数或拟合误差作为收敛判据。

2 实 验

2.1 仪器

XEPOS 型能量色散偏振 X 射线荧光光谱仪。配备 VF50J 型钨靶 X 光管(50 W); 硅漂移半导体探测器(8 μm 敏

收稿日期: 2006-04-10, 修订日期: 2006-08-25

基金项目: 国家自然科学基金重大项目(40399144), 国家重点基础研究发展规划项目(2003CB716508)和中国地质调查局项目(1212010560803-01)资助

作者简介: 罗立强, 1959 年生, 国家地质实验测试中心研究员 e-mail: luoliqiang@ccsd.org.cn

窗, 5.89 keV 处能量分辨率优于 170 eV); 3 个偏振靶, 分别为 Mo , Al_2O_3 和 HOPG(高取向热解石墨)。

2.2 实验条件

实验在真空条件下进行。主要测量条件为: X 光管的电压和电流分别为 25 kV 和 1 mA, HOPG 偏振靶, 计数时间 300 s, 多道分析器通道数为 1 024, ~ 10 eV/道。

2.3 样品制备与测量

样品为小于 150 目的铁磁性材料粉末。以铁的氧化物为主, 含有约 10% 的 SrO 、少量的 SiO_2 ($\sim 0.2\%$) 及其他元素。采用粉末压片法制样: 称取 (4.00 ± 0.01) g 样品置于专用模具中, 在 12 t 压力下压制成 $\varnothing 30$ mm 的圆片。制成的圆片直接放入仪器中测量。

3 结果与讨论

3.1 进化策略

在遗传算法中, 除了应用领域知识确定候选解及其上下限范围外, 进化策略的选择与设计也是其中非常关键的环节之一。应该避免陷入纯粹的随机选择局面。如果算法设计不合理, 有时也会出现局部最小的情况。为此, 需要仔细考察, 设计不同的进化策略, 并尽可能保持群体染色体的多样性。当应用群体中最大拟合度作为更新指标时, 并不能保证获得全局最优解。这也是在遗传算法中容易出现的错误。本工作采用群体的整体拟合度作为群体进化的判断指标, 并在每代随机注入一定比例的新的候选解。结果表明该进化策略能有效地提高拟合精度和准确度, 获得全局最优解。采用该进化策略, 选择染色体 17 个、群体规模 100 对重叠谱进行拟合, 群体拟合度和最大拟和度均随代数增加而迅速提高, 而最小拟合度由于在每代中均注入随机个体而呈随机性变化, 如图 1 所示, 其中 fitness_sum 表示群体总拟合度的平均值, X_{\max_pop} 和 X_{\min_pop} 分别为每代拟合度的最大值和最小值。

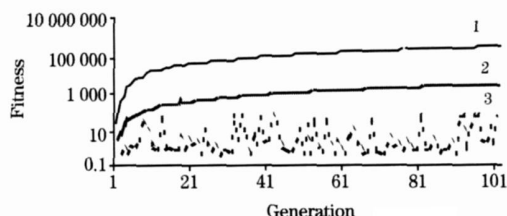


Fig 1 Fitness improves as generations advance

1: X_{\max_pop} ; 2: Fitness_sum ; 3: X_{\min_pop}

3.2 重叠谱分解

图 2 是空白样品、高硅样品和含较高浓度 Sr 样品的 XRF 光谱图。从图中可见, $\text{Si } K\alpha$ 和 $\text{Sr } L\alpha$ 谱线完全重叠。仔细观察, 在 1.74 keV 硅 $K\alpha$ 分析谱线附近可见峰形略有变化, 含高 Sr 的样品的峰顶右边略有变宽。为此利用遗传算法对该样品进行了重叠谱分解。

采用群体规模 512, 由遗传算法对全谱范围内有明显峰值的 XRF 光谱进行了拟合, 重叠及分离的谱线共 17 个谱峰, 均得到了较好的拟合。17 个拟合谱峰的叠加结果图如图

3 所示。其中, Al-Sr , Cl-Pd , Ag 等严重重叠的谱线也有较好的拟合效果, 表明遗传算法的确可以有效地应用于重叠谱分解和曲线拟合。

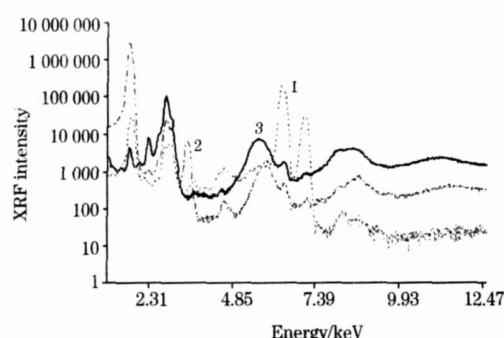


Fig. 2 X-ray fluorescence spectra from different samples with blank (Bg), high SiO_2 and high Sr concentrations

1: SiSr; 2: SiO_2 ; 3: Bg

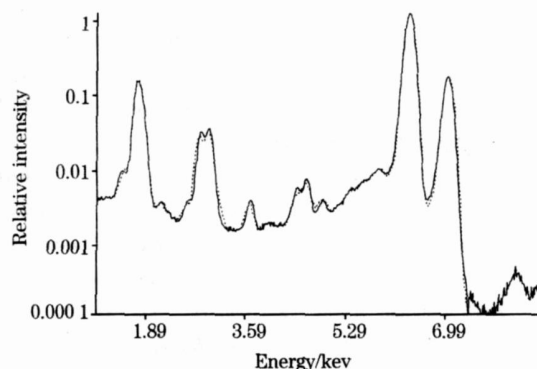


Fig. 3 Comparison of fitting curve by genetic algorithm and experimental spectrum

-----: Exp; —: FitAvg

3.3 算法比较

曲线拟合方法有多种, 其中 Marquardt-Levenberg 算法是比较常用的一种算法。采用标准 Marquardt-Levenberg 算法对该 Sr 样品的重叠谱拟合结果如图 4 所示。比较图 3 和图 4 可以看出, 标准 Marquardt-Levenberg 算法也具有较好的曲线拟合能力, 但对其中的 PdAg 重叠谱未能分开, 这

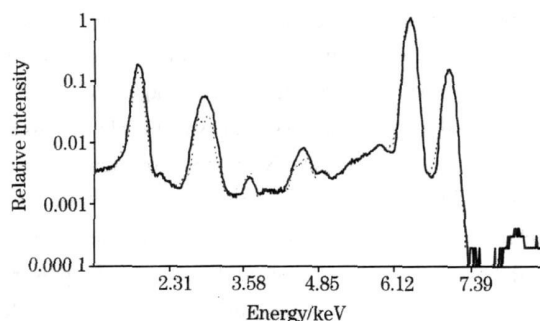


Fig. 4 Comparison of standard Marquardt-Levenberg method and experimental spectrum

-----: Exp; —: FitAvg

也表明遗传算法具有更好的重叠谱峰分辨能力。但另一方面, Marquardt-Levenberg 算法的收敛速度则明显快于遗传算法。

4 结 论

利用偏振 X 射线荧光技术分析永磁材料, 对具有严重重

叠谱线的光谱数据进行谱处理研究, 结果表明, 遗传算法可获得满意的拟合结果, 其群体初始化和进化策略的正确选择是该算法成功应用的关键。遗传算法具有全局搜索能力, 对重叠谱峰的分辨能力优于标准 Marquardt-Levenberg 算法, 在 X 射线能谱分析领域具有较大应用潜力。

参 考 文 献

- [1] Hotelling H, J. Edu. Psychol., 1933, 24: 417.
- [2] de Juan A, Tauler R. Anal. Chim. Acta, 2003, 500: 195.
- [3] Artyushkova Kateryna, Fulghum Julia E. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2001, 121: 33.
- [4] Guimet Francesca, Ferré Joan, Boqué Ricard, et al. Analytica Chimica Acta, 2004, 515, 75.
- [5] Malinowski E R. Factor Analysis in Chemistry, Second Ed., NY: Wiley, 1991.
- [6] Krnó S, Povinec P P. Applied Radiation and Isotopes, 1996, 47: 905.
- [7] Holland J H. Adaptation in Natural and Artificial Systems. Ann Arbor, MI: University of Michigan Press, Ann Arbor, MI, 1975.
- [8] Goldberg D E. Genetic Algorithms in Search, Optimization, and Machine Learning. Addison Wesley, Readings, MA, 1989.
- [9] Mantere Timo, Alander Jarmo T. Applied Soft Computing, 2005, 5: 315.
- [10] Leardi Riccardo. J. Chemometrics, 2001, 15: 559.
- [11] Brunetti Antonio, Golosio Bruno. X-Ray Spectrom., 2001, 30: 32.
- [12] Golovkin I E, Mancini R C, Louis S J, et al. Journal Quantitative Spectroscopy Radiative Transfer, 2002, 75: 625.
- [13] Garcia Talavera M, Ulicny B. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated, 2003, 521(3): 585.
- [14] Ulyanenk ov A, Omote K, Harada J. Physica B: Condensed Matter, 2000, 283: 237.
- [15] Chacón P, Moran F Díaz J F, et al. Biophys. J., 1998, 74: 2760.
- [16] Knoll Peter, Mirzaei S. Journal of Parallel and Distributed Computing, 2003, 63(3): 356.
- [17] Brunetti Antonio. Computer Physics Communications, 2000. 124: 204.
- [18] Zhan Xiuchun. X-Ray Spectrometry, 2005, 34(3): 207.
- [19] ZHAN Xir chun, LU O Li qiang(詹秀春, 罗立强). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(4): 804.
- [20] LU O Li qiang(罗立强). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(1): 189.
- [21] LU O Liqiang, X-Ray Spectrometry, 2006, 35(4): 215.
- [22] Luo L, Chettle D R, Nie H, et al. Journal of Radioanalytical and Nuclear. Chemistry, 2006, 269((2): 325.

Resolution of Overlapped Spectra in Polarization X-Ray Fluorescence Spectrometry by Genetic Algorithm

LUO Li qiang, ZHAN Xir chun

National Research Center of Geoanalysis, Beijing 100037, China

Abstract Overlapped spectra occur often in energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry. Without a suitable curve fitting process, no correct qualitative and quantitative results can be obtained. The most difficult problems in curve fitting include that elements and their lines are unknown, background is uncertain sometimes, and initial model parameters may be incorrect. In order to solve these problems, several available algorithms may be used. Among them are genetic algorithms. In the present work, polarization energy dispersive X-ray spectrometry was used in the determination of raw materials for permanent magnet. A genetic algorithm was successfully applied to the deconvolution of the overlapped spectra in magnetic materials. With its global searching capability, the genetic algorithm features higher resolution than the standard Marquardt-Levenberg method in resolving the overlapped X-ray spectra. Because of the powerful capability of genetic algorithms to deconvolute overlapped spectra, the algorithms are useful especially in energy dispersive X-ray spectrometry and complex material analysis.

Keywords Genetic algorithm; Polarization X-ray fluorescence spectrometry; Deconvolution of overlapped spectra; Permanent magnetic materials

(Received Apr. 10, 2006; accepted Aug. 25, 2006)