神经网络与紫外光谱法同时测定多组分维生素 *

多元分析与滤波校正已广泛用于多组分同时或选择测定，但其中许多方法均基於线性加和性原埋，而此定量原埋受各种埋化因素制约并非总能满足．神经网络 NN 如反传算法 BP 则处理方式完全不同，毋需知道或采用任何形式的输入/输出关系模型，它依据一定学习规则处理问题，特别对因果关系不明确、知识背景不清楚、推量规则不确定的问题求解具独到之处．我们曾用 NN 研究定量构效关系、化学模式识别、生化反应建模、复杂机理剖析及多元光谱分析等，发现其优良识别建模及联想记忆功能．本文深入研究了 BPNN 及某些改进算法，用于维生素 VB混合试样及复方制剂的四组分 VB_1, VB_2, VB_6及 NAA(菸酰胺)的同时定量分析，结果良好．

原理与算法研究：采用多层神经网络和反传 BP 及改进算法(通记为 BPNN)，其结构分别含输入层 $\mathscr{I}$ 隐蔽层 $\mathscr{J}$ 和输出层 $\mathscr{K}$，各层分别有 I, J, K 个神经元节点，简记为 BPNN(I-J-K)．每一节点值 x_j 是前层节点 x_i 通过其连接权重 W_{ji} 的加权和并附加一偏置阈值 θ．经适当变换后传递到下层节点，采用最常用的非线性作用函数：Sigmoid 激活函数 $\varphi(x)=1/(1+e^{-x/T})$ 或对称 Sigmoid 函数 $f(x)=(1-e^{-x/T})/(1+e^{-x/T})$，此处 T 为 NN 温度($T=0.5\sim4.0$)．采用广义学习规则 GDR 及共轭梯度 CG 和扩展滤波 EF 或最速梯度 OG 调节权重，最终使输出节点期望值与估计值的均方误差最小($E\rightarrow$ min)．当每一样本的误差(足够小)均达到精度要求即收敛后便停止训练转入预测：依未知样本的输入数据和所获权重及阈值计算输出值．否则重新学习继续调节权重及阈值直至收敛．

实验结果与讨论：实验时精确称取 VB_1, VB_2, VB_6 和 NAA，以水浴加热(<70 ℃)和超声促溶(对 VB_2)配制 pH 4.0 的贮备液及系列纯标液；按 $L_{16}(4^5)$ 正交设计或 16 种随机设计配制不同比例的混标液，依复方制剂处方制成模拟试样，经溶解稀释取滤液；在 190～400 nm 范围扫描光谱并读取 220～319 nm 间隔 1 nm 处的光谱数据，输入计算机处理．在微机或工作站上完成计算．

四组分 VB 的光谱重叠严重无法直接定量，本文采用 BPNN 作光谱分辨和多元定量．经实验考察发现适宜测试条件为 pH 4.0 (乙酸缓冲体系)，吸光度数据满足线性加和性．针对四组分 VB 同时测定具体问题，其 NN 结构的输出层用 4 节点($K=4$)，输入层为选取的波长数，隐含层节点是一可调参数，经优化考察使用 8 个隐节点．为减小 NN 拓扑结构加快学习速度还采用扫描算法筛选波长并以优序排列；学习率及惯量项分别取 $\beta=0.7$ 及 $\alpha=0.2$ 或选用较大初始学习率后逐步调小该参数．用 BPNN 预测按正交设计 $L_g(3^4)$ 及随机比例 10 种混合试样，其回收率为 97.2%～103.1%，偏差 RSD≤2%，略优於 Kalman 滤波及因子分析法．对 5 种复方试样作定量测定，回收率为 98.42%～101.96%，标准差为 0.46%～1.38%．表明 BPNN 法结果良好．

李志良[①] 曾鸽鸣[①] 李梦龙[①] 王树信[①]
吉田 H[②] 宫下 Y[②] 佐佐木 S[②]
(① 湖南大学化学化工系，长沙 410082；② 日本国立技科大学，丰桥街 441)

* 日本政府文部省及国家自然科学基金与国家教委资助课题