

灰色系统理论与神经网络的色谱保留值预测模型研究

任永丽¹ 董海峰¹ 吴启勋²

(1. 青海师范大学民族师范学院, 青海 西宁 810008; 2. 青海民族大学化学系, 青海 西宁 810007)

摘 要: 灰色建模允许样本点少, 不要求样本有较好的分布规律, 而且计算量少, 操作简便。而 BP 网络在对样本进行学习时, 会对输出误差进行反馈校正, 具有并行计算、分布式信息存储、容错能力强、自适应学习功能等优点。本文将灰色预测建模和神经网络技术融合起来建立灰色神经网络组合模型, 应用于色谱保留值的预测。实证结果表明: 该组合模型精度方面比常规灰色模型要好; 组合的算法概念明确, 计算简便, 有较高的拟合和预测精度。组合模型的提出拓宽了灰色模型的应用范围。

关键词: 灰色系统模型; 神经网络; 组合预测模型; 色谱保留值预测

中图分类号: O6-04

引 言

基于灰色系统理论的色谱保留值灰色 GM(1, 1) 模型, 可以预测化合物的出峰位置, 探讨混合多组分分离的可能性, 从而为获得最佳色谱操作条件提供依据^[1]。针对常规灰色 GM(1, 1) 模型预测色谱保留值存在精度较差等缺陷, 提出过一些改进方法。例如用近代非线性回归分析法对灰色建模方法进行改进^[2]; 采用去一留一的灰数等维递补动态模型, 提高常规灰色模型的预测精度^[3]。近些年来, 人工神经网络技术在研究解决非线性现象方面得到了广泛应用^[4-5]。本文利用灰色系统理论 GM 模型所需建模信息少, 运算方便, 建模精度较高的特点, 尝试与非线性映射能力强的人工神经网络模型结合, 建立组合预测模型, 既能考虑原始数据序列趋势方面的信息, 又能通过神经网络并行计算处理多个数据序列之间的相互关系。经对色谱保留值数据进行信息分析实证, 获得了较准确的预测结果, 拓宽了灰色模型的应用范围。

1 灰色系统理论与人工神经网络组合预测模型建模方法

1.1 灰色系统理论 GM(1, 1) 模型

GM(1, 1) 建模的基本思想是^[6-7]: 用原始数据

序列 $X^{(0)}$ 出发, 经累加生成得到序列 $X^{(1)}$, 对 $X^{(1)}$ 按 GM 建模, 可得到模型计算值。即设有时间序列 $\{x^{(0)}(t)\}, t=1, 2, \dots, n$, 利用 GM(1, 1) 模型

$$\frac{dx^{(1)}}{dt} = ax^{(1)} + b$$

解之, 可以还原得到模拟值 $\hat{x}^{(0)}(t), t=1, 2, \dots, n$ 。具体算法步骤参考文献[8]。

1.2 BP 人工神经网络模型

人工神经网络 (Artificial Neural Network, ANN) 是一门集计算机科学、信息科学等为一体的边缘交叉学科, 其中的在理论和应用方面发展都较成熟的 BP 网络 (Backpropagation Network), 近些年已被广泛地应用于信号处理、模式识别、预测等领域^[9-10]。它是一种反向传播算法的多层前馈网络, 由若干功能单一的神经元 (节点) 并行分布组成 (见图 1)。

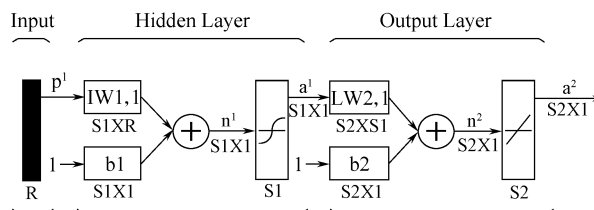


图 1 BP 网络结构图

Fig. 1 Structure of the BP network

BP 算法大致过程如下: 信息数据从输入层输入, 在网络初始权阈值条件下训练样本, 经隐含层处理, 传转到输出层, 再经输出层神经元的处理将结果输出。此为正向过程。若得不到期望输出, 就转入反向传播过程。反向传播过程的信息流向与正向过

收稿日期: 2010-03-08

第一作者: 女, 1963 年生, 副教授

E-mail: qinghairennyongli@163.com

程相反,在此过程中,逐层调整层间的连接权重,到输入层后,又转入正向过程,直到实际输出和预期输出间的误差达到可接受的范围。

1.3 组合预测模型建模方法

灰色-神经网络组合预测模型有多种组合方法。如常见的基于残差序列的组合模型^[11]。该方法先用灰色 GM(1,1)模型进行预测,与实际数据比较可得到残差序列。然后建立残差序列的神经网络模型,得出残差序列新的预测值,最后再还原为新的模型预测值。

本文的组合方法则另辟途径。先是建立 GM(1,1)模型,可以得到对原始数据序列的预测值,之后将得到的预测值作为神经网络的输入。原始数据实际值作为网络的输出目标,经过对网络进行训练,就可以得到各相应结点的权值、阈值。然后通过网络仿真,将 GM(1,1)模型对下一个或多个预测值作为神经网络输入,最后得到的输出即为最终的模型预测值。

这样组合建模,一方面,如同基于残差序列的灰色人工神经网络组合模型一样,比较好考虑到了原始数据的趋势方面的信息,但另一方面,由于允许有多个预测值作为神经网络输入,考虑到了多个序列之间也有一定的关联。因此这些预测值与实际值之间的偏差关系及序列之间的相互关系,可以再综合到神经网络模型中考虑,因而提高了预测精度。

2 灰色系统理论与神经网络组合预测模型建模实证

2.1 组合预测模型建模步骤

下面用该组合模型对多环芳烃容量因子随流动相组成变化的实测值进行检验性预测^[3],通过分析预测精度实证其可行性。建模步骤如下:

(1) 取 6 种多环芳烃容量因子在 6 个流动相组成下($t = 1 \sim 6$)的实测值数据(表 1),分别用 GM(1,1)建模,得到 6 个 GM(1,1)预测数据序列。

(2) 以得到的 6 个 GM(1,1)建模预测数据序列,作为 BP 神经网络的输入矢量 P 。取相应的实测数据序列作为 BP 神经网络的目标矢量 T 。

(3) 依据 P-T 数据对,设定网络的初始权值、阈值、训练参数及网络结构。

(4) 对网络进行训练,网络性能达标后,得到相

应的每个神经元节点的权值与阈值。这时的神经网络模型已经建好,可以完成指定的预测任务。

(5) 将没有参加网络训练的对应于 $t = 7$ 的实测值作为已建好网络的输入,仿真后得到相应的输出,即为多环芳烃容量因子随流动相组成变化的实测值的最终预测结果。

2.2 组合预测模型结果

组合模型计算采用 MATLAB 编程完成^[12]。其中 BP 网络由三层神经元组成。输入层 6 个节点,对应于 6 个 GM 模型预测数据序列。隐层 10 个节点,传递函数为 tansig。输出层 6 个节点,对应于相应的实际数据序列,传递函数为 purelin。采用的训练方法为 Levenberg-Marquardt 优化算法,对网络进行训练,学习速率 0.1 时,100 步内网络性能达标(均方差为 $1e-08$)。组合预测模型计算得出的多环芳烃容量因子随流动相组成变化的最终预测结果见表 1,其中误差是指每个多环芳烃序列预测值相对误差绝对值的平均值。

3 结束语

与常规的 GM(1,1)模型预测结果比较,从表 1 可以看出,组合模型的多环芳烃容量因子随流动相组成变化实测值的最终预测值的精度要好一些。常规的 GM(1,1)模型的各序列相对误差绝对值的平均值预测结果为 11.09%,组合模型为 8.58%,而最大相对误差绝对值 GM(1,1)为 14.28%,组合模型为 9.72%。可见本文提出的方法在预测中是可行且有效的。

总体上看,本文提出的组合模型预测色谱保留值的精度还不算很高。这可能是受到样本数据少,神经网络训练不够充分,没有充分发挥神经网络的自学习能力,从而影响到预测结果的精度。显然,这正是今后需要认真研究解决的。

本文提出的灰色神经网络组合模型预测色谱保留值的方法,保留了灰色建模允许样本点少,不要求样本有较好的分布规律,计算量少及 BP 网络并行计算、非线性映射能力强等优点。建模时,从多个相关序列预测的情况出发,既考虑各数据序列数据之间趋势方面的信息,又考虑各数据序列之间的关系,在提高预测精度的同时避免了对 GM(1,1)模型的精度检验,拓宽了灰色模型的应用范围。

表 1 模型预测结果比较
Table 1 Comparison of model results

化合物		$V(\text{CH}_3\text{OH})/V(\text{H}_2\text{O})$							误差
		100:0	95:5	90:10	85:15	80:20	75:25	70:30	
		$t=1$	$t=2$	$t=3$	$t=4$	$t=5$	$t=6$	$t=7$	
2-甲基萘	实测值	1.00	1.68	2.84	4.53	7.55	13.1	22.3	0.00
	计算值 ¹⁾	1.00	1.53	2.55	4.25	7.07	11.8	19.6	8.97
	计算值 ²⁾	1.00	1.75	3.03	4.61	8.02	14.2	24.4	6.45
苯并(a)芘	实测值	1.37	2.32	4.00	6.50	11.1	19.8	34.2	0.00
	计算值 ¹⁾	1.37	2.06	3.52	6.01	10.3	17.5	29.8	10.47
	计算值 ²⁾	1.37	2.44	4.35	6.76	11.9	22.0	40.4	9.72
苯并(b)芘	实测值	1.32	2.24	3.79	6.18	10.6	19.7	33.7	0.00
	计算值 ¹⁾	1.32	1.82	3.17	5.50	9.57	16.6	28.9	14.28
	计算值 ²⁾	1.32	2.29	4.01	6.41	11.4	21.8	36.1	7.86
9,10-二甲基蒽	实测值	1.42	2.32	4.00	6.39	10.9	19.3	33.3	0.00
	计算值 ¹⁾	1.42	2.07	3.51	5.95	10.1	17.1	29.0	10.30
	计算值 ²⁾	1.42	2.51	4.39	6.63	11.8	21.7	37.5	9.38
2-乙基蒽	实测值	1.16	2.00	3.61	6.11	10.8	19.8	36.3	0.00
	计算值 ¹⁾	1.16	1.80	3.17	5.58	9.82	17.2	30.3	11.46
	计算值 ²⁾	1.16	2.18	3.98	6.38	11.7	22.2	39.1	8.85
9-苯基蒽	实测值	1.03	1.84	3.47	6.08	11.4	21.2	40.5	0.00
	计算值 ¹⁾	1.03	1.70	3.09	5.61	10.2	18.5	33.6	11.04
	计算值 ²⁾	1.03	2.04	3.91	6.48	12.1	23.1	44.0	9.25

1) 为常规方法计算值; 2) 为本文方法的计算值

参考文献:

- [1] 李一波, 黄小原. 基于遗传算法和神经网络的色谱重叠峰解析[J]. 北京化工大学学报, 2001, 28(3): 53-56.
Li Y B, Huang X Y. Resolution of overlapping chromatographic peaks based on GA and RBFNN[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2001, 28(3): 53-56. (in Chinese)
- [2] 张小吐, 祝惠英. 改进的 GM(1,1) 模型及其在色谱保留值研究中的应用[J]. 分析化学, 1997, 25(5): 582-585.
Zhang X T, Zhu H Y. Application of the improved Grey model GM(1,1) in the study on chromatographic retention[J]. Chinese J Anal Chem, 1997, 25(5): 582-585. (in Chinese)
- [3] 李磊, 吴启勋. 灰色动态模型及其在色谱保留值研究中的应用[J]. 计算机与应用化学, 2003, 20(5): 693-696.
Li L, Wu Q X. The dynamic model of Grey System and its application to the study on chromatographic retention [J]. Computers and Applied Chemistry, 2003, 20(5): 693-696. (in Chinese)
- [4] 李硕, 赵春芳, 吴泽强, 等. 基于人工神经网络的合成脱水长春碱工艺优化研究[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2008, 35(1): 24-28.
Li S, Zhao C F, Wu Z Q, et al. Process optimization of the synthesis of anhydrovinblastine using artificial neural networks[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science, 2008, 35(1): 24-28. (in Chinese)
- [5] 张伟, 李大学. 改进的一般化学习网络内模控制在 CSTR 中的应用[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2009, 36(4): 100-104.
Zhang W, Li D Z. Application of an improved universal learning network internal model control to a continuous stirred tank reactor system[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science, 2009, 36(4): 100-104. (in Chinese)
- [6] Deng J L. Introduction to grey system theory[J]. The Journal of Grey System(UK), 1989, 1(1): 1-24.

- [7] Liu S F, Deng J L. GM(1,1) Coding for exponential series[J]. The Journal of Grey System, 1999, 11(2): 147-152.
- [8] 陈美英, 杨金光. 基于灰色 GM(1,1) 模型的预测研究[J]. 数学的实践与认识, 2009, 39(8): 36-43.
Chen M Y, Yang J G. Based on grey GM(1,1) handan urbanization level forecast[J]. Mathematics in Practice and Theory, 2009, 39(8): 36-43. (in Chinese)
- [9] 汪洋, 余定华, 孙鹏, 等. 基于 BP 神经网络的乳酸脱水制丙烯酸仿真模拟[J]. 化工学报, 2009, 60(1): 83-88.
Wang Y, Yu D H, Sun P, et al. Simulation of preparation of acrylic acid from lactic acid dehydration based on BP neural network[J]. CIESC Journal, 2009, 60(1): 83-88. (in Chinese)
- [10] 余华, 吴文全, 曹亮. BP 神经网络的改进算法及其应用[J]. 电脑知识与技术, 2009, 5(19): 5256-5258.
Yu H, Wu W Q, Cao L. The improves on the standard BP Algorithm and their use[J]. Computer Knowledge and Technology, 2009, 5(19): 5256-5258. (in Chinese)
- [11] 李晶, 吴启勋. 灰色神经网络模型及其应用[J]. 计算机与应用化学, 2007, 24(8): 1078-1080.
Li J, Wu Q X. Grey neural network model and its application[J]. Computers and Applied Chemistry, 2007, 24(8): 1078-1080. (in Chinese)
- [12] 陈龙, 张新政, 袁从贵, 等. MATLAB 神经网络工具箱在河流水质预测中的应用[J]. 五邑大学学报: 自然科学版, 2009, 23(1): 69-73.
Chen L, Zhang X Z, Yuan C G, et al. Application of MATLAB neural network Tool-boy in river water quality prediction[J]. Journal of WUYI University: Natural Science Edition, 2009, 23(1): 69-73. (in Chinese)

Predictive model of chromatographic retention of bases on a combination of grey system theory and artificial neural networks

REN YongLi¹ DONG HaiFeng¹ WU QiXun²

(1. Nationality Teachers College, Qinghai Normal University, Xining Qinghai 810008;

2. Department of Chemistry, Qinghai University for Nationalities, Xining Qinghai 810007, China)

Abstract: The basic grey model GM(1,1) does not require a large number of samples or a high degree of sample distribution, does not require a large amount of computation, and is easy to use. A back propagation (BP) network uses back propagation with learning samples, and has the advantages of being able to carry out parallel calculations, a distributed information memory and error tolerance. In this paper, we describe the combination of the grey prediction method with the neural networks method to establish a combined grey neural network model. This model is used for prediction of chromatographic retention times. Practical tests show that the combined model is conceptually clear, convenient to use, gives a good fit to the data and is accurate in its predictions. It is concluded that the combined model is an improvement on the precision of the GM(1,1) model and enlarges its scope of application.

Key words: grey system theory; neural network; combinatorial prediction model; prediction of chromatographic retention