



پیش‌بینی غلظت عناصر با استفاده از تکنیک طیف‌نمایی القائیده لیزری با بهره‌گیری از روش‌های آماری شبکه عصبی مصنوعی، میانگین متحرک خودبرگشت تجمعی و رگرسیون بردار پشتیبان و ترکیب آنها

محسن رضائی^۱، پروین کریمی^۲ و فاطمه رضائی^{۳*}

۱. گروه مهندسی صنایع، دانشگاه علم و فناوری مازندران، بهشهر

۲. گروه فیزیک، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران

۳. دانشکده فیزیک، دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی، تهران

پست الکترونیکی: fatemehrezaei@kntu.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۱۲/۲۲؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۸/۲۶)

چکیده

در این مقاله، با استفاده از تکنیک طیف‌سنجی فروشکست القائیده لیزری، غلظت‌های عناصر موجود در آلیاژهای استاندارد آلومینیوم به طور کمی اندازه‌گیری شده است. لیزر تپی Nd:YAG در طول موج ۱۰۶۴ nm روی نمونه‌های استاندارد آلومینیوم تابیده شده است و با استفاده از پلاسمای ایجاد شده، تحلیل‌ها انجام شده است. از بین روش‌های مختلف تحلیل جهت برآورد غلظت عناصر موجود در نمونه‌های آلومینیم، روش‌های شبکه عصبی مصنوعی، الگوریتم تخمین گر بردار پشتیبان، میانگین متحرک خودبرگشت تجمعی، مدل رگرسیون بردار پشتیبان مبتنی بر کرنل و مدل ترکیبی KSVR-ARIMA، برای پیش‌بینی غلظت عناصر آهن، مس، روی، منیزیم، منگنز و سیلیس مورد استفاده قرار گرفته‌اند و نتایج به دست آمده از این روش‌ها با هم مقایسه شده‌اند. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که روش ترکیبی KSVR-ARIMA، بهترین مقادیر پیش‌بینی را با کمترین خطا برای اغلب عناصر اشاره شده گزارش می‌کند.

واژه‌های کلیدی: طیف‌نمایی فروشکست القائیده لیزری، آلومینیوم، شبکه عصبی مصنوعی، آریما، رگرسیون بردار پشتیبان

۱. مقدمه

مطالعات آزمایشگاهی بسیاری با استفاده از این روش صورت پذیرفت، به طوری که در دو دهه اخیر پیشرفت‌های بسیاری با بهره‌گیری از این روش به دست آمده است. این تکنیک طیف‌نمایی، یک تپ توان بالای لیزر را برای ایجاد پلازما روی نمونه (در هر نوعی از فاز ماده) به کار می‌گیرد. با تحلیل طیفی

طیف‌سنجی فروشکست القائیده لیزری (LIBS^۱) یک تکنیک تحلیل گسیل اتمی پیشرفته در تحلیل و شناسایی عناصر است. این روش پس از کشف لیزر معرفی شد و از آن زمان به بعد،

۱. Laser induced breakdown spectroscopy

در این مقاله به مطالعه تحلیل کمی آلیاژ آلومینیوم با استفاده از پنج روش آماری شبکه عصبی مصنوعی (ANN^۳)، رگرسیون بردار پشتیبان (SVR^۴)، میانگین متحرک خودبرگشت تجمعی (ARIMA^۵) و رگرسیون بردار پشتیبان کرنلی (KSVR^۶) و ترکیب آنها پرداخته شده است و روش مطلوب گزارش شده است.

۲. چیدمان آزمایش

شکل ۱ طرح کلی نشان دهنده چیدمان آزمایش است. در این آزمایش، از یک لیزر تپی Nd:YAG با طول موج ۱۰۶۴ nm، نرخ تکرار ۱۰ Hz و پهنای تپ ۶ نانوثانیه استفاده شده است. قطر باریکه خروجی ۲/۳ mm و مد آن در حالت TEM₀₀ قرار دارد. تپ لیزر توسط یک عدسی با فاصله کانونی ۲۰ cm روی سطح نمونه متمرکز شده و پلاسمائی در سطح نمونه تولید می‌شود. در این تحقیق، نمونه مورد نظر برای آزمایش، هفت نمونه آلیاژ متفاوت آلومینیوم استاندارد است. عناصر سازنده این آلیاژها، عناصر Zn, Si, Cu, Mn, Mg, Fe است که خط‌های طیفی قوی آنها به ترتیب عبارت است از:

$Zn (334/50 \text{ nm}), Mn (257/61 \text{ nm}), Mg (285/21 \text{ nm}), Cu (324/75 \text{ nm}), Si (288/15 \text{ nm}), Fe (274/64 \text{ nm})$

در جدول ۱ نمونه‌های مختلف آلیاژ استاندارد آلومینیوم با عناصر سازنده آن نشان داده شده است. نمونه‌های استاندارد آلومینیوم از شرکت استاندارد رازی خریداری شده‌اند. برای محاسبه نسبت طیف‌های عناصر به نوبه، خطوط قوی آلومینیوم، به‌عنوان عنصر غالب انتخاب شدند که شامل ۴ خط قوی آلومینیوم در طول موج‌های ۳۰۹، ۲۷، ۳۹۶، ۱۵، ۳۹۴، ۴۰ nm و ۳۰۸، ۲۱ هستند. با تکرار آزمایش‌ها، مشاهده شد که برای چهار عنصر Si, Cu, Mg, Mn زمان تأخیری بهینه تقریباً ۶۰۰۰ تا ۶۵۰۰ نانوثانیه است ولی برای دو عنصر Fe و Zn زمان تأخیری بهینه، ۲۰۰۰ نانوثانیه است. بعد از تنظیم چیدمان اولین آزمایش با زمان تأخیری ۶۰۰۰ نانوثانیه، مجموعاً ۸۹ طیف و با زمان

نور گسیل شده از پلاسمای می‌توان عناصر و ترکیبات شیمیایی موجود در نمونه را آشکارسازی کرد. به دلیل نقش پلاسمای در این روش، گاهی به این روش "طیف‌سنجی پلاسمای لیزری" نیز گفته می‌شود. تحلیل طیفی نور گسیل شده مانند یک "اثر انگشت" برای عناصر موجود در نمونه است. علاقه به این روش به دلیل ویژگی‌های خاص آن است که آن را از روش‌های متداول نظیر APXS^۱، XRF^۲ که تحلیل با آنها ساعت‌ها طول می‌کشد، متمایز ساخته است. چیدمان آزمایش در این روش بسیار ساده است، مطالعه روی نمونه در فشار و دمای اتاق بدون احتیاج به پیش آماده‌سازی ماده می‌تواند صورت گیرد و مقدار بسیار کمی از ماده (در حد μg یا ng) برای تجزیه و تحلیل عنصری نمونه کافی خواهد بود. تجزیه و تحلیل آنی و سریع عناصر در مواد و همچنین مشخصه غیر تماسی این روش در مواردی که امکان بررسی و عنصری آنها از نزدیک میسر نیست، از مزایای دیگر این روش است. بیشترین مقداری که در این روش می‌توان آشکارسازی کرد در مرتبه ppm است. استفاده از تپ‌های فوق کوتاه ps و fs، تغییر فشار، تغییر ترکیبات گاز احاطه کننده پلاسمای، تغییر دمای نمونه و همچنین تغییر خصوصیات لیزری از جمله کارهای صورت گرفته در این زمینه هستند. علاوه بر این، استفاده از تپ‌های دوتائی ns-ns و ns-fs باعث افزایش قابل توجهی در شدت گسیل اتمی شده است. دقت این تکنیک وابسته به همگنی نمونه و شرایط دیگر نظیر فضای اطراف، پارامترهای فیزیکی و ترکیب ماتریس نمونه است. اگر این شرایط به خوبی کنترل شود دقت این تکنیک بسیار بالا خواهد بود. به طور کلی، روش LIBS تکنیکی مؤثر در اندازه‌گیری‌های کمی و کیفی طیف‌های گسیل شده از عناصر مختلف در اثر پلاسمای ایجاد شده ناشی از کندگی لیزر است [۱]. کاربردهای گسترده این روش در زمینه‌های مختلفی از جمله بیولوژی [۲]، باستان‌شناسی [۳]، تحلیل فلزات [۴-۶]، زمین‌شناسی [۷]، سنگ و خاک و رسوبات [۸]، زیست پزشکی [۹] و مخلوط‌های گازی و آئروسول‌ها [۱۰] گزارش شده است.

۳. Artificial neural network

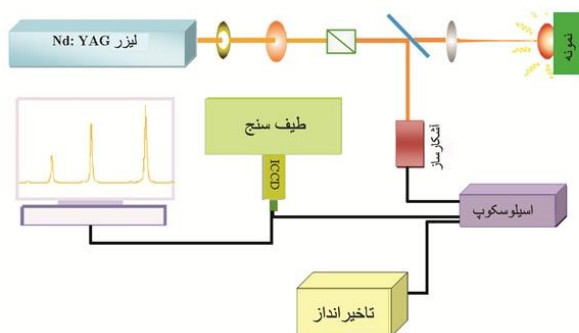
۴. Support vector regression

۵. Autoregressive integrated moving average

۶. Kernelized support vector regression

۱. Alpha particle X-ray spectrometer

۲. X-ray fluorescence



شکل ۱. نمایی از چیدمان آزمایش LIBS جهت اندازه‌گیری غلظت نمونه‌های آلومینیوم.

جدول ۱. نمونه‌های استاندارد آلیاژ آلومینیوم با ذکر غلظت عناصر سازنده آنها.

شماره نمونه	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Al
۹۹/۱۲۰	۰/۰۹۸	۰/۰۱۸	۰/۰۴۵	۰/۲۴	۰/۱۹	۰/۲۸	۱۱۰۰
۹۴/۱۴۷	۰/۰۲۹	۰/۰۶۵	۰/۲۲۵	۳/۴۳	۰/۵۸۲	۰/۸۹۵	۲۰۱۷
۹۵/۷۳۱	۰/۳۶	۱/۰۹	۱/۶۸	۰/۳۳	۰/۵۱۷	۰/۲۳۰	۳۰۰۴
۹۳/۷۳۷	۰/۱۸	۰/۲۵	۰/۰۷	۰/۳۰	۰/۷۵	۴/۵۵	۴۰۴۳
۹۸/۲۰۰	۰/۰۲۰	۱/۱۶	۰/۲۴	۰/۰۷	۰/۱۸	۰/۰۹۷	۵۳۵۷
۹۶/۲۱۱	۰/۳۲	۱/۰۳	۰/۴۴	۰/۳۶	۰/۴۱	۰/۹۳	۶۰۱۰
۸۹/۹۵۱	۴/۱۵	۴/۳۴	۰/۱۷	۰/۶۷	۰/۳۲	۰/۱۸	۷۰۷۹

طیف‌سنج در حدود 0.2 nm و بازه طیف‌گیری 200 nm تا 800 nm است که در این بازه، شدت عناصر و یون‌های مختلف Al , Si , Zn , Fe , Mg , Cu , Mn در بازه طیفی $250\text{--}400 \text{ nm}$ قابل اندازه‌گیری هستند.

۳. محاسبات آماری

به طور کلی، روش‌های آماری متعددی از قبیل شبکه عصبی، رگرسیون خطی چندگانه (MLR^1)، تحلیل مؤلفه‌های اصلی (PCA^2)، میانگین متحرک خود برگشت تجمعی، مدل رگرسیون بردار پشتیبان و روش‌های ترکیبی جهت پیش‌بینی پارامترهای مجهول به کار می‌روند. در این پژوهش، از پنج مدل آماری میانگین متحرک خود برگشت تجمعی یا آریمای، شبکه عصبی مصنوعی، مدل رگرسیون بردار پشتیبان (خطی و کرنلی) و

تأخیری 2000 نانوثانیه مجموعاً 87 nm طیف حاصل شد. در طول آزمایش، نمونه در جهت عمود بر پرتو لیزر حرکت کرده و هر تب به نقطه جدیدی از نمونه برخورد می‌کند. به منظور انجام محاسبات آماری، سطح زیر نمودار طیف‌ها برای هر خط مورد تحلیل محاسبه می‌شود و تابش زمینه از آنها کسر می‌شود و بدین ترتیب، بهترین رگرسیون به دست می‌آید. این سطح زیر نمودار به عنوان شدت خط طیفی لحاظ می‌شود. غلظت نمونه‌ها از آنجا که استاندارد هستند، کاملاً مشخص است که در جدول ۱ مقادیر آنها ذکر شده است. انرژی تب اندازه‌گیری شده 50 mJ است. نور تابش شده از پلاسما از طریق یک عدسی با فاصله کانونی 35 mm به داخل یک فیبرنوری متمرکز شده و از طریق فیبر به یک طیف‌سنج از نوع اشل (Echelle) مجهز به دوربین ICCD، جهت تجزیه و تحلیل اطلاعات طیفی انتقال می‌یابد. در این آزمایش‌ها، زمان نورگیری برابر با 5 میکروثانیه است. قدرت تفکیک‌پذیری

۱. Multiple linear regression

۲. Principal component analysis

پارامترهای مدل است که می‌توان از روش حداقل مربعات استفاده کرد. در صورت غیرخطی بودن مدل نسبت به پارامترها، از روش‌های تخمین غیرخطی استفاده می‌شود. مرحله سوم: فرایند تشخیص است که در این مرحله، مدل از نظر برازش در مورد باقی‌مانده‌های مدل با انجام آزمون ایستایی کنترل می‌شود. در صورت نامناسب بودن، مدل باید تصحیح شود و روش‌های تشخیصی برای بهبود کارکرد مدل مورد استفاده قرار گیرد. مرحله چهارم: پیش‌بینی کوتاه مدت سری‌های زمانی است که با مدل نهایی به‌دست آمده مورد بررسی قرار می‌گیرد. لازم به ذکر است که نکته مهم در این روش این است که ARIMA یک روش تکرار است به طوری که اگر مدل اولیه تشخیص درست عمل نکند، باید دوباره به مرحله سوم، تشخیص آزمایشی، بازگشته و مدل جدید و بهتری را به‌دست آورد و در ادامه پارامترهای مدل جدید را تخمین زد که با توجه به آنها کارا و مناسب بودن مدل بررسی می‌شود. این چرخه چهار مرحله‌ای تا زمانی که مدل مناسب برای پیش‌بینی بازه‌های سری زمانی در آینده یافت نشود، ادامه خواهد یافت. البته این روش برای داده‌های ناپیوسته، پیوسته و مقطعی هم کاربرد دارد به طوری که باید در فاصله‌های زمانی مساوی، مورد استفاده قرار گیرد. در توصیف محاسبات به کار رفته در این مدل باید گفت، این مدل همان ARMA است با این تفاوت که جزء تفاضل‌گیری هم به آن افزوده شده است که از رابطه زیر پیروی می‌کند:

$$X_t = X_{t-d} + \alpha_1 X_{t-1} + \alpha_2 X_{t-2} + \dots + \alpha_p X_{t-p} - \beta_1 \varepsilon_{t-1} - \beta_2 \varepsilon_{t-2} - \beta_3 \varepsilon_{t-3} - \dots - \beta_q \varepsilon_{t-q}, \quad (1)$$

در رابطه (۱)، $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_p$ ضرایب ثابت رگرسیون خودکار و $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_q$ ضرایب ثابت مدل میانگین متحرک هستند. در مدل ARIMA(p,d,q) با درجه تفاضل‌گیری d، پارامتر مرتبه خودرگرسیون را با p و پارامتر میانگین متحرک را با q نمایش می‌دهند که با سعی و خطا به‌دست می‌آیند [۱۱].

۳.۲. مدل‌های SVR و KSVR

مدل رگرسیون بردار پشتیبان (SVR) الگوریتم رگرسیون مبتنی

ترکیب آریمما با KSVR، جهت پیش‌بینی غلظت عناصر سازنده آلیاژهای مختلف آلومینیوم استفاده شده است.

در این پژوهش، یک نمونه استاندارد به عنوان مجهول استفاده شده است که غلظت آن پیش‌بینی می‌شود. در کلیه این روش‌ها، با استفاده از شش نمونه استاندارد مدنظر، شبکه عصبی یا آریمما، SVR و KSVR و مدل ترکیبی ساخته می‌شود. ورودی این روش‌ها، شدت‌های خطوط طیفی موردتحلیل است که همان سطح زیر نمودار کسر شده از تابش زمینه است و خروجی غلظت عناصر است.

۳.۱. مدل ARIMA

در علم آمار چندین مدل برای شبیه‌سازی داده‌های مرتب شده بر حسب زمان مورد استفاده قرار می‌گیرد. چهار مدل خود بازگشت (AR^1) ، میانگین متحرک (MA^2) ، میانگین متحرک خودبازگشت $(ARMA^3)$ و میانگین متحرک خودبازگشت تجمعی (ARIMA) از معروف‌ترین روش‌های مورد استفاده هستند [۱۱].

روش میانگین متحرک خود بازگشت تجمعی یکی از متداول‌ترین مدل‌های تحلیل پیش‌بینی در سری‌های زمانی است [۱۲]. این روش برای اولین بار در سال ۱۹۷۰ توسط جی. ای. پی باکس و جی. ام جنکینز ارائه شد [۱۱]. در برخی از روش‌های آماری، داده‌ها و مشاهدات از همدیگر مستقل هستند ولی در زمینه‌های دیگری همچون تجارت و اقتصاد، مهندسی و علوم پایه، بیشتر داده‌ها به شکل سری‌های زمانی دیده می‌شوند. این داده‌ها به‌طور متوالی به هم وابسته هستند و اندازه‌گیری این وابستگی در بازه‌های زمانی مساوی صورت می‌گیرد. مراحل تجزیه و تحلیل سری‌های زمانی شامل شناسایی تکراری، برآورد، تشخیص و پیش‌بینی است [۱۳]. این مراحل به‌طور مختصر بدین شرح است: مرحله اول: تمرکز بر شناسایی داده‌های ایستا است. جهت سنجش ایستایی و حذف روندها می‌توان از آزمون دیکی فولر تعمیم یافته استفاده کرد [۱۴]. در صورت ایستا نبودن با متمایز کردن، داده اولیه را می‌توان ایستا کرد. مرحله دوم: تخمین

۱. Auto regressive

۲. Moving average

۳. Autoregressive moving average

آن دارد که کاملاً با محاسبات کامپیوتری متفاوت است. مغز انسان مانند یک پردازنده موازی، پیچیده و غیرخطی است که توانایی اداره کردن نرون‌ها، به عنوان اعضای تشکیل دهنده اش را دارد مغز انسان ساختار بسیار قوی دارد و توانایی ساخت و ایجاد قوانینی در درون خود را دارد که به تجربه اشاره می‌کند. یک نرون مانند یک مغز شکل‌پذیر است و ویژگی شکل‌پذیری و هماهنگی با محیط اطرافش را دارد. در یک حالت عمومی، شبکه عصبی مصنوعی یک ماشین پردازنده و به عنوان یک مدل از راهی است که مغز یک عملکرد خاص را اجرا می‌کند. اجرای شبکه از طریق فرایندی که به یادگیری اطلاق می‌شود، انجام می‌شود و دستورالعملی که برای اجرای یادگیری به کار می‌گیرد الگوریتم یادگیری^۲ نامیده می‌شود. این عملکرد برای تغییر وزن‌ها (سیناپس - اتصالات بین نرون‌ها) برای رسیدن به یک طراحی مطلوب است. حتی شبکه ممکن است که توپولوژی خود را تغییر دهد تا به این هدف دست یابد. به این طریق که نرون‌ها می‌توانند بمیرند و شدت قدرت سیناپس‌ها نیز تغییر کند. با توجه به قابلیت اکتشاف روابط غیرخطی بین متغیرها، شبکه عصبی مصنوعی یک روش کارا جهت پیش‌بینی در مقایسه با روش‌های خطی سنتی است [۱۹].

۳.۴. مدل ترکیبی KSVR-ARIMA

امروزه، استفاده از مدل‌های ترکیبی، کمک شایانی در کاهش زمان، افزایش دقت و پیش‌بینی‌های دقیق‌تر کرده است. در این تحقیق، پس از محاسبات غلظت با استفاده روش‌های آماری مجزای ARIMA و KSVR، غلظت عناصر آلیاژ آلومینیوم با استفاده از ترکیب این دو مدل نیز برآورد شده است. یعنی ابتدا، با مدل KSVR نتایج پیش‌بینی به‌دست می‌آید، سپس اختلاف این مقادیر پیش‌بینی نسبت به مقدار واقعی حساب می‌شود. نتایج به‌دست آمده به‌عنوان مقادیر باقی‌مانده در نظر گرفته می‌شود. در ادامه، مقادیر باقی‌مانده با مدل ARIMA پیش‌بینی می‌شود. سپس مقادیر پیش‌بینی شده با دو روش ARIMA و KSVR با هم جمع می‌شوند و مقدار پیش‌بینی نهایی را تشکیل می‌دهند. در نهایت، برای اندازه‌گیری خطا،

بر کرنل است که بر اساس روش ماشین بردار پشتیبان (SVM^۱) ساخته شده است [۱۵]. ماشین‌های بردار پشتیبان برای مسائل طبقه‌بندی به کار می‌روند و بعدها الگوریتم آنها برای کار با مسائل رگرسیون یا تخمین داده‌ها توسعه یافته است که به این الگوریتم جدید، رگرسیون بردار پشتیبان می‌گویند. در این روش، مجموعه‌ای از داده‌ها به شکل $(x_1, y_1), \dots, (x_n, y_n)$ به عنوان آموزش داده می‌شوند که در این تحقیق، x_n ها ورودی‌های طیف و y_n ها شدت‌های مربوطه هستند و n نیز تعداد نمونه‌ها است. در مدل SVR غیرخطی، داده‌ها به فضایی با ابعاد بزرگ‌تر توسط توابع کرنل انتقال می‌یابند. تابع تخمین‌گر می‌تواند توسط تابع کرنل به صورت تابعی بین ورودی و خروجی با کمترین خطای ممکن ارتباط برقرار کند [۱۶].

$$y = \sum_{i=1}^l (\alpha_n - \alpha_n^*) \cdot K(x_n, x) + b, \quad (2)$$

در معادله بالا، b جمله سووید، K تابع کرنل، α_n و α_n^* ضرایب غیرمنفی برای هر مشاهده x_n هستند. به طور کلی، تابع کرنل می‌تواند به صورت خطی، گوسی و چندجمله‌ای باشد. به عنوان مثال، کرنل چندجمله‌ای از معادله زیر به دست می‌آید:

$$K(x_n, x) = (x_n \cdot x)^d \quad d=2, 3, \dots \quad (3)$$

همچنین، کرنل گوسی به صورت تابع زیر نمایش داده می‌شود [۱۷]:

$$K(x_n, x_j) = \exp\left(-\frac{\|x_n - x_j\|^2}{2\sigma^2}\right), \quad (4)$$

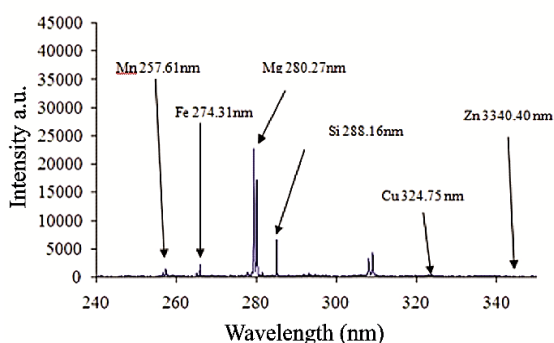
در روابط بالا، x_n و x_j بردارهای پشتیبان m و n ام و σ پهنای تابع کرنل است. لازم به ذکر است که در این پژوهش، جهت یافتن بهترین تابع کرنل، از آزمون خطا و آزمایش استفاده شده است.

۳.۳. مدل شبکه عصبی مصنوعی

شبکه‌های عصبی مصنوعی (ANN) ابزارهای محاسبات ریاضیاتی هستند که برای بسیاری از مسائل واقعی و پیچیده مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۸]. شبکه‌های عصبی مصنوعی عموماً اشاره به شبکه‌های عصبی برگرفته شده از مغز انسان و نحوه محاسبات در

۲. Learning Algorithm

۱. Support vector machine



شکل ۲. نمونه‌ای از طیف آلیاژ آلومینیوم با عناصر سازنده آن در طول موج‌های مختلف.

نمایش عناصر سازنده آن در شکل ۲ نشان داده شده است.

برای روش آریمای، بایستی داده‌ها ایستا و مانا باشند. بدین منظور از آزمون دیکی-فولر تعمیم یافته استفاده می‌شود تا شاخص p برآورد شود که نتایج آن در جدول ۲ ارائه شده است. شایان ذکر است که اگر شاخص p کمتر از ۰/۰۵ باشد، داده‌ها قابل قبول و مانا هستند؛ مثل داده‌های مربوط به عناصر Si و Zn. اگر شاخص p بیشتر از ۰/۰۵ باشد، داده‌ها مانا نیستند. لذا، از روش تفاضل‌گیری استفاده می‌شود، یعنی داده‌ها را از داده اولیه کم کرده که به آن تفاضل مرتبه اول می‌گویند و اگر نتیجه مطلوب حاصل نشد از تفاضل مرتبه دوم استفاده می‌شود تا به داده‌های مانا دست یابیده شود. بایستی خاطر نشان کرد که در محاسبات این مقاله، تفاضل مرتبه اول، جهت نائل شدن به داده‌های مانا کافی بوده است.

پس از ماناسازی داده‌ها، نتایج مربوط به پیش‌بینی غلظت و محاسبه خطاهای MAE و MSE در روش آماری میانگین متحرک خودبرگشت تجمعی (ARIMA) در جدول ۳ برای عنصر نوعی Mn ارائه شده است. لازم به ذکر است که مقدار غلظت واقعی مربوط به نمونه آزمون برای این عنصر برابر با ۰/۴۴ بوده است. همانطور که به وضوح در این جدول مشاهده می‌شود، کمترین خطا با بیشینه دقت مربوط به $ARIMA(0,1,1)$ است که با رنگ قرمز نشان داده شده است.

در این تحقیق، از مدل شبکه عصبی پرسپترون از نوع پیش‌خور پس‌انتشار جهت پیش‌بینی غلظت عناصر بهره‌برده شده است. به‌منظور انتخاب الگوریتم یادگیری برای آموزش

مقدارهای پیش‌بینی شده نهایی با مقادیر واقعی ارزیابی می‌شوند.

۴. معیارهای ارزیابی خطا

در این مطالعه، برای مقایسه قدرت پیش‌بینی و انتخاب بهترین روش، از معیارهای مختلفی برای ارزیابی خطا از جمله خطای میانگین مربعی (MSE^1)، ریشه میانگین مربعی خطا ($RMSE^2$) و میانگین قدر مطلق خطا (MAE^3) استفاده می‌شود که به صورت‌های زیر تعریف می‌شوند [۲۰]:

خطای میانگین مربعی (MSE)

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - f_i)^2, \quad (5)$$

ریشه میانگین مربعی خطا ($RMSE$) [۲۱]:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - f_i)^2}, \quad (6)$$

میانگین قدر مطلق خطا (MAE) [۲۲]:

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i - f_i|, \quad (7)$$

که در رابطه‌های بالا، y_i و f_i به ترتیب، داده‌های پیش‌بینی شده، داده‌های واقعی و نیز n تعداد داده‌ها است.

۵. نتایج و بحث

نمونه‌ای از طیف‌های حاصل از آلیاژهای آلومینیوم استاندارد با

۱. Mean square error

۲. Root mean square error

۳. Mean absolute error

جدول ۲. شاخص p و داده‌های اولیه و نیز تفاضل مرتبه اول برای عناصر با $p < 0.05$.

عناصر	مقادیر شاخص p	
	داده های اولیه	اولین تفاضل
Mn	۰/۰۷۵	۰/۰۰۳
Si	۰/۰۴۷	-
Zn	۰/۰۴۲	-
Fe	۰/۴۱۷	۰/۰۰۱
Cu	۰/۰۶۲	۰/۰۰۱
Mg	۰/۱۷۱	۰/۰۰۸

جدول ۳. نتایج پیش‌بینی غلظت عنصر Mn با غلظت واقعی ۰/۴۴ در آلیاژ آلومینیوم و محاسبه خطاهای پیش‌بینی با استفاده از مدل آریمای.

مدل‌های آریمای	غلظت پیش‌بینی شده	مقادیر خطا	
		MSE	MAE
ARIMA(0,1,0)	۰/۳۵۷	۰/۰۰۶	۰/۰۸۳
ARIMA(0,1,1)	۰/۴۱۴	۰/۰۰۱	۰/۰۲۶
ARIMA(0,1,2)	۰/۴۰۳	۰/۰۰۱	۰/۰۳۷
ARIMA(1,1,0)	۰/۲۷۱	۰/۰۲۸	۰/۱۶۹
ARIMA(1,1,1)	۰/۱۴۷	۰/۰۸۵	۰/۲۹۳
ARIMA(1,1,2)	۰/۳۲۴	۰/۰۱۳	۰/۱۱۶
ARIMA(2,1,0)	۰/۲۸۷	۰/۰۲۳	۰/۱۵۳
ARIMA(2,1,1)	۰/۲۶۷	۰/۰۲۹	۰/۱۷۳
ARIMA(2,1,2)	۰/۲۵۳	۰/۰۳۴	۰/۱۸۷

خطای شبکه نسبت به پارامترهای آن است، به دست آمده و وزن‌ها به‌روز می‌شوند. سپس مجدداً خطای شبکه به دست می‌آید و این الگوریتم بارها تکرار می‌شود تا جایی که کمترین کارایی به دست آید و یا به حداکثر تعداد انجام آموزش منجر شود.

جهت انتخاب بهترین توابع انتقال، با استفاده از رویکرد سعی و خطا و پس از بارها تکرار آزمایش‌ها، بهترین توابع انتقال برای هر یک از عناصر در نظر گرفته شده‌اند که نتایج در جدول ۴ نشان داده شده است.

با مروری بر ادبیات این حوزه می‌توان دریافت که به‌ندرت اتفاق می‌افتد که شبکه‌ای بیش از یک لایه مخفی نیاز داشته باشد [۲۴]. همچنین تعداد نرون‌های لایه مخفی را می‌توان با

شبکه طراحی شده، از الگوریتم «لونبرگ-مارکوارت» استفاده شده که بهترین الگوریتم آموزشی توصیه‌شده است [۲۳]. الگوریتم لونبرگ-مارکوارت توسط لونبرگ و در سال ۱۹۴۴ ارائه شده است. این الگوریتم بر مبنای الگوریتم‌های نیوتن و گرادیان نزولی است. این روش یکی از قدرتمندترین الگوریتم‌ها برای آموزش شبکه‌های عصبی مصنوعی است که نسبت به سایر الگوریتم‌های آموزشی بسیار سریع‌تر به سمت همگرایی می‌رود. این الگوریتم بر مبنای تکرار و با توجه به کمینه کردن مجموع مربعات خطاها کار می‌کند. مراحل این الگوریتم به این صورت است که ابتدا ورودی‌ها به شبکه ارائه شده و وزن‌های اولیه به دست می‌آید. سپس خروجی شبکه و خطا محاسبه می‌شود. بعد ماتریس ژاکوبین که مشتق مرتبه اول

جدول ۴. بهترین توابع انتقال لایه‌های شبکه برای عناصر مختلف

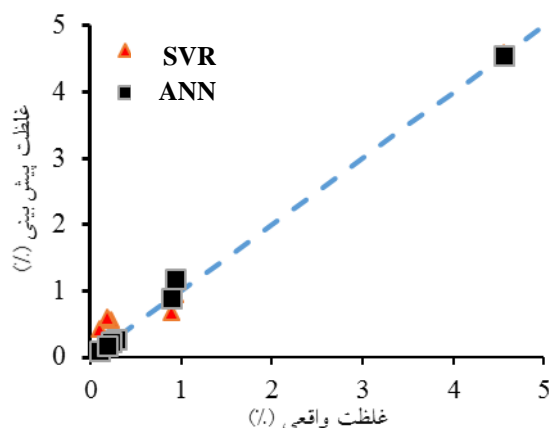
	توابع انتقال	
	لایه پنهان	لایه خروجی
Mn	خطی	خطی
Si	خطی	خطی
Zn	لگاریتم سیگموئید	تانژانت سیگموئید
Fe	خطی	خطی
Cu	تانژانت سیگموئید	خطی
Mg	لگاریتم سیگموئید	لگاریتم سیگموئید

جدول ۵. انتخاب تعداد نرون‌های لایه پنهان برای عناصر مختلف.

		تعداد نرون‌های لایه پنهان									
		۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰
Mg	MSE	۱/۷۱۰	۱/۹۹۵	۱/۷۲۵	۱/۳۷۸	۱/۳۹۳	۱/۳۷۸	۱/۴۰۶	۱/۳۸۶	۱/۳۸۱	۱/۴۹۱
	MAE	۱/۲۴۷	۱/۳۱۳	۱/۳۱۳	۱/۱۷۴	۱/۱۸۰	۱/۱۷۴	۱/۱۸۵	۱/۱۷۷	۱/۱۷۵	۱/۲۰۹
Fe	MSE	۰/۰۱۶	۰/۰۲۱	۰/۰۲۹	۰/۰۳۳	۰/۰۴۰	۰/۰۴۰	۰/۰۳۳	۰/۰۶۶	۰/۰۹۰	۰/۰۷۷
	MAE	۰/۰۹۳	۰/۱۱۰	۰/۱۱۳	۰/۱۴۹	۰/۱۵۹	۰/۱۶۳	۰/۱۴۸	۰/۲۱۵	۰/۲۴۲	۰/۲۱۳
Si	MSE	۰/۱۴۲	۰/۳۳۰	۰/۴۷۸	۰/۸۷۳	۱/۸۰۷	۱/۲۳۶	۱/۸۶۹	۲/۶۵۰	۲/۳۳۸	۲/۰۴۶
	MAE	۰/۳۰۶	۰/۴۸۴	۰/۴۶۷	۰/۸۳۶	۰/۹۰۵	۰/۹۳۶	۱/۱۱۰	۱/۲۲۷	۱/۲۱۰	۱/۲۳۰
Mn	MSE	۰/۰۶۳	۰/۳۳۸	۰/۴۶۲	۰/۳۳۵	۰/۵۲۴	۰/۴۰۹	۰/۸۶۲	۱/۱۰۸	۰/۵۴۹	۰/۸۳۵
	MAE	۰/۲۰۷	۰/۴۵۳	۰/۵۰۵	۰/۴۴۴	۰/۵۰۴	۰/۵۱۹	۰/۶۶۸	۰/۷۸۷	۰/۵۴۱	۰/۷۳۳
Cu	MSE	۰/۰۴۰	۰/۰۵۶	۰/۰۳۳	۰/۰۶۲	۰/۰۴۹	۰/۰۷۷	۰/۰۹۳	۰/۱۵۷	۰/۰۸۹	۰/۱۰۳
	MAE	۰/۱۸۰	۰/۲۱۲	۰/۱۴۸	۰/۲۲۲	۰/۱۸۰	۰/۲۴۹	۰/۲۷۲	۰/۳۱۰	۰/۲۶۸	۰/۲۸۳
Zn	MSE	۰/۱۰۵	۰/۴۵۷	۱/۰۳۶	۰/۴۰۴	۱/۰۴۸	۱/۰۳۴	۱/۴۷۹	۰/۲۴۱	۰/۵۶۴	۰/۰۸۴
	MAE	۰/۳۱۲	۰/۴۳۶	۰/۵۸۲	۰/۴۲۶	۰/۵۳۰	۰/۵۲۷	۰/۷۰۵	۰/۳۵۳	۰/۴۴۷	۰/۲۸۸

مربوط به این روش در جدول ۵ نشان داده شده است. به طور مشابه از رویکرد رگرسیون بردار پشتیبان (SVR) جهت پیش‌بینی غلظت عناصر استفاده شده است. نتایج مربوط به پیش‌بینی این روش در مقایسه با روش شبکه عصبی برای عنصر Si به عنوان نمونه، در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. همان‌طور که این شکل نشان می‌دهد نتایج پیش‌بینی این دو روش برای برخی از نقاط تقریباً مشابه هم بوده و روی هم منطبق شده‌اند.

استفاده از رویکرد سعی و خطا به دست آورد [۲۵]. نتایج مربوط به انتخاب تعداد نرون‌های لایه مخفی برای عناصر مختلف در جدول ۵ نشان داده شده است. به عنوان مثال برای عناصر Mg و Fe به ترتیب به ازای ۶ و ۱ نرون، کمترین خطا حاصل شده است. طبق رویکردهای مطرح شده، در این تحقیق نیز برای هر یک از عناصر، پارامترهای مورد نیاز مربوط به طراحی شبکه عصبی جهت پیش‌بینی غلظت آنها به دست آمده‌اند. نتایج نهایی



شکل ۳. مقایسه روش‌های شبکه عصبی و رگرسیون بردار پشتیبان جهت پیش‌بینی غلظت عنصر Si.

جدول ۶. نتایج مربوط به محاسبه خطا و غلظت پیش‌بینی شده برای عناصر مختلف آلیاژ آلومینیوم با استفاده از روش آماری KSVR با بهره‌گیری از کرنل‌های مختلف.

عناصر	غلظت واقعی	خطی		چند جمله‌ای			گوسی			
		غلظت پیش‌بینی شده	مقادیر خطا		غلظت پیش‌بینی شده	مقادیر خطا		غلظت پیش‌بینی شده	مقادیر خطا	
			MSE	MAE		MSE	MAE		MSE	MAE
Mn	۰/۴۴	۰/۹۰۵	۰/۲۱۶	۰/۴۶۵	۰/۴۰۵	۰/۰۰۱	۰/۰۳۵	۰/۱۷۶	۰/۰۶۹	۰/۲۶۳
Si	۰/۹۳	۱/۰۳۸	۰/۰۱۱	۰/۱۰۸	۱/۰۳۸	۰/۰۱۱	۰/۱۰۸	۰/۴۷۴	۰/۲۰۷	۰/۴۵۵
Zn	۰/۳۲	۱/۰۴۲	۰/۵۲۲	۰/۷۲۲	۰/۸۰۶	۰/۲۳۶	۰/۴۸۶	۰/۲	۰/۰۱۴	۰/۱۱۹
Fe	۰/۴۱	۰/۶۸۹	۰/۰۷۸	۰/۲۷۹	۰/۴۲۳	۰/۰۰۱	۰/۰۱۳	۰/۴۲۱	۰/۰۰۱	۰/۰۱۱
Cu	۰/۳۶	۰/۱۸۵	۰/۰۳	۰/۱۷۴	۰/۸۴	۰/۲۳	۰/۴۸	۰/۴۰۴	۰/۰۰۲	۰/۰۴۴
Mg	۱/۰۳	۱/۲۵۹	۰/۰۵۲	۰/۲۲۹	۱/۲۵۹	۰/۰۵۲	۰/۲۲۹	۰/۷۸۷	۰/۰۵۸	۰/۲۴۲

مربوط به عنصر Zn با کرنل خطی است. دلیل این خطای بالا نیز، غلظت نسبتاً زیاد این عنصر است که نیاز به تصحیح خودجذبی در محاسبه شدت‌ها دارد که این امر سبب افزایش دقت تحلیل‌های آماری می‌شود [۴].

جدول ۷، نتایج مربوط به محاسبه خطاهای مربوط به کلیه روش‌های SVR، شبکه عصبی، آریمما، KSVR و ترکیب این دو را نشان می‌دهد تا بهترین روش را به عنوان روش دقیق تحلیل کمی معرفی کند. همچنین، در این جدول مقادیر مربوط به غلظت‌های واقعی و پیش‌بینی شده درج شده تا دقت روش‌ها برآورد شود. با مقایسه خطاهای محاسبه شده و غلظت‌های پیش‌بینی شده، می‌توان چنین نتیجه گرفت که مدل

خطاهای مربوط به روش آماری KSVR با سه مدل کرنل خطی، چندجمله‌ای و گوسی مربوط به کلیه عناصر با ذکر غلظت پیش‌بینی شده در جدول ۶ نشان داده شده است. همانطور که در این جدول مشاهده می‌شود برای عنصر Mn بهترین دقت، متعلق به کرنل چندجمله‌ای است. به علاوه، کرنل‌های خطی و چندجمله‌ای در عناصر Si و Mg نتایج مشابهی ارائه می‌دهند. به علاوه، بهترین کرنل برای عناصر Zn و Fe گوسی است. در این جداول بهترین نتایج با رنگ قرمز نشان داده شده‌اند. شایان ذکر است که کمترین خطا مربوط به عنصر آهن با کرنل گوسی است. دلیل این امر غلظت نسبتاً پایین آهن در آلیاژ مدنظر است. همچنین، بیشترین خطا

جدول ۷. مقایسه‌ای بین مقادیر پیش‌بینی شده و خطاهای کلیه روش‌های SVR، ANN، KSVR، ARIMA و KSVR-ARIMA به منظور برآورد دقیق‌ترین روش جهت تحلیل کمی در تکنیک LIBS.

روش آماری	Mn				Si			
	غلظت پیش‌بینی شده	غلظت واقعی	مقادیر خطا		غلظت پیش‌بینی شده	غلظت واقعی	مقادیر خطا	
			MSE	MAE			MSE	MAE
ANN	۰/۵۰۶		۰/۰۶۳	۰/۲۰۶	۱/۱۸۳		۰/۱۴۲	۰/۳۰۵
SVR	۰/۲۰۷		۰/۰۵۴	۰/۲۳۳	۰/۹۵۰		۰/۰۰۰۴	۰/۰۲۰
KSVR	۰/۴۰۵	۰/۴۴	۰/۰۰۱	۰/۰۳۵	۱/۰۳۹	۰/۹۳	۰/۰۱۱	۰/۱۰۸
ARIMA	۰/۴۱۴		۰/۰۰۰۶	۰/۰۲۶	۱/۰۰۲		۰/۰۰۵	۰/۰۷۲
KSVR-ARIMA	۰/۴۳۹		۱E-۰۶	۱E-۰۳	۱/۰۰۲		۰/۰۰۵	۰/۰۷۱
روش آماری	Fe				Cu			
	غلظت پیش‌بینی شده	غلظت واقعی	مقادیر خطا		غلظت پیش‌بینی شده	غلظت واقعی	مقادیر خطا	
			MSE	MAE			MSE	MAE
ANN	۰/۴۳۴		۰/۰۱۶	۰/۰۹۳	۰/۲۲۰		۰/۰۳۳	۰/۱۴۷
SVR	۰/۵۸۱		۰/۰۲۹	۰/۱۷۰	۰/۵۰۱		۰/۰۲۰	۰/۱۴۱
KSVR	۰/۴۲۲	۰/۴۱	۰/۰۰۰۱	۰/۰۱۱	۰/۴۰۵	۰/۳۶	۰/۰۰۲	۰/۰۴۴
ARIMA	۰/۴۱۰		۷E-۰۸	۳E-۰۴	۰/۳۵۷		۹E-۰۶	۰/۰۰۳
KSVR-ARIMA	۰/۴۱۰		۷E-۰۸	۳E-۰۴	۰/۳۴۸۸۷۶		۰/۰۰۰۱۲	۰/۰۱۱۱۲
روش آماری	Zn				Mg			
	غلظت پیش‌بینی شده	غلظت واقعی	مقادیر خطا		غلظت پیش‌بینی شده	غلظت واقعی	مقادیر خطا	
			MSE	MAE			MSE	MAE
ANN	۰/۰۳۲		۱/۳۷۸	۰/۲۸۸	۲/۲۰۴		۰/۰۳۳	۱/۱۷۴
SVR	۱/۸۷۳		۰/۰۵۲	۱/۵۵۳	۱/۲۵۹		۰/۰۲۰	۰/۲۲۹
KSVR	۰/۲۰۰	۰/۳۲	۰/۰۵۲	۰/۱۱۹	۱/۲۶۰	۱/۰۳	۰/۰۰۲	۰/۲۳۰
ARIMA	۰/۳۳۳		۰/۰۳۵	۰/۰۱۳	۱/۲۱۷		۹E-۰۶	۰/۱۸۷
KSVR-ARIMA	۰/۳۱۹		۹E-۰۴	۰/۰۰۱	۱/۰۶۰		۰/۰۰۰۱۲	۰/۰۳

Fe خطای روش آریمای و مدل ترکیبی یکسان شده است. به علاوه، بایستی خاطرنشان کرد که دقت روش ARIMA در مقایسه با روش‌های ANN، SVR و KSVR بیشتر بوده است که بهتر است از مدل آریمای جهت انجام تحلیل‌های کمی پس از تکنیک پیشنهادی KSVR-ARIMA استفاده شود.

KSVR-ARIMA نتایج بهتری را نسبت به سایر روش‌های پیشنهادی در این تحقیق پیش‌بینی کرده است؛ به‌جز برای عناصر Si و Cu که به ترتیب روش‌های ARIMA و SVR نتیجه بهتری را برای آنها نشان داده‌اند. به علاوه، عنصر Fe نزدیک‌ترین مقدار را نسبت به غلظت واقعی‌اش در میان کلیه عناصر گزارش کرده است. همچنین، در این جدول مشاهده می‌شود که برای عنصر

۶. نتیجه‌گیری

در این تحقیق، با استفاده از روش طیف‌سنجی فروشکست القائیده لیزری، غلظت‌های عنصرهای موجود در هفت نمونه آلومینیوم مورد اندازه‌گیری کمی قرار گرفت. برای پیش‌بینی غلظت عناصر، از بین روش‌های تحلیل آماری، روش‌های ARIMA، ANN، SVR، KSVR و روش ترکیبی KSVR-ARIMA انتخاب شد و نتایج به دست آمده از پنج روش با یکدیگر مقایسه شدند. نتایج کلی پیش‌بینی غلظت نشان می‌دهند که مدل ترکیبی KSVR-ARIMA کمترین مقدار خطا و بهترین مقادیر پیش‌بینی را در تمام عناصر به

جز Cu و Si دارد که برای عنصر Cu بهترین روش پیش‌بینی غلظت، مدل ARIMA و برای Si مدل SVR به دست آمده است. همچنین، برای عنصر Fe بهترین نتایج پیش‌بینی نسبت به سایر عناصر، در تمامی روش‌ها حاصل شده است.

تشکر و قدردانی

از آقای دکتر سیدحسن توسلی بابت زحمات علمی و استفاده از داده‌های مربوط به تجهیزات آزمایشگاهی ایشان سپاس‌گزاریم.

مراجع

1. A.W. Miziolek, V Palleschi, and I Schechter, *Crit Rev Anal Chem.* **27** (2006) 257.
2. J Kaiser, *et al.*, *Surf. Sci. Rep.* **67** (2012) 233.
3. J Peng, *et al.*, *TrAC Trends Anal Chem.* **85** (2016) 260.
4. F Rezaei, P Karimi, and S H Tavassoli, *Appl Phys B.* **114** (2014) 591.
5. F Rezaei, P Karimi, and S H Tavassoli, *Appl Opt.* **52** (2013) 5088.
6. G Galbacs, *et al.*, *Spectrochim. Acta B* **63** (2008) 591.
7. R Harmon, R Russo, and R Hark, *Spectrochim. Acta Part B.* **87** (2013) 11.
8. M V Belkov, *et al.*, *Spectrochim. Acta B.* **64** (2009) 899.
9. V K Singh and A K Rai, *Lasers Med. Sci.* **26** (2011) 673.
10. M E Asgill and D W Hahn, *Spectrochim. Acta B* **64** (2009) 1153.
11. G E P Box, G M Jenkins and G C Reinsel, "Time Series Analysis", 4th Edition, Wiley press (2013).
12. S L Ho, M Xie, and T N Goh, *Comput Ind Eng.* **42** (2002) 371.
13. R E Abdel-Aal and A Z Al Garni, *Energy* **22** (1997) 1059.
14. D A Dickey and W A Fuller, *J Am Stat Assoc.* **74** (1979) 427.
15. U N Chowdhury, *Int. J. Comput. Sci.* **15** (2017) 27.
16. X Ma, *et al.*, *J. Spectrosc.* **2018** (2018) 1.
17. Q Shi, *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* **30** (2015) 2384.
18. A Sözen and T Menlik, S Ünvar, *Expert Syst Appl.* **35** (2008) 1533.
19. T Zheng, *et al.*, *Tour Anal.* **17** (2012) 459.
20. E D'Andrea, *et al.*, *IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference (I2MTC) Proceedings IEEE* (2015) 2049.
21. R B Anderson, *et al.*, *Icarus.* **215** (2011) 608.
22. E D'Andrea, *et al.*, *Spectrochim. Acta B.* **99** (2014) 52.
23. S K Chaharsooghi and M Rezaei, *Int. J. Serv. Oper. Manag.* **25** (2016) 120.
24. M Rezaei, *et al.*, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **17** (2020) 3241.
25. H Shayeghi and H A Shayanfar, *Int J Electr Power Energy Syst.* **28** (2006) 503.