

Determinação de alguns metais em solos por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva com modelagem por Redes Neurais

Fernando Schmidt¹, Maria Izabel M.S. Bueno¹ e Jacinta Einzweiler²

¹Instituto de Química - UNICAMP

²Instituto de Geociências - UNICAMP

E-mails: schimidt@iqm.unicamp.br, bell@iqm.unicamp.br

Abstract

Quantitative analysis of metals Rb, Sr, Y and Zr are here described using certified standards of several soils by applying Artificial Neural Networks in Energy Dispersive X-Ray Fluorescence spectra. In this work the neural networks were used to model X-ray spectra. The four elements mentioned above show intense line overlapping which prevents the simultaneous determinations of them. The neural network used was the backpropagation type and its configuration was optimized. The data input in neural network consists in admitting parts of the spectra with each elemental characteristic spectral line, and the network output are the concentrations of all four elements. Two other methods for comparison of the results were used, the Partial Least Squares (PLS) and the Principal Components Regression (PCR), both are used frequently in spectra modeling. These three methods allowed the simultaneous determinations of the metals. The Root Mean Square Error (RMS) for the output were evaluated and a value of 0.112 was found for the Neural Network and 0.127 for the PLS and PCR.

1. Introdução

1.1. Fluorescência de Raios-X

A utilização de técnicas para determinação multielementar tem se desenvolvido muito nos últimos anos devido ao aumento do número de análises químicas para uma grande variedade de matrizes. Em função disto, a Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva (EDXRF) mostra-se como uma técnica muito versátil, podendo ser aplicada em diversas amostras, incluindo as de estado sólido e líquidas, sem necessitar de tratamento exaustivo para a preparação destas matrizes, e também oferecendo a grande vantagem de ser um método analítico não destrutivo.

Os instrumentos de fluorescência de raios-X modernos são capazes de produzir análises quantitativas de materiais complexos com precisão que iguala ou excede aquela dos métodos clássicos ou outros métodos instrumentais. Para uma precisão

adequada de tais análises porém, esta requer ou a disponibilidade de padrões de calibração que aproximam as amostras em propriedades químicas e físicas, ou métodos matemáticos satisfatórios para lidar com efeitos interelementares [1].

As intensidades medidas em fluorescência de raios-X geralmente não são proporcionais às concentrações das espécies presentes em uma amostra. Não levando em conta as amostras não-homogêneas e as particuladas, isto ocorre quando a emissão de raios-X do analito é significativamente afetada pelas variações de concentração dos outros elementos na amostra. Estes efeitos são ditos interelementares e dependem das frações de massa dos elementos na amostra e da relação entre seus coeficientes de absorção para radiação primária e secundária, sendo que neste último caso, ocorre o aparecimento da fluorescência secundária. Estes efeitos estão ilustrados na Figura 1.

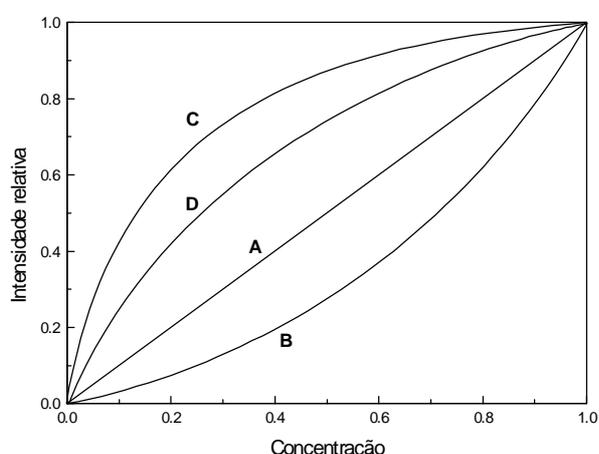


Figura 1 - Tipos de efeitos interelementares em espectroscopia de fluorescência de raios-X: (A) curva de calibração linear; (B) absorção preferencial pela matriz; (C) absorção preferencial pelo analito; (D) fluorescência secundária.

Outro grande problema em análise multielementar por EDXRF é a sobreposição de linhas espectrais dos elementos, característica comum a elementos vizinhos na Tabela Periódica em função das proximidades das energias de excitação dos elétrons.

Todos estes efeitos dificultam muito a modelagem de espectros, tornando necessária a utilização de

métodos matemáticos mais complexos para a sua resolução.

1.2. Redes Neurais

Recentes avanços em neurofisiologia e novas técnicas experimentais têm proporcionado um aumento sobre o conhecimento da anatomia e funcionamento do cérebro humano. Valendo-se destes novos conhecimentos, modelos matemáticos e algoritmos computacionais têm sido projetados para simular este funcionamento [2]. Assim, por definição, redes neurais é o nome dado ao conjunto de métodos matemáticos e algoritmos computacionais desenvolvidos no sentido de simular o processamento de informação e aquisição do conhecimento pelo cérebro humano [2, 3]. As redes neurais artificiais possuem a capacidade de ‘aprender’ relações não lineares entre dados de entrada e saída.

A maior parte das aplicações de redes neurais em química empregam o algoritmo “Back Propagation”, sendo utilizadas principalmente em modelagem de dados e reconhecimento de padrões [2, 3].

2. Parte Experimental

Neste trabalho foram utilizados 40 padrões certificados de diversos tipos de solos fornecidos pelo Instituto de Geociências da Unicamp. Os espectros dos padrões foram obtidos em um espectrômetro de fluorescência de raios-X de energia dispersiva, modelo Spectrace 5000, com tempo de irradiação de 200 segundos, sob vácuo e com filtro de película de ródio de 0,05 mm de espessura. O tubo de raios-X de ródio foi operado a uma voltagem de 30 kV e corrente de 0,07 mA. Foram selecionados 30 amostras para calibração e 10 para previsão.

O tratamento de dados com redes neurais foi feito utilizando o software Matlab™ da Mathworks Inc. versão 4.2.c1 com o pacote Neural Network Toolbox versão 2.0. A rede “Back Propagation” de duas camadas foi treinada fixando-se o número de interações em 10000; soma dos quadrados do erros (SSE) 0,0001; momentum 0,9 e learning rate 0,01. As funções de transferência usadas foram a sigmoideal para a 1ª camada e a linear para a 2ª camada. A utilização dos modelos PCR e PLS foi feita através do pacote PLS Toolbox versão 1.5.1. Para estes métodos foram utilizados 7 componentes principais com variância total de 98,26%.

Para o conjunto de entrada de dados da rede neural, além dos escores, foram selecionados faixas dos espectros (131 pontos) correspondentes à sobreposição das linhas K α e K β do Rubídio (Rb), Estrôncio (Sr), Ítrio (Y) e Zircônio (Zr) na região entre 14,0 e 18,0 KeV (Tabela 1), correspondente a 131 neurônios na camada de entrada; 4 neurônios na camada de saída,

correspondendo a concentração dos 4 metais. O número de neurônios na camada intermediária foi otimizado calculando-se o erro RMS para cada configuração.

O cálculo deste erro é feito através de uma média das quatro concentrações estimadas pelos modelos.

Tabela 1: Valores de emissão característicos dos elementos envolvidos na região de trabalho [4].

	K α (KeV)	K β (KeV)
Rb	13,365	15,072
Sr	14,131	15,958
Y	14,919	16,873
Zr	15,732	17,817

3. Resultados e Discussão

A utilização de escores como dados de entrada para os modelos PLS e PCR é realizada através da aplicação do método conhecido como Análise de Componentes Principais (PCA) aos espectros de EDXRF. Esta análise consiste na técnica conhecida como “compressão de dados”, ou seja, transforma-se o conjunto de dados originais em um novo conjunto menor, mas com informação estatística relevante. O PCA produz um redimensionamento das variáveis em um espaço vetorial, sendo então os escores, elementos deste espaço. Tanto o PLS como o PCR são equações matriciais lineares que relacionam respostas instrumentais (espectros) com variáveis dependentes (concentrações), utilizando uma matriz de escores [5].

A análise PCA determinou um número de 7 escores para 7 componentes para os 40 espectros das amostras. Ambos os modelos forneceram um erro RMS de 0,127 para o conjunto de validação.

O cálculo do erro RMS para previsão em modelos químicos e matemáticos é feito usualmente através da relação [6]:

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{C}_i - C_i)^2}{n}} \quad (1)$$

onde:

C_i é a concentração real das amostras de previsão;

\hat{C}_i é a concentração estimada das amostras de previsão;

n é o número de amostras de previsão.

A equação 1 acima é bastante difundida em trabalhos de Quimiometria e é uma representação dos desvios padrão para medidas, considerando-se um conjunto de previsão.

A rede neural foi aplicada de duas maneiras distintas em relação ao conjunto de dados de entrada: utilizando faixas dos espectros, e utilizando os mesmos escores aplicados aos modelos PLS e PCR.

Os resultados obtidos através da utilização com partes do espectro são mostrados na Figura 2:

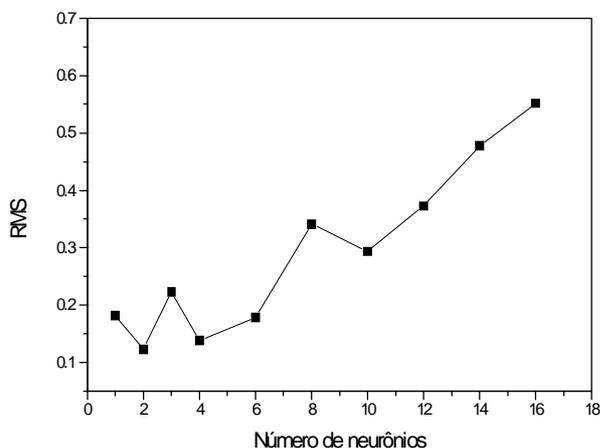


Figura 2: Erro RMS calculado contra o número de neurônios na camada intermediária. A melhor configuração da rede é 131-2-4.

O número de neurônios na camada intermediária, escolhido como ótimo foi o que apresentou o menor valor de RMS (2 neurônios), fornecendo um erro de 0,123. Este procedimento de otimização da arquitetura da rede permite também que o algoritmo possa ser utilizado em outros conjuntos de espectros, sem o risco de haver “overfitting”.

Os resultados da aplicação da rede neural com escores são mostrados na Figura 3:

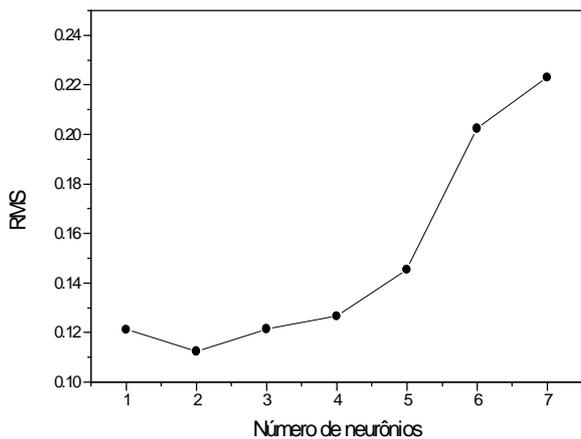


Figura 3: Erro RMS calculado contra o número de neurônios na camada intermediária. A melhor configuração de rede é 7-2-4.

Novamente a melhor configuração é de 2 neurônios na camada intermediária, fornecendo um erro RMS de 0,112. O menor erro encontrado para esta configuração

mostra que a modelagem dos dados a partir dos escores, além de um tempo de processamento menor, representa melhor o conjunto de espectros, estabelecendo uma melhor correlação entre os dados de entrada e saída.

A utilização de redes neurais “Back Propagation” para a modelagem dos espectros de Fluorescência de Raios-X mostrou-se mais eficiente para a determinação simultânea de elementos, quando se compara com os outros dois métodos bastante utilizados também para modelagem de dados. No entanto, as redes neurais necessitam que se faça a otimização de vários parâmetros, tais como o número total de interações e a melhor arquitetura da rede. Experimentos realizados com redes neurais “Back Propagation” para modelar espectros em vários tipos de amostra mostraram que um número ótimo de interações é 10000. Após este número, a possibilidade de ocorrer “overfitting” é muito grande. Como exemplo, foi feito um estudo da variação do erro RMS com o número de interações para uma rede neural “Back Propagation” com escores como entrada dos dados e configuração 7-2-4. O resultado está na Figura 4.

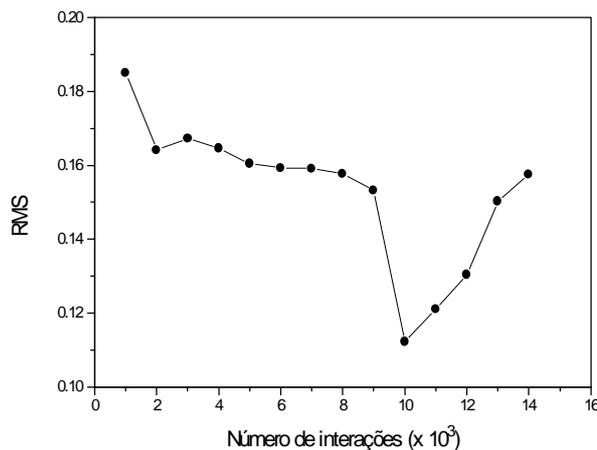


Figura 4: Variação do erro RMS com o número de interações, para uma rede neural 7-2-4. Após 10000 interações ocorre “overfitting”.

Também baseado em aplicações anteriores, a utilização das funções de transferência ‘sigmoideal’ e ‘linear’ tem mostrado melhores resultados para modelar espectros, assim como os valores definidos de “momentum” e “learning rate” na Parte Experimental deste trabalho.

O conjunto de dados modelados neste trabalho apresentou apreciável ruído na linha base, sem que tenha sido feito qualquer tipo de pré-tratamento para a sua eliminação. Um espectro típico é mostrado na Figura 5.

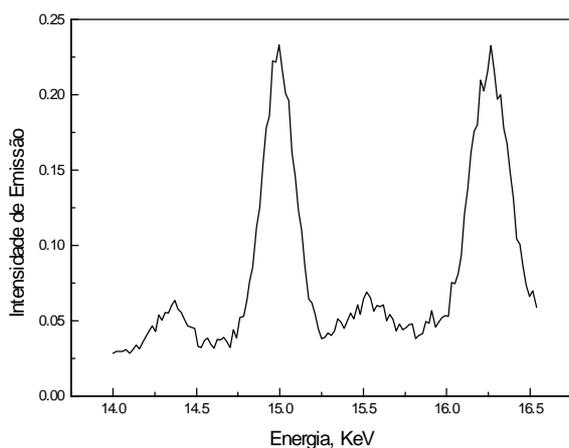


Figura 5: Parte de um espectro de EDXRF típico utilizado neste trabalho, mostrando as linhas espectrais dos quatro elementos estudados. A intensidade de emissão foi normalizada entre 0 e 1.

Na Figura 5 pode-se observar que as linhas espectrais apresentam-se na forma de picos com ruído na linha base, contribuindo para aumentar as ‘não linearidades’ nos espectros, o que dificulta a sua modelagem pelos métodos empregados.

4. Conclusão

Na modelagem de espectros, a rede neural apresentou menor erro RMS do que os métodos PLS e PCR utilizados. Isto permite concluir que este algoritmo modela melhor sobreposição de linhas espectrais, bem como as regiões não lineares em espectros de EDXRF.

Referências

- [1] Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A., *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders College Publishing, 5th ed., Florida, 1998.
- [2] Zuppan, J. and Gasteiger, J., *Neural Networks for Chemists*, VCH, 1st ed., 1993, New York.
- [3] Zuppan, J. and Gasteiger, J., *Anal. Chim. Acta*, 248: 1, 1991.
- [4] *X-Ray Critical-Absorption and Emission Energies Chart*, EG&G ORTEC, Nashua Co., Los Angeles, 1980.
- [5] Thomas, E.V., *Anal. Chem.*, 66: 795A, 1994.
- [6] Wang, Z., Hwang, J.N. and Kowalski, B.R., *Anal. Chem.*, 67(9): 1497, 1995.