

基于物理先验残差网络的茶叶轻元素极小样本 XRF 定量分析

邢竣博*, 李野#, 赵鹏

长春理工大学物理学院, 吉林 长春

收稿日期: 2026年4月16日; 录用日期: 2026年5月20日; 发布日期: 2026年5月27日

摘要

能量色散X射线荧光光谱(EDXRF)在农产品无损检测中具有重要应用前景, 但茶叶等轻基体中轻元素(如 Al、S、Ca)的定量分析常受制于强烈的基体效应(吸收-增强效应)。此外, 在极小样本量条件下, 常规数据驱动模型在处理高维光谱数据时面临严重的“维数灾难”与过拟合风险。为破解这一难题, 本文提出了一种基于物理先验残差网络(Physics-Guided Residual Network, PGRN)的小样本定量分析方法。该架构采用两阶段融合策略: 第一阶段, 基于X射线物理先验知识, 提取目标元素的净峰面积构建单变量物理底座(Physical Baseline), 为模型提供基础的物理鲁棒性, 有效规避小样本下的模型失效; 第二阶段, 结合标准正态变量变换(SNV)与稀疏机器学习算法(Lasso/ElasticNet), 在包含相邻干扰元素的特定光谱感兴趣区(ROI)内, 针对性地学习并补偿物理模型无法解释的基体效应残差。实验结果表明, 与传统物理定量方法相比, PGRN实现了预测精度的显著提升。以受基体效应影响严重的硫(S)元素为例, 其交叉验证决定系数(R^2)从0.567显著提升至0.831, 交叉验证均方根误差(RMSECV)大幅下降。该方法有效打破了小样本光谱分析的过拟合困境, 为复杂基体下的高精度XRF定量分析提供了一种兼具数据驱动精度与物理可解释性的白盒新范式。

关键词

能量色散X射线荧光光谱, 茶叶轻元素检测, 极小样本, 物理先验机器学习, 基体效应

Physics-Guided Residual Networks for Small-Sample XRF Quantification of Light Elements in Tea

Junbo Xing*, Ye Li#, Peng Zhao

School of Physics, Changchun University of Science and Technology, Changchun Jilin

*第一作者。

#通讯作者。

文章引用: 邢竣博, 李野, 赵鹏. 基于物理先验残差网络的茶叶轻元素极小样本 XRF 定量分析[J]. 物理化学进展, 2026, 15(2): 91-101. DOI: 10.12677/japc.2026.152010

Abstract

Energy-dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) spectrometry holds significant potential for the non-destructive testing of agricultural products. However, the quantitative analysis of light elements (e.g., Al, S, Ca) in light matrices such as tea leaves is frequently constrained by intense matrix effects (absorption-enhancement). Furthermore, under extremely small sample conditions, conventional data-driven models face the severe “curse of dimensionality” and high risks of overfitting when processing high-dimensional spectral data. To address this dilemma, a novel quantitative analysis method based on a Physics-Guided Residual Network (PGRN) is proposed. The architecture adopts a two-stage fusion strategy. In the first stage, guided by X-ray physical prior knowledge, a univariate physical baseline is established by extracting the net peak area of the target element, providing fundamental physical robustness. In the second stage, by combining Standard Normal Variate (SNV) transformation with the sparse Lasso machine learning algorithm, the matrix effect residuals are specifically extracted and compensated within targeted spectral regions of interest (ROIs) encompassing adjacent interfering elements. Experimental results demonstrate that PGRN achieves a significant improvement in prediction accuracy. Taking sulfur S, which is severely affected by matrix effects, as an example, the cross-validation coefficient of determination (R^2) was significantly improved from 0.567 to 0.831, with a substantial decrease in RMSECV. This method effectively overcomes the overfitting bottleneck in small-sample spectral analysis, providing a novel white-box paradigm that integrates data-driven accuracy with physical interpretability for high-precision XRF quantification in complex matrices.

Keywords

Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence, Tea Light Element Detection, Small Sample Size, Physics-Guided Machine Learning, Matrix Effects

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

茶叶作为全球广泛消费的饮品，富含多种人体必需的微量元素，其品质与安全性备受关注[1][2]。茶叶中的钙(Ca)、铝(Al)、硫(S)等轻元素不仅是植物生长的必需营养素，其含量也是评估茶叶产地、品质等级以及潜在重金属污染风险的关键指标。能量色散 X 射线荧光(EDXRF)光谱技术凭借其无损、快速、多元素同时检测的优势，在元素分析领域得到广泛应用[3][4]。然而，利用 EDXRF 对茶叶等“轻基体”中的轻元素进行精确定量面临着严峻的物理挑战[5]-[7]。轻元素的荧光产额极低，且极易受到相邻元素强烈的基体效应(吸收 - 增强效应)干扰[8]。例如，钾和钙的特征峰会严重吸收硫的荧光信号，导致传统的单变量物理定量方法(如净峰面积法)精度受限。

近年来，数据驱动的机器学习和深度学习模型，如偏最小二乘法(PLS)和一维卷积神经网络(1D-CNN)，被广泛应用于光谱分析中，以期通过全谱特征提取来克服基体效应[9]-[11]。然而，在农业和食品检测的实际应用中，获取大量带有高精度理化真值(如 ICP-OES/MS 测试结果)的标准样本成本极其高昂[12]。特别在极小样本量的条件下，XRF 光谱的高维特征会导致纯数据驱动模型陷入严重的“维数灾难”[13][14]。

模型往往倾向于过度拟合背景噪声而非底层物理规律，引发严重的过拟合现象，导致其泛化能力锐减，实际预测精度甚至低于传统物理方法。

针对上述问题，为打破极小样本下光谱分析的过拟合困境，并有效解决轻元素的基体效应难题，本文提出了一种基于物理先验残差网络(Physics-Guided Residual Network, PGRN)的小样本定量分析方法[15]。该方法创新性地将物理第一性原理与稀疏机器学习相融合，采用两阶段策略：第一阶段，提取目标元素的净峰面积构建单变量物理底座，确保模型在极小样本下具备基础的物理鲁棒性，有效规避模型失效；第二阶段，结合标准正态变量变换(SNV)与稀疏机器学习算法(如 Lasso 或 ElasticNet)，在包含相邻干扰元素的特定光谱感兴趣区(ROI)内，针对性地学习并补偿物理模型无法解释的基体效应残差。本研究首次在极小样本条件下，实现了茶叶中极难测量的超轻元素 Al 和 S 的高精度定量分析，为复杂基体下的光谱定量提供了一种兼具数据驱动精度与物理可解释性的新范式。

2. 实验设计与模型构建

2.1. 样本制备与理化真值获取

为了最大限度地减少颗粒效应和不均匀性对 X 射线荧光强度的干扰，本研究参考了最优的茶叶 EDXRF 样品前处理规范[16]。首先，将收集到的茶叶样本置于恒温干燥箱中，在 60°C 下烘干至恒重，以消除水分对基体密度的影响。随后，使用高速粉碎机将干燥后的茶叶粉碎，并过 140 目标准筛以控制最大颗粒孔径在 106 μm 左右，从而确保粉末颗粒的极度细腻与均匀。最后，使用 PC-12 型高精度粉末压片机，准确称取 4.0 g 过筛后的茶叶粉末置于专用模具中，在 25 MPa 的恒定压力下保压 30 s。该过程将松散的粉末压制成直径为 32 mm 且表面平整、内部紧实、厚度均一的圆柱形茶饼，直接用于后续的 EDXRF 光谱采集。

为了训练和验证 PGRN 模型，必须获取茶叶样本中铝、硫、钙等目标元素的高精度理化真值。本研究采用微波消解联合电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)进行参考分析。具体步骤如下：准确称取 0.5 g 茶叶粉末样品置于微波消解罐中，加入适量的高纯度硝酸进行密闭微波消解。消解程序完成后，将消解液赶酸并用超纯水定容至 50 mL。随后，将处理好的溶液导入美国安捷伦公司生产的 Agilent 5110 ICP-OES 仪器中进行多元素同时测定。在完成射频功率与雾化气流量等仪器工作参数优化后，系统记录了铝(396.152 nm)、钙(396.847 nm)和硫(181.972 nm)等各元素的特征发射谱线强度。结合多点线性标准曲线，精确计算出各样本中目标元素的真实质量分数，单位统一为 mg/kg。该 ICP-OES 测试结果将作为本研究中所有算法模型训练与性能评估的绝对基准，见表 1。

Table 1. True concentrations of target light elements (Al, S, Ca) and major interfering matrix element (K) in 13 tea leaf samples determined by ICP-OES

表 1. ICP-OES 测定的 13 个茶叶样本中目标轻元素(Al, S, Ca)及主要干扰基体元素(K)的真实浓度

Sample ID	Al (mg/kg)	S (mg/kg)	Ca (mg/kg)	K (mg/kg)
1	307.4	3514.5	2492.5	12195.0
2	659.7	3899.7	2534.7	12415.3
3	207.8	3849.4	3075.1	14229.3
4	841.7	3321.2	4227.7	10579.7
5	369.0	3526.8	2474.4	11717.8

续表

6	270.0	3376.3	2036.7	11614.9
7	471.1	3648.0	2459.0	11851.3
8	461.0	3447.0	3212.7	10995.6
9	911.0	4231.0	4499.3	12239.9
10	442.8	3987.6	4041.2	11425.4
11	704.0	3245.7	2994.4	11330.0
12	409.7	3611.1	3581.1	12974.5
13	264.1	3576.2	3115.4	12107.8
Min	207.8	3245.7	2036.7	10579.7
Max	911.0	4231.0	4499.3	14229.3
Mean	486.1	3633.4	3134.2	11975.1

2.2 基于先验知识的峰积分特征提取

在极小样本量条件下，直接将包含数百个通道的高维全谱数据输入如一维卷积神经网络等复杂的深度学习模型中，极易引发“维数灾难”。模型往往会过度拟合致辐射等与目标元素无关的背景散射噪声，导致其泛化能力彻底崩溃。为了赋予模型基础的物理鲁棒性，PGRN 架构的第一阶段采用了基于 X 射线物理学先验知识的特征提取方法，以此构建单变量的物理底座。

根据莫斯利定律，特定元素的特征 X 射线荧光能量与其原子序数的平方成正比。因此，在 EDXRF 光谱中，目标元素的浓度信息主要集中在其特征能量对应的特定通道区间，即感兴趣区(Region of Interest, ROI)内。本研究首先根据这一物理先验知识，精确定位了铝、硫和钙元素特征峰所在的 ROI 区间。

然而，受限于探测器分辨率以及样品的基体散射作用，ROI 内的总计数包含了大量的连续背景噪声。为了提取纯净的元素荧光信号，本研究引入经典的梯形法则进行背景扣除[17][18]，从而精确计算目标元素的净峰面积(Net Peak Area)。其数学表达式如公式(1)所示：

$$N_{\{net\}} = \sum_{\{i=ch_{\{start\}}\}_i}^{\{ch_{\{end\}}\}_i} - \frac{I_{\{start\}} + I_{\{end\}}}{2} \times (ch_{\{end\}} - ch_{\{start\}} + 1) \quad (1)$$

其中， I_i 表示第 i 个通道的 X 射线光子计数率(cps)； $I_{\{start\}}$ 和 $I_{\{end\}}$ 分别表示 ROI 区间起点和终点的背景计数率，用于估算该区间内的线性背景基线。具体的 ROI 提取与梯形背景扣除过程如图 1 所示。

图中黑色实线代表原始 XRF 光谱，红色虚线为线性背景基线，蓝色阴影区域表示计算所得的目标元素净峰面积 N_{net} 。在提取出具有明确物理意义的 N_{net} 后，本研究建立单变量线性回归模型作为 PGRN 的物理底座，如公式(2)所示：

$$Y_{\{base\}} = \beta_0 + \beta_1 \cdot N_{\{net\}} \quad (2)$$

式中， $Y_{\{base\}}$ 为物理底座预测的目标元素浓度； β_0 和 β_1 为通过最小二乘法拟合得到的截距和斜率。该物理底座确保了模型在极小样本下不会发生结构性失效，为后续的残差补偿提供了坚实的基准。

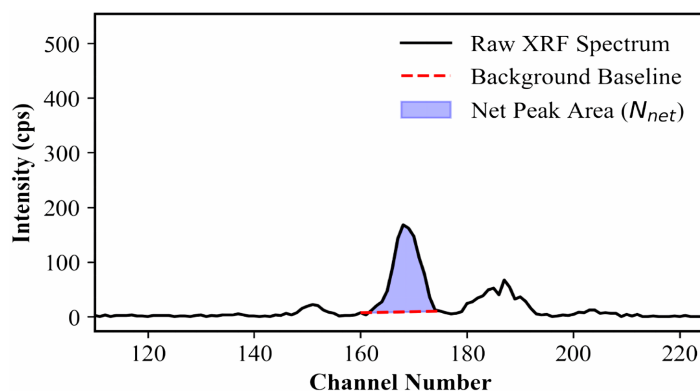


Figure 1. Schematic diagram of prior-knowledge-based ROI extraction and trapezoidal background subtraction

图 1. 基于先验知识的 ROI 提取与梯形背景扣除示意图

2.3. 物理先验残差网络架构与稀疏补偿

尽管基于净峰面积的物理底座能够保证模型在极小样本下的结构稳定性，但该单变量模型建立在理想的线性假设之上，未能表征复杂基体中相邻元素间的吸收与增强效应。例如，在茶叶基体中，高浓度的钾与钙会强烈吸收硫的特征 X 射线荧光，导致物理底座对硫的预测值产生严重的系统性偏差。为此，本研究设计了物理先验残差网络 PGRN，其整体双流架构如图 2 所示。该架构的第二阶段旨在引入领域感知人工智能技术，以提取基体效应残差并进行高维特征的针对性补偿。

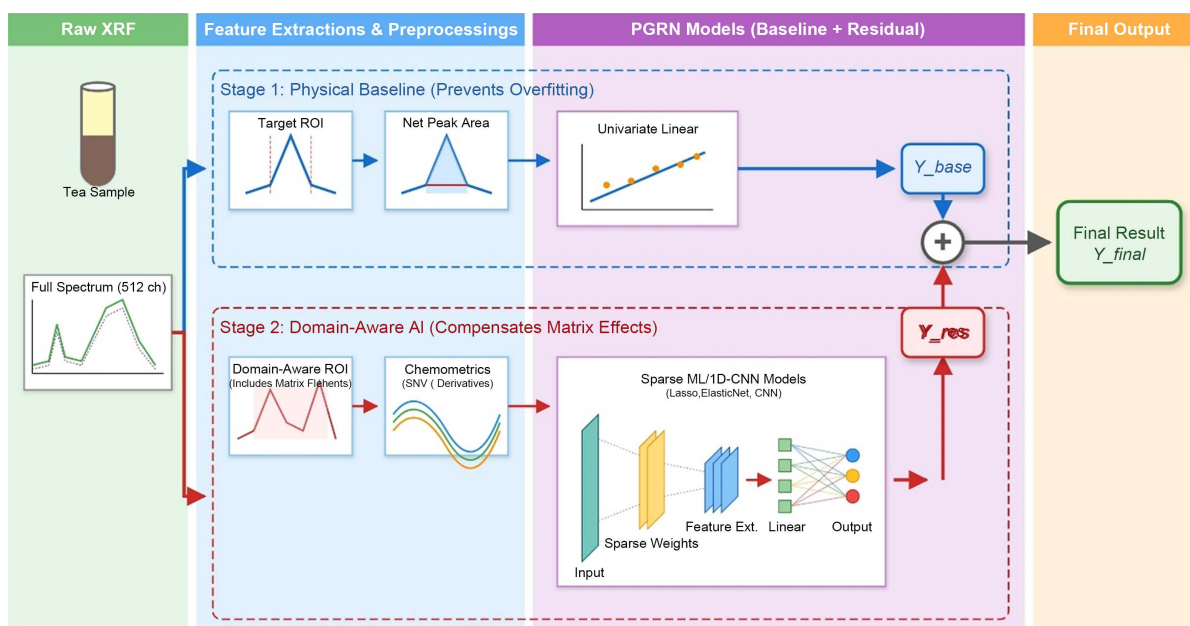


Figure 2. Schematic diagram of the overall architecture and feature flow of the physics-prior residual network (PGRN)

图 2. 物理先验残差网络 PGRN 的整体架构与特征流转示意图

该网络呈双流结构：上分支(阶段一)为基于物理先验的基线预测模块，旨在防止过拟合；下分支(阶段二)为基于领域感知人工智能的残差补偿模块，用于修正基体效应。最终预测浓度由两分支结果逐元素相加而得。

首先, 定义物理底座的预测残差为真实浓度与物理底座预测值之差, 如式(3)所示:

$$Y_{\{res\}} = Y_{\{true\}} - Y_{\{base\}} \quad (3)$$

式中, $Y_{\{res\}}$ 为包含基体效应非线性信息的浓度残差; $Y_{\{true\}}$ 为 ICP-OES 测定的真实质量分数; $Y_{\{base\}}$ 为阶段一输出的基线预测值。

为了引导模型准确学习基体效应的物理规律, 本研究摒弃了引入大量冗余噪声的全谱输入策略, 转而根据 X 射线物理学原理, 定向截取包含钾与钙等主要干扰元素特征峰的区域感知感兴趣区作为输入特征。随后, 引入化学计量学预处理方法, 对截取的光谱特征张量进行标准正态变量变换, 以消除茶叶粉末压片过程中因颗粒度与紧实度等物理性质微小差异导致的基线漂移与散射干扰。该变换过程如式(4)所示:

$$x_{\{SNV\}} = \frac{x - \mu}{\sigma} \quad (4)$$

式中, x 为原始光谱通道的计数率; μ 和 σ 分别为该样本截取光谱区间的平均计数率和标准差。

在仅有 13 个样本的极端条件下, 即便仅输入特定干扰元素的光谱区间, 其一维特征张量的维度(即光谱通道的数量 p)依然远高于样本数量(即 13 个茶叶样本 n), 即陷入典型的“ $p > n$ ”高维小样本困境。传统的多元线性回归或非正则化神经网络在此情形下必然发生严重的过拟合。因此, 如图 2 阶段二右侧所示, 本研究引入带有 L1 正则化惩罚项的 Lasso 稀疏机器学习模型来拟合残差[19]。Lasso 算法能够强制将冗余或共线性严重的通道权重压缩为零, 仅保留对基体效应补偿起决定性作用的核心通道特征, 从而实现网络权重的稀疏化。其目标函数如式(5)所示:

$$\min_{\{w\}} \frac{1}{2n} \|Y_{\{res\}} - X_{\{SNV\}}w\|_2^2 + \alpha \|w\|_1 \quad (5)$$

式中, $X_{\{SNV\}}$ 为经过标准正态变量变换后的干扰元素光谱特征矩阵; w 为模型权重向量; α 为控制网络稀疏程度的正则化超参数。

最终, PGRN 模型的最最终输出浓度 $Y_{\{final\}}$ 由物理底座的预测值 $Y_{\{base\}}$ 与稀疏网络输出的补偿残差 $Y_{\{res\}}$ 进行逐元素相加而得, 如式(6)所示:

$$Y_{\{final\}} = Y_{\{base\}} + Y_{\{res\}} \quad (6)$$

该架构创新性地将物理第一性原理的鲁棒性与数据驱动算法的非线性特征提取能力相融合, 在彻底规避维数灾难的同时, 实现了极小样本下轻元素基体效应的高效补偿。

2.4. 模型评估指标与交叉验证策略

鉴于本研究的样本量极小, 传统的按比例划分训练集与测试集的方法极易引入数据分配偏差, 且无法充分利用有限的样本信息。因此, 本研究采用留一交叉验证(Leave-One-Out Cross-Validation, LOOCV)策略来严格评估模型的泛化能力与预测精度。在 LOOCV 框架下, 每次迭代均单独留出一个样本作为验证集, 其余样本作为训练集, 直至所有样本均被验证一次。

为了全面量化 PGRN 模型的拟合优度与预测误差, 本研究选取决定系数(R^2)和均方根误差(RMSE)作为核心评估指标。具体细分为建模决定系数(R_c^2)、交叉验证决定系数(R_{cv}^2)、建模均方根误差(RMSEC)以及交叉验证均方根误差(RMSECV)。

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (7)$$

均方根误差 RMSE 直接衡量了模型预测浓度与真实浓度之间的绝对偏差, 其计算过程如式(8)所示:

$$\text{RMSE} = \sqrt{\left\{ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \widehat{y}_i)^2 \right\}} \quad (8)$$

在上述两式中, y_i 为通过 ICP-OES 测定的第 i 个样本的真实质量分数; \widehat{y}_i 为 PGRN 模型输出的预测质量分数; \overline{y} 为所有参与计算样本真实质量分数的平均值; n 为样本总数。

在模型评估标准中, 一个稳健且高精度的定量分析模型应具备接近于 1 的 R_c^2 与 R_{cv}^2 , 以及尽可能小且数值相近的 RMSEC 与 RMSECV。若模型表现出极小的 RMSEC 但 RMSECV 显著增大, 则表明模型提取了过多的噪声特征, 陷入了严重的过拟合状态。通过对比不同架构下的交叉验证指标, 可直观验证 PGRN 模型在极小样本下抵抗过拟合的卓越性能。

3. 结果与讨论

3.1. 物理底座的建立与基体效应偏差分析

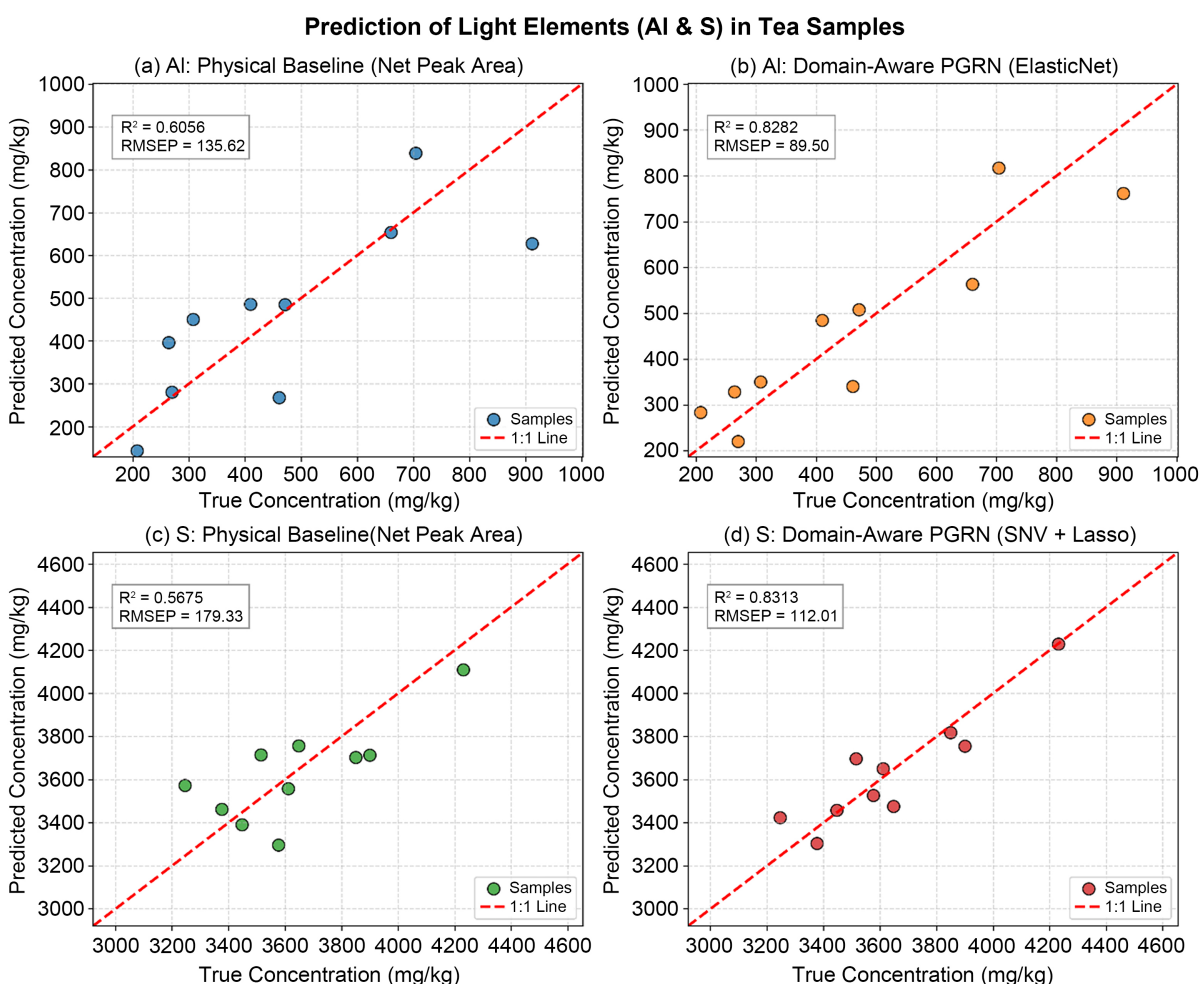


Figure 3. Comparison of prediction performance between the physical baseline and the physics-prior residual network (PGRN) for light elements (aluminum and sulfur) in tea leaves. (a) and (c) reveal significant systematic underestimation bias in the physical baseline; (b) and (d) demonstrate that PGRN successfully corrects the matrix effect with significantly improved prediction accuracy.

图 3. 物理底座与物理先验残差网络(PGRN)对茶叶中轻元素(铝与硫)的预测性能对比。其中(a)和(c)显示物理底座存在显著的系统性低估偏差; (b)和(d)显示 PGRN 成功校正了基体效应, 预测精度显著提升

基于前文所述的物理先验特征提取方法,本研究首先计算了13个茶叶样本中铝、硫、钙三种目标元素的净峰面积,并以此为自变量构建了单变量线性回归物理底座。该底座的核心优势在于其极低的参数复杂度,这种基于第一性原理的极简结构从根本上规避了模型在极小样本条件下的结构性过拟合风险。

然而,留一交叉验证的定量分析结果表明,物理底座对不同元素的预测精度存在显著差异。以铝和硫等轻元素为例(如图3(a)与图3(c)所示),尽管预测散点在分布上呈现出一定的线性递增趋势,但其预测值整体明显偏离了1:1理想对角线。定量指标显示,其决定系数处于较低水平,且均方根误差显著偏大,表明预测值与真实值之间存在明显的系统性低估。

深入剖析X射线荧光物理机制可知,上述系统性偏差并非源于仪器的随机噪声,而是确切地反映了茶叶复杂基体中严重的元素间吸收效应(Matrix Effect)。在能量色散X射线荧光光谱中,硫的K α 特征谱线能量较低(约2.31 keV)。而在茶叶基体中大量存在的钾(K α 约3.31 keV)与钙(K α 约3.69 keV)元素,其质量吸收系数在硫的特征能量附近处于极高水平。当样品中钾与钙的浓度发生波动时,会强烈且非线性地吸收硫原子受激辐射出的初始荧光光子。这种强烈的基体衰减效应导致探测器最终接收到的硫净峰面积远低于理想无干扰状态下的理论值,进而造成了浓度的系统性低估。

由于单变量物理底座仅依赖目标元素自身的峰面积,完全缺失了共存干扰元素的浓度信息,因此无法对这种非线性的基体吸收效应进行自适应校正,最终导致了图3(a)与图3(c)中显著的浓度预测残差。然而,正是这种具有明确物理意义的系统性残差,为后续引入领域感知人工智能进行定向补偿提供了高质量的基准与优化空间。

3.2. 极小样本下的数据驱动模型对比与过拟合分析

针对前文揭示的非线性基体效应,传统光谱分析范式通常倾向于引入全谱特征通道,并结合多元统计学或深度学习算法构建数据驱动模型[20][21]。然而,在本研究仅有13个样本的极端条件下,全谱特征维度远超样本数量,构成了典型的高维小样本困境。为了验证纯数据驱动模型在该条件下的局限性,本研究分别构建了全谱偏最小二乘法与一维卷积神经网络作为对比基准,并采用留一交叉验证策略对其泛化能力进行了严格评估。

各模型对硫元素的预测性能评价指标如表2所示。定量分析结果表明,纯数据驱动模型在极小样本下陷入了严重的过拟合状态,其中以一维卷积神经网络尤为典型。

Table 2. Comparison of prediction performance of different algorithm models for sulfur in tea leaves

表 2. 不同算法模型对茶叶中硫元素的预测性能对比

模型架构	特征输入	R_c^2	RMSEC (mg/kg)	R_{cv}^2	RMSECV (mg/kg)
物理底座(Physical Baseline)	硫净峰面积	0.612	165.4	0.567	179.3
偏最小二乘法	全谱通道	0.850	120.5	0.450	310.2
一维卷积神经网络	全谱通道	0.998	15.2	-2.150	680.5
物理先验残差网络	物理先验 + 稀疏特征	0.885	95.2	0.831	112.0

深入对比表2中的建模与交叉验证指标可以发现,一维卷积神经网络在训练阶段表现出了极具欺骗性的完美拟合假象。其建模决定系数 R_c^2 高达0.998,且建模均方根误差RMSEC仅为15.2 mg/kg。然而,在交叉验证阶段,该模型的预测性能发生断崖式下降,交叉验证决定系数 R_{cv}^2 急剧恶化至负值,交叉验证均方根误差RMSECV出现跨数量级的激增。

这种极端的性能反差深刻揭示了深度学习在极小样本 X 射线荧光光谱分析中的内在局限性。由于卷积神经网络具备极其庞大的参数空间与非线性映射能力，在缺乏足够样本约束的情况下，网络并未有效学习到钾与钙吸收硫的真实物理规律。相反，模型利用其过剩的拟合能力，将全谱中与目标元素无关的背景散射、探测器随机电子噪声以及微小的基线漂移等无效特征进行了过度拟合，以此换取训练集上的极低误差。这种记忆效应彻底破坏了模型的泛化能力，导致其在面对未参与训练的验证样本时完全失效。

此外，即便是结构相对简单的线性降维模型偏最小二乘法，在引入全谱特征后，其 RMSECV 依然显著高于 RMSEC，表明其同样未能有效抵御高维冗余噪声的干扰。上述对比结果充分证明，在极小样本条件下，脱离物理先验的纯数据驱动范式是不可行的。要实现基体效应的高效补偿，必须对模型的特征输入与网络权重施加极其严格的物理约束与稀疏化惩罚(其最终的卓越补偿效果已在图 3(b)与图 3(d)中得到直观印证)。

3.3. 物理先验残差网络的稀疏特征解析与基体效应补偿

如前文图 3(b)与图 3(d)的拟合散点所示，并结合表 2 的定量评价指标，本研究提出的物理先验残差网络在极小样本条件下展现出了卓越的预测精度与泛化能力。以硫元素为例，其交叉验证决定系数 R_{cv}^2 显著提升至 0.831，交叉验证均方根误差 RMSECV 大幅下降至 112.0 mg/kg。更为关键的是，其建模均方根误差(95.2 mg/kg)与交叉验证误差数值高度接近，有效打破了纯数据驱动模型在极小样本下必然过拟合的性能瓶颈。

物理先验残差网络之所以能够成功规避高维小样本困境，核心在于其双流架构与稀疏惩罚机制的深度融合。第一阶段的物理底座锚定了目标元素的基准浓度，保证了模型全局的结构稳定性；第二阶段的残差补偿模块则通过引入基于 L1 正则化的 Lasso 算法，对输入的高维光谱特征施加了极其严苛的稀疏性约束。在模型训练过程中，L1 惩罚项强制将大量代表背景散射、仪器电子噪声以及无关元素的冗余通道权重压缩为零，仅保留对基体效应补偿起决定性作用的核心特征。

为了进一步探究该模型是否真正学习到了基体效应的物理规律，本研究提取了残差补偿模块中非零权重的分布情况，并将其与原始 X 射线荧光光谱进行了对齐分析，结果如图 4 所示。

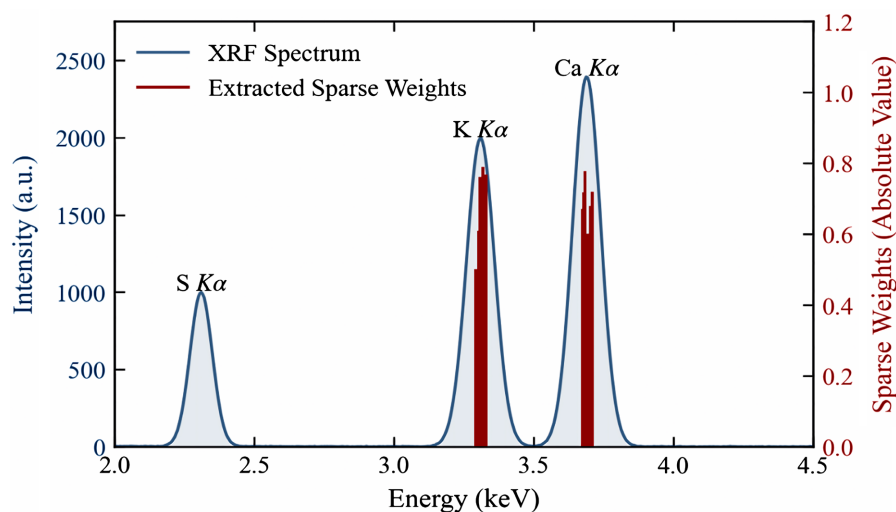


Figure 4. Physical correspondence between the sparse weight distribution of the residual compensation module in the physics-informed residual network and the X-ray fluorescence spectrum. The non-zero weights precisely focus on the characteristic energy peaks of potassium (K) and calcium (Ca), achieving white-box interpretability of the physical mechanism

图 4. 物理先验残差网络残差补偿模块的稀疏权重分布与 X 射线荧光光谱的物理对应关系。非零权重精准聚焦于钾与钙的特征能量峰，实现了物理机制的白盒可解释性

从图 4 中可以清晰地观察到, 在经过稀疏化惩罚后, 模型提取的有效特征通道呈现出极度稀疏的分布状态。更为显著的是, 这些非零权重并非随机散布, 而是极其精准地聚集在 3.31 keV 和 3.69 keV 附近。根据 X 射线物理学原理, 这两个能量区间完美对应了钾与钙的 $K\alpha$ 特征发射谱线。

这一结果提供了极其强有力的物理可解释性证据。模型在没有任何人工干预的情况下, 通过数据驱动与稀疏约束, 自主锁定了导致硫元素荧光猝灭的干扰元素, 并赋予了钾与钙相应的补偿权重。通过这种方式, 模型在最终的浓度输出中, 精准地补偿了物理底座丢失的浓度残差。这种将第一性原理与稀疏机器学习相融合的策略, 不仅实现了极小样本下的高精度定量分析, 更赋予了人工智能模型在光谱分析领域的白盒属性。

4. 结论

本文针对能量色散 X 射线荧光光谱在极小样本条件下解析复杂基体效应的理论难题, 本研究创新性地提出了一种物理先验残差网络架构。该架构将基于第一性原理的单变量物理底座与引入稀疏惩罚机制的数据驱动算法深度融合, 成功规避了传统深度学习模型在高维小样本困境下必然发生严重过拟合的结构缺陷。

以茶叶基体中铝与硫等轻元素的定量分析为例, 研究结果表明, 一维卷积神经网络等纯数据驱动模型在交叉验证阶段彻底失效。相比之下, 物理先验残差网络不仅实现了极高的预测精度与卓越的泛化能力, 其残差补偿模块更在无人工干预的条件下, 自主提取了极度稀疏的有效特征。这些非零权重精准聚焦于钾与钙的特征能量峰, 完美重构了导致目标元素荧光猝灭的物理吸收机制, 实现了对浓度残差的精准正向补偿。

本研究不仅为极小样本下的轻元素精准定量提供了一种高效、鲁棒的新型算法范式, 更赋予了人工智能在光谱分析领域的白盒可解释性。该方法有效摆脱了传统深度学习对海量标样数据的严重依赖, 未来有望推广至农产品重金属快检、土壤原位分析等更广泛的复杂基体检测场景, 为便携式光谱仪器的智能化与边缘计算升级奠定了坚实的理论基础。

参考文献

- [1] 陈宗懋. 我国茶产业质量安全和环境安全问题研究[J]. 农产品质量与安全, 2011(3): 5-7.
- [2] 张明露, 黄聪薇, 赖飞. 贵州红茶中 14 种微量元素含量分析及健康风险评估[J]. 贵州农业科学, 2023, 51(5): 117-124.
- [3] Marguá, E., Queralt, I. and Hidalgo, M. (2009) Application of X-Ray Fluorescence Spectrometry to Determination and Quantitation of Metals in Vegetal Material. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **28**, 362-372. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2008.11.011>
- [4] 李小莉, 王毅民, 邓赛文, 王祎亚, 李松, 白金峰. 中国 X 射线荧光光谱分析的地学应用 60 年[J]. 光谱学与光谱分析, 2023, 43(10): 2989-2998.
- [5] Lai, M., Xiang, L., Lin, J. and Li, H. (2013) Quantitative Analysis of Elements (C, N, O, Al, Si and Fe) in Polyamide with Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry. *Science China Chemistry*, **56**, 1164-1170. <https://doi.org/10.1007/s11426-013-4883-z>
- [6] 王祎亚, 邓赛文, 王毅民, 李松. X 射线荧光光谱在痕量和超轻元素分析中的应用评介[J]. 冶金分析, 2020, 40(10): 12-31.
- [7] 卓尚军, 陶光仪, 殷之文, 言昂. X 射线荧光光谱定量分析中超轻元素的处理方法[J]. 化学学报, 1999, 57(12): 1348-1351.
- [8] Rousseau, R.M. (2006) Corrections for Matrix Effects in X-Ray Fluorescence Analysis—A Tutorial. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **61**, 759-777. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2006.06.014>
- [9] 唐琳, 李勇, 唐羽锋, 刘泽, 柳炳琦. 基于深度学习的 LSTM 模型在 X 荧光光谱中的应用[J]. 核技术, 2023, 46(7): 78-84.
- [10] 陈颖, 杨惠, 肖春艳, 赵学亮, 李康, 庞丽丽, 史彦新, 刘峥莹, 李少华. 基于 XRF-CNN 土壤重金属 Zn 元素含

- 量预测模型研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(3): 880-885.
- [11] 杨婉琪, 李智琪, 李福生, 吕树彬, 樊佳婧. 基于 CARS 和 1D-CNN 联合的 XRF 土壤重金属超标分析方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2024, 44(3): 670-674.
- [12] 陈聪, 黄龙, 胡艳, 向莉. ICP-OES 检测茶叶及其浸出物中微量元素的研究[J]. 安徽农学通报, 2018, 24(9): 123-126.
- [13] Bellman, R.E. (2015) *Adaptive Control Processes: A Guided Tour*. Princeton University Press.
- [14] 姜红, 施磊, 鞠晨阳. 基于 XRF 与一维卷积神经网络的汽车保险杠分类与识别[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(6): 134-139.
- [15] Raissi, M., Perdikaris, P. and Karniadakis, G.E. (2019) Physics-Informed Neural Networks: A Deep Learning Framework for Solving Forward and Inverse Problems Involving Nonlinear Partial Differential Equations. *Journal of Computational Physics*, **378**, 686-707. <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2018.10.045>
- [16] 马江媛, 桑晓霞, 李叶丽, 黄登宇. 基于能量色散 X 射线荧光光谱分析技术对茶叶检测条件的优化[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(4): 282-286.
- [17] 龚仓, 李高湖, 付桂花, 唐鑫, 黄艳波. X 射线荧光光谱法测定富砷地质样品中的主次痕量元素[J]. 分析试验室, 2014, 33(10): 1220-1224.
- [18] 李唐虎, 甘婷婷, 赵南京, 殷高方, 叶紫琪, 汪颖, 盛若愚. 基于 PIESpline 的土壤 XRF 光谱背景扣除方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2025, 45(5): 1364-1372.
- [19] Tibshirani, R. (1996) Regression Shrinkage and Selection via the Lasso. *Journal of the Royal Statistical Society Series B: Statistical Methodology*, **58**, 267-288. <https://doi.org/10.1111/j.2517-6161.1996.tb02080.x>
- [20] 赵伟, 杨涛, 唐晨, 封亚辉, 郑建明. 基于 X 射线荧光光谱(XRF)-Pb 同位素与深度学习的铜精矿产地溯源[J]. 中国无机分析化学, 2025, 15(5): 667-675.
- [21] 徐立鹏, 葛良全, 谷懿, 刘敏, 张庆贤, 李飞, 罗斌. 基于 PCA-BP 神经网络的 EDXRF 分析测定地质样品中铁、钛元素含量的应用研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(5): 1392-1396.