

Доменная адаптация нейронных сетей в задаче диагностики природных вод по спектрам комбинационного рассеяния света

Л.С. Утегенова, К.А. Бузанов, А.А. Гуськов,
Т.А. Доленко, С.А. Доленко



Физический факультет
Московского
государственного университета
имени М.В.Ломоносова



Лаб. лазерной
СПЕКТРОСКОПИИ
НАНОСИСТЕМ
в жидких средах

Москва, 2025

1. Актуальность



Приложения метода: контроль состава сточных, технологических, грунтовых вод

2. Методы диагностики жидких сред

Аналитические методы: амперометрия, потенциометрия, проточно-инжекционный анализ, вольтамперометрии, хроматографии, капиллярного ионного анализа, метод атомно-абсорбционной спектроскопии



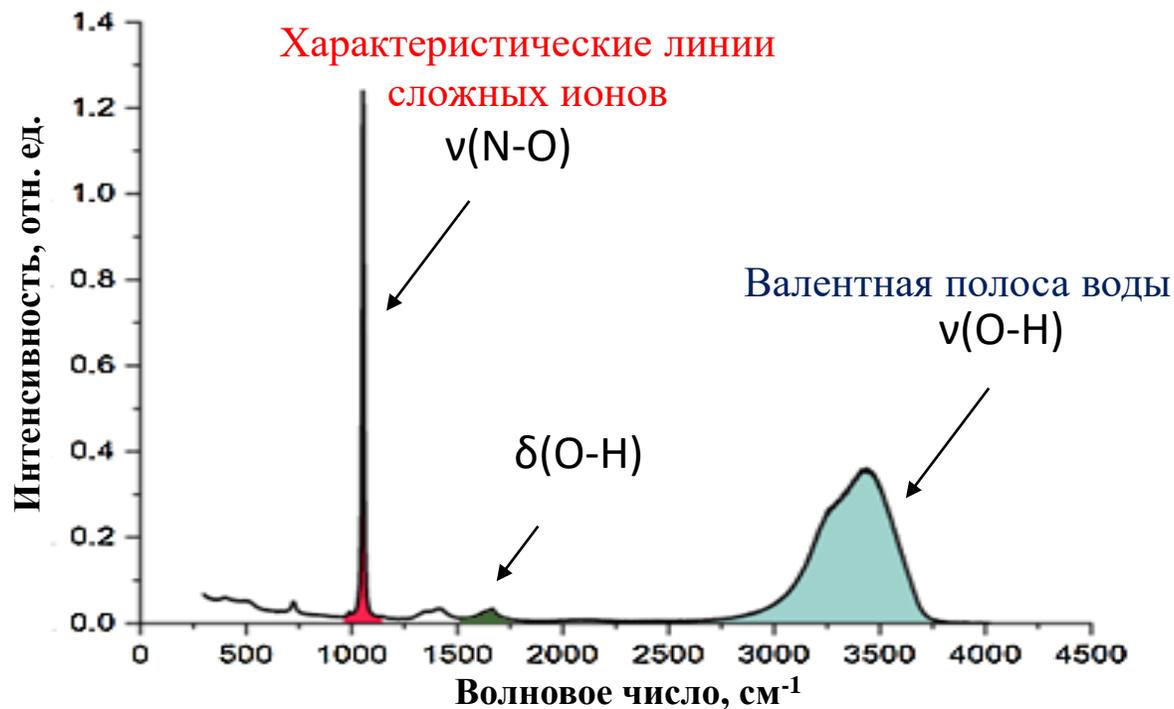
Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР)

- Бесконтактный
- Быстрый
- Не требует специальной пробоподготовки
- Профили спектров КР чувствительны к химическому составу

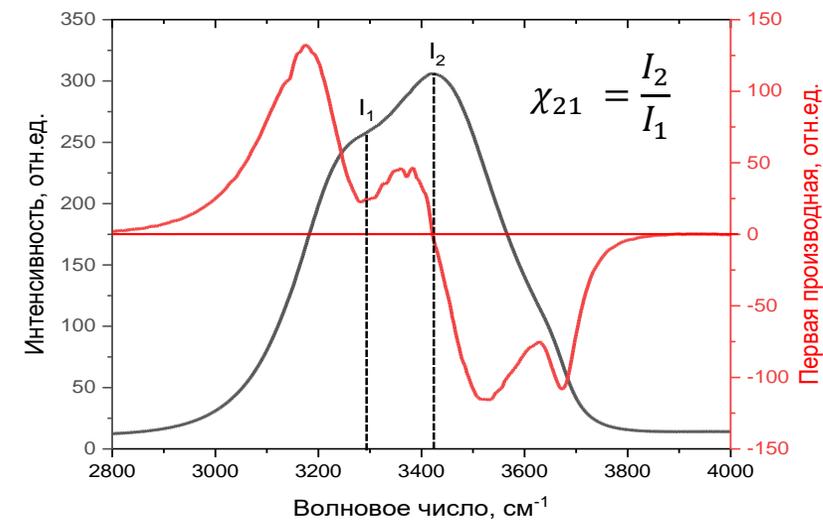
3. Влияние ионов на спектр КР

Простые ионы: Zn^{2+} , Cu^{2+} , Li^+ , Fe^{3+} , Ni^{2+}

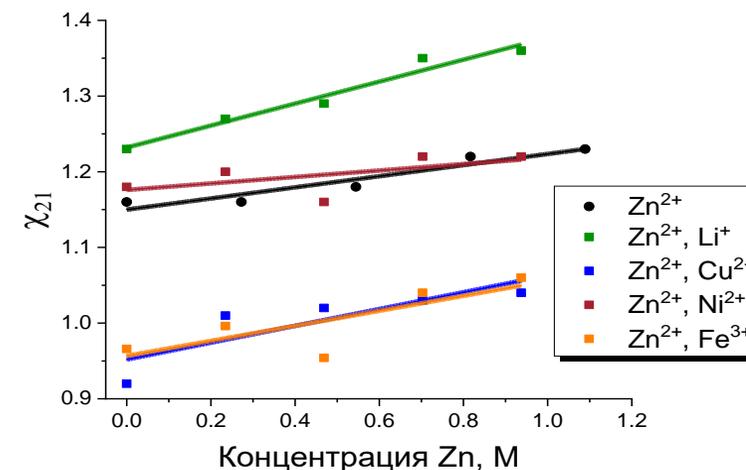
Сложные ионы: NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-}



Спектр комбинационного рассеяния света



Вычисление χ_{21} по валентной полосе воды



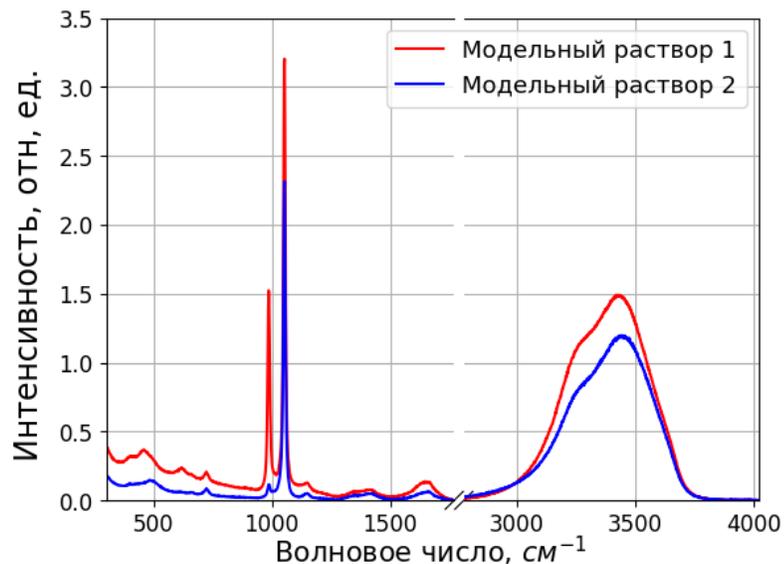
Калибровочные прямые $\chi_{21}(C)$ для иона Zn^{2+} в присутствии дополнительного катиона и без него

4. Проблема применения искусственных нейронных сетей

База данных

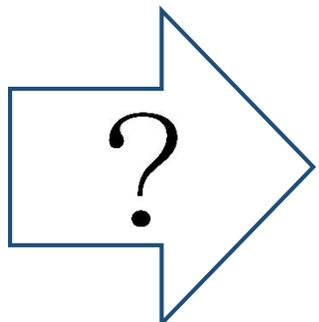
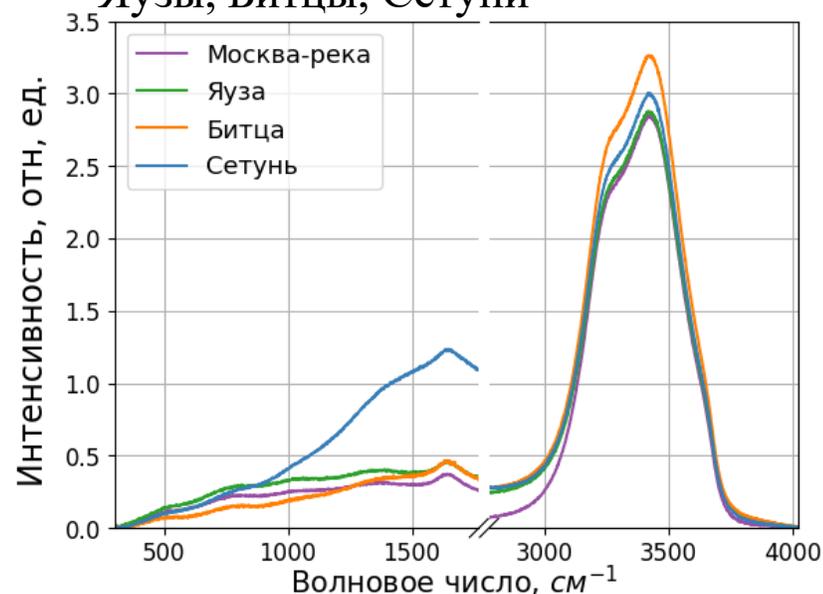
Исходный домен

3744 модельных растворов
в дистиллированной воде



Целевой домен

400 растворов в Москва-реке
по 200 образцов из московских рек
Яузы, Битцы, Сетуни



Спектры КР модельных растворов и речной воды

Объект исследования: растворы, содержащие $Zn(NO_3)_2$, $Zn(SO_4)$, $Cu(NO_3)_2$, $Cu(SO_4)$, $Li(NO_3)$, $Fe(NO_3)_3$, $Ni(SO_4)$, $Ni(NO_3)_2$, $(NH_4)_2SO_4$, $NH_4(NO_3)$

Диапазон изменения концентрации каждой из солей в растворах варьировался от 0 до 0.9 М

5. Цели и задачи работы

Цель:

Решение обратной задачи по одновременному определению концентраций ионов Zn^{2+} , Cu^{2+} , Li^+ , Fe^{3+} , Ni^{2+} , NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- при переходе от модельных растворов к речным водам с помощью спектроскопии КР света и алгоритмов доменной адаптации

Задачи:

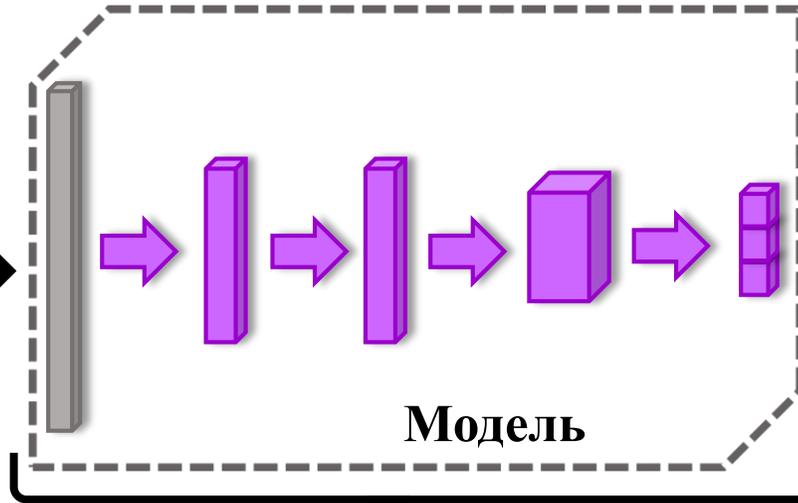
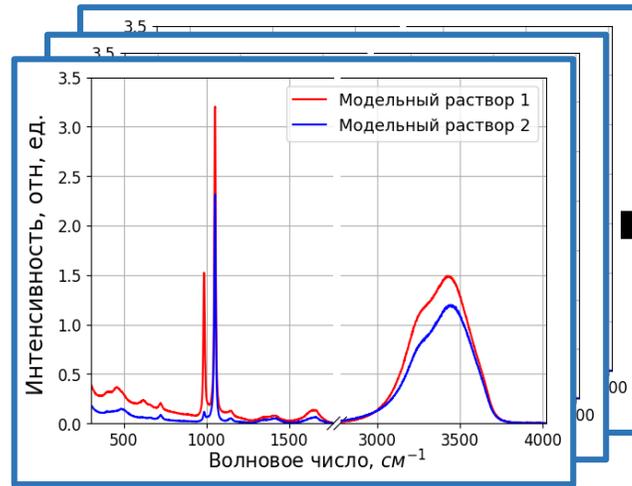
1. Подготовка базы спектров КР света модельными растворами.
2. Обучение нейронных сетей на полученной базе данных.
3. Реализация переноса обучения и доменно-состязательного обучения нейронных сетей на спектральных данных.
4. Сравнительный анализ подходов доменной адаптации.
5. Апробация разработанного метода на спектрах КР света реальными речными водами.

6. Обучение моделей

Метод переноса обучения

Исходный домен

3744 модельных растворов в дистиллированной воде

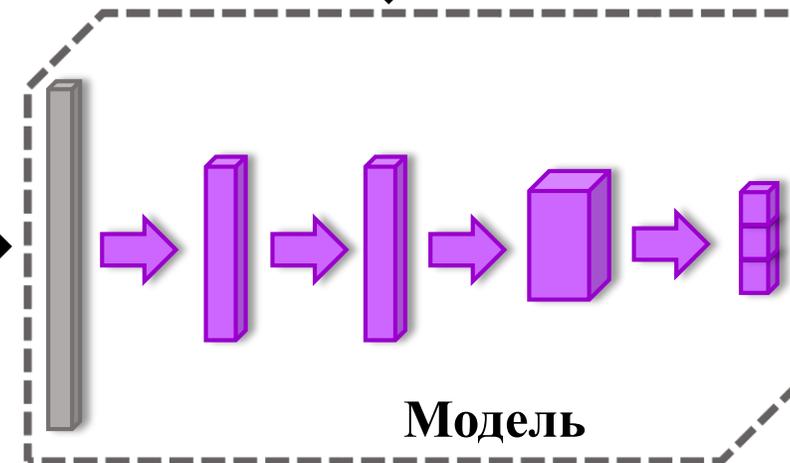
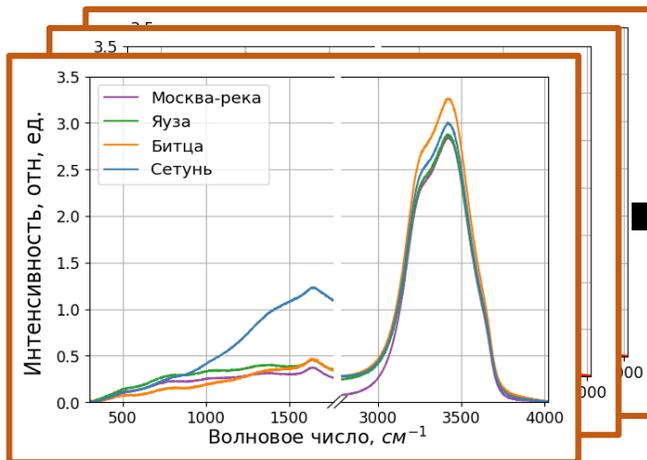


на выходе концентрации {Zn²⁺, Cu²⁺, Li⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, NH₄⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻}

Дообучение

Целевой домен

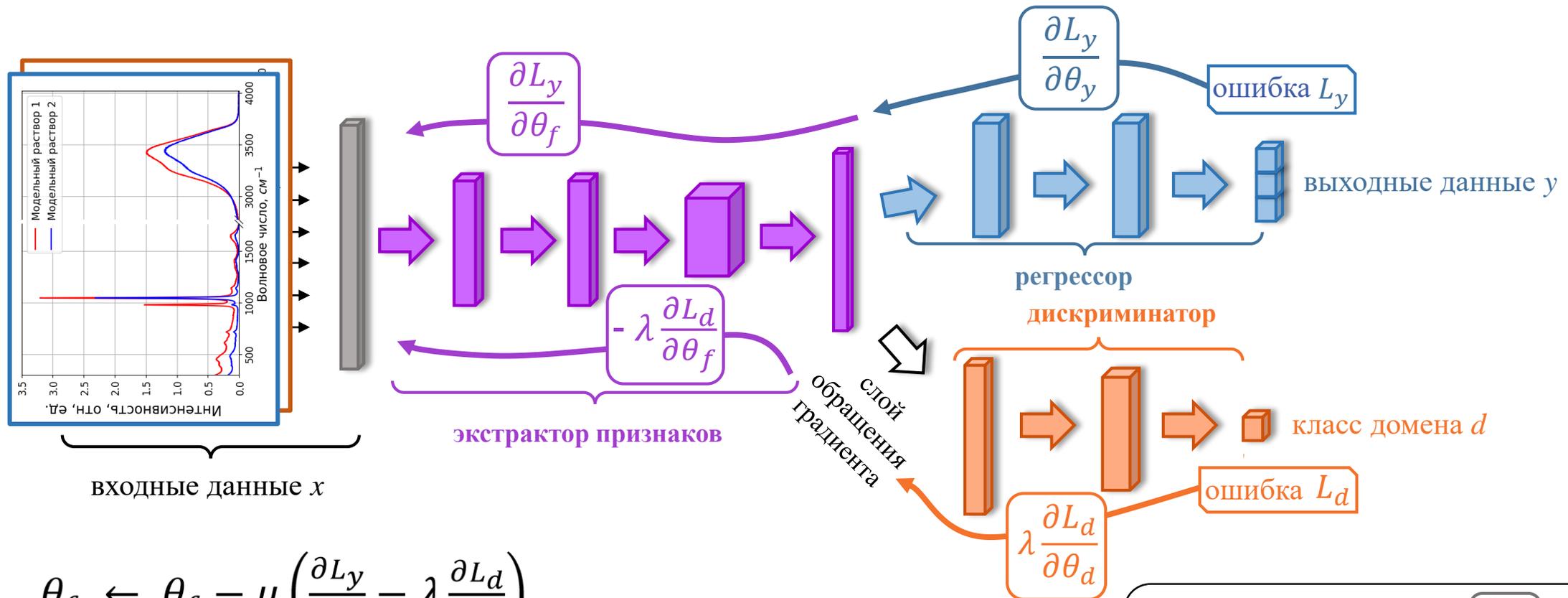
400 растворов в Москва-реке по 200 образцов из московских рек Яузы, Битцы, Сетуни



на выходе концентрации {Zn²⁺, Cu²⁺, Li⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, NH₄⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻}

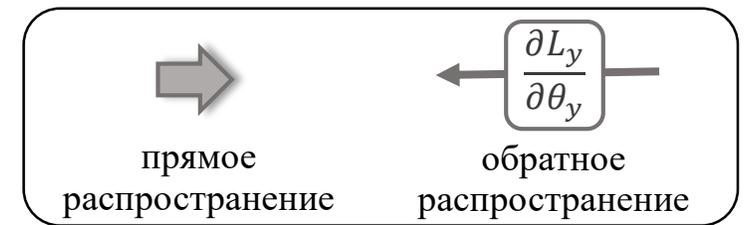
6. Обучение моделей

Доменно-связательные нейронные сети



$$\theta_f \leftarrow \theta_f - \mu \left(\frac{\partial L_y}{\partial \theta_f} - \lambda \frac{\partial L_d}{\partial \theta_f} \right),$$

$$\theta_y \leftarrow \theta_y - \mu \frac{\partial L_y}{\partial \theta_y}, \quad \theta_d \leftarrow \theta_d - \mu \lambda \frac{\partial L_d}{\partial \theta_d}$$



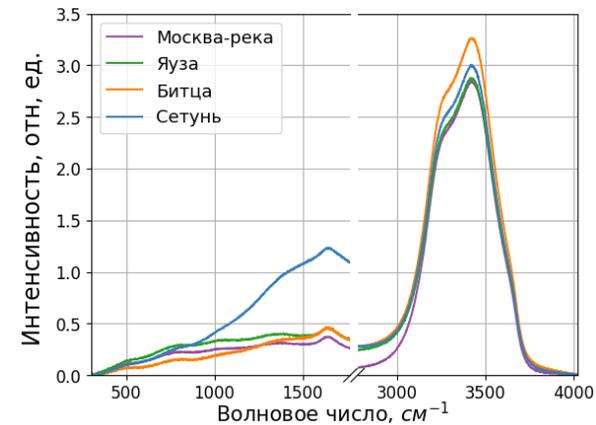
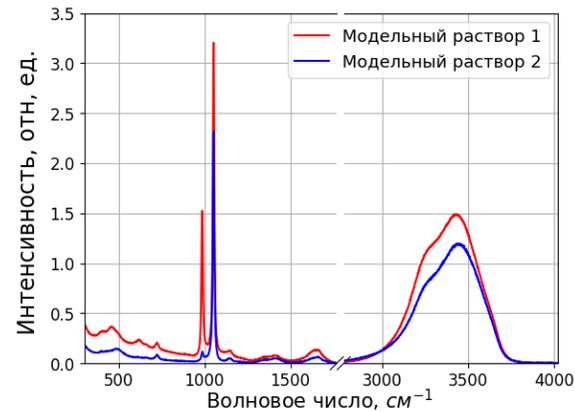
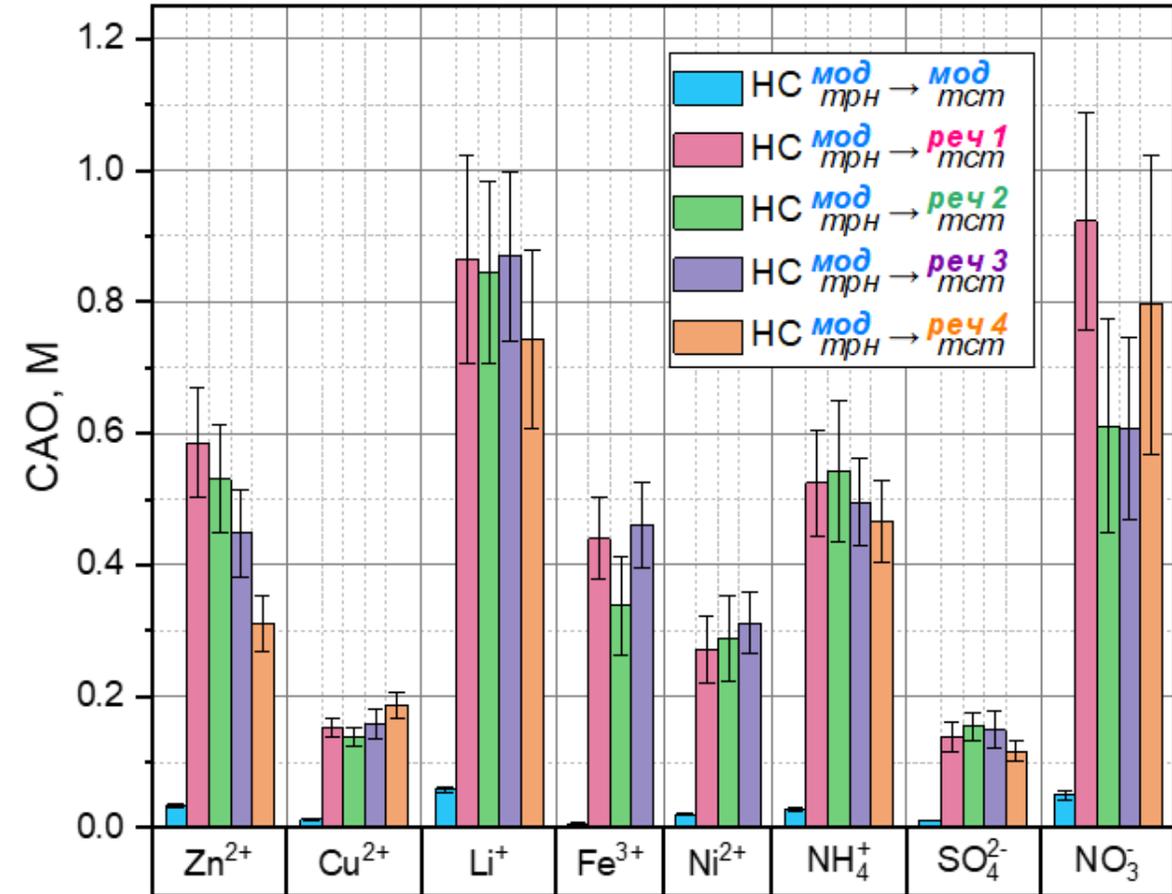
6. Обучение моделей

Параметры

- **экстрактор** + **регрессор**: многослойный персептрон с тремя скрытыми слоями по **128**, **64** и **32** нейронов со сигмоидальными функциями активации
- **дискриминатор**: полносвязный слой со сигмоидальной функцией активации на выходе
- функции потерь **MSE** (mean squared error) для **регрессора** и **ВСЕ** (binary cross-entropy) для **дискриминатора**
- скорость обучения $\mu = 0,001$
- вес ошибки дискриминатора $\lambda = 0.01$
- тренировочный, тестовый и валидационный наборы разделены в соотношении 70:20:10
- остановка обучения: 100 эпох без улучшения результата на валидационном наборе

7. Результаты

Актуальность доменной адаптации



трн – тренировочный набор
тст – тестовый набор
мод – модельные растворы
реч 1 – растворы Москвы-реки
реч 2 – растворы Яузы
реч 3 – растворы Битцы
реч 4 – растворы Сетуни

$$CAO = \frac{\sum_{i=1}^n |y_i - \hat{y}_i|}{n}$$

y_i – истинное значение

\hat{y}_i – предсказанное значение

n – число спектров в выборке

7. Результаты

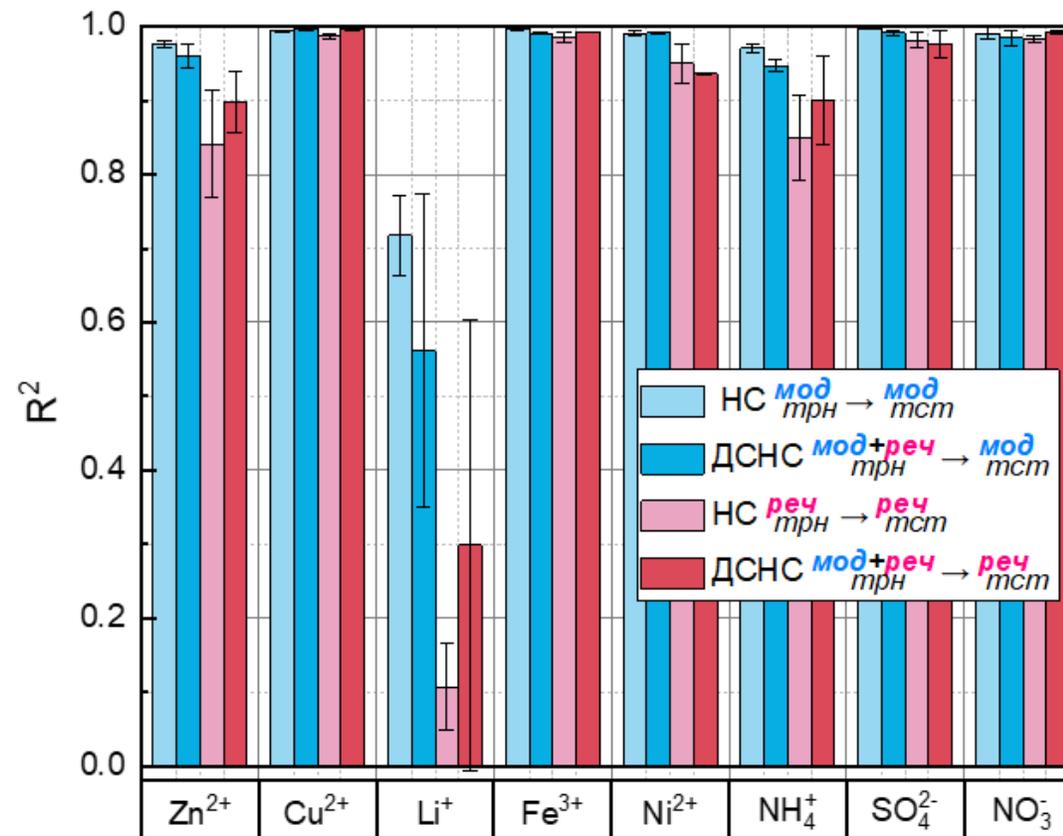
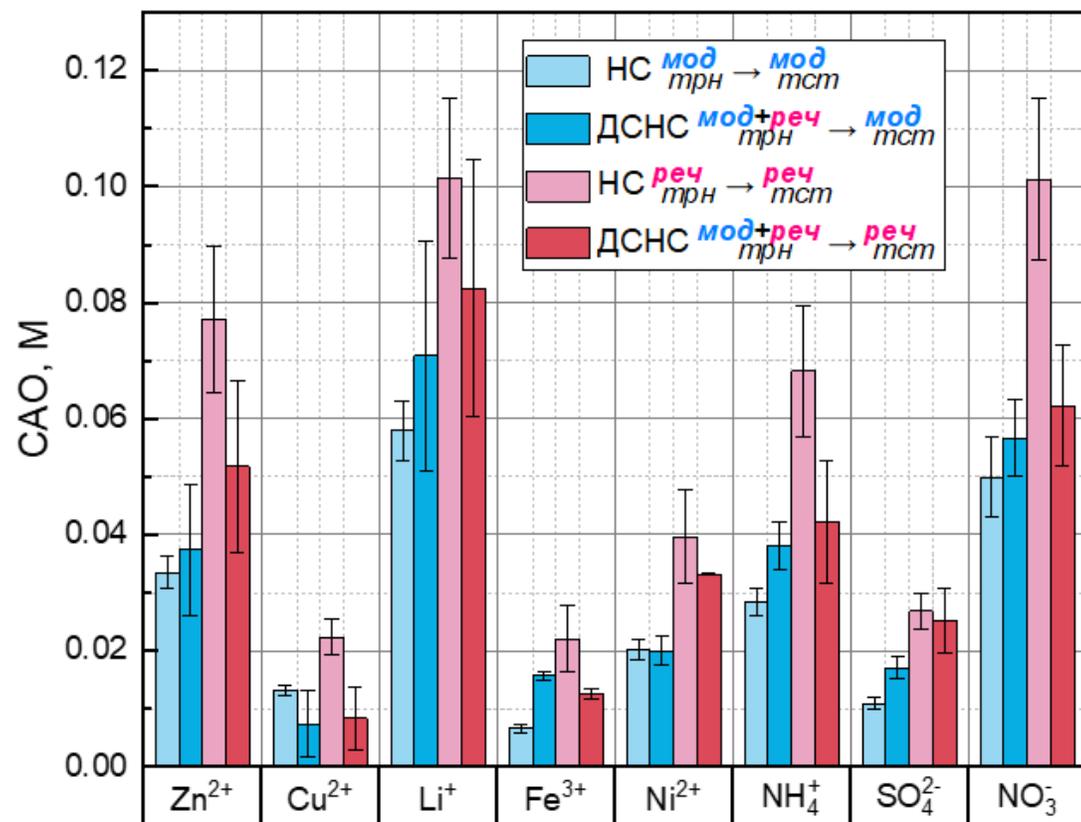
Доменно-состязательные нейронные сети

трн – тренировочный набор
тст – тестовый набор
мод – модельные растворы
реч – растворы Москвы-реки

$$CAO = \frac{\sum_{i=1}^n |y_i - \hat{y}_i|}{n}$$

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

y_i – истинное значение
 \hat{y}_i – предсказанное значение
 n – число спектров в выборке



7. Результаты

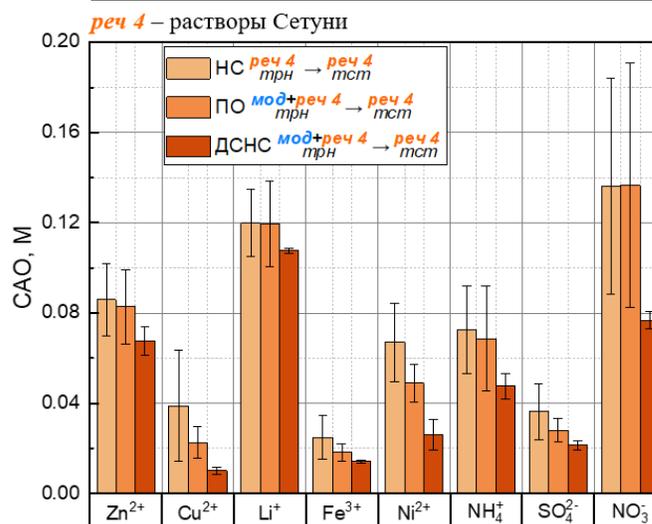
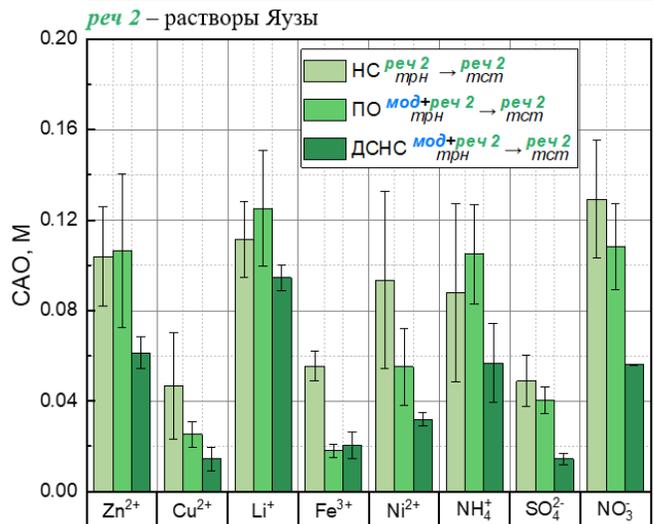
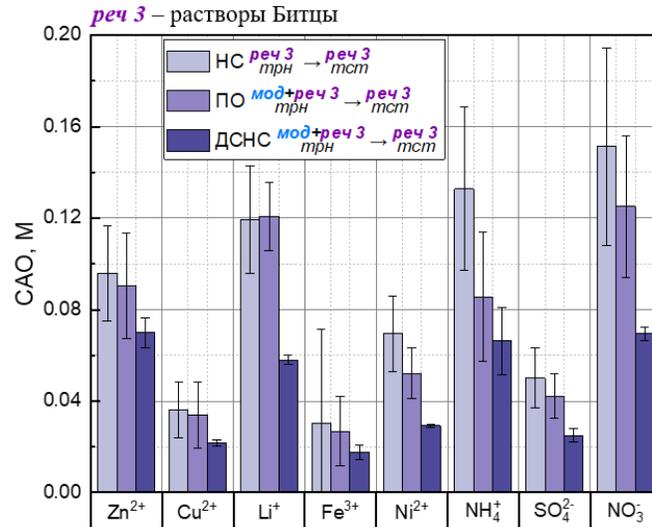
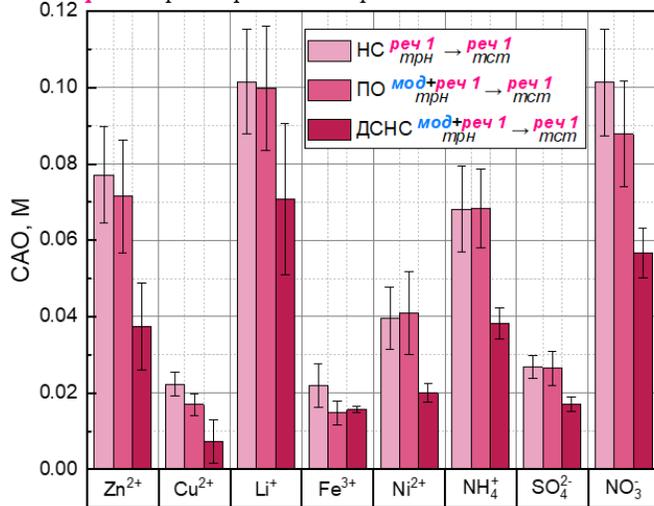
Сравнительный анализ

трн – тренировочный набор

тст – тестовый набор

мод – модельные растворы

реч 1 – растворы Москвы-реки



Уменьшение CAO определения концентраций ионов

Подход	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Li ⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
ПО	2%	31%	-	35%	31%	7%	19%	11%
ДСНС	30%	61%	-	49%	62%	40%	54%	51%

$$CAO = \frac{\sum_{i=1}^n |y_i - \hat{y}_i|}{n}$$

y_i – истинное значение

\hat{y}_i – предсказанное значение

n – число спектров в выборке

8. Выводы

- Доменно-состязательное обучение нейронных сетей обеспечивает наилучшие точности определения концентраций исследуемых ионов во всех растворах речных вод: САО, в среднем, **на 31% ниже**, чем при реализации переноса обучения, и **на 50% ниже** по сравнению с применением классической нейронной сети, обученной только на малой базе спектров КР реальных речных вод. САО определения концентрации ионов в речной воде:

	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Li ⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
САО, М	0.052	0.008	0.053	0.013	0.033	0.042	0.025	0.062

- Полученные САО удовлетворяют потребностям экологического мониторинга природных и сточных вод, а также диагностики технологических сред.

	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Li ⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
ПДК, М	0.765	0.79	-	0.121	0.255	-	0.031	-

*ПДК – предельно допустимая концентрация ионов в сточных водах цехов заводов кислотных аккумуляторов, цветных металлов. Л.Ф.Долина «Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов». Днепропетровск, 2008.

Приложение

Экспериментальное оборудование КР:

- Возбуждение сигнала КР непрерывным ИАГ лазером (твердотельный лазер с диодной накачкой, производство «Лазервариоракурс», Рязань)
- Длина волны возбуждения: 532 нм
- Ширина линии ~ 0.1 нм
- Мощность лазера составляла 500 мВт (контролировалась с помощью измерителя мощности Ophir)
- Монохроматор Acton 2500i (фокусное расстояние 500 мм, решетка 900 штр/мм)
- CCD-камеры (1024*256 Syncerity, Horiba Jobin Yvon, ширина входной щели 50 мкм)