

Повышение устойчивости нейросетевого решения обратной задачи спектроскопии комбинационного рассеяния света к искажениям, обусловленным смещением частоты каналов спектра

И.В. Исаев^{1,2}, С.А. Буриков^{1,2}, Т.А. Доленко^{1,2}, К.А. Лаптинский^{1,2}, С.А. Доленко¹

¹Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына, Ленинские горы, д. 1, строение 2, 119991, Москва, Россия

²Московский Государственный университет имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, строение 2, 119991, Москва, Россия

Аннотация. В данной работе рассматривалась задача определения концентраций растворенных в воде ионов посредством спектроскопии комбинационного рассеяния света. В настоящее время не существует адекватных математических моделей, описывающих исследуемый объект, поэтому практически единственным способом решения рассматриваемой задачи является применение методов машинного обучения с использованием экспериментальных данных. Вследствие того, что любые данные, полученные экспериментальным путем, содержат шум, возникает необходимость в разработке специальных подходов к повышению устойчивости решения к шумам в данных. Применительно к рассматриваемой задаче, данные могут содержать искажения следующих типов: неточности в заданных концентрациях ионов, возникающие при приготовлении растворов, погрешности измерения интенсивности каналов спектра и смещение частоты каналов спектра, вызванное изменением юстировки экспериментальной установки. Настоящая работа посвящена разработке подходов к повышению устойчивости нейросетевого решения к искажениям, обусловленным смещением частоты каналов спектра.

1. Введение

В различных областях промышленности и экологии возникает необходимость диагностики отдельных компонентов в многокомпонентных водных смесях, например, идентификации и определения концентрации каждого растворенного иона в технологических и сточных водах, при контроле состава напитков, мониторинге природных вод. Для успешного решения таких задач необходимо разработать новые методы, которые должны быть а) экспрессными - обеспечивающими получение информации в режиме реального времени; б) бесконтактными - позволяющими получать информацию дистанционно, без «вмешательства» в исследуемую среду; в) обладать высокой селективностью по отношению к каждому компоненту сложной смеси. Традиционные химические методы обеспечивают достаточно высокую точность определения концентрации ионов - от единиц до сотых долей мкг/л [1,2]. Однако эти методы являются контактными, они индивидуальны для каждого иона, на их осуществление требуется длительное время, грамотная пробоподготовка и расход дорогостоящих реактивов [1,2].

В работах [3-6] было предложено использовать метод спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света как удовлетворяющий требованиям быстроты и бесконтактности. Форма спектра КР раствора весьма чувствительна к изменению его ионного состава и концентраций присутствующих в растворе ионов [4, 6-8]. Это факт дает основание предполагать, что можно достичь высокой точности при использовании данного метода. Однако, на данный момент не существует адекватной математической модели, описывающей эти изменения формы спектров. Поэтому для решения задачи определения концентраций ионов по форме спектров КР были использованы искусственные нейронные сети (ИНС). Здесь была использована их способность к обучению на примерах, не требуя при этом априорной информации о виде искомой зависимости. Эффективность применения ИНС для решения такого типа задач была показана в работах [9-11].

Описанная задача относится к классу обратных задач (ОЗ), которые обладают рядом особенностей, осложняющих их решение. Рассматриваемая ОЗ, как и большинство других ОЗ, характеризуется некорректностью и плохой обусловленностью, что делает ее решение чувствительным к наличию шумов во входных данных. Несмотря на то, что нейронные сети сами по себе обладают способностью работать с зашумленными данными, этого часто оказывается недостаточно при решении обратных задач, т.к. некорректность задачи «перевешивает» способности сети. Разработка подходов, позволяющих повысить устойчивость методов решения к различным типам шума, является актуальной задачей.

2. Постановка задачи

Рассматриваемая в настоящей работе задача состояла в определении по спектрам КР (Рисунок 1) концентраций 10 ионов (Cl^- , F^- , HCO_3^- , K^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-}), содержащихся в многокомпонентных растворах 10 солей (MgSO_4 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, LiCl , LiNO_3 , NH_4F , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KF , KHCO_3 , NaHCO_3 , NaCl). Исследуемые растворы содержали от 1 до 5 солей в диапазоне концентраций 0 – 1.5 М (моль /л) с шагом 0.15-0.25 М. Возбуждение спектров производилось аргоновым лазером с длиной волны 488 нм. Регистрация спектров осуществлялась многоканальным детектором на основе ПЗС-матрицы. Для каждого раствора снимался спектр в 1824 каналах в диапазоне комбинационных частот 565...4000 см^{-1} . Полученный массив данных содержал 4445 примеров.

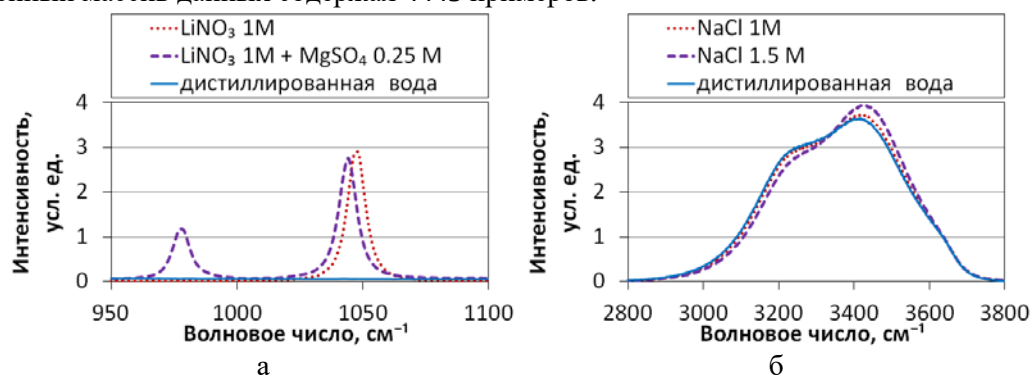


Рисунок 1. Примеры спектров растворов в низкочастотной (а) и высокочастотной (б) областях.

Принципиальная возможность использования спектров КР для диагностики ионного состава водных сред обусловлена высокой чувствительностью количественных характеристик спектральных полос к типу и концентрации растворенных в воде веществ. Многие сложные ионы (сульфиды, сульфаты, нитраты, фосфаты и др.) имеют собственные полосы КР в области 300–2000 см^{-1} (Рисунок 1,а) [3-4]. Положение этих линий строго соответствует частоте колебаний молекулярных групп этих ионов, а интенсивность линий зависит от их концентрации в воде. Для раствора одной соли зависимость интенсивности линии от концентрации иона носит практически линейный характер, однако, в присутствии других солей этот характер зависимости нарушается. Таким образом, по спектрам КР водных сред в указанной области частот можно определить, какие сложные ионы присутствуют в воде.

Однако, из-за того, что интенсивность нелинейным образом искажается в присутствии других ионов, количественный анализ традиционными методами затруднен.

Одноатомные (простые) ионы (например, Na^+ , Cl^- , K^+ , Br^- , I^- , Ca^{2+} , Al^{3+} и др.) не имеют своих собственных линий КР; однако, они оказывают влияние на полосы КР самой воды. Как было установлено во многих работах [5-8], положение и форма валентной полосы КР воды ($2700\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) в большой степени зависят от типа иона и его концентрации в растворе (Рисунок 1,б). При увеличении концентраций ионов валентная полоса КР воды сдвигается в сторону высоких частот, ее полуширина уменьшается, а интенсивность высокочастотного плеча возрастает. Различные ионы вызывают различные изменения положения и формы валентной полосы КР воды. Однако совместное подобное влияние растворенных ионов на поведение валентной полосы КР воды существенно затрудняет решение обратных задач по определению параметров воды традиционными методами.

В настоящее время адекватные математические модели, описывающие такие типы взаимодействий, неизвестны, поэтому практически единственным способом решения рассматриваемой задачи является использование методов машинного обучения на основе экспериментальных данных. Так как любые данные, являющиеся результатом экспериментальных измерений, содержат шум, то возникает необходимость в разработке специальных подходов к повышению устойчивости решения к шумам в данных. Применительно к рассматриваемой задаче экспериментальные данные могут содержать искажения следующих типов:

а) Отклонения в концентрациях ионов, обусловленные неточностями при приготовлении растворов («истинные» концентрации ионов для каждого спектра не измеряются альтернативным методом, а задаются в процессе приготовления каждого образца).

б) Погрешности в определении интенсивности каналов спектров (темновой шум и погрешность определения амплитуды сигнала ПЗС-детектором).

в) Смещение частоты каналов спектра, которое может быть обусловлено неконтролируемым изменением юстировки экспериментальной установки при замене пробы (Рисунок 1,а).

На основании анализа положения характеристических линий сложных ионов (HCO_3^- , NO_3^- , SO_4^{2-}), было выяснено, что в исходном наборе данных смещение частоты каналов спектра может достигать ± 2 канала. Кроме того, отсутствие явной зависимости положения пика характеристической линии от типа и количества солей в растворе, а также от их концентрации, может косвенно свидетельствовать о том, что наблюдаемый эффект вызван именно погрешностями измерения, а не физикой процесса.

Таким образом, **целью** настоящей работы являлась разработка подходов к повышению устойчивости нейросетевого решения к искажениям спектроскопических данных, вызванных смещением частоты каналов спектра.

3. Методы решения

Для повышения устойчивости нейросетевого решения к шумам в данных использовался подход, связанный с дополнительным введением шумов в обучающую выборку [12]. В рамках настоящей работы использовались нейронные сети, обученные на исходном наборе данных, а также нейронные сети, обученные на данных, которые содержали дополнительное смещение частоты каналов спектра. Оба типа нейронных сетей применялись как к исходному тестовому набору, так и к тестовому набору, содержащему увеличенный уровень искажений. В случае наборов данных, содержащих дополнительное смещение частоты каналов спектра, каждый пример был представлен в 5 реализациях: в исходном виде, со смещением частоты на 1 и 2 канала вправо, со смещением на 1 и 2 канала влево.

Таким образом, всего получилось 4 комбинации:

“Обучение без шума – применение без шума” – нейронные сети, обученные на исходных данных, применялись к исходному тестовому набору.

“Обучение без шума – применение с шумом” – нейронные сети, обученные на исходных данных, применялись к тестовому набору, который содержал дополнительное смещение частоты каналов спектра.

“Обучение с шумом – применение без шума” – нейронные сети, обученные на данных, которые содержат дополнительные искажения, применялись к исходному тестовому набору.

“Обучение с шумом – применение с шумом” – нейронные сети, обученные на данных, которые содержат дополнительное смещение частоты каналов спектра, применялись к тестовому набору, который также содержит дополнительные искажения.

4. Результаты

Результаты вычислительного эксперимента представлены на рисунке 2. Можно видеть, что при применении обоих типов нейронных сетей к исходному тестовому набору данных без искажений, наблюдается схожий уровень ошибки. Однако, когда нейронные сети, обученные на исходных данных, применялись к набору, содержащему искусственно повышенный уровень искажений, наблюдалось ухудшение качества решения. Данный факт свидетельствует о том, что исходных способностей нейронных сетей к работе с зашумленными и противоречивыми данными оказывается недостаточно для того, чтобы учитывать искажения такого рода, что приводит к необходимости использования специальных подходов. Также это может служить косвенным свидетельством того, что спектры были сняты достаточно точно, а количество спектров со смещением частоты каналов в исходном массиве данных было невелико.

При применении нейронных сетей, обученных на данных, содержащих дополнительное смещение частоты каналов спектра, к тестовым данным, также содержащим дополнительные искажения, наблюдаемые результаты были аналогичны тем, что и при применении сетей к тестовому набору данных без дополнительных искажений. Этот факт свидетельствует об эффективности исследуемого подхода: добавление шума при обучении нейронных сетей позволяет повысить их устойчивость к шумам в данных, в том числе и для такого типа шума, как смещение частоты каналов спектра.

Кроме того, можно заметить, что для простых ионов и иона NH_4^+ , чьи характеристические линии лежат вне рассматриваемой области, наблюдаемое падение качества решения выше, чем для сложных ионов.

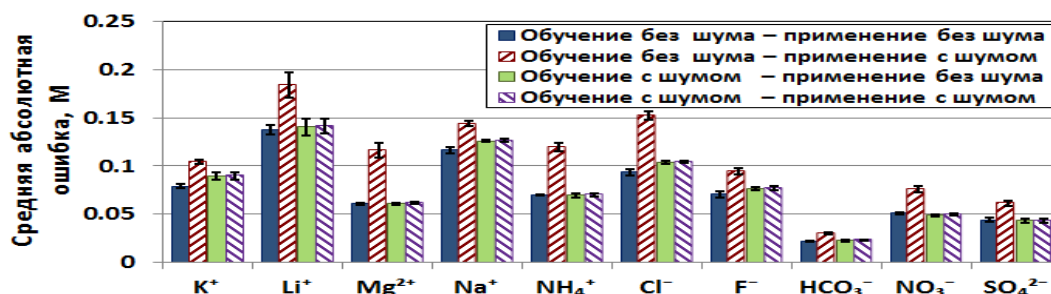


Рисунок 2. Результаты применения нейронных сетей, обученных на исходных данных и на данных, содержащих смещение частоты каналов спектра, к тестовым данным со смещением и без него.

5. Выводы

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

- Нейронные сети оказываются способны учитывать шумы, присутствующие в экспериментальных данных, если данные, используемые для обучения нейронных сетей, обладают достаточной представительностью относительно рассматриваемых шумов.
- Если тестовые данные характеризуются повышенным уровнем шумов, по сравнению с данными, на которых производилось обучение, то устойчивость решения ОЗ может быть увеличена путем введения дополнительного шума того же типа в обучающую выборку.
- В настоящей работе, эти выводы были подтверждены применительно к специальному типу шума, присущему спектроскопическим данным, – смещению частоты каналов спектра.
- Данное повышение устойчивости нейросетевого решения к такому типу искажений более выражено для простых ионов.

Таким образом, подход, основанный на обучении нейронных сетей на спектроскопических данных, содержащих смещение частоты каналов, позволяет повысить устойчивость нейросетевого решения ОЗ спектроскопии к данному типу искажений.

6. Благодарности

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-11-00579).

7. Литература

- [1] Crompton, T.R. Determination of anions in natural and treated waters / T.R. Crompton. – Taylor & Francis, 2002. – 828 p.
- [2] Michalski, R. Application of Ion Chromatography with ICP-MS or MS Detection to the Determination of Selected Halides and Metal/Metalloids Species / R. Michalski, M. Jablonska, S. Szopa, A. Łyko // *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. – 2011. – Vol. 41(2). – P. 133-150.
- [3] Baldwin, S.F. Detection of Ionic Water Pollutants by Laser Excited Raman Spectroscopy / S.F. Baldwin, C.W. Brown // *Water Research*. – 1972. – Vol. 6(12). – P. 1601-1604.
- [4] Rudolph, W.W. Raman and Infrared Spectroscopic Investigation on Aqueous Alkali Metal Phosphate Solutions and Density Functional Theory Calculations of Phosphate-Water Clusters / W.W. Rudolph, G. Irmer // *Applied Spectroscopy*. – 2007. – Vol. 61(12). – P. 1312-1327.
- [5] Furic, K. Raman Spectroscopic Study of Sodium Chloride Water Solutions / K. Furic, I. Ciglenecki, B. Cosovic // *J. Molecular Structure*. – 2000. – Vol. 550. – P. 225-234.
- [6] Dolenko, T.A. Valence Band of Liquid Water Raman Scattering: Some Peculiarities and Applications in the Diagnostics of Water Media / T.A. Dolenko, I.V. Churina, V.V. Fadeev, S.M. Glushkov // *J. of Raman Spectroscopy*. – 2000. – Vol. 31(8-9). – P. 863-870.
- [7] Rull, F. Effect of electrolyte concentration on the Raman spectra of water in aqueous solutions / F. Rull, J.A. De Saja // *J. Raman Spectroscopy*. – 1986. – Vol. 17(2). – P. 167-172.
- [8] Gogolinskaia, T.A. The regularities of change of the 3100-3700 cm⁻¹ band of water Raman scattering in salt aqueous solutions / T.A. Gogolinskaia, S.V. Patsaeva, V.V. Fadeev // *Doklady Akademii Nauk SSSR*. – 1986. – Vol. 290(5). – P. 1099-1103.
- [9] Gerdova, I.V. New opportunity solutions to inverse problems in laser spectroscopy involving artificial neural networks / I.V. Gerdova, S.A. Dolenko, T.A. Dolenko, I.V. Churina, V.V. Fadeev // *Izvestiya Akademii Nauk Seriya Fizicheskaya*. – 2002. – Vol. 66(8). – P.1116-1124.
- [10] Dolenko, S.A. Neural Network Approaches to Solution of the Inverse Problem of Identification and Determination of Partial Concentrations of Salts in Multi-Component Water Solutions / S.A. Dolenko, S.A. Burikov, T.A. Dolenko, A.O. Efitorov, K.A. Gushchin, I.G. Persiantsev // *Lecture Notes in Computer Science*. – Springer International Publishing. – 2014. – Vol. 8681. – P. 805-812.
- [11] Efitorov, A.O. Comparison of the Quality of Solving the Inverse Problems of Spectroscopy of Multi-Component Solutions with Neural Network Methods and with the Method of Projection to Latent Structures / A.O. Efitorov, S.A. Burikov, T.A. Dolenko, I.G. Persiantsev, S.A. Dolenko // *Optical Memory and Neural Networks (Information Optics)*. – 2015. – Vol. 24(2). – P. 93-101.
- [12] Efitorov, A.O. Significant Feature Selection in Neural Network Solution of an Inverse Problem in Spectroscopy / A.O. Efitorov, S.A. Burikov, T.A. Dolenko, K.A. Laptinskiy, S.A. Dolenko // *Procedia Computer Science*. – Elsevier (United States). – 2015. – Vol. 66. – P. 93-102.
- [13] Dolenko, S.A. Neural Network Approaches to Solution of the Inverse Problem of Identification and Determination of the Ionic Composition of Multi-Component Water Solutions / S.A. Dolenko, A.O. Efitorov, S.A. Burikov, T.A. Dolenko, K.A. Laptinskiy, I.G. Persiantsev // *Proc. of EANN (L. Iliadis and C. Jayne (Eds.)), Communications in Computer and Information Science (CCIS)*. – Springer International Publishing Switzerland. – 2015. – Vol. 517. – P. 109-118.

Improving the resilience of neural network solution of inverse problems in Raman spectroscopy to the distortions caused by frequency shift of the spectral channels

I.V. Isaev^{1,2}, S.A. Burikov^{1,2}, T.A. Dolenko^{1,2}, K.A. Laptinskiy^{1,2}, S.A. Dolenko¹

¹D.V. Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, 1/2 Leninskie gory, 119991, Moscow, Russia

²M.V. Lomonosov Moscow State University, 1/2 Leninskie gory, 119991, Moscow, Russia

Abstract. In this study, we considered the problem of determining the concentrations of ions dissolved in water by the spectra of Raman scattering of light. At the moment, there are no adequate mathematical models describing the studied object, so in fact the only way to solve this problem is the use of machine learning methods based on experimental data. As any data resulting from experimental measurements contain noise, there is a need to develop specific approaches to improving the resilience of the solution to noise in the data. Regarding the studied problem, experimental data may contain distortions of three types: variations in the concentrations of ions, error in the determination of the intensity in the channels of the spectra, and frequency shift of the channels of the spectrum. This study is devoted to the development of approaches to improve the resilience of the neural network solution to the distortions caused by the shift of the spectral channels.

Keywords: Machine Learning, Neural network, inverse problem, Raman spectroscopy.