Преодоление доменного сдвига в спектрах КР природных вод: подход на основе доменной адаптации без учителя для многокомпонентной регрессии

Л.С.Утегенова, С.А.Буриков, А.М.Вервальд,
И.В.Пластинин, Т.А.Доленко, С.А.Доленко

Физический факультет
Московского
государственного университета
имени М.В.Ломоносова

Лаб. лазерной
СПЕКТРОСКОПИИ
НАНОСИСТЕМ
в жидких средах

Москва, 2026

1. Актуальность

Приложения метода: контроль состава сточных, технологических, грунтовых вод

2. Методы диагностики водных сред

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

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР)

Метод:

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

3. Цель и задачи работы

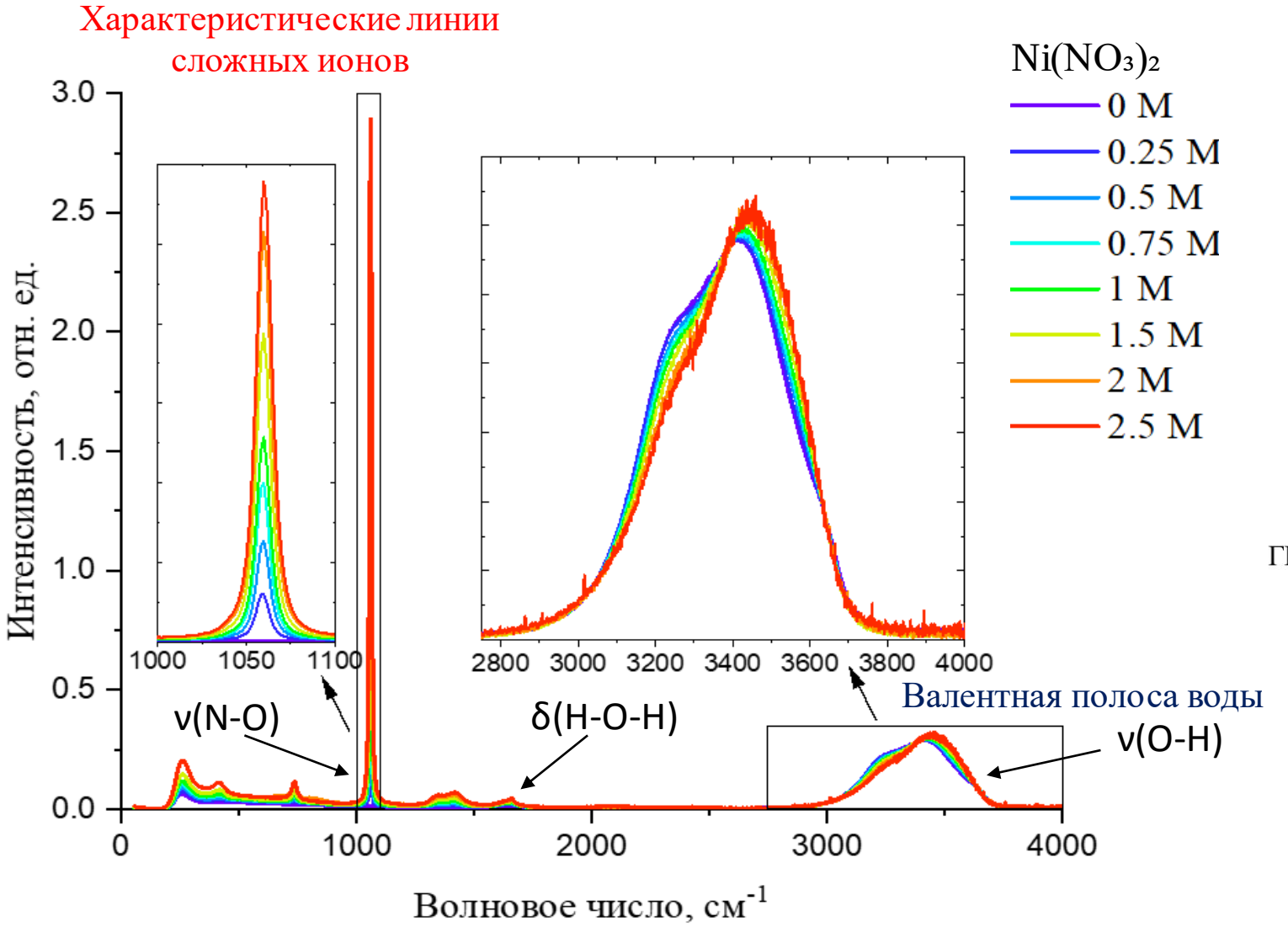
Цель:

Разработка дистанционного метода одновременного определения концентраций ионов Zn^{2+}, Cu^{2+}, Li^{+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, NH_4^{+}, SO_4^{2-}, NO_3^{-} с помощью спектроскопии КР и доменной адаптации без учителя при переходе от модельных растворов к неразмеченной базе реальной речной воды.

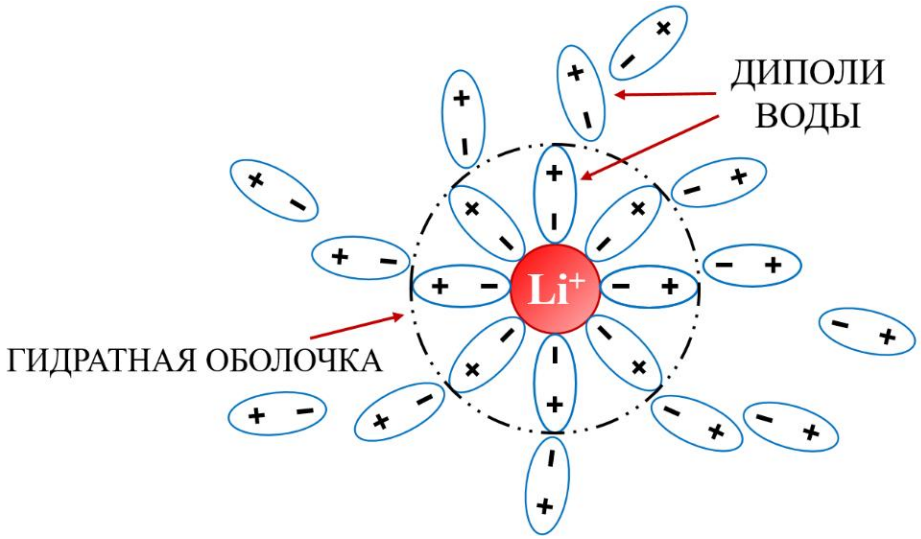
Задачи:

1. Исследование механизмов взаимодействий ионов друг с другом и с молекулами воды в многокомпонентных водных растворах солей с помощью спектроскопии КР.
2. Разработка метода диагностики ионного состава природных вод на основе доменно-состязательного обучения нейронной сети без учителя — с использованием неразмеченных спектров целевого домена в процессе обучения.
3. Апробация разработанных методов одновременного определения концентраций ионов-загрязнителей Zn^{2+}, Cu^{2+}, Li^{+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, NH_4^{+}, SO_4^{2-}, NO_3^{-} в реальной речной воде.

4. Влияние ионов на спектр КР
Однокомпонентные растворы

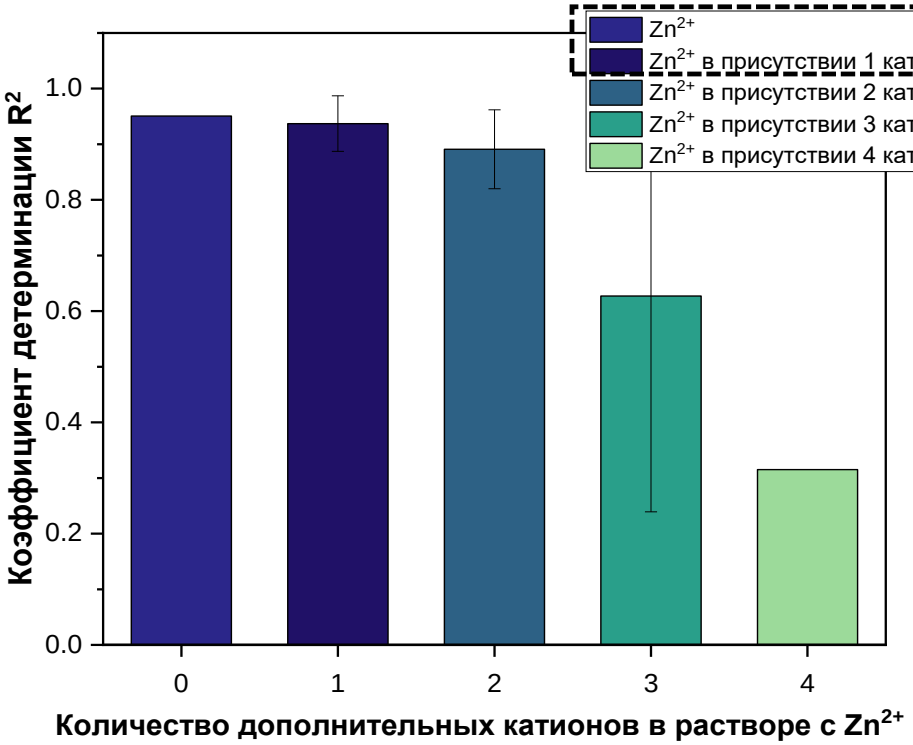


Простые ионы: Zn^{2+}, Cu^{2+}, Li^{+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}
Сложные ионы: NH_4^{+}, NO_3^{-}, SO_4^{2-}

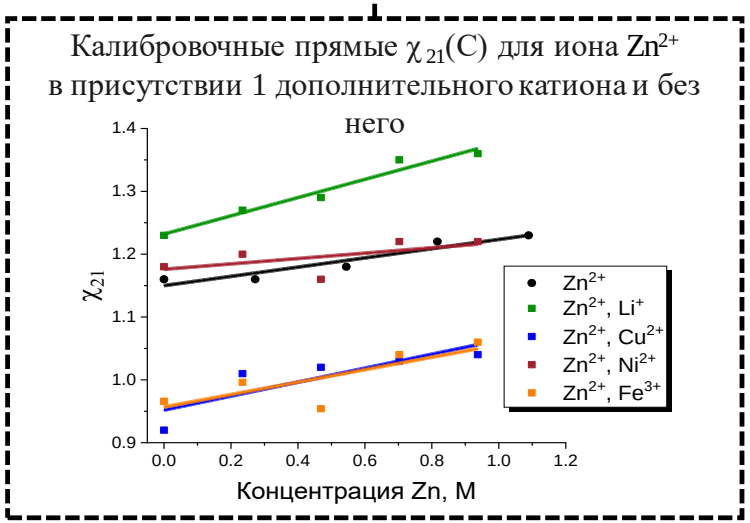


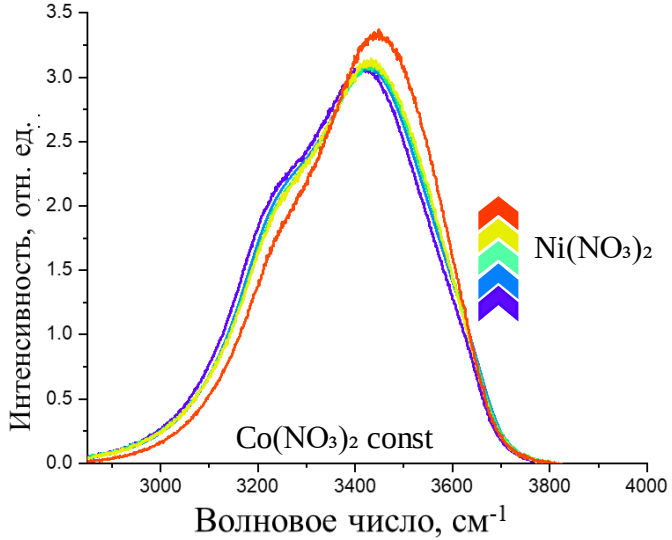
5. *Влияние ионов на спектр КР Многокомпонентные растворы*

Простые ионы: Zn^{2+}, Cu^{2+}, Li^{+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}
Сложные ионы: NH_4^{+}, NO_3^{-}, SO_4^{2-}

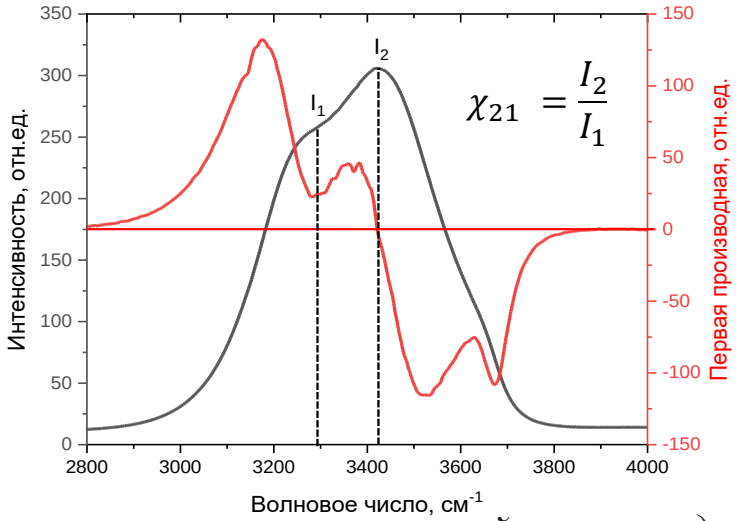


Коэффициент детерминации R^2 для калибровочных прямых $\chi_{21}(C)$ для иона Zn^{2+} в присутствии дополнительного катиона и без него





Валентные полосы колебаний О–Н *воды для двухкомпонентных растворов*



Вычисление χ_{21} по валентной полосе воды

6. *Проблема применения искусственных нейронных сетей*

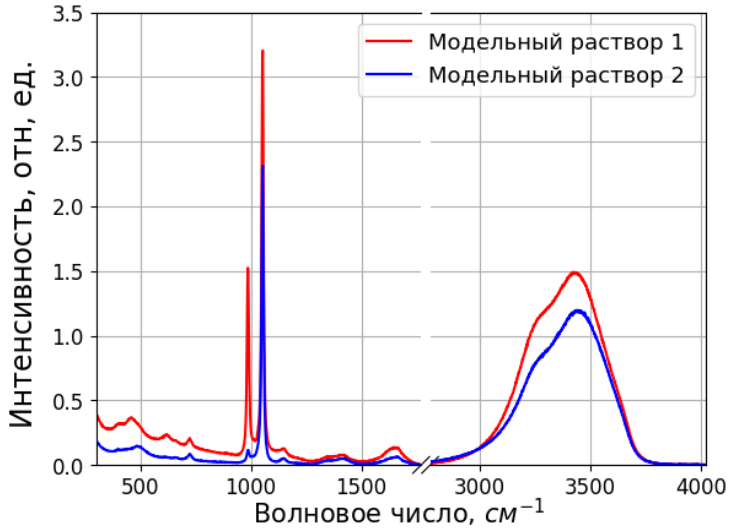
База данных

Исходный домен S

Целевой домен T

3744 модельных растворов в дистиллированной воде

400 растворов в Москва-реке

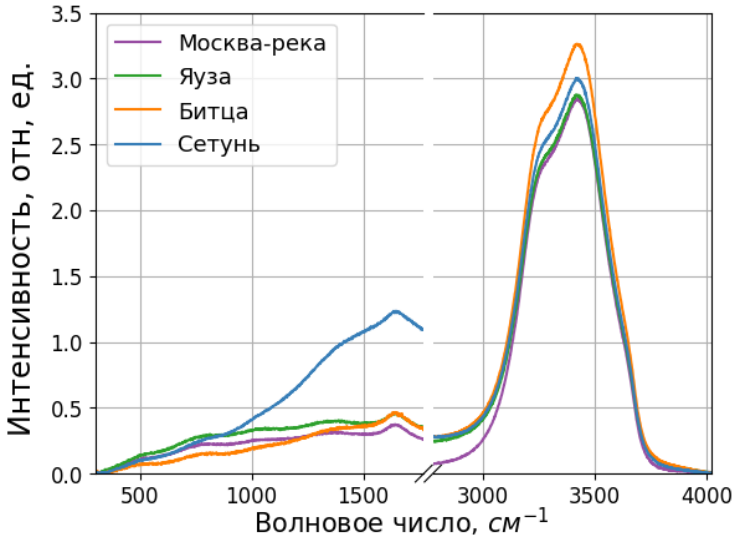


$$D_S(X,Y) \neq D_T(X,Y)$$

$$P_S(Y|X) = P_T(Y|X)$$

$$P_S(X) \neq P_T(X)$$

?



Спектры КР модельных растворов и речной воды

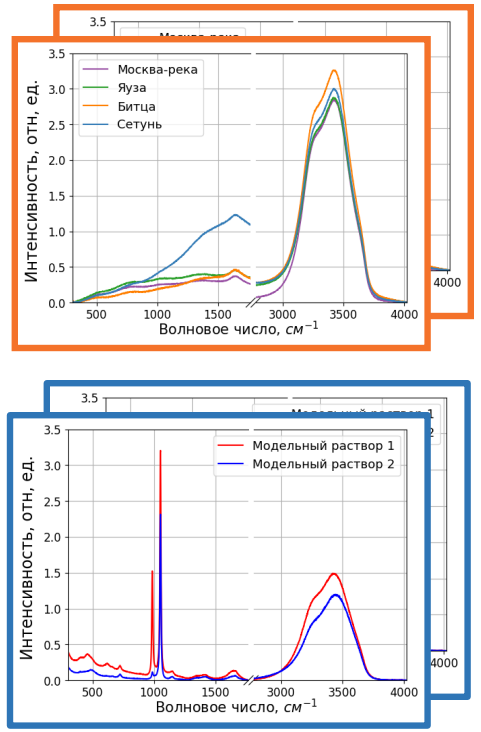
Объект исследования: растворы, содержащие **$Zn(NO_3)_2$, $ZnSO_4$, $Cu(NO_3)_2$, $CuSO_4$, $LiNO_3$, $Fe(NO_3)_3$, $NiSO_4$, $Ni(NO_3)_2$,$(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3**

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

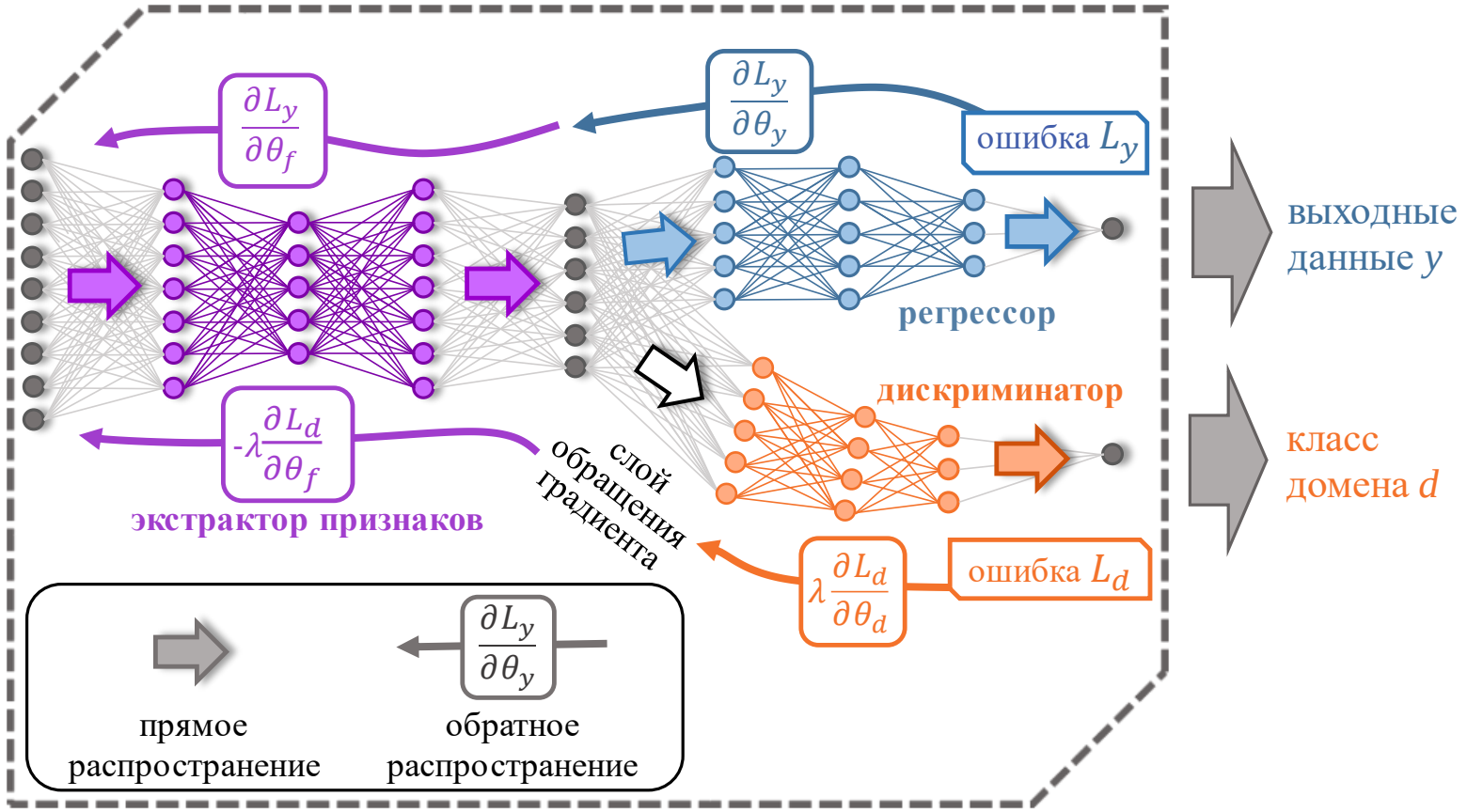
7. Доменно-состязательные нейронные сети

Целевой домен

Исходный домен



входные данные x



θ_f, θ_d, θ_y – весовые коэффициенты экстрактора признаков, дискриминатора и регрессора

μ – скорость обучения

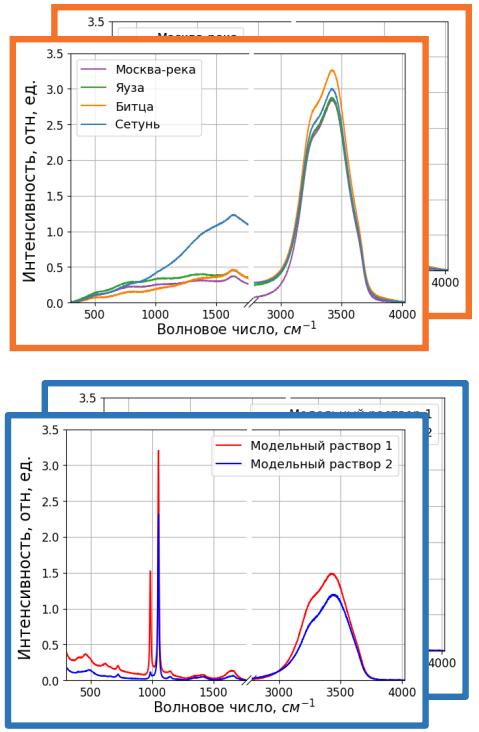
λ – вес ошибки дискриминатора

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

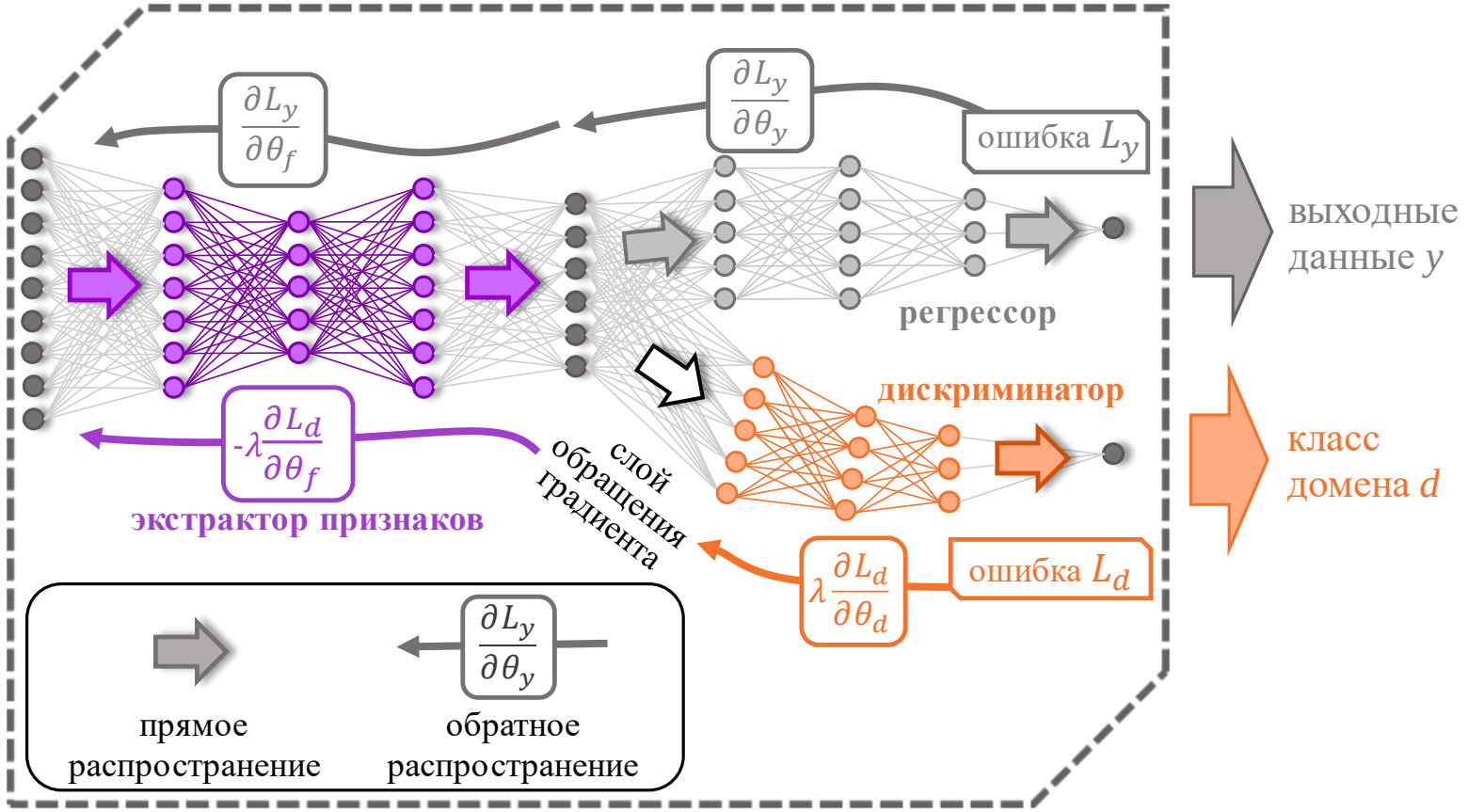
7. Доменно-состязательные нейронные сети. Обучение без учителя

Целевой домен
без меток

Исходный домен
с метками



входные данные x



θ_f, θ_d, θ_y – весовые коэффициенты экстрактора признаков, дискриминатора и регрессора

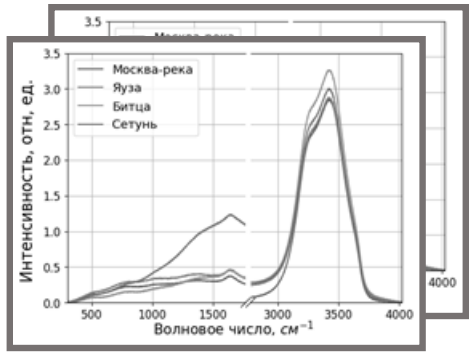
μ – скорость обучения

λ – вес ошибки дискриминатора

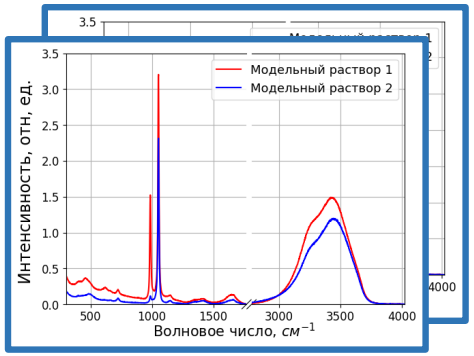
$$\theta_f \leftarrow \theta_f - \mu\left(\frac{\partial L_y}{\partial \theta_f} - \lambda\frac{\partial L_d}{\partial \theta_f}\right), \quad \theta_y \leftarrow \theta_y - \mu\frac{\partial L_y}{\partial \theta_y}, \quad \theta_d \leftarrow \theta_d - \mu\lambda\frac{\partial L_d}{\partial \theta_d},$$

7. Доменно-состязательные нейронные сети. Обучение без учителя

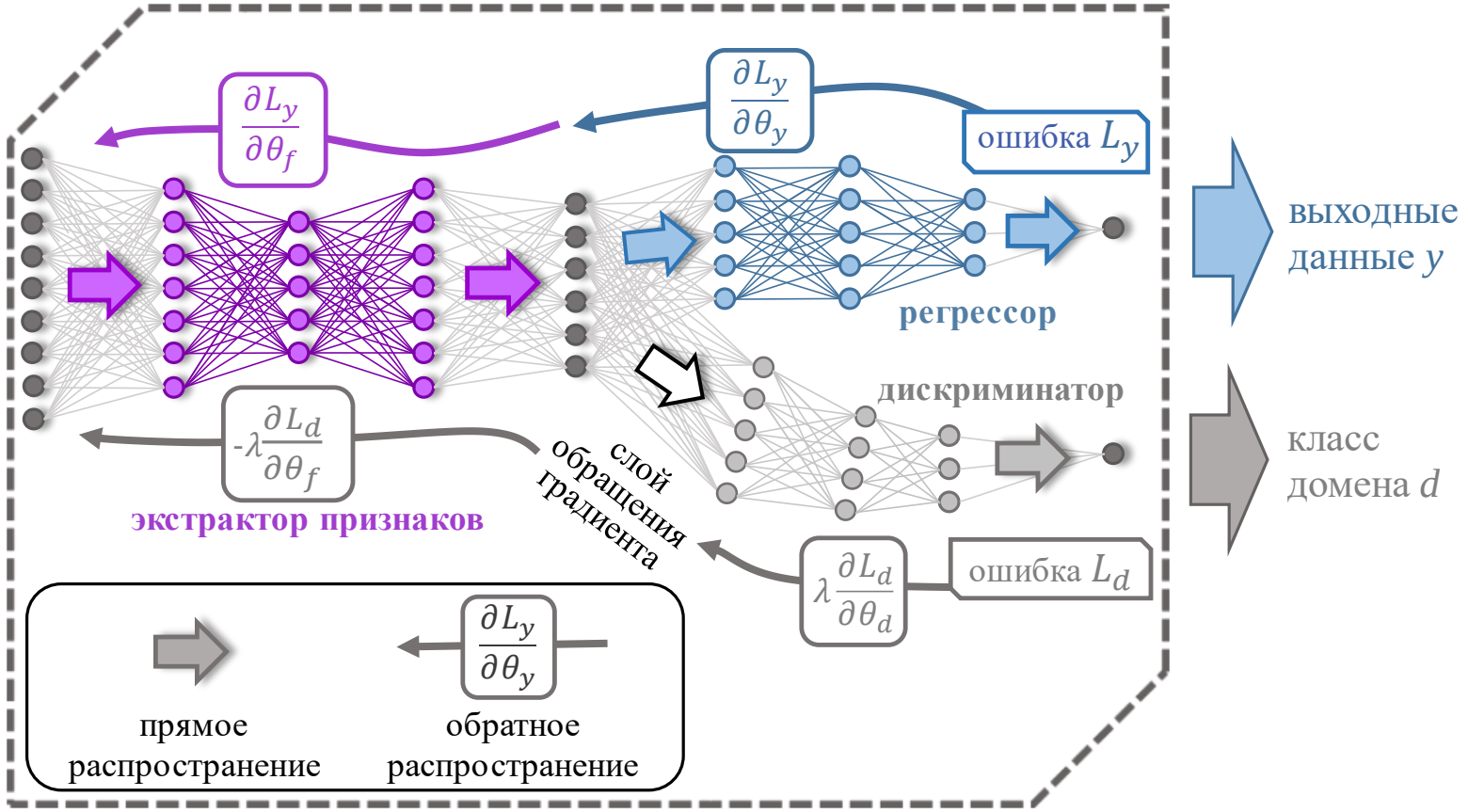
Целевой домен без меток



Исходный домен с метками



входные данные x



θ_f, θ_d, θ_y – весовые коэффициенты экстрактора признаков, дискриминатора и регрессора

μ – скорость обучения

λ – вес ошибки дискриминатора

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

7. Доменно-состязательные нейронные сети

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
- в качестве оптимизационного использовался алгоритм **Adam**
- функции потерь **MSE** (mean squared error) для **регрессора** и **BCE** (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

Algorithm: Unsupervised Domain-Adversarial Training (DANN)

Вход: *размеченные спектры источника, неразмеченные спектры цели, λ*
Выход: ***F***, ***R***

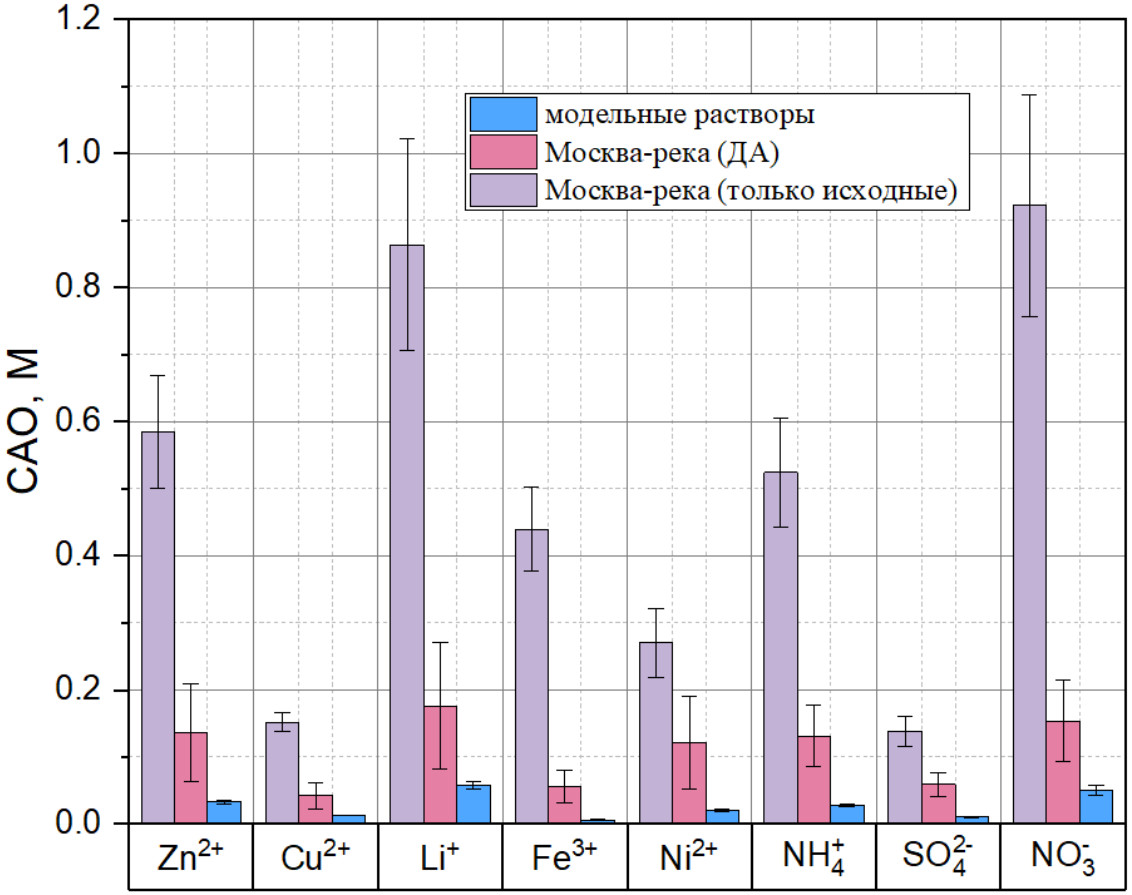
```
for each fold k = 1..K:
    T_train, T_val, T_test ← split(исходный)
    S_train, S_val, S_test ← split(целевой)

    for each init n = 1..N:
        инициализировать F, R, D
        best_loss ← ∞

        for epoch = 1..max_epochs:
            for batch (x^T, y^T) ~ T_train, x^S ~ S_train:
                z^T ← F(x^T),   z^S ← F(x^S)
                ŷ^T ← R(z^T)
                   d^T ← D(GRL_λ(z^T))
                   d^S ← D(GRL_λ(z^S))
                L_reg ← MSE(ŷ^T, y^T)
                L_dom ← BCE(d^S, 1) + BCE(d^T, 0)
                L ← L_reg + L_dom
                обновить F, R, D по ∇L   # GRL меняет знак ∇L_dom в F
            L_val ← MSE на T_val
            if L_val ≤ best_loss:
                сохранить checkpoint(F, R, D)

        загрузить лучший checkpoint
        предсказать концентрации для T и S через R∘F
```

8. Результаты. Обучение без учителя



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

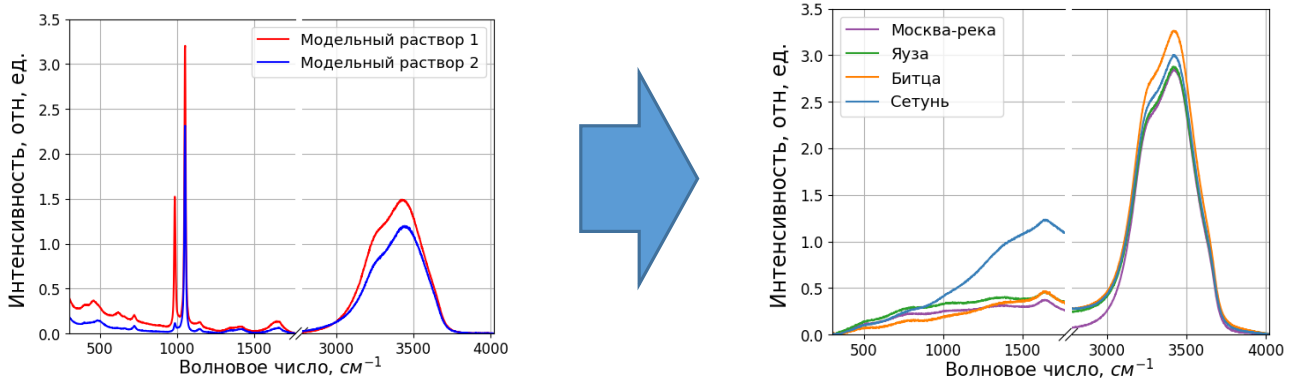
y_i – истинное значение

$\hat{y}_i$ – предсказанное значение

n – число спектров в выборке

$$\varepsilon_T(h) \leq \varepsilon_S(h) + \frac{1}{2} d_{\mathcal{H}\Delta\mathcal{H}}(D_S, D_T) + C$$

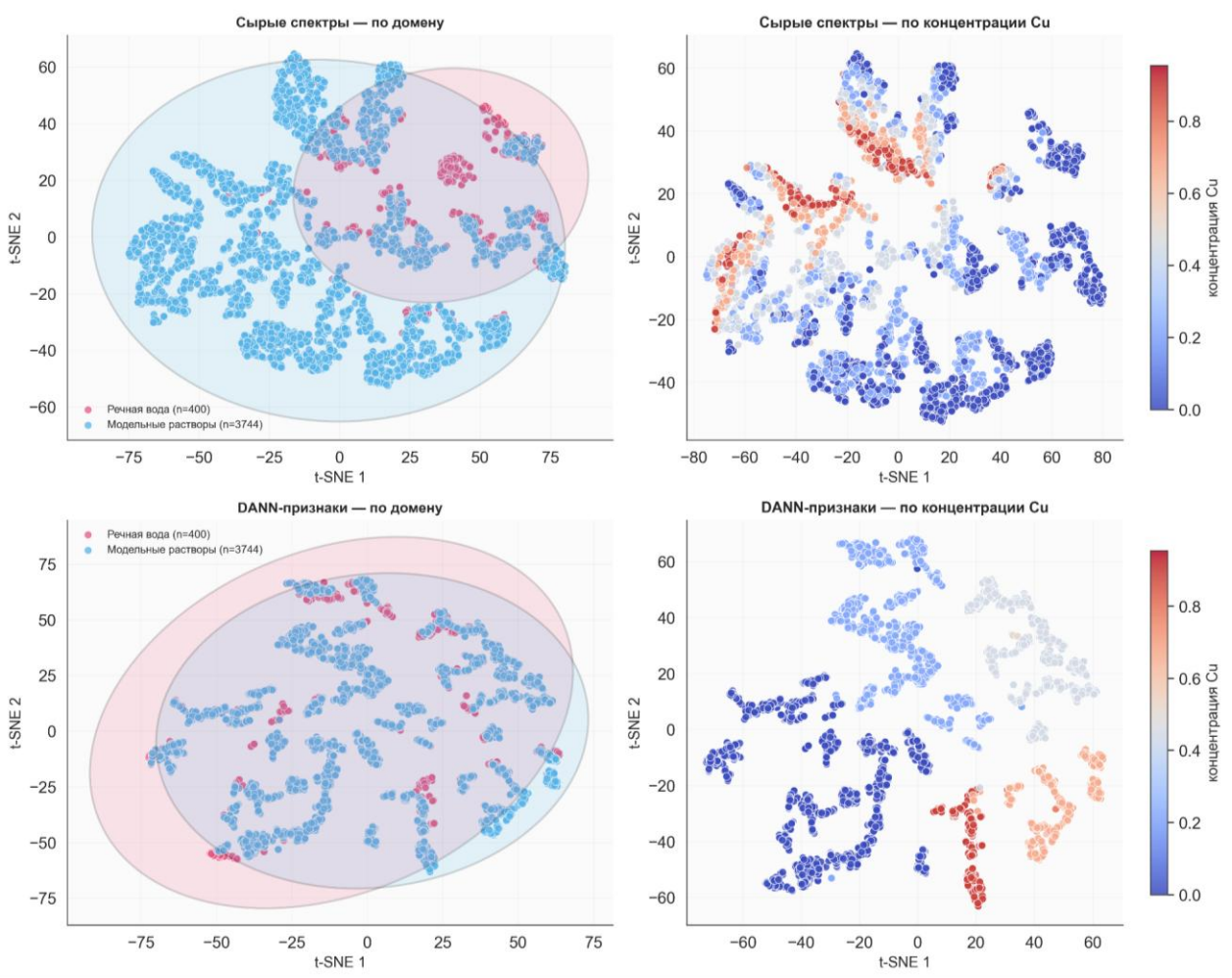
- $\varepsilon_T(h)$ — ошибка модели h на целевом домене (T)
- $\varepsilon_S(h)$ — ошибка модели h на исходном домене (S)
- $d_{\mathcal{H}\Delta\mathcal{H}}(D_S, D_T)$ — дивергенция между доменами (H-divergence)
- C — неустранимая константа



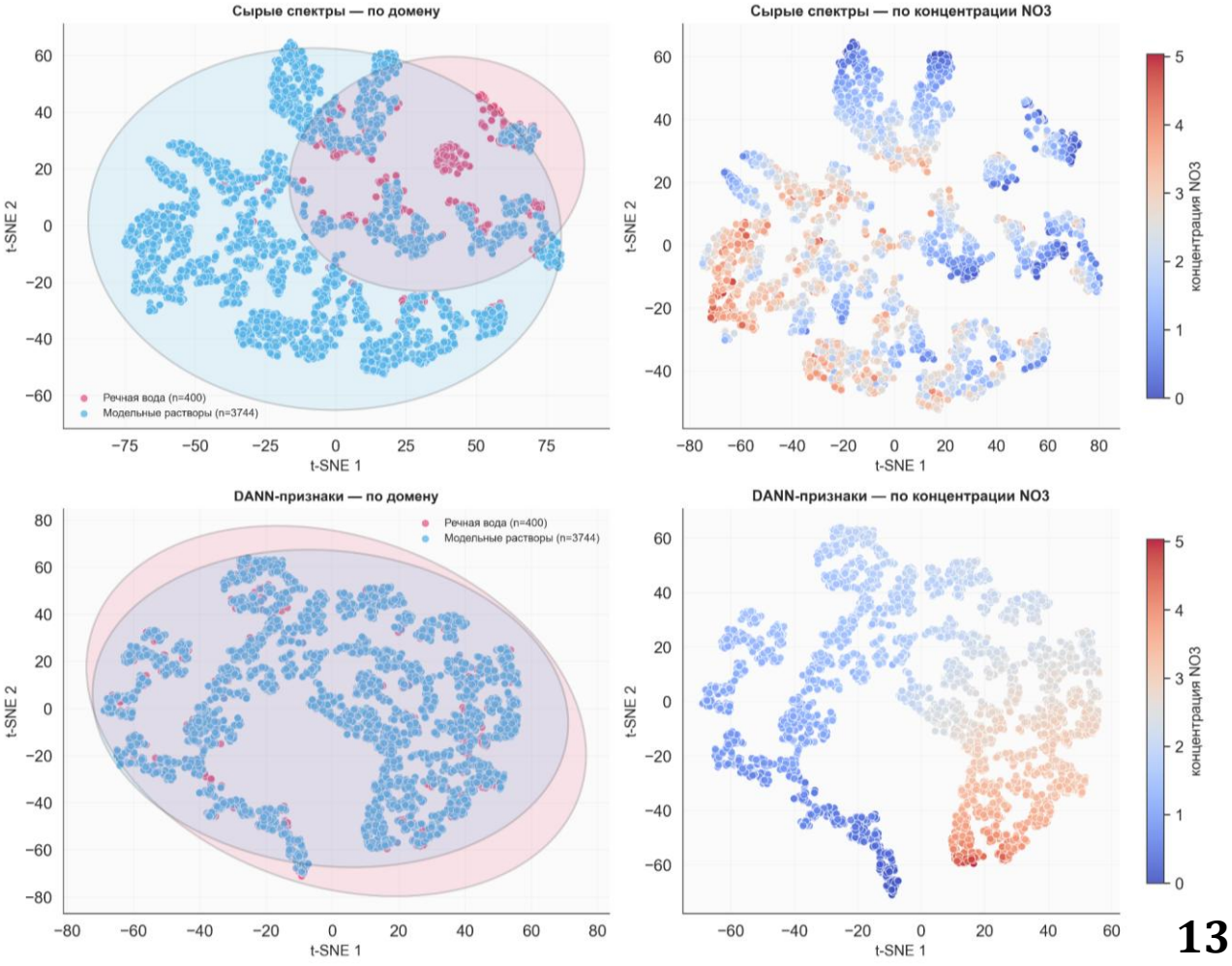
	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Li^{+}	Fe^{3+}	Ni^{2+}	NH_4^{+}	SO_4^{2-}	NO_3^{-}
Исходный домен, CAO (M)	0.586	0.151	0.864	0.440	0.271	0.524	0.138	0.923
ДСНС без учителя, CAO (M)	0.136	0.042	0.176	0.056	0.121	0.132	0.059	0.154
Улучшение, %	76.7	72.1	79.6	87.3	55.2	74.9	57.3	83.3

9. *Результаты. t-SNE-визуализация*

доменный сдвиг S ↔ T,
ион Cu

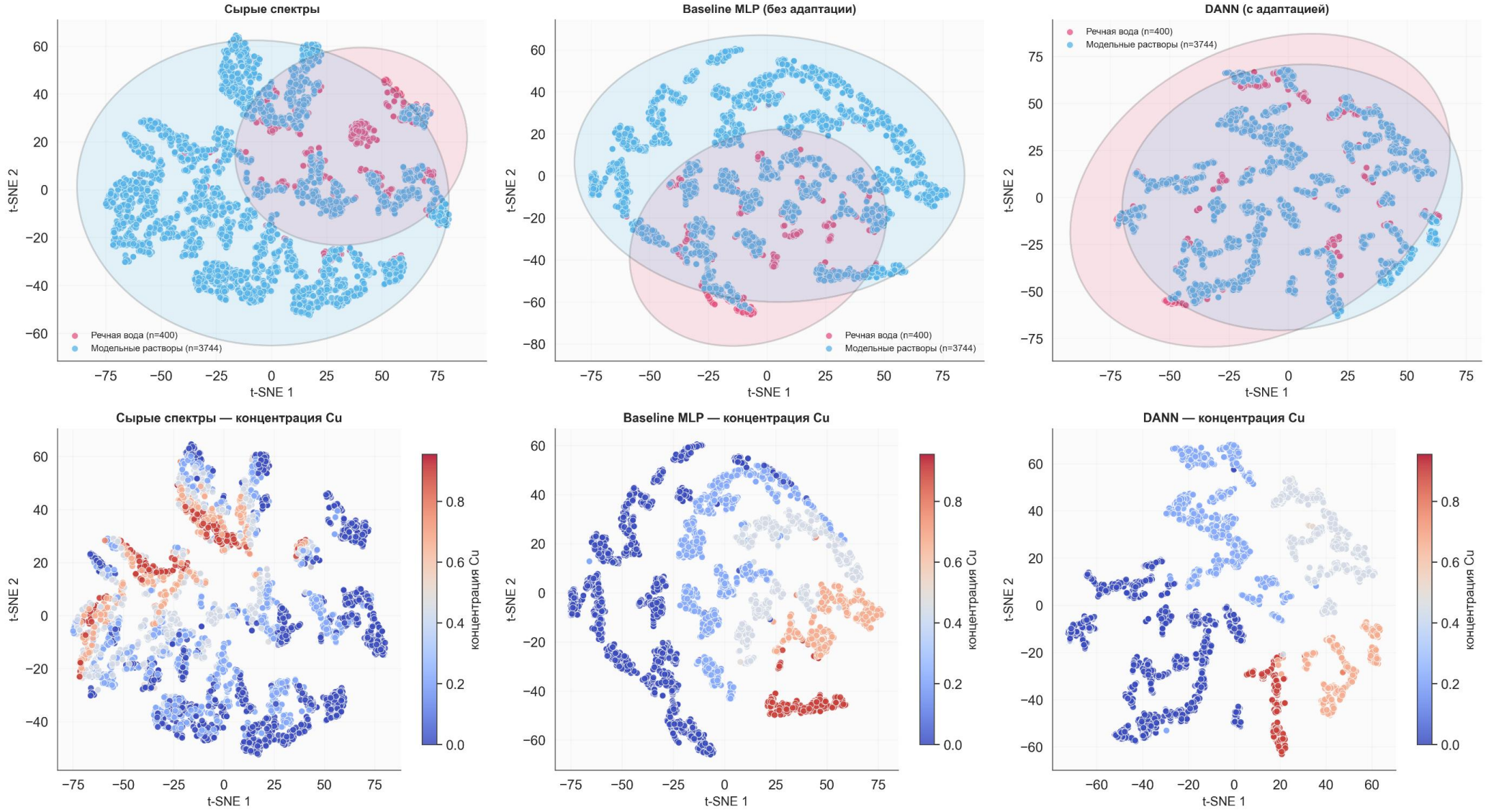


доменный сдвиг S ↔ T,
ион NO_3



9. *Результаты. t-SNE-визуализация*

доменный сдвиг S ↔ T,
ион Cu



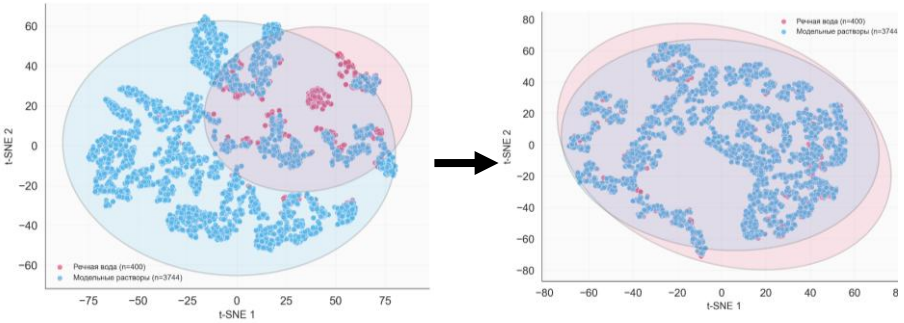
10. Результаты. CORAL

Матрицы ковариации признаков доменов S (исходный) и T (целевой):

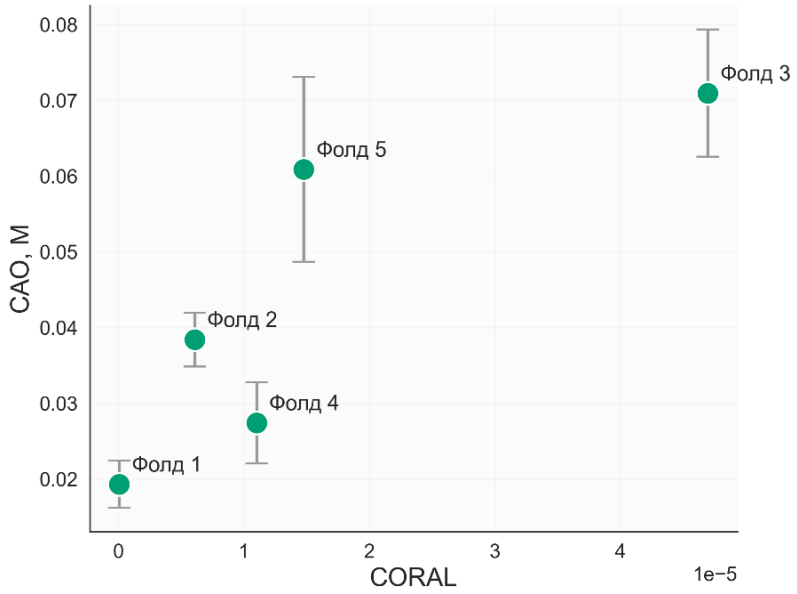
$$C_S = \frac{1}{n_S - 1} D_S^\top D_S, \qquad C_T = \frac{1}{n_T - 1} D_T^\top D_T$$

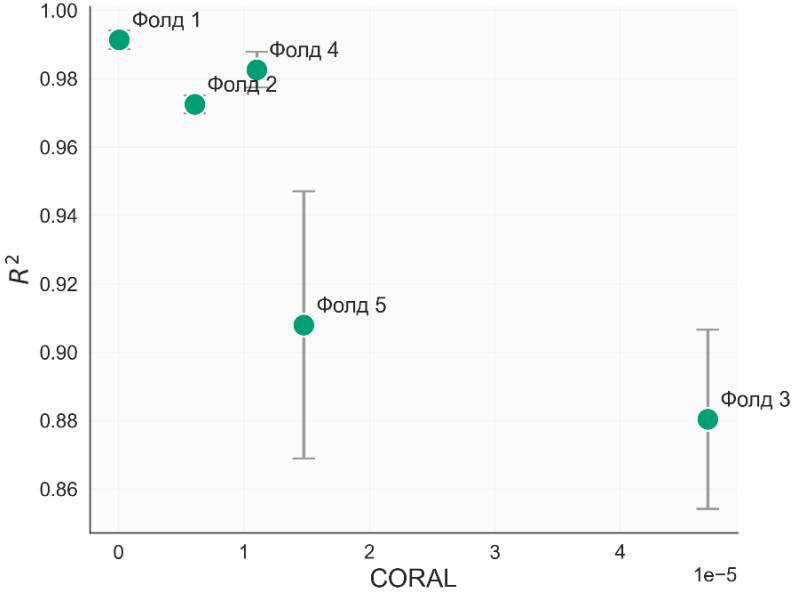
CORAL измеряет расхождение вторых моментов (ковариаций) распределений признаков между доменами

$$\mathcal{L}_{\text{CORAL}} = \frac{1}{4d^2} \|C_S - C_T\|_F^2$$

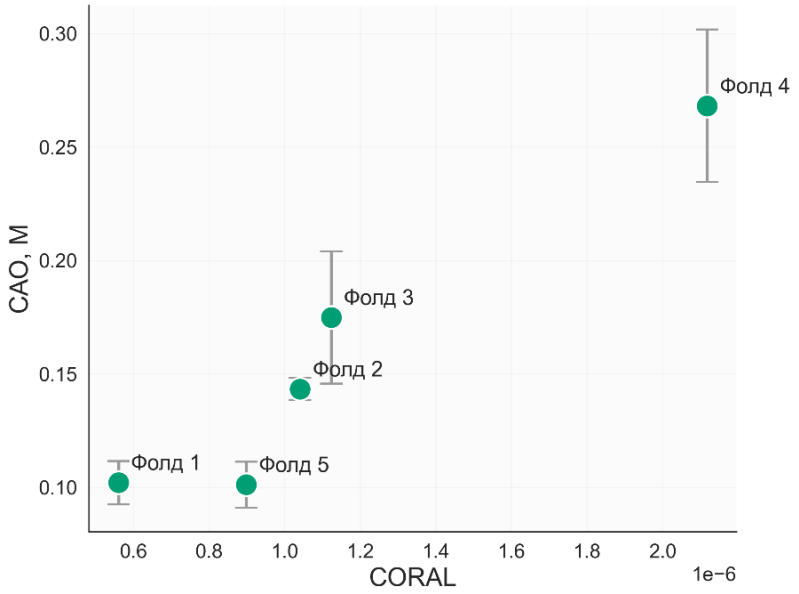


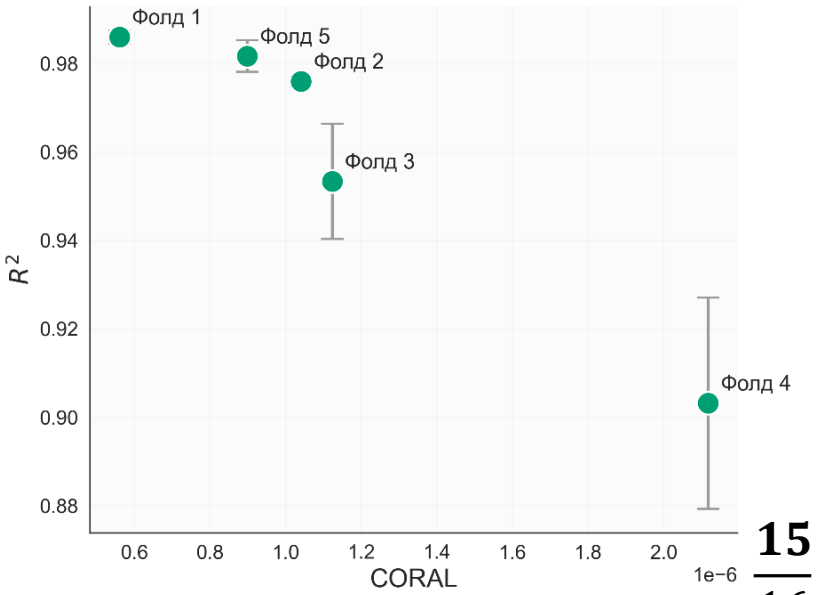
ион Cu





ион NO_3





11. Выводы

- Показана принципиальная возможность решения задачи одновременного определения типа и концентрации ионов в природных водах по спектрам комбинационного рассеяния в условиях отсутствия размеченных данных реальной среды — за счёт архитектуры доменно-состязательного обучения, обеспечивающей перенос знаний от размеченных модельных растворов на неразмеченные спектры речной воды без необходимости в дорогостоящей химической разметке каждого образца.
- Создан метод одновременного определения типа и концентрации 8 ионов в речной воде по КР-спектрам с использованием нейронных сетей и доменной адаптации; доменно-состязательное обучение позволило снизить САО определения концентраций **в среднем на ~73%** по сравнению с моделью без адаптации, обученной только на модельных растворах
- 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	0.136	0.042	0.176	0.056	0.121	0.132	0.059	0.154

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

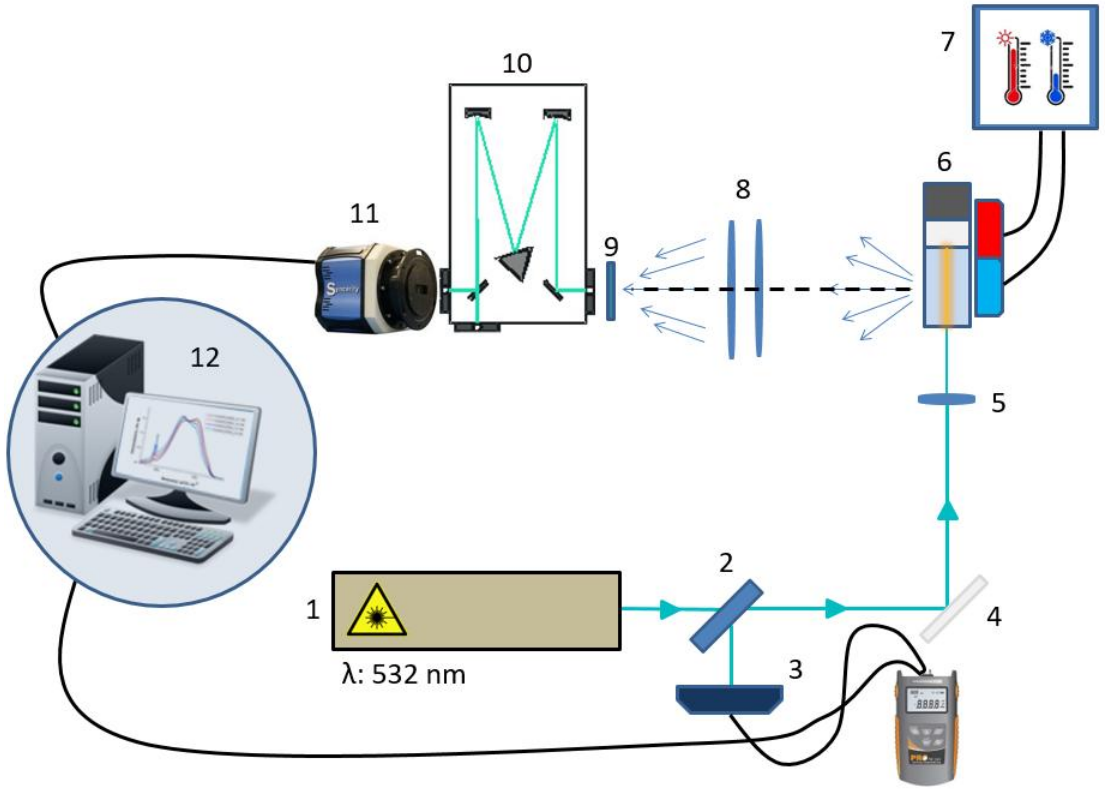
	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Li^{+}	Fe^{3+}	Ni^{2+}	NH_4^{+}	SO_4^{2-}	NO_3^{-}
ПДК*, М	0.765	0.790	-	0.121	0.255	-	0.031	-

**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 «Лазерварионракурс», 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-камера (1024*256 Syncerity, Horiba Jobin Yvon, ширина входной щели 50 мкм)



1 – лазер накачки; 2 – отводная пластинка; 3 – измеритель мощности лазерного излучения; 4 – зеркало; 5 – фокусирующая линза; 6 – термостабилизированная кювета; 7 – термостат; 8 – система светосбора; 9 – фильтр; 10 – монохроматор; 11 — CCD-камера; 12 – компьютер