

Диагностика вредных примесей в водных средах с помощью спектроскопических методов и алгоритмов машинного обучения

© К.А. Лаптинский¹, С.А. Буриков^{1,2}, О.Э. Сарманова², А.М. Вервальд², Л.С. Утегенова²,
И.В. Пластинин¹, Т.А. Доленко^{1,2}

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, 119991 Москва, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет, 119991 Москва, Россия

e-mail: lapinskiy@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 30.11.2022 г.

В окончательной редакции 13.01.2023 г.

Принята к публикации 17.01.2023 г.

Представлены результаты разработки метода диагностики 8-компонентных водных растворов, содержащих катионы лития, аммония, железа (III), никеля, меди и цинка, а также сульфат- и нитрат-анионы, по спектрам ИК поглощения и спектрам оптической плотности с помощью искусственных нейронных сетей. Применение искусственных нейронных сетей к полученным массивам спектроскопических данных позволило обеспечить одновременное определение исследуемых ионов в многокомпонентной смеси с точностью, удовлетворяющей потребности экологического мониторинга природных и сточных вод, а также диагностики технологических сред.

Ключевые слова: диагностика водных сред, спектроскопия, ИК спектроскопия, спектроскопия поглощения, методы машинного обучения, нейронные сети.

DOI: 10.21883/OS.2023.06.55915.106-23

Введение

Активное развитие промышленности и общества неразрывно связано с увеличением экологических издержек — потерями природного капитала как на начальном этапе производства (забор сырья), так и на последующих (загрязнение продуктами производства). Нарушение качественного и концентрационного баланса ионов в поверхностных, сточных и подземных водах имеет резко негативное влияние как на здоровье человека, так и на экологическое состояние окружающей среды в целом. По оценкам ООН почти 13% населения Земли живет в условиях постоянного дефицита пресной воды, а через 20 лет нехватку пресной воды будут испытывать более 6 млрд человек [1]. Только в феврале 2022 года, согласно результатам исследований Федеральной службы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет), осуществляющей контроль загрязнений окружающей среды и радиационной обстановки на территории Российской Федерации, на 38 водных объектах Российской Федерации случаи экстремально высоких загрязнений поверхностных вод веществами 1–4 классов опасности были зафиксированы наблюдательной сетью 60 раз [2]. Как было отмечено, основными источниками загрязнения являются предприятия металлургической, горнодобывающей, нефтяной и целлюлозно-бумажной промышленности, а также жилищно-коммунального хозяйства. Таким образом, контроль загрязнений в водных ресурсах носит критический характер. Необходимо иметь возможность экспрессной диагностики различных

загрязнителей в воде для быстрого реагирования и купирования проблемы.

Таким образом, очевидно, что проблема загрязнения водных ресурсов является на сегодняшний день особо актуальной. Современные методы позволяют проводить мониторинг состояния вод, но, так как в большинстве случаев методы являются контактными и длительными в реализации, невозможно обеспечить своевременного предупреждения техногенных катастроф и их последствий. Оптические методы мониторинга обеспечивают быстрое и бесконтактное обнаружение загрязнений, однако требуется разработка методов одновременного определения типа и концентраций многих ионов в многокомпонентных растворах, что может быть реализовано с помощью методов машинного обучения (ММО).

На сегодняшний день разработано множество различных методов, позволяющих определить ионный состав водных сред. Принципиально их можно разделить на два типа — контактные и бесконтактные. Контактные методы, такие как титрование и хроматография, входят в ГОСТ определения различных загрязнителей воды. Однако эти методы характеризуются длительным временем проведения анализа, требованием грамотной пробоподготовки и расходом дорогостоящих реактивов. Очевидно, что для непрерывного мониторинга состояния водных сред необходимо развитие дистанционных методов, например спектроскопических методов. Спектроскопические методы позволяют обеспечить дистанционный экспрессный мониторинг различных компонентов

загрязнителей водных сред при минимальной пробоподготовке или же при ее полном отсутствии.

Предпосылками использования оптических методов для определения различных примесей в водных средах является то, что многие загрязнители имеют свои характеристические линии и полосы в оптических спектрах. Так, например, в спектрах оптического поглощения природных вод имеются полосы поглощения многих ионов тяжелых металлов [3], повышенное содержание в воде которых чревато серьезными проблемами со здоровьем [4]. В настоящее время разработаны методы определения концентрации ионов тяжелых металлов по спектрам их оптического поглощения [5]. Однако, несмотря на явные успехи, до сих пор имеется ряд препятствий, не позволяющих использовать эти методы широко на практике. Отчасти это обусловлено тем, что спектры оптической плотности многих веществ перекрываются в широком диапазоне длин волн и зачастую невозможно однозначно выделить вклады разных примесей в сложный интегральный спектральный контур. С другой стороны, не все ионы-загрязнители имеют собственные характеристические полосы поглощения, что не позволяет ограничиваться только одним методом для определения состава многокомпонентных смесей.

Сложные ионы, такие как нитраты, сульфаты и так далее, имеют собственные характеристические полосы и в колебательных спектрах [6,7], интенсивность этих полос пропорциональна концентрации ионов. По собственным колебательным полосам можно определить концентрацию соответствующих ионов в воде. Простые ионы (например, Cu, Ni, Pb) не имеют своих собственных характеристических колебательных полос, однако их наличие в растворе можно определить по деформации полосы валентных колебаний ОН-групп молекул воды [8]. При этом важно отметить, что разные ионы по-разному влияют на форму валентной полосы воды [8]. К сожалению, при исследовании многокомпонентного раствора выделить влияние каждого из присутствующих ионов на валентную полосу ОН-групп традиционными методами не представляется возможным. Это обусловлено, с одной стороны, тем, что деформация валентной полосы воды при добавлении ионов носит слабо специфичный характер, а с другой стороны, неизбежным взаимодействием ионов не только с молекулами воды, но и друг с другом, что также отражается на форме спектра.

В последние десятилетия подобные многопараметрические обратные задачи спектроскопии — идентификация ионов и определение концентрации каждого из них в многокомпонентных водных растворах по оптическим спектрам — успешно решаются с помощью ММО. Анализ главных компонент, метод проекции на латентные структуры, искусственные нейронные сети (ИНС), метод опорных векторов и другие являются популярными методами многомерного моделирования, используемыми для качественного и количественного спектрального анализа. Последние достижения в области машинного обучения демонстрируют способность

методов глубокого обучения обнаруживать сложную структуру в большом наборе данных и выделять важные признаки, которыми в настоящей постановке задачи могут являться тип и концентрация определенного иона в многокомпонентном растворе [9]. Наряду с качественным анализом (например, классификацией типов рака по спектрам ИК поглощения биоткани [10]) применение ММО позволяет строить регрессионные модели для количественного анализа образцов. Например, авторами [11] с помощью применения нейронных сетей к спектроскопическим данным комбинационного рассеяния света была решена трехпараметрическая задача по определению типа и концентрации трех видов азотистых оснований ДНК — аденина, цитозина и гуанина. Полученные точности определения концентраций азотистых оснований ДНК составляли порядка 0.3 г/л, что составляет 1–2% по массе от количества молекул ДНК, участвующих в биохимических реакциях при молекулярных вычислениях.

В настоящей работе представлены результаты диагностики 8-компонентных водных растворов, содержащих катионы лития, аммония, железа (III), никеля, меди и цинка, а также сульфат- и нитрат-анионы, по спектрам ИК поглощения и спектрам оптической плотности с помощью ИНС. Разработан метод идентификации указанных ионов-загрязнителей в многокомпонентном водном растворе и определения концентрации каждого из них.

Материалы и методы

Объекты исследования

В качестве объектов исследования использовались водные растворы нитратов и сульфатов: $Zn(NO_3)_2$ — 2.13 М, $ZnSO_4$ — 1.41 М, $Cu(NO_3)_2$ — 2.02 М, $CuSO_4$ — 1.16 М, $LiNO_3$ — 1.06 М, $Fe(NO_3)_3$ — 1.96 М, $NiSO_4$ — 2.21 М, $Ni(NO_3)_2$ — 1.40 М, $(NH_4)_2SO_4$ — 0.91 М, NH_4NO_3 — 0.82 М (производство Баумлюкс). Для приготовления водных растворов солей использовалась деионизованная вода (Millipore Simplicity UV water purification system). Диапазон изменения концентрации каждой из солей в растворах варьировал от 0 до 0.9 М, что соответствует, в среднем, диапазону изменения концентраций ионов в технологических водных средах заводов по производству цветных металлов (например, в отработанных травильных растворах) [12]. Для применения ИНС было приготовлено 3744 раствора солей с различными концентрациями в деионизованной воде. Использование одновременно и сульфатов, и нитратов одних и тех же катионов позволило обеспечить исключение однозначного определения концентрации катиона по анализу собственной колебательной полосы одного и того же аниона.

Экспериментальные методы

Приготовленные водные растворы солей исследовались двумя независимыми методами: с помощью спек-

троскопии оптического поглощения и спектроскопии ИК поглощения.

Для регистрации спектров оптического поглощения использовался двухканальный спектрофотометр Shimadzu UV-1800 (Япония). В референсный канал помещалась кварцевая кювета (длина оптического пути 1.0 mm) с деионизованной водой. Измеряемая проба находилась в кварцевой кювете с длиной оптического пути 1.0 mm. Инструментальные параметры регистрации спектров: диапазон от 190 до 1100 nm с шагом 1 nm, скорость сканирования fast. Полученные спектры не подвергались последующей дополнительной обработке. Фотометрическая точность прибора ± 0.004 величины оптической плотности (при величине оптической плотности 1.0), фотометрическая воспроизводимость < 0.001 величины оптической плотности (при величине оптической плотности 1.0).

Для регистрации спектров ИК поглощения использовался ИК фурье-спектрометр Bruker Invenio R, оснащенный НПВО-приставкой с алмазным элементом. Инструментальные параметры регистрации спектров: диапазон от 400 до 4500 cm^{-1} , разрешение 4 cm^{-1} , усреднение по 20 измерениям. Полученные спектры не подвергались последующей дополнительной обработке. Фотометрическая точность прибора не хуже 0.001 величины оптической плотности (при величине оптической плотности 1.0).

Применение ИНС

Как уже было сказано во введении, все чаще и чаще ММО в целом и ИНС в частности используются для решения обратных задач спектроскопии. Можно выделить три вида исходных данных, используемых для работы с нейронными сетями: 1) данные, полученные с использованием математической модели процесса; 2) данные, полученные в ходе реального эксперимента; 3) сочетание данных, полученных как при использовании математической модели, так и в ходе эксперимента, т.е. использование квазимодельного подхода [13].

Каждый такой подход имеет свои преимущества и недостатки. Например, при использовании подхода „от модели“ точность решения обратной задачи с помощью ИНС определяется точностью построенной математической модели и полнотой описания процессов. Такой подход имеет явное преимущество в том, что можно сформировать большой объем входных данных, т.е. обеспечить представительность наборов за короткий срок. Однако в подходе „от модели“ не учитываются некоторые возможные процессы и экспериментальные шумы. В альтернативном подходе „от эксперимента“ — при использовании в качестве исходных данных результатов эксперимента — учтены все реально происходящие процессы и шумы. Однако недостатком этого подхода являются высокая стоимость и трудоемкость проведения масштабного физического эксперимента. „Квазимодельный подход“ заключается в моделировании данных с использованием определенного числа экспериментальных результатов, поэтому объединяет в себе частично

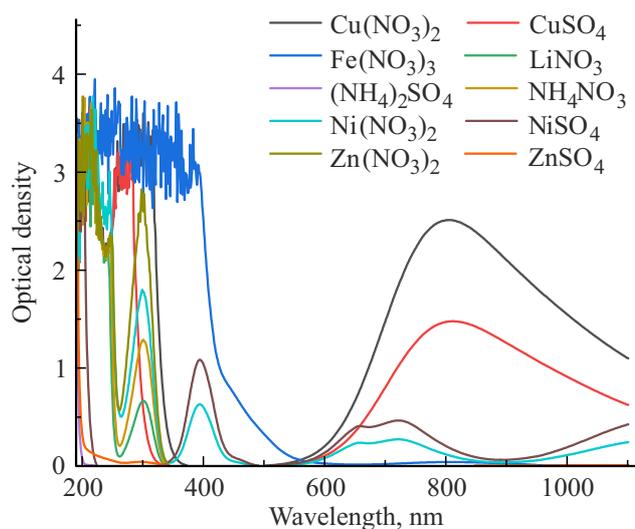


Рис. 1. Спектры оптической плотности исходных водных растворов солей с наибольшими исходными концентрациями.

преимущества и недостатки обоих упомянутых выше подходов.

В настоящей работе был использован подход „от эксперимента“, т.е. все исходные данные (спектры оптического и ИК поглощения), на которых проводились обучение ИНС и проверка точности решения задачи определения концентрации ионов в водных растворах, были получены в ходе выполнения физического эксперимента.

Результаты и обсуждение

Спектроскопия поглощения

На рис. 1 представлены спектры оптического поглощения исходных водных растворов солей, используемых в ходе эксперимента для получения растворов-смесей солей с заданными концентрациями (указаны в разделе *Объекты исследования*).

Как видно из представленных данных, спектры оптического поглощения водных растворов используемых в работе солей имеют ряд особенностей. Так, в спектрах водных растворов нитратов наблюдается пик в районе 300 nm, соответствующий поглощению нитрат-аниона [14]. В спектрах оптического поглощения водных растворов сульфатов и нитратов никеля наблюдаются полосы поглощения катионов никеля в диапазонах длин волн 350–450, 530–850 и 900–1100 nm [15]. Аналогично в спектрах оптической плотности водных растворов солей меди наблюдается широкий пик поглощения катионов меди с максимумом в районе 802 nm [16]. Водный раствор нитрата железа характеризуется интенсивным поглощением катионов железа в области длин волн до 600 nm [17]. В полученных спектрах оптической плотности водных растворов исследуемых солей не имеют

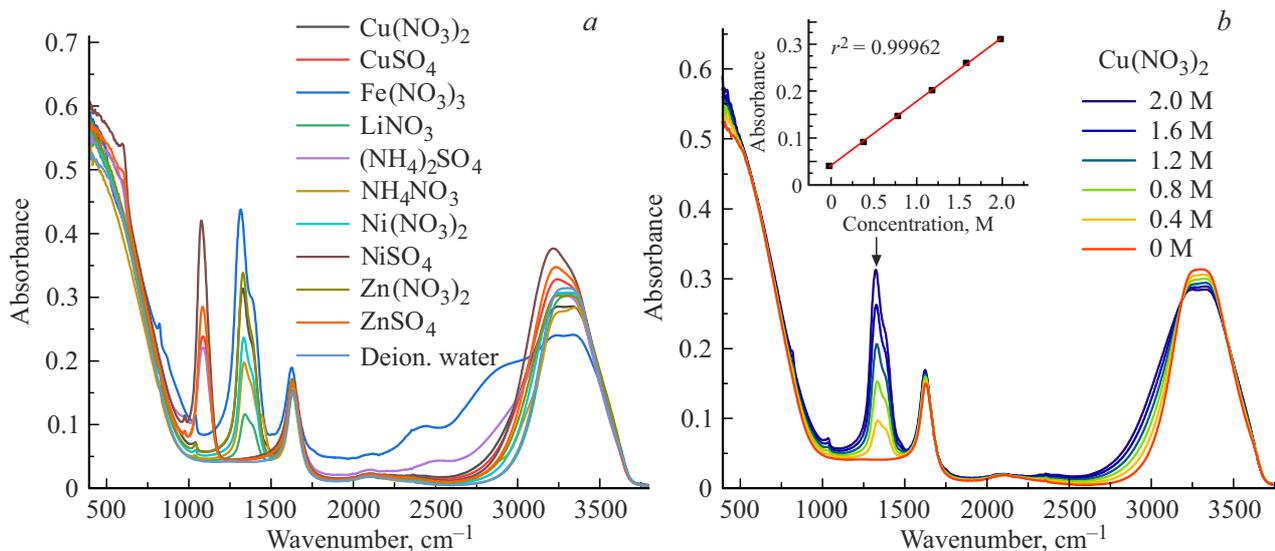


Рис. 2. Спектры ИК поглощения исходных водных растворов солей (а) и демонстрация линейности зависимости интенсивности ИК поглощения от концентрации на примере водного раствора нитрата меди (b).

своих характеристических полос катионы цинка, лития и аммония.

Как известно, зависимости интенсивности поглощения водных растворов солей в широком диапазоне концентраций подчиняются закону Бугера-Ламберта-Бера. Однако при исследовании многокомпонентных растворов солей использование этого закона для определения концентрации ионов осложняется следующим. Во-первых, имеются участки, в которых полосы оптической плотности разных солей перекрываются в широком диапазоне длин волн, что значительно осложняет определение концентрации этих солей в растворах по их спектрам оптической плотности. Во-вторых, возможно отклонение от закона Бугера-Ламберта-Бера ввиду того, что сам закон предполагает, что на способность молекулы поглощать свет не влияют другие окружающие ее молекулы в растворе [18]. Поэтому для решения обратной многопараметрической задачи оптической спектроскопии — определения концентрации каждого из ионов в многокомпонентных водных растворах — были использованы ИНС.

Спектроскопия ИК поглощения

На рис. 2 представлены спектры ИК поглощения исходных водных растворов солей, используемых в ходе эксперимента для получения растворов-смесей солей с заданными концентрациями (указаны в разделе *Объекты исследования*), и спектры ИК поглощения водных растворов нитрата меди с разной концентрацией.

Как видно из представленных данных, спектры ИК поглощения водных растворов неорганических солей имеют ряд особенностей. Наблюдаются интенсивные полосы поглощения сульфат- и нитрат-анионов в диапазонах 996–1200 и 1240–1491 см⁻¹ соответственно. Простые ионы, такие как Zn²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ и др., не имеют характеристических полос в спектрах ИК

поглощения, однако их содержание можно определить по изменению формы валентных колебаний ОН-групп молекул воды [19,20]. Для выявления наиболее информативных участков спектра были построены разностные спектры водных растворов исследуемых солей: из спектров ИК поглощения растворов вычитался спектр ИК поглощения воды (рис. 3).

Из представленных данных видно, что в спектрах водных растворов нитратов исследуемых солей в области „отпечатков пальцев“ присутствуют полосы с максимумами в окрестностях 827, 1043, 1336 и 1620 см⁻¹, обусловленные колебаниями групп N–O в различных конфигурациях [21,22]. Важно отметить, что в присутствии различных катионов наблюдается смещение отдельных полос нитрат-анионов. Так, наиболее интенсивная полоса с максимумом 1336 см⁻¹, соответствующая ν₃-модам колебаний N–O, в водном растворе нитрата железа смещена относительно той же полосы в водном растворе нитрата лития на 8 см⁻¹ в сторону больших волновых чисел. Это может быть обусловлено тем, что в присутствии различных катионов нитрат-анионы превращаются в различные изомеры, отличающиеся своими свойствами [22]. В высокочастотной области разностных спектров наблюдается ряд локальных экстремумов в районах 2890, 3030, 3080, 3275, 3552 и 3655 см⁻¹. Такие изменения области валентных полос спектров ИК поглощения растворов солей по сравнению с полосами воды свидетельствуют о различном влиянии на валентные полосы ОН-групп различных ионов и об изменении силы водородных связей в воде в результате такого влияния [20,23]. Именно указанные выше изменения характеристик колебательных полос спектров в многокомпонентных растворах солей, обусловленные взаимодействием ионов и молекул воды, являются идентификационными признаками для решения задачи определения

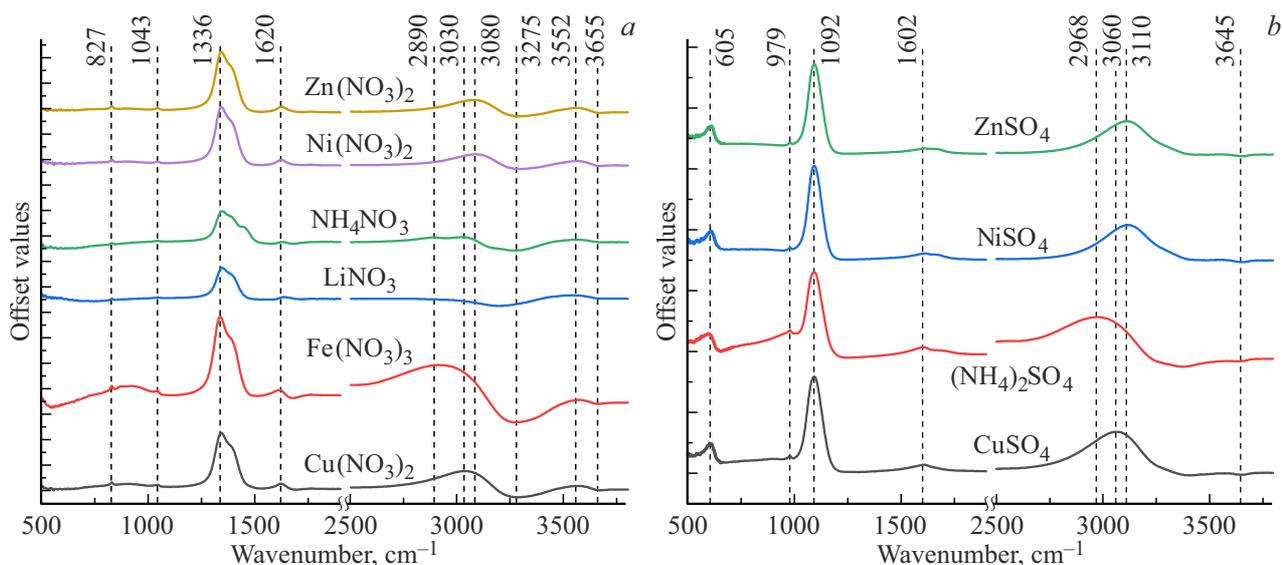


Рис. 3. Разностные спектры водных растворов нитратов и сульфатов исследуемых солей. Концентрации водных растворов солей одинаковы и равны 0.8 М.

типа и концентрации растворенных в растворах ионов с помощью ИНС [24,25].

С точки зрения решения поставленной задачи идентификации и количественного определения ионов-загрязнителей обнаруженные изменения в спектрах и их линейный характер изменения относительно изменений концентраций (рис. 2, *b*) позволяют с высокой точностью однозначно решить однопараметрическую задачу. В более сложной задаче при работе с многокомпонентными растворами солей эти изменения в спектрах будут накладываться друг на друга, и, более того, учитывая чувствительность метода ИК спектроскопии, позволяющего определить различные изомерные состояния молекул (в частности, нитратов), решение обратной задачи определения концентрации загрязнителей в растворе будет сильно затруднено.

Применение ММО

Для решения поставленной обратной многопараметрической задачи в настоящей работе применялись полносвязные нейронные сети (НС) — перцептроны с различным количеством скрытых слоев и расположенных в них нейронов. Указанная задача решалась в двух вариантах — по спектрам оптического поглощения и по спектрам ИК поглощения водных растворов солей. Для обоих вариантов было обучено три однослойных, две двухслойные и одна трехслойная модели перцептронов (в скобках указано количество нейронов в скрытых слоях): (64), (128), (256), (128, 64), (256, 128), (256, 128, 64).

В качестве входных данных НС использовались интенсивности спектров оптической плотности и ИК поглощения приготовленных 3744 растворов солей в 911 каналах (соответствующих диапазону длин волн от 190 до 1100 nm с шагом 1 nm) и в 1763 каналах

(соответствующих диапазону изменения волновых чисел от 400 до 3800 cm^{-1}) соответственно. В каждом из вариантов все полученные спектры водных растворов солей разбивались случайным образом на 3 набора — тренировочный, валидационный и тестовый — в соотношении 70:20:10% соответственно. Первый набор использовался для обучения НС — для подстройки весовых коэффициентов нейронов в слоях. Второй набор использовался для предотвращения переобучения модели и своевременной остановки обучения сети. Если в течение 500 эпох обучения средняя квадратичная ошибка на валидационном наборе не уменьшалась, то обучение останавливалось, и выбиралась сеть с наименьшей ошибкой. Тестовый набор использовался для оценки качества решения обратной задачи на независимых данных, ранее не использованных в ходе обучения НС. Для дополнительного предотвращения переобучения НС и устранения влияния способа разбиения исходного набора данных на решение задачи был применен метод кросс-валидации: исходный массив спектров разбивался случайным образом 3 раза. Результаты применения НС для трех разбиений усреднялись. Нейроны выходного слоя НС определяли концентрации 8 исследованных ионов.

В качестве метода регуляризации сети после каждого слоя нейронов использовался метод Dropout [26] с вероятностью исключения нейрона, равной 0.1. В качестве функции потерь была использована MSE (квадратичная функция). Поиск минимума функции потерь осуществлялся с помощью алгоритма Adam [27]. В качестве функции активации была выбрана функция LeakyReLU с коэффициентом наклона 0.07.

Чтобы устранить влияние первоначальной инициализации весовых коэффициентов, для каждого разбиения

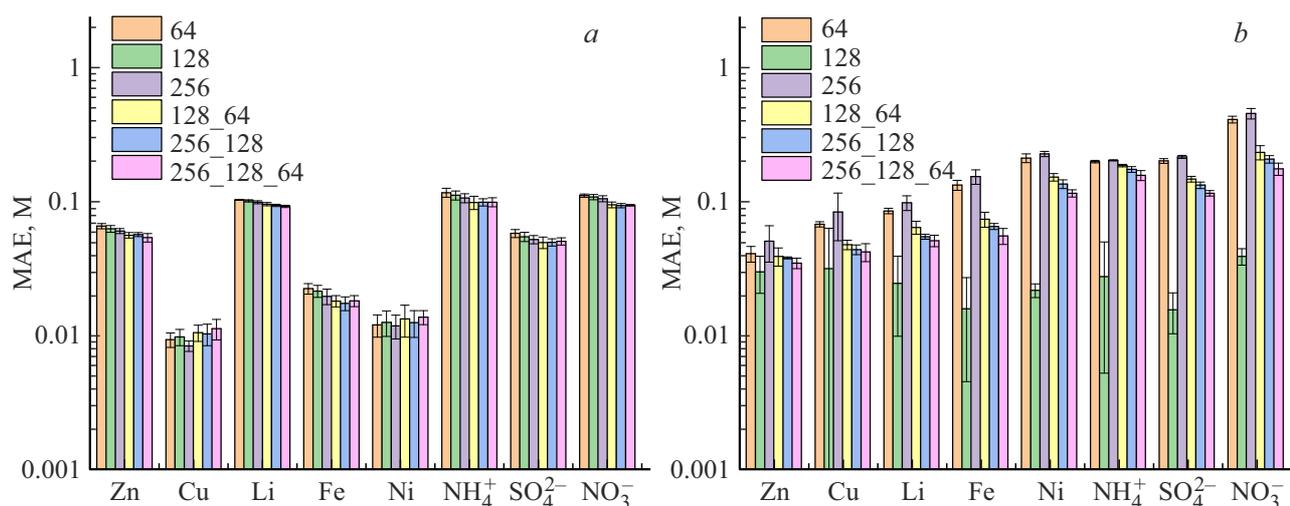


Рис. 4. Диаграммы CAO, полученных в результате применения НС, обученных на спектрах оптической плотности (a) и ИК поглощения (b). Различные цвета соответствуют различному количеству нейронов (указано в легенде) в различных скрытых слоях персептронов.

кросс-валидации тренировались 2 идентичные НС с различными начальными весами. Статистические показатели решения задачи для данного разбиения усреднялись по этим двум сетям. В результате применения НС с различными архитектурами были рассчитаны средние абсолютные ошибки (CAO) определения концентрации каждого иона. Результаты применения ИНС представлены на рис. 4.

Как видно из представленных результатов, точности определения концентрации ионов несильно зависят от архитектуры НС, за исключением применения персептрона с одним скрытым слоем и 128 нейронами в нем к данным ИК поглощения (рис. 4, b). Наилучшие точности определения концентрации по спектрам оптического поглощения исследуемых ионов наблюдаются у катионов меди, железа и никеля, имеющих характеристические полосы поглощения. В таблице приведены наименьшие значения CAO определения концентраций каждого из ионов для каждого из используемых физических методов, полученных в результате применения различных архитектур НС.

Однозначно определить лучший метод для одновременного определения концентрации исследуемых ионов не представляется возможным. Так, CAO определения ионов цинка, лития, железа, аммония, сульфата и нитрата по спектрам ИК поглощения меньше, чем аналогичное значение, определяемое по спектрам оптической плотности. С другой стороны, CAO определения ионов меди и никеля по спектрам оптической плотности меньше по сравнению с CAO, полученными при обучении НС на спектрах ИК поглощения. Таким образом, для получения наибольшей точности определения разных ионов требуется использование различных архитектур НС. Принимая во внимание имеющиеся на сегодняшний день доступные вычислительные мощности, применение

Наименьшие CAO определения концентрации ионов, полученные в результате применения персептронов с различными архитектурами, обученных на спектрах оптического поглощения и ИК поглощения водных растворов солей

Катион/Анион	CAO, M (поглощение)	CAO, M (ИК поглощение)
Zn	0.054 ± 0.004	0.029 ± 0.009
Cu	0.0083 ± 0.0007	0.031 ± 0.031
Li	0.092 ± 0.002	0.024 ± 0.024
Fe	0.017 ± 0.002	0.016 ± 0.016
Ni	0.012 ± 0.002	0.021 ± 0.021
NH ₄	0.098 ± 0.015	0.027 ± 0.027
SO ₄	0.049 ± 0.005	0.015 ± 0.015
NO ₃	0.093 ± 0.003	0.038 ± 0.038

нескольких НС не увеличит затрачиваемое время на получение результата. Следует обратить внимание на то, что во всех случаях ошибка определения CAO по спектрам оптической плотности меньше, чем аналогичная величина, полученная при обучении на спектрах ИК поглощения, что можно объяснить тем, что решаемая обратная задача по спектрам оптической спектроскопии описывается более простой математической моделью.

Заключение

В настоящей работе с помощью двух спектроскопических методов, а именно спектроскопии оптического поглощения и ИК спектроскопии исследовались многокомпонентные водные растворы неорганических солей, содержащие Zn(NO₃)₂, ZnSO₄, Cu(NO₃)₂, CuSO₄, LiNO₃, Fe(NO₃)₃, NiSO₄, Ni(NO₃)₂, (NH₄)₂SO₄, NH₄NO₃ с варьируемой концентрацией в диапазоне от 0 до 0.9 М.

Применение ИНС к полученным массивам спектроскопических данных позволило обеспечить идентификацию и одновременное определение концентрации каждого из восьми ионов в многокомпонентной смеси. Полученные точности определения концентрации искоемых ионов удовлетворяют потребности экологического мониторинга природных и сточных вод, а также диагностики технологических сред. Принимая во внимание то, что в работе использовались коммерчески доступные приборы, разработанная методика определения концентрации ионов в технологических водах уже может быть использована на производствах, что будет напрямую способствовать экологическому мониторингу и здоровьесбережению. Дальнейшее развитие разработанной методики имеет два направления: 1) повышение точности решения обратной задачи и 2) увеличение диапазонов определения концентрации, в том числе для качественного и количественного определения содержания ионов тяжелых металлов в организме человека.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации (МК-2143.2022.4). Часть экспериментальных результатов, использованных в настоящей работе, получена с помощью ИК фурье-спектрометра, закупленного по Программе развития МГУ (Соглашение № 65, 2021 г.).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Всемирная программа ЮНЕСКО по оценке водных ресурсов. [Электронный ресурс]. <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000215644>
- [2] Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет). Официальный сайт. [Электронный ресурс]. <https://www.meteorf.gov.ru/upload/iblock/981/2022-%D1%84%D0%B5%D0%B2%D1%80%D0%B0%D0%BB%D1%8C-%D0%BC%D0%B5%D1%81%D1%8F%D1%87%D0%BD%D1%8B%D0%B9%20%D0%BE%D0%B1%D0%B7%D0%BE%D1%80%20%D0%BF%D0%BE%20%D0%A0%D0%BE%D1%81%D1%81%D0%B8%D0%B9%D1%81%D0%BA%D0%BE%D0%B9%20%D0%A4%D0%B5%D0%B4%D0%B5%D1%80%D0%B0%D1%86%D0%B8%D0%B8.docx>
- [3] A.Q. Alorabi, M. Abdelbaset, S.A. Zabin. *Chemosensors*, **8** (1), 1 (2019). DOI: 10.3390/chemosensors8010001
- [4] A.B. Мочалов. *Современные наукоемкие технологии*, **8** (2), 333 (2013).
- [5] I. Isaev, N. Trifonov, O. Sarmanova, S. Burikov, T. Dolenko, K. Laptinskiy, S. Dolenko. *SPIE Proceedings*, **11458**, 1 (2020). DOI: 10.1117/12.2564398
- [6] P.S. Fomina, M.A. Proskurnin, B. Mizaiakoff, D.S. Volkov. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **1** (2022). DOI: 10.1080/10408347.2022.2041390
- [7] S. Dolenko, A. Efitorov, S. Burikov, T. Dolenko, K. Laptinskiy, I. Persiantsev. *Engineering Applications of Neural Networks*, **109**, 1 (2015). DOI: 10.1007/978-3-319-23983-5_11
- [8] S.A. Burikov, T.A. Dolenko, V.V. Fadeev, A.V. Sugonyaev. *Pattern Recognition and Image Analysis*, **17** (4), 554 (2007). DOI: 10.1134/s1054661807040141
- [9] Y. LeCun, Y. Bengio, G. Hinton. *Nature*, **521** (7553), 436 (2015). DOI: 10.1038/nature14539
- [10] D. Ferguson, A. Henderson, E.F. McInnes, R. Lind, J. Wildenhain, P. Gardner. *The Analyst*, **147** (16), 3709 (2022). DOI: 10.1039/d2an00775d
- [11] T.A. Dolenko, S.A. Burikov, E.N. Vervalde, A.O. Efitorov, K.A. Laptinskiy, O.E. Sarmanova, S.A. Dolenko. *Laser Physics*, **27** (2), 025203 (2017). DOI: 10.1088/1555-6611/aa51a7
- [12] Л.Ф. Долина. *Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов* (Континент, Днепропетровск, 2008).
- [13] И.В. Гердова, С.А. Доленко, Т.А. Доленко, И.Г. Персианцев, В.В. Фадеев, И.В. Чурина. *Изв. РАН. Серия физическая*, **66** (8), 1116 (2002).
- [14] M. Bravo, A.C. Olwiert, B. Oelckers. *J. Chilean Chem. Society*, **54** (1), 1 (2009). DOI: 10.4067/s0717-97072009000100022
- [15] M. Malik, K.H. Chan, G. Azimi. *RSC Advances*, **11** (45), 28014 (2021). DOI: 10.1039/d1ra03962h
- [16] C.L. Aravinda, S.M. Mayanna, V.S. Muralidharan. *J. Chem. Sciences*, **112** (5), 543 (2000). DOI: 10.1007/bf02709287
- [17] C. Loures, M. Alcântara, H. Filho, A. Teixeira, F. Silva, T. Paiva, G. Samanamud. *Intern. Rev. Chem. Engineering*, **5** (2) 102 (2013). DOI: 10.15866/ireche.v5i2.6909
- [18] W. Mäntele, E. Deniz. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **173**, 965 (2017). DOI: 10.1016/j.saa.2016.09.037
- [19] P. Verma, A. Kundu, M. Puretz, C. Dhoonmoon, O. Chegwidan, C. Londergan, M. Cho. *J. Phys. Chem. B*, **122** (9), 2587 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b09641
- [20] S.A. Burikov, T.A. Dolenko, V.V. Fadeev, I.I. Vlasov. *Laser Physics*, **17** (9), 1255 (2007). DOI: 10.1134/S1054660X0710012X
- [21] S.A. Burikov, T.A. Dolenko, V.V. Fadeev, A.V. Sugonyaev. *Laser Physics*, **15** (8), 1 (2005).
- [22] D. Goebbert, E. Garand, T. Wende, R. Bergmann, G. Meijer, K. Asmis, D. Neumark. *J. Phys. Chem. A*, **113** (26), 7584 (2009). DOI: 10.1021/jp9017103
- [23] N. Kitadai, T. Sawai, R. Tonoue, S. Nakashima, M. Katsura, K. Fukushi. *J. Solution Chemistry*, **43** (6), 1055 (2014). DOI: 10.1007/s10953-014-0193-0
- [24] S.A. Burikov, S.A. Dolenko, T.A. Dolenko, I.G. Persiantsev. *Optical Memory and Neural Networks (Information Optics)*, **19** (2), 140 (2010). DOI: 10.3103/S1060992X10020049
- [25] S.A. Dolenko, S.A. Burikov, T.A. Dolenko, I.G. Persiantsev. *Pattern Recognition and Image Analysis*, **22** (4), 551 (2012). DOI: 10.1134/S1054661812040049
- [26] Техническое описание метода Dropout [Электронный ресурс]. <https://pgaleone.eu/deep-learning/regularization/2017/01/10/analysis-of-dropout/#fnref1>
- [27] Техническое описание метода Adam [Электронный ресурс]. https://www.tensorflow.org/api_docs/python/tf/keras/optimizers/Adam