

**И. В. Пластинин, С. А. Буриков, Т. А. Доленко, А. О. Ефиторов
И. В. Исаев, К. А. Лаптинский, О. С. Сарманова, С. А. Доленко**

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
Ленинские горы, д. 1, стр. 2, Москва, 119991, ГСП-1, Россия*

plastinin_ivan@mail.ru

ДИАГНОСТИКА ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И ИСКУССТВЕННЫХ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ*

Использован метод искусственных нейронных сетей для решения обратной задачи спектроскопии – для определения концентрации этанола, метанола, сивушного масла, этилацетата в водно-этанольных растворах по спектрам комбинационного рассеяния. Были получены следующие точности определения концентраций: 0,2 % для этанола, 2,7 % для метанола, 0,4 % для сивушного масла, 1,9 % для этилацетата. Результаты решения обратной задачи показали перспективность применения предложенных методов для диагностики водно-этанольных растворов и алкогольных напитков. Полученные результаты демонстрируют перспективы применения спектроскопии комбинационного рассеяния света в сочетании с современными методами обработки данных (методом искусственных нейронных сетей) для решения задач диагностики водно-этанольных растворов и алкогольных напитков. Предложенные подходы могут быть в дальнейшем использованы для разработки экспрессного неконтактного метода обнаружения вредных и опасных примесей в алкогольных напитках, а также для обнаружения контрафактных и низкокачественных напитков.

Ключевые слова: комбинационное рассеяние, искусственные нейронные сети, водно-этанольные растворы.

Введение

Контроль качества алкогольных напитков необходим в современных условиях, когда на рынке присутствует значительное количество низкокачественной, опасной для здоровья, поддельной продукции. Особенную актуальность проблема контроля качества крепких алкогольных напитков приобретает в свете участвовавших в последнее время случаев отравления контрафактным алкоголем. Употребление фальсифицированных алкогольных напитков опасно для жизни, так как даже незначительное количе-

ство токсичных примесей (метилового спирта, сивушных масел и др.) может вызвать интоксикацию организма человека, оказывая токсическое, аллергенное, иммуномодулирующее, генотоксичное действия. Наиболее популярным крепким алкогольным напитком в России является водка – водный раствор этанола с концентрацией 37,5–56 об.% (ГОСТ 12712-2013), поэтому актуальна диагностика водно-этанольных растворов.

Контроль качества крепких алкогольных напитков предусматривает решение двух отдельных задач: необходимо определить

* Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда 14-11-00579.

содержание (концентрацию), во-первых, этилового спирта, во-вторых, потенциально опасных для человека примесей.

Содержание этилового спирта в растворе определяется с помощью большого количества методов. Используются измерения температуры кипения образца [1], показателя преломления (рефрактометрический метод) [2], плотности образца [3], хроматографический метод [4], метод спектроскопии ядерно-магнитного резонанса [5; 6], химические методы анализа [7]. Широко применяются также методы колебательной спектроскопии – спектроскопии ИК поглощения [8] и комбинационного рассеяния (КР) света [9].

Большая часть перечисленных методов применяется и для определения концентрации опасных для человека примесей. Прежде всего это касается методов колебательной спектроскопии, хроматографии, спектроскопии ядерно-магнитного резонанса, а также химических методов анализа.

Хроматографический метод анализа, химические методы и метод спектроскопии ядерно-магнитного резонанса требуют проведения долгосрочных и дорогостоящих исследований (хотя и обеспечивают высокую точность). Методы, основанные на измерении плотности раствора или его показателя преломления, при наличии в растворе большого числа примесей недостаточно точны.

С точки зрения практической реализации метод спектроскопии КР выгодно отличается от многих указанных выше методов тем, что не требует сложной пробоподготовки, является неинвазивным, экспрессным, может применяться в режиме дистанционного зондирования. Этот метод широко применяется для диагностики различных напитков. Так, спектроскопия КР использовалась для определения содержания глюкозы, сахарозы, фруктозы в напитках [10], определения содержания этанола и метанола в алкогольных напитках [11], изучения структуры водно-этанольных растворов [12], идентификации разных сортов виски [13].

В последнее время для расширения возможностей традиционной спектроскопии широко используются современные математические методы обработки данных, в частности метод искусственных нейронных сетей (ИНС) [14]. ИНС – обобщенное название целого класса математических алгоритмов решения различных задач распознава-

ния образов, классификации и прогнозирования [15]. ИНС используют для вычислений массивов однотипных параллельных вычислительных элементов, соединенных друг с другом связями с различными весами. Простейший узел сети – нейрон – имеет несколько входов и один выход. Нейрон взвешенно суммирует входы и затем нелинейно преобразует результат, т. е. с математической точки зрения нейрон является нелинейным взвешенным сумматором. ИНС определяется топологией соединения нейронов, характеристиками нейронов и правилами обучения [14].

ИНС активно применяются при решении широкого круга задач, связанных с распознаванием образов, прогнозированием, классификацией и т. д. В частности, ИНС достаточно широко используются в спектроскопии. Так, ИНС применялись для определения типа и концентрации растворенных солей в воде по спектрам КР [16], экспрессного определения компонентов вина по спектрам поглощения [17], определения содержания глюкозы в крови по спектрам ИК поглощения [18].

В данной работе задача диагностики водно-этанольных растворов по спектрам КР предусматривала определение в растворе концентрации 1) этилового спирта и 2) вредных примесей. Для решения указанных задач использовался метод ИНС.

Объекты исследования

Для определения концентрации этилового спирта были получены спектры КР водных растворов этанола в диапазоне концентраций 9–35 % (объемных) с шагом 2 %, в диапазоне 35–65 % с шагом 1 %, в диапазоне 65–90 % с шагом 5 %.

В качестве вредных примесей были выбраны метанол (основная причина отравления контрафактным алкоголем), сивушное масло и этилацетат (часто встречающиеся примеси в контрафактном и низкокачественном алкоголе). Так как основными компонентами сивушного масла являются изоамиловый и изопропиловый спирты, в качестве модели сивушного масла использовалась смесь 70/30 (по объему) изоамилового и изопропилового спиртов.

Метанол, сивушное масло, этилацетат растворяли в смеси этанола с водой (концентрации 35, 38, 40, 42, 45, 49, 53, 57 %).

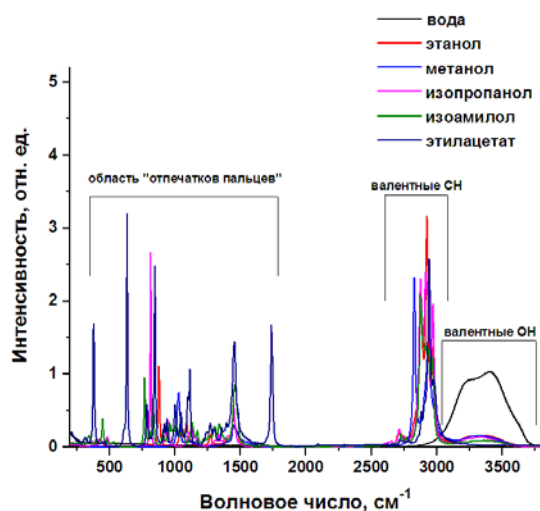


Рис. 1. Спектры КР воды, этанола, метанола, изопропанола, изоамилола и этилацетата

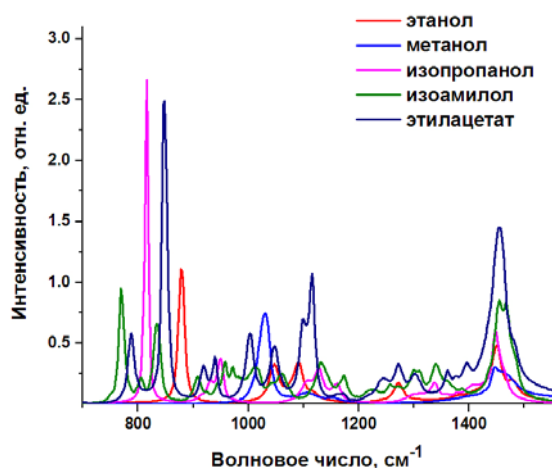


Рис. 2. Спектры КР этанола, метанола, изопропанола, изоамилола и этилацетата в области «отпечатков пальцев»

Таким образом моделировались водки различной крепости. Были использованы следующие концентрации: метанол – 0; 0,05; 0,14; 0,4; 1,1; 3,1; 8,6; 24 %; сивушное масло – 0; 0,025; 0,07; 0,22; 0,66; 2; 6; 18 %; этилацетат – 0; 0,17; 0,35; 0,7; 1,4; 2,8; 5,6; 11,2 %. Для приготовления растворов использовали этиловый спирт категории «Альфа», изоамиловый спирт категории ЧДА, изопропиловый спирт категории ХЧ, этилацетат категории Ч, метиловый спирт категории НРЛС (пригодный для высокоэффективной жидкостной хроматографии).

Концентрация вредных примесей варьировалась в диапазоне от 0 до концентраций

летальной дозы. К отравлению с летальным исходом приводит попадание в организм человека определенного количества токсичного вещества (летальная доза). Значение летальной дозы для каждого человека сильно зависит от индивидуальных особенностей организма, массы тела и многих других факторов. Концентрация летальной дозы в данной работе рассчитывалась, исходя из следующих соображений. Предполагалось, что концентрация опасной примеси в напитке должна быть такой, чтобы считаться летальной дозой для человека массой около 80 кг при употреблении 0,5 л напитка.

Метанол очень токсичен, прием внутрь 10 мл (2 % в расчете на 0,5 л) приводит к слепоте, а летальная доза составляет 0,3–1 мл [19] на килограмм массы тела (по другим данным, летальная доза при приеме внутрь 30–100 мл в зависимости от индивидуальной чувствительности), что дает 5–16 или 6–20 % в пересчете на 0,5 л. Основной компонент сивушного масла – изоамиловый спирт (68 % в сивушном масле), тоже очень токсичен, летальная доза составляет около 50 мл (10 % в пересчете на 0,5 л) [20]. Изоамилол, помимо собственного отравляющего воздействия, увеличивает токсичность этанола. Изопропанол не так токсичен, летальная доза составляет 250 мл (50 % в пересчете на 0,5 л) [21], по другим данным, летальная доза 100 мл (20 % в пересчете на бутылку) [22]. Летальная доза этилацетата при приеме внутрь составляет 100 г (около 20 % в пересчете на бутылку) [22].

Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектры КР были получены на установке, которая включала в себя аргоновый лазер (длина волны 488 нм, мощность 200 мВт) и системы регистрации, состоящей из монохроматора (решетка 900 штр/мм, фокусное расстояние 500 мм) и охлаждаемой CCD-камеры. Для подавления рассеяния на несмещенной частоте использовался отсекающий фильтр. Спектры записывались в двух диапазонах с центрами на 520 нм (низкочастотная область спектра или область так называемых «отпечатков пальцев») и 573 нм (область валентных колебаний). Практическое разрешение составляло 2 см⁻¹. Для каждого из диапазонов записывалось 10 спектров (два цикла измерений по 5 спектров).

Время записи одного спектра составляло 2 с. Соотношение сигнал-шум для линии в области 885 см^{-1} спектра этанола составляло 550, для линии в области 1040 см^{-1} спектра метанола – 180, для линии в области 640 см^{-1} спектра этилацетата – 200.

Таким образом, в работе была поставлена регрессионная задача, в которой по 2 048 входным признакам необходимо было определить значение 4 параметров. Всего было приготовлено более 4 000 образцов, в которых содержание примесей и концентрация этанола варьировались в указанных диапазонах. Измеряемыми параметрами были концентрации сивушного масла, этилацетата, метанола и этанола.

Принципиальная возможность определения концентрации этанола и вредных примесей обусловлена тем, что этиловый, метиловый, изоамиловый, изопропиловый спирты и этилацетат имеют свои специфические линии в области «отпечатков пальцев» ($200\text{--}1\,600\text{ см}^{-1}$) и области валентных колебаний СН- и ОН-групп ($2\,600\text{--}3\,800\text{ см}^{-1}$) (рис. 1). В случае однокомпонентного раствора можно выбрать одну или несколько полос КР, специфичных для данного компонента и определять его концентрацию по интенсивности этой полосы [23].

При рассмотрении многокомпонентных растворов ситуация осложняется тем, что колебательные полосы разных веществ перекрываются (рис. 2).

Кроме того, при решении реальных практических задач вполне вероятна ситуация, когда концентрация примеси достаточно мала, и выделить вклад примеси в формирование спектра КР затруднительно. На рис. 3 представлены спектры КР водки с небольшим количеством растворенного в ней метанола. Особенность в спектре в районе $2\,850\text{ см}^{-1}$ обусловлена присутствием в растворе метанола. В такой ситуации выделить вклад конкретной примеси сложно. Соответственно, применение методов, основанных на вычислении интенсивности конкретных спектральных пиков, невозможно.

К негативным факторам, уменьшающим точность решения задачи в реальных условиях (при диагностике реальных напитков) также можно отнести шум детектора, флуоресцентный пьедестал, обусловленный примесями, и колебания интенсивности сигнала КР, вызванные нестабильностью мощности лазерного излучения.

Метод искусственных нейронных сетей позволяет успешно преодолевать указанные сложности благодаря способности сети обучаться, обобщать предоставленную информацию, выявлять скрытые закономерности.

Метод искусственных нейронных сетей

Для применения метода ИНС необходимо создать массив из большого числа экспериментальных примеров (в нашем случае спектров). Этот массив разделяется на тренировочный, валидационный и тестовый наборы примеров.

Первый этап работы сети – ее обучение на примерах из тренировочного набора. Обучение состоит в изменении весовых коэффициентов сети таким образом, чтобы ошибка на выходе сети уменьшалась. Одно тренировочное событие состоит в подаче сигнала на входы сети, получении выходных значений, сравнении с ожидаемым результатом для вычисления ошибки и посылке ошибки обратно в сеть для подстраивания весов. Первоначально веса инициализируются случайными величинами. Оценка натренированности сети производится на валидационном наборе. Валидационный набор создается так, чтобы его примеры не пересекались с примерами тренировочного набора. Это необходимо для того, чтобы предотвратить запоминание сетью шумов и «переучивание» сети. «Переученная» сеть хорошо адаптируется к тренировочному набору, но при этом теряет способность

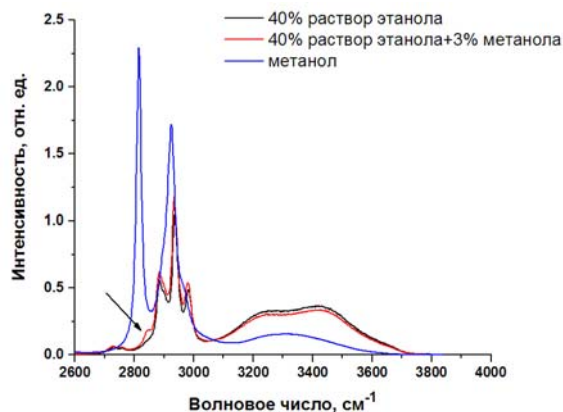


Рис. 3. Спектры КР 40 % раствора этанола, 40 % раствора этанола с добавлением 3 % метанола и чистого метанола

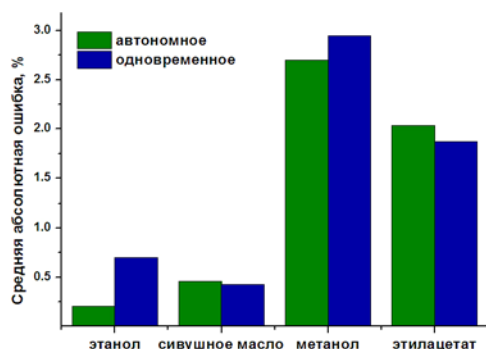


Рис. 4. Средняя абсолютная ошибка решения обратной задачи при реализации одновременного и автономного подходов

к обобщению, что недопустимо. Поэтому если ошибка на валидационном наборе перестает убывать, тренировку следует прекратить. Тестовый набор (примеры из которого не пересекаются с примерами из тренировочного и валидационного наборов) служит для оценки точности решения задачи с помощью данной конкретной сети.

В данной работе полученный массив спектров содержал 4 046 примеров. Далее он разбивался на тренировочный (2 800 примеров), валидационный (800 примеров) и тестовый (446 примеров) наборы. Использовалась наиболее широко распространенная архитектура нейронной сети – многослойный персептрон. На вход нейронной сети подавались признаки – интенсивности каналов спектра, выход сети должен был возвращать значение искомой концентрации.

При этом возможны различные подходы. В данной работе рассматривались автономное (т. е. использовались четыре нейронных сети, каждая из которых имела один выход, соответствующий одному определяемому компоненту) и одновременное определение параметров (т. е. использовалась одна нейронная сеть с четырьмя выходами, соответствующими всем определяемым компонентам).

Были использованы нейронные сети, содержащие три скрытых слоя, имеющие $32 + 16 + 8$ нейронов в скрытых слоях. Функция активации скрытых слоев – логистическая, выходного слоя – линейная. Для предотвращения переобучения нейронной сети использовалась остановка обучения по валидационному набору, в нашем случае прохождение 500 эпох без улучшения результата на нем. Каждая сеть тренировалась 5 раз

с различными начальными инициализациями весов. Статистики их применения усреднялись.

Результаты и обсуждение

На рис. 4 представлены результаты решения поставленной обратной задачи при реализации одновременного и автономного подходов. Для оценки качества решения задачи использовались значения средней абсолютной ошибки определения концентрации этанола, сивушного масла, метанола, этилацетата, выраженные в объемных процентах. Были получены следующие точности определения концентрации примесей: 0,2 % для этанола, 2,7 % для метанола, 0,4 % для сивушного масла, 1,9 % для этилацетата.

Наилучшая точность была достигнута для этанола (при реализации подхода с автономным определением концентрации), наихудшая – для метанола. Тот факт, что содержание метанола определялось с наихудшей точностью, видимо, связан с тем, что различие в спектрах этанола и метанола существенно меньше, чем различие спектров этанола и остальных исследуемых примесей. Поэтому достаточно трудно выделить характерные линии метанола в области колебаний СН-групп на фоне интенсивного сигнала этанола.

Сравнение эффективности решения с помощью подходов с автономным и одновременным определением концентрации примесей не позволяет однозначно утверждать, что один из этих подходов явно предпочтителен для решения данной задачи (см. рис. 4). Существенная разница в точности при реализации подходов с автономным и одновременным определением концентрации была получена только для этанола (0,2 и 0,7 % соответственно). В тех задачах, в которых определение концентрации этанола требует большей точности, предпочтительнее использовать подход с автономным определением концентрации. В остальных случаях можно использовать одну нейронную сеть для одновременного определения концентраций всех четырех компонентов.

Выводы

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы.

1. Спектроскопия КР может быть успешно использована для диагностики водно-этанольных растворов, содержащих опасные для человека примеси.

2. Метод ИНС может существенно расширить возможности традиционной спектроскопии.

3. Точность определения концентрации примесей составила 0,2 % для этанола, 2,7 % для метанола, 0,4 % для сивушного масла, 1,9 % для этилацетата.

Полученные результаты носят предварительный характер, но позволяют с оптимизмом оценивать перспективы применения предложенных методов для диагностики водно-этанольных растворов и алкогольных напитков. Можно предположить, что применения различных методов предварительной обработки данных – того или иного способа нормировки спектров, различных методов компрессии входных данных, использования других архитектур сетей – позволит существенно увеличить точность решения задачи.

Список литературы

1. Iland, Ewart, Sitters, Markides & Bruer. Techniques for chemical analysis and quality monitoring during winemaking. Patrick Iland Wine Promotions, 2000.
2. Owuama C. I., Ododo J. C. Refractive determination of ethanol concentration // Food Chemistry. 1993. Vol. 48. Is. 4. P. 415–417
3. Fuerst A. F. Determination of Alcohol by Pycnometer // Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition. 1930. Vol. 2. No. 1. P. 30–31
4. Leary J. J. A Quantitative Gas Chromatographic Ethanol Determination A Contemporary Analytical Experiment // J. Chem. Educ. 1983. Vol. 60. No. 8. P. 675.
5. Meden F. Isaac-Lam. Determination of Alcohol Content in Alcoholic Beverages Using 45MHz Benchtop NMR Spectrometer // International Journal of Spectroscopy. 2016. Article ID 2526946, 8 pages.
6. Andoni Zuriarrain, Juan Zuriarrain, Mercedes Villar, Inaki Berregi. Quantitative determination of ethanol in cider by ¹H NMR spectrometry // Food Control. 2015. Vol. 50. P. 758–762
7. Theodore E. Friedemann and Rosalind Klaas. The determination of ethyl alcohol // J. Biol. Chem. 1936. Vol. 115. P. 47–61.
8. Dirk W. Lachenmeier, Rolf Godelmann, Markus Steiner, Bob Ansay, Jürgen Weigel and Gunther Krieg. Rapid and mobile determination of alcoholic strength in wine, beer and spirits using a flow-through infrared sensor // Chemistry Central Journal. 2010. Vol. 4. P. 5/
9. Буриков С. А., Доленко Т. А., Пацаева С. В., Южаков В. И. Диагностика водно-этанольных растворов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света // Оптика атмосферы и океана. 2009. Т. 22, № 11. С. 1082–1088.
10. Kerem Ilaslan, Ismail Hakki Boyaci, Ali Topcu. Rapid analysis of glucose, fructose and sucrose contents of commercial soft drinks using Raman spectroscopy // Food Control. 2015. Vol. 48. P. 56–61.
11. Ismail Hakki Boyaci, Hüseyin Efe Genis, Burcu Guven, Ugur Tamer and Neslihan Alper. A novel method for quantification of ethanol and methanol in distilled alcoholic beverages using Raman spectroscopy // J. Raman Spectroscopy. 2012. Vol. 43. Is. 8. P. 1171–1176.
12. Naiping Hu, Dan Wu, Kelly Cross, Sergey Burikov, Tatiana Dolenko, Svetlana Patsaeva, Dale W. Schaefer. Structurability: A Collective Measure of the Structural Differences in Vodkas // J. Agricultural and Food Chemistry. 2010. Vol. 58. No. 12. P. 7394–7401
13. Johannes Kiefer, Agnita Lynda Cromwell. Analysis of single malt Scotch whisky using Raman spectroscopy // Anal. Methods. 2017. Vol. 9. P. 511–518
14. Mohamad H. Hassoun. Fundamentals of Artificial Neural Networks. MIT Press, Cambridge, Massachusetts, 1995. 515 p.
15. Lippman R. P. An introduction to computing with neural nets // IEEE ASSP Mag. 1987. Vol. 3. No. 2. P. 7–25.
16. Dolenko S., Burikov S., Dolenko T., Efitorov A., Gushchin K., Persiantsev I. Neural network approaches to solution of the inverse problem of identification and determination of partial concentrations of salts in multi-component water solutions // Lecture Notes in Computer Science. 2014. Vol. 8681. C. 805–812
17. María J. Martelo-Vidal & Manuel Vázquez. Application of artificial neural networks coupled to UV–VIS–NIR spectroscopy

for the rapid quantification of wine compounds in aqueous mixtures // *CyTA – Journal of Food*. 2015. Vol. 13. No. 1. P. 32–39

18. *Liu W., Yang W., Liu L., Yu Q.* Use of Artificial Neural Networks in Near-Infrared Spectroscopy Calibrations for Predicting Glucose Concentration in Urine // *Huang D. S., Wunsch D. C., Levine D. S., Jo K. H. (eds.) Advanced Intelligent Computing Theories and Applications. With Aspects of Theoretical and Methodological Issues. ICIC 2008. Lecture Notes in Computer Science. Springer, Berlin, Heidelberg, 2008. Vol. 5226.*

19. Environmental Health Criteria 196: Methanol by the International Programme on Chemical Safety (IPCS) under the joint sponsorship of the United Nations Environment Programme, the International Labour Organisation and the World Health Organization. 1997. P. 1–9

20. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей: В 3 т. 7-е изд. / Под ред. Н. В. Лазарева, Э. Н. Левиной. Л., 1954. Т. 1: Органические вещества.

21. *Gosselin R. E., Smith R. P., Hodge H. C.* Clinical Toxicology of Commercial Products. 5th ed. Baltimore (MD): Williams & Wilkins. 1984.

22. Неотложная помощь при острых отравлениях / Под ред. С. Н. Голикова. М.: Медицина, 1977.

23. *Ismail Hakki Boyaci, Hüseyin Efe Genis, Burcu Guven, Ugur Tamer, Neslihan Alper.* A novel method for quantification of ethanol and methanol in distilled alcoholic beverages using Raman spectroscopy // *J. Raman Spectrosc.* 2012. Vol. 43. P. 1171–1176

Материал поступил в редколлегию 15.07.2018

**I. V. Plastinin, S. A. Burikov, T. A. Dolenko, A. O. Efitorov, I. V. Isaev
K. A. Laptinskiy, O. S. Sarmanova, S. A. Dolenko**

*Lomonosov Moscow State University
Leninskie Gory, 1, str.2, Moscow, GSP-1, 119991, Russian Federation*

plastinin_ivan@mail.ru

DIAGNOSTICS OF AQUEOUS ETHANOL SOLUTIONS USING RAMAN SPECTROSCOPY AND ARTIFICIAL NEURAL NETWORKS

In this paper, the method of artificial neural networks was used to solve the inverse problem of spectroscopy – to determine the concentration of ethanol, methanol, fusel oil, ethyl acetate in aqueous ethanol solutions using spectra of Raman scattering. The following accuracy of concentration determination was obtained: 0.2 % for ethanol, 2.7 % for methanol, 0.4 % for fusel oil, 1.9 % for ethyl acetate. The results of the solution of the inverse problem demonstrated prospects of the proposed methods for the diagnostics of water-ethanol solutions and alcoholic beverages. The obtained results demonstrate the prospects of using Raman spectroscopy in combination with modern methods of data processing (artificial neural networks) for solution of the problems of diagnostics of aqueous ethanol solutions and alcoholic beverages. The proposed approaches can be further used for development of the express non-contact method of detection of harmful and dangerous impurities in alcoholic beverages, as well as for the detection of counterfeit and low-quality beverages.

Keywords: Raman spectroscopy, artificial neural networks, aqueous ethanol solutions.

For citation:

Plastinin I. V., Burikov S. A., Dolenko T. A., Efitorov A. O., Isaev I. V., Laptinskiy K. A., Sarmanova O. S., Dolenko S. A. Diagnostics of Aqueous Ethanol Solutions Using Raman Spectroscopy and Artificial Neural Networks. *Siberian Journal of Physics*, 2018, vol. 13, no. 3, p. 110–116. (in Russ.)

DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-3-110-116