

## ПРИМЕНЕНИЕ ИСКУССТВЕННЫХ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

А.В. Калач<sup>\*\*</sup>, В.Ф. Селеменев<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> Воронежский государственный университет

<sup>\*\*</sup> Институт МВД России, Радиотехнический факультет

Проведено прогнозирование коэффициентов распределения органических кислот (на примере бензойных кислот) между водной и органической фазами с применением алгоритма искусственных нейронных сетей. Коэффициенты распределения устанавливали экстракцией иодбензойных кислот из водно-солевых растворов гидрофильными растворителями (бутиловый, изобутиловый и трет. бутиловый спирты). Использование искусственных нейронных сетей (нелинейная модель) позволяет получить количественную информацию о значениях коэффициентов распределения.

### ВВЕДЕНИЕ

Существующие в настоящее время представления о растворах не позволяют априори количественно оценить экстрагирующую активность органических растворителей в отношении ароматических кислот. В этой связи особую актуальность приобретает проблема прогнозирования коэффициентов распределения органических веществ при их извлечении гидрофильными растворителями. Для решения данной задачи целесообразно применять математические модели специального вида – искусственные нейронные сети, представляющие собой вариант нелинейной и непараметрической методики обработки данных [1–7].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны бензойные кислоты – 2-, 3-, 4-аминобензойные (2-NH<sub>2</sub>, 3-NH<sub>2</sub>, 4-NH<sub>2</sub>); 2-, 3-, 4-иодбензойные (2-I, 3-I, 4-I); 2,4-, 2,5- дииодбензойные (2,4-диI, 2,5-диI); 2,3,5 и 2,3,6 – трииодбензойные кислоты (2,3,5-триI, 2,3,6-триI); экстрагенты – бутиловый (БС), изобутиловый (ИБС), трет. бутиловый (ТБС).

Все образцы иодбензойных кислот (ИБК) и бутиловые спирты были квалификации «хч». Установление коэффициентов распределения бензойных кислот между водной фазой и бутиловыми спиртами проводили методами потенциометрического и кондуктометрического титрования.

**Экстракция.** Для получения сопоставимых коэффициентов распределения (D) ИБК экстрагировали в идентичных условиях: температура 20 °С,

подкисление H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до pH~2, соотношение равновесных объемов водной и органической фаз  $r = 10 : 1$ . Для выделения гидрофильных растворителей в самостоятельную фазу применяли высаливатель (Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Предварительно нами были оптимизированы концентрации высаливателя, обеспечивающие максимальные коэффициенты распределения для каждой экстракционной системы

**Электрохимический анализ неводных концентратов.** Разработанные системы для извлечения ИБК из водных сред рекомендуются для экстракционно-титриметрического определения кислот с потенциометрической и кондуктометрической индикацией точки стехиометричности. Титриметрический анализ неводных концентратов сокращает продолжительность анализа и повышает его точность (отсутствует стадия реэкстракции). Кислотно-основное титрование слабых органических кислот проводят в среде спиртов и кетонов, точность таких определений 1 % [8]. В качестве титрантов применяют растворы КОН или NaOH.

Содержание кислот в анализируемом водном растворе (m, мг) вычисляли по формуле:

$$m = 0,01 \cdot C \cdot V \cdot M \cdot R,$$

где C – концентрация титранта, моль/л; V – объем титранта, затраченный на титрование, мл; M – молярная масса эквивалента кислоты, г/моль; R – степень извлечения кислоты при однократной экстракции, %.

ЭДС измеряли на высокоомном иономере И – 130. Титрант – 0,01 моль/л раствор КОН в этиловом спирте. После добавления каждой порции титранта (0,02 – 0,05 мл) измеряли показания иономера (мВ) и выдерживали до стабилизации сигнала

ла. Титрование продолжали до установления постоянного значения потенциала.

При неводном потенциометрическом титровании кислот индикаторным электродом обычно служит стеклянный рН-электрод, позволяющий с высокой точностью проводить определения в диполярных апротонных средах [8]. Время установления постоянного потенциала стеклянного электрода составляет несколько секунд, однако при длительном функционировании в неводных растворах происходит деградация поверхности электрода, что увеличивает время отклика.

Кондуктометрические измерения проводили с применением моста 2ВМ-509 (фирма TESLA) в стандартной ячейке с двумя платиновыми электродами площадью 1 см<sup>2</sup>, отстоящими друг от друга на расстоянии 1 см. Концентрат разбавляли экстрагентом в 5 раз (при этом содержание высаливателя в экстракте снижается до минимума, не мешающего определению кислот) и разделяли на две равные части. Одну часть экстракта титровали раствором КОН в этиловом спирте, вторую – раствором CuCl<sub>2</sub> в этиловом спирте.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Корреляционные взаимосвязи коэффициентов распределения бензойных кислот позволяют прогнозировать экстракционные характеристики и оценить влияние заместителей на механизм экстракции.

Для решения задачи прогнозирования коэффициентов распределения бензойных кислот в системах с гидрофильными экстрагентами, применяли однонаправленную искусственную нейронную сеть (ИНС), обучаемую по алгоритму обратного распространения ошибок [1,2].

Поскольку на веса синапсов ИНС зачастую наложены требования принадлежности некоторому диапазону значений. Это приводит к тому, что нельзя подавать сети входные сигналы в их истинном (натуральном) диапазоне величин и получать от сети выходные сигналы в требуемом диапазоне [9]. В этой связи, входные параметры нормировали в диапазоне значений [-1, 1]. Нормировку выполняли по формуле (1), каждый компонент входного вектора данных заменяли нормированной величиной.

$$\tilde{x}_i = \frac{x_i - (\max x_i + \min x_i)/2}{(\max x_i - \min x_i)/2}, \quad (1)$$

где  $\tilde{x}_i$  – нормированное значение входного параметра;  $x_i$  – компонента входного вектора;  $\max x_i$  и

$\min x_i$  – соответственно максимальное и минимальное значение компоненты, вычисленные по всей обучающей выборке. По этой же формуле нормировали компоненты векторов ответов.

Обучение ИНС на “задачнике” сводится к минимизации разницы (Н) между выходными сигналами сети и сигналами, которые требуется получить. Оценку правильности работы ИНС проводили посредством подстройки обучаемых параметров нейронов сети, чтобы сеть на некоторый входной вектор выдавала такой ответ  $Y'$ , который был бы по возможности ближе к требуемому ответу  $Y$ . Иными словами, чтобы для задачника с числом примеров  $N$  достигался минимум суммарной функции оценки:

$$H = \sum_{i=1}^N \|Y_i - Y_i'\| \longrightarrow \min, \quad (2)$$

ИНС обучали с использованием метода наименьших квадратов (МНК) с люфтом  $\epsilon$ , что позволило ускорить процесс обучения сети.

Оценка МНК с люфтом  $\epsilon$ , имеет вид:

$$H = \sum_i P \left( \frac{Y_i - Y_i'}{\epsilon} \right), \quad (4)$$

$$\text{где } P(\Delta) = \begin{cases} (|\Delta| - 1)^2, & \text{если } |\Delta| \geq 1, \\ 0, & \text{если } |\Delta| < 1. \end{cases}$$

Оценки с люфтом  $\epsilon$  позволяют прекращать оптимизацию, когда достигнута заданная величина точности.

После обучения проводили упрощение (оптимизацию) топологии нейронной сети, исключая из нее наименее значимые входные сигналы и элементы. Упрощение ИНС проводили по следующим этапам:

- 1) сокращение слоев нейронов;
- 2) сокращение числа нейронов в каждом слое;
- 3) сокращение входных параметров;
- 4) минимизация сигналов, приходящихся на нейрон;
- 5) сокращение синапсов (связей между нейронами).

Вследствие того, что на настоящий момент теоретически обоснованный способ выбора оптимальной топологии ИНС отсутствует, ее определяли в каждом конкретном случае эмпирически, проводя обучение с различными вариантами.

Погрешность обучения по алгоритму «обратное распространение ошибки» зависит помимо топологии сети от скорости обучения и числа итераций [2]. Размер сети, который дает наименьшую по-

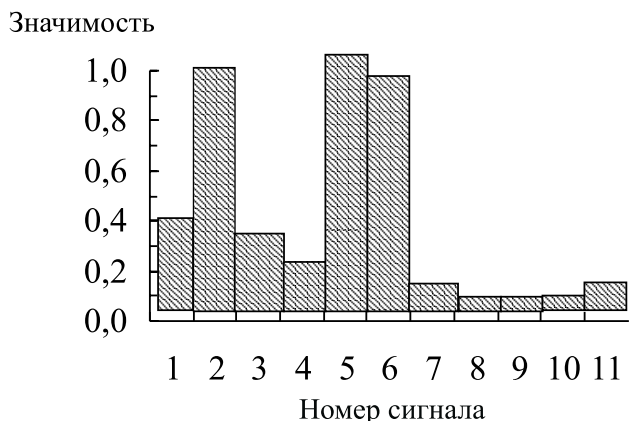


Рис. 1. Значимость входных параметров искусственной нейронной сети (номера сигналов соответствуют нумерации в табл. 1)

грешность, как для обучающего набора данных, так и для тестовой выборки, считали оптимальным.

С целью прогнозирования коэффициентов распределения для обучения нейронной сети применялись три вида входных:

- 1) учитывались свойства бензойных кислот;
- 2) учитывались свойства растворителей;
- 3) учитывались свойства кислот и растворителей.

Состав обучающей выборки зависит от поставленной задачи и определялся эмпирически. ИНС построена на примере экстракции иодбензойных кислот бутиловыми спиртами.

В табл. 1 приведены нормированные входные параметры для 6 иодбензойных кислот и 3 экстрагентов.

Обучение вели с точностью  $\pm 0,002$ . После упрощения и оптимизации топологии ИНС была получена трехслойная однонаправленная сеть, состоящая из 22 нейронов. Количество циклов обучения – 7006. Поставленную задачу нейронная сеть решала с использованием всех входных параметров, наиболее значимые из которых – учитывающие положение заместителя в бензольном кольце (рис. 1).

Результаты тестирования нейронной сети представлены в табл. 2. Как видно из таблицы, универсальная нейронная сеть способна прогнозировать численные значения коэффициентов распределения иодбензойных кислот с относительной погрешностью не более 2%.

Таким образом, на примере экстракции иодбензойных кислот из водно-солевых растворов бутиловыми спиртами показано, что использование искусственных нейронных сетей (нелинейная модель) позволяет получить количественную информацию

Таблица 1.

Нормированные входные параметры для обучения искусственной нейронной сети

Кислота	Экстрагент	рК <sub>а</sub>	Положение заместителя в бензольном кольце					ε	d	σ	S	δ
			2	3	4	5	6					
			1	2	3	4	5					
2-Ј-	БС	-0,239	1	-1	-1	-1	-1	0,846	1	1	-1	1
	ИБС	-0,239	1	-1	-1	-1	-1	1	-0,535	0,089	-0,955	0,344
	ТБС	-0,239	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	-1
3-Ј-	ИБС	0,639	-1	1	-1	-1	-1	1	-0,535	0,089	-0,955	0,344
	ТБС	0,639	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	-1
4-Ј-	БС	1	1	1	-1	1	-1	0,846	1	1	-1	1
	ИБС	1	1	1	-1	1	-1	1	-0,535	0,089	-0,955	0,344
	ТБС	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1
2,4-диЈ-	БС	0,600	1	-1	1	-1	-1	0,846	1	1	-1	1
	ТБС	0,600	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	-1
2,5-диЈ-	БС	-0,109	1	-1	-1	1	-1	0,846	1	1	-1	1
	ИБС	-0,109	1	-1	-1	1	-1	1	-0,535	0,089	-0,955	0,344
	ТБС	-0,109	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1
2,3,5-триЈ-	БС	-0,897	1	1	-1	1	-1	0,846	1	1	-1	1
	ИБС	-0,897	1	1	-1	1	-1	1	-0,535	0,089	-0,955	0,344
2,3,6-триЈ-	БС	-1	1	1	-1	-1	1	0,846	1	1	-1	1
	ИБС	-1	1	1	-1	-1	1	1	-0,535	0,089	-0,955	0,344
	ТБС	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1

Примечание: ε – диэлектрическая проницаемость, d – плотность, σ – поверхностное натяжение растворителя; S – растворимость кислоты в воде, δ – плотность энергии когезии.

Результаты тестирования разработанной искусственной нейронной сети

Кислота	Экстрагент	Нормированные значения коэффициента D		Натуральные значения коэффициента D		
		Дано	Прогноз	Дано	Прогноз	Ошибка, %
3-Ј-	БС	-0,920	-0,8612	410	415	1,2
2,4-диЈ-	ИБС	-0,208	-0,2367	155	152	1,9
2,3,5-триЈ	ТБС	0,849	0,8835	300	303	1,0

о значениях коэффициентов распределения. Поставленная задача решается с большей точностью, если обучающая выборка включает в себя физико-химические свойства и кислот и экстрагентов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбань А.Н., Россиев Д.А. Нейронные сети на персональном компьютере, Новосибирск: Наука, 1996. – 276 с.
2. Калач А.В. Нейрокомпьютеры: разработка и применение, 2003. №10–11. С. 43.
3. Горбань А.Н. Обучение нейронных сетей, Москва: "ParaGraph", 1990. –160 с.
4. Vos A. Artificial neural networks as a tool in chemometrics, Netherlands: Enschede, 1993. – 156 p.
5. Калач А.В., Коренман Я.И., Нифталиев С.И. Искусственные нейронные сети – вчера, сегодня, завтра, Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. технол. акад., 2002. – 291 с..
6. Кацавцев С.С. Компьютера. 2002. № 20. С. 30.
7. Баскин И.И., Айт А.О., Гальберштам Н.М., Палюлин В.А., Алфимов М.В., Зефирова Н.С. Доклады АН. 1997. Т. 357. №1. С. 57.
8. Титриметрические методы анализа неводных растворов / Под ред. В.Д. Безуглого, Москва: Химия, 1986. – 384 с.
9. Царегородцев В.Г. Нейрокомпьютеры: разработка и применение, 2003. №7. С. 3.