23

Калибровка состава низколегированных сталей лазерным эмиссионным спектрометром с низким разрешением с использованием линейного и нелинейного методов машинного обучения

© М.А. Ходасевич[1], М.В. Бельков[1], К.Ю. Кацалап[1], П.С. Колодочка[1,2], G. Bai[3]

[1] Институт физики НАН Беларуси,
Минск, Беларусь
[2] Университет Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Беларусь
[3] China Jiliang University,
Zhejiang, Hangzhou, China

e-mail: m.khodasevich@ifanbel.bas-net.by

Поступила в редакцию 21.03.2026 г.
В окончательной редакции 23.04.2026 г.
Принята к публикации 28.04.2026 г.

Применение нелинейной регрессии на опорные векторы с выбором функции преобразования ядра по широкополосной модели и выбором спектральных переменных поиском комбинации движущихся окон позволило повысить точность количественных калибровок концентрации девяти химических элементов в эталонных образцах низколегированных сталей по лазерным эмиссионным спектрам низкого разрешения по сравнению с линейной регрессией частичных наименьших квадратов. Достигнутые значения среднеквадратичного отклонения составили: 0.058 % для C в диапазоне концентрации до 0.75%, 0.021% для Ni в диапазоне концентрации до 0.69 %, 0.018 % для Si в диапазоне концентрации до 1.06 %, 0.012 % для Cr в диапазоне концентрации до 1.0 %, 0.009 % для Ti в диапазоне концентрации до 0.29%, 0.007 % для Cu в диапазоне концентрации до 0.62 %, 0.006% для V в диапазоне концентрации до 0.34 %, 0.003 % для Al в диапазоне концентрации до 0.048 % и 0.002 % для S в диапазоне концентрации до 0.03 %.

Ключевые слова: лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия, метод частичных наименьших квадратов, регрессия на опорные векторы, выбор спектральных переменных.

DOI: 10.61011/OS.2026.07.63560.9286-26

Введение

Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия (laser-induced breakdown spectroscopy — LIBS) является широко распространенным методом, используемым для элементного анализа промышленных материалов [1], контроля загрязнения тяжелыми металлами в сельском хозяйстве [2], определения качества фармакологической продукции [3], в традиционной [4] и нетрадиционной медицине [5], при проведении судебной экспертизы [6], для мониторинга окружающей среды и экологической безопасности [7] и решения многих других задач, например, для анализа химического состава и физических свойств драгоценных камней и их классификации на основе этих характеристик [8], изучения украшающих исторические керамики пигментов [9], для обнаружения коррозии в железобетонных конструкциях [10] и др. Минимальная пробоподготовка, незначительная масса продуктов эрозии, быстрая процедура измерения эмиссионных спектров и одновременная калибровка имеющихся в исследуемых объектах химических элементов являются несомненными преимуществами метода LIBS. Тенденциями современного развития метода LIBS являются повышение точности и воспроизводимости результатов при размещении спектрального оборудования не в лабораторных условиях, а как можно ближе к объектам исследования, когда продолжительность проведения анализа имеет решающее значение. Этот тренд привел к разработке мобильных и переносных лазерных эмиссионных спектрометров [11], которые используются в полевых условиях, в хранилищах предметов искусства, для оперативного биомедицинского и экологического контроля и могут быть встроены непосредственно в технологические процессы. Приборы компактного размера и небольшого веса характеризуются низким спектральным разрешением [12] и регистрируют интегральные по времени эмиссионные спектры нестационарной лазерной плазмы, что позволяет лишь в ограниченном количестве случаев создавать количественные классические одно- или малопараметрические прогностические модели.

При определении состава низколегированных сталей на основе данных LIBS основным недостатком калибровочных моделей на сегодняшний день является, как правило, их полуколичественный характер [12,13]. Для повышения точности моделирования требуется приме-

нение хемометрического подхода [14], объединяющего LIBS с методами анализа многопараметрических данных (multivariate data analysis — MVA) [15]. Так, в [16] контроль качества доменного чугуна по содержанию C, Mn, P, Si и Ti был реализован с помощью линейного метода частичных наименьших квадратов (partial least squares — PLS [17]). Линейные методы характеризуются относительной простотой и достаточно хорошей интерпретируемостью, но могут приводить к снижению точности при обработке сложных и нелинейных данных [18]. Для учета нелинейности данных и повышения точности количественного анализа необходимо применение нелинейных методов MVA [19]. По уровню сложности такие методы условно классифицируются на методы машинного обучения (machine learning — ML) и методы глубокого обучения (deep learning — DL). В последнее время в связи с развитием искусственного интеллекта большую роль играют методы DL, основанные на применении искусственных нейронных сетей. Однако в [20] было показано, что методы ML не уступают методам DL в точности построения прогностических моделей на основе данных LIBS и тратят на их построение значительно меньше компьютерного времени. Поэтому целесообразно рассмотреть возможность применения линейных и нелинейных методов ML для повышения точности калибровок состава низколегированных сталей по их эмиссионным спектрам.

Эксперимент

На рис. 1 показаны внешний вид и схема мобильного лазерного эмиссионного анализатора состава низколегированных сталей.

Для возбуждения эрозионной плазмы использовался лазер 1 на эрбиевом стекле с диодной накачкой, генерирующий пакеты из 8–9 импульсов с общей энергией 40–45 mJ на длине волны 1535 nm с частотой повторения пакетов 5 Hz. Лазерный импульс фокусируется оптическим блоком 2 на поверхность образца 4, который помещен на стол для образцов 3. Излучение эрозионной плазмы через оптический блок попадает в компактный спектрометр 5, который регистрирует спектры в диапазоне длин волн 172–507 nm со спектральным разрешением 0.5 nm и шагом по длине волны 0.1 nm с помощью ПЗС-линейки 6. Управление источником питания лазера и ПЗС-спектрометром осуществляется с помощью персонального компьютера 7. Время экспозиции кадра, в который попадает один пакет лазерных импульсов, составляет 190 ms. Эмиссионные спектры, полученные при возбуждении плазмы лазером на эрбиевом стекле, характеризуются бóльшим уровнем фонового сигнала и меньшей интенсивностью и требуют бóльшего промежутка времени для установления стабильной эрозии по сравнению со спектрами, полученными при использовании двухимпульсного Nd:YAG-лазера [21]. В каждой из 5 исследуемых точек на поверхности эталона регистрируется 45 кадров, из которых изымаются первые 30 (исключение влияния загрязнения поверхности стали на аналитический сигнал, а также выделение временнóго интервала стабильного поступления продуктов эрозии в плазму). Предобработка спектров заключалась в коррекции базовой линии адаптивным методом наименьших квадратов со штрафом и итеративным пересчётом весов (adaptive iteratively reweighted penalized least squares — airPLS) [22] и нормировке на характеристическую линию Fe на длине волны 252.0609 nm [21], поскольку суммарная концентрация всех химических элементов по сравнению с железом в низколегированных сталях невелика. Затем из рассмотрения были удалены выбросы — спектры, суммарная интенсивность которых выходит за пределы ±10 % от средней величины для каждого эталона. После этого спектры усреднялись по поверхности и оставшимся кадрам. В итоге каждый эталонный образец характеризовался одним эмиссионным спектром низкого разрешения.

Таблица 1. Количество эталонных образцов низколегированных сталей с неповторяющимися сертифицированными значениями концентраций химических элементов и диапазоны калибровок

Элемент	Количество эталонов	Диапазон концентраций, %
C	41	0.003–0.750
Mn	51	0.008–1.970
Si	50	0.004–1.060
Cr	48	0.008–0.998
Ni	48	0.005–0.690
Cu	57	0.004–0.620
V	39	0.001–0.340
S	30	0.002–0.030
Ti	25	0.001–0.290
Al	26	0.001–0.048

Объектами исследования являлись 65 эталонных образцов низколегированных сталей производства IMZ (Польша) и ISO (Россия), имеющих сертификаты их химического состава. Количество исследуемых образцов и сложность разрабатываемых многопараметрических моделей связаны друг с другом. Проиллюстрируем это на примере метода PLS [23], оперирующего в объединенном пространстве спектральных переменных и калибруемой концентрации. Процедура PLS находит в этом пространстве маломерное подпространство так называемых латентных переменных — линейных комбинаций исходных переменных, в котором корреляция проекций спектральных переменных и концентрации максимальна. Поиск латентных переменных осуществляется по спектрам и калибруемой концентрации образцов обучающей выборки. Оптимальное количество латентных переменных определяется при проведении валидации модели по спектрам и калибруемой концентрации образцов проверочной выборки. Количество

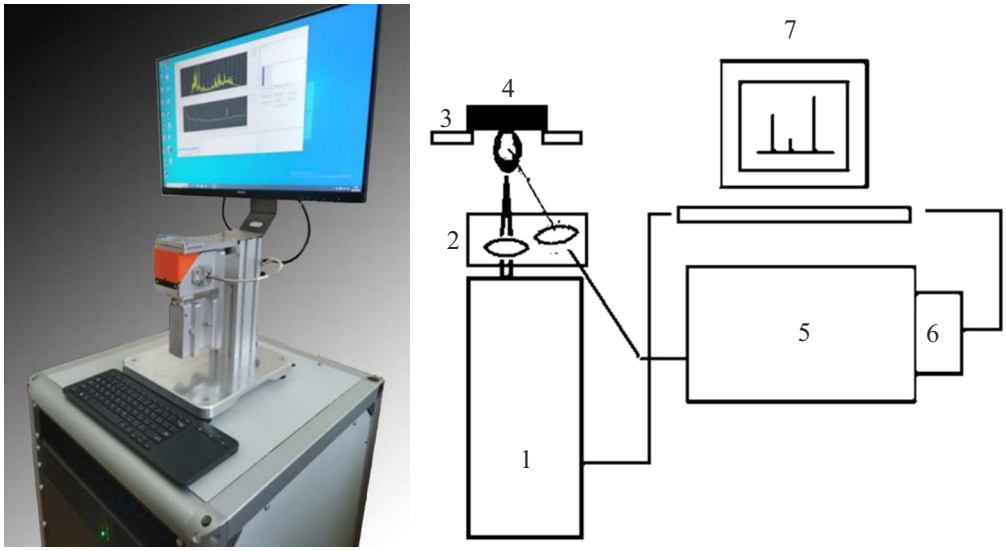

Рис. 1. Внешний вид (слева) и схема (справа) мобильного лазерного эмиссионного анализатора.

образцов в выборках определяет максимальное допустимое количество k латентных переменных. Обучающая выборка должна содержать не менее $6k$ образцов или 24 образца при $k \leq 4$, а проверочная — не менее $4k$ или 20 образцов при $k \leq 5$ [24]. То есть общее количество образцов должно превышать 44 или $10k$. В табл. 1 указано количество эталонов низколегированных сталей с неповторяющимися сертифицированными значениями концентраций рассматриваемых химических элементов.

На рис. 2 представлены гистограммы эталонных образцов низколегированных сталей с неповторяющимися сертифицированными значениями концентраций четырех элементов. Видно, что реализованный выбор объектов исследования не является идеальным с точки зрения получения равномерного распределения образцов по диапазонам калибруемых концентраций. Не показанные на рис. 2 гистограммы для Cr, V и Ti схожи по виду с зависимостью для S; для Si и Al — с Mn; для Ni — с Cu.

Количество эталонных образцов полностью удовлетворяет требованиям [24] для калибровки содержания Mn, Si, Cr, Ni и Cu. При построении многопараметрических моделей концентраций всех рассматриваемых элементов методом PLS число латентных переменных выбиралось не превышающим десятой части числа имеющихся эталонных образцов, а соотношение образцов в обучении и проверке приблизительно составляло 3 : 2.

Для того чтобы калибровочная модель являлась интерполяционной, спектры, измеренные при двух минимальных и двух максимальных значениях калибруемой концентрации, обязательно относятся в обучающую выборку. Из оставшихся данных спектры, измеренные при минимальном и максимальном значениях содержания химического элемента, обязательно относятся к проверочной выборке. К остальным применяется случайный отбор. После десятикратного повторения калибровок по разным выборкам оценки концентрации усредняются для всех образцов низколегированных сталей. Показателями качества многопараметрических моделей являются характеризующие всю исследуемую выборку эталонов среднеквадратичное (root-mean square error — RMSE), среднее абсолютное (mean absolute error — MAE) и остаточное (residual predictive deviation или ratio of performance to deviation — RPD) отклонения, где последнее определяется как отношение среднеквадратичного отклонения калибруемой концентрации к величине RMSE. Значение параметра RPD более 2.5 или 3 указывает на количественный характер модели [25,26]. Так как калибровки концентраций химических элементов являются величинами усредненными по десяти моделям, в качестве меры разброса оценок для каждого эталона может быть рассмотрено относительное стандартное отклонение (relative standard deviation — RSD), являющееся отношением стандартного отклонения оценок к их среднему арифметическому.

Линейное и нелинейное многопараметрическое моделирование

Кроме линейного метода PLS к измеренным эмиссионным спектрам применялся один из наиболее широко используемых нелинейных методов ML — метод регрессии на опорные векторы (support vector regression — SVR) [27]. Уникальное отличие метода SVR от PLS или других методов ML, оперирующих в пространствах переменных малой размерности, состоит в так называемом „трюке с ядром“ — использовании функции ядра, которая, рассматривая векторы в исходном пространстве переменных, определяет их модифицированное скалярное произведение в пространстве большей размерности и позволяет рассматривать нелинейные

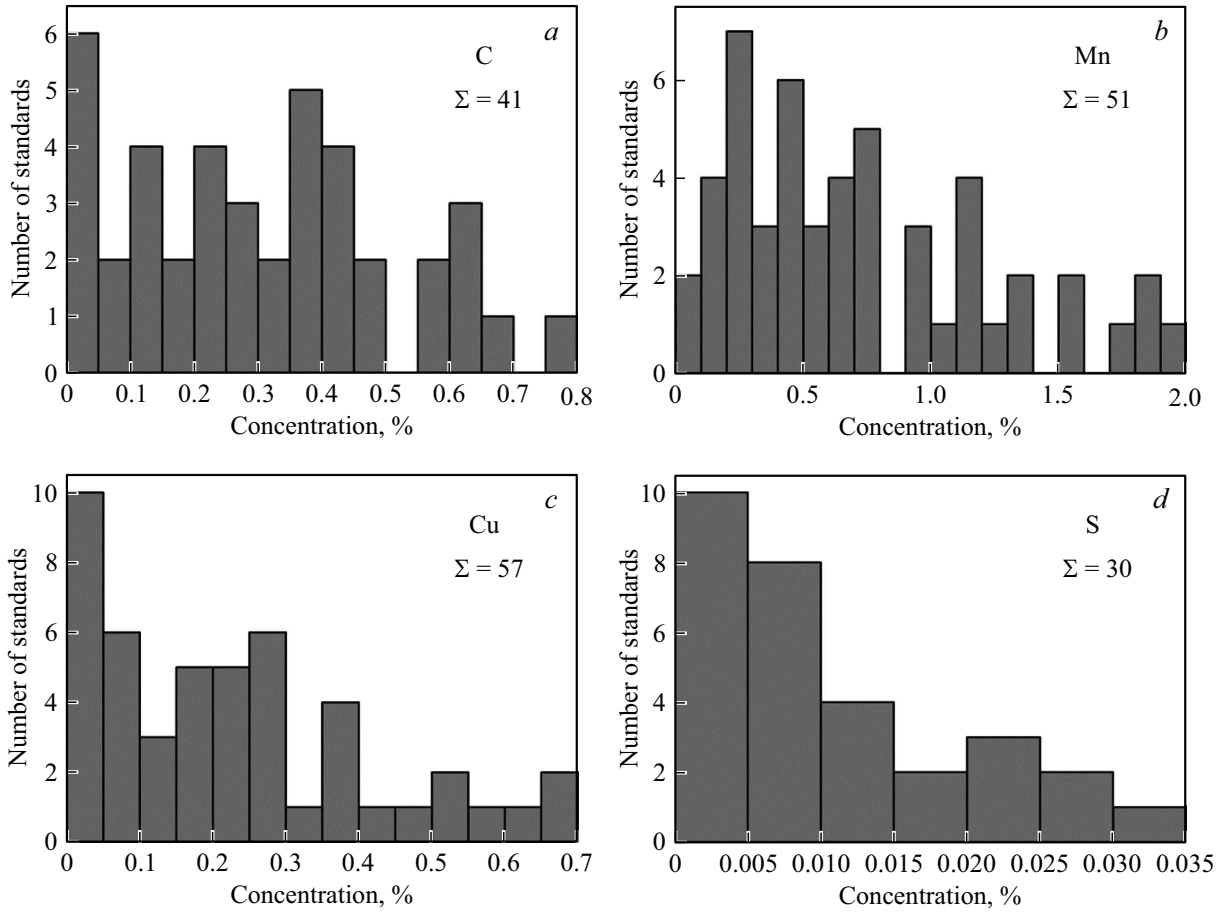

Рис. 2. Гистограммы эталонных образцов низколегированных сталей с неповторяющимися сертифицированными значениями концентраций C (*a*), Mn (*b*), Cu (*c*) и S (*d*).

регрессионные модели. Наиболее распространены три функции ядра — линейная, гауссова или радиальная базисная (RBF) $K_{\mathrm{RBF}}(\mathbf{u}, \mathbf{v}) = \exp -\|\mathbf{u}-\mathbf{v}\|^2)$ и полиномиальная $K_{\mathrm{polynomial}}(\mathbf{u}, \mathbf{v}) = (\langle \mathbf{u}, \mathbf{v}\rangle + 1)^d$. Здесь $\mathbf{u}$ и $\mathbf{v}$ — спектры, представляемые в виде векторов в пространстве спектральных переменных, $\| \ldots \|$ и $\langle \ldots \rangle$ — модуль и скалярное произведение, d — степень полиномиальной функции.

На предварительном этапе моделирования были построены использующие все измеренные спектральные переменные широкополосные модели PLS и SVR. В пакете MatLab реализована линейная ε-нечувствительная модель SVR, которая ищет гиперплоскость в пространстве спектральных переменных, расстояние от которой до спектров в обучающей выборке не превышает ε. Размерность гиперплоскости на единицу меньше размерности пространства спектральных переменных. По минимуму RMSE в проверочных выборках определялись оптимальное число латентных переменных (размерность пространства PLS) и функция ядра SVR соответственно. Найденное число латентных переменных задавало оптимальную ширину спектрального окна в методе поиска комбинации движущихся окон (searching combination moving window interval — scmwi) [28]. Этот метод выбора спектральных переменных при сопоставимых результатах предъявляет значительно меньшие требования к вычислительным мощностям по сравнению с аналогичными эмпирическими методами (генетический алгоритм [29], метод удаления неинформативных переменных [30], алгоритмы имитации отжига и пчелиной колонии [31], последовательного проецирования [32] и др.), применяется для уменьшения мультиколлинеарности эмиссионных спектров и, соответственно, повышения точности многопараметрических моделей [33].

На рис. 3 и 4 представлены калибровочные зависимости концентраций S и Ni, полученные методами scmwiPLS (*a*) и scmwiSVR (*b*), для которых улучшение качества нелинейных многопараметрических моделей по сравнению с линейными максимальное (параметр RPD калибровки концентрации S увеличивается более чем в 2 раза — с 2.1 до 4.5, Ni — в 1.8 раза с 5.0 до 8.8). На графиках также приведены обозначенные серым цветом идеальные калибровочные прямые, стандартные отклонения оценок и пределы обнаружения (limit of detection — LOD), определенные как увеличенные в 3.3 раза стандартные отклонения оценок

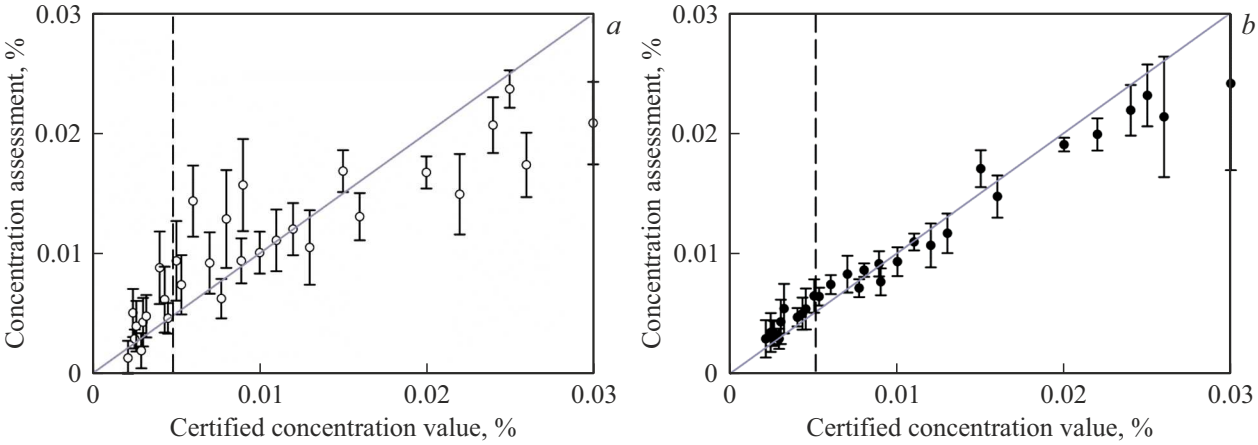

Рис. 3. Калибровочные зависимости концентрации S (пояснения в тексте).

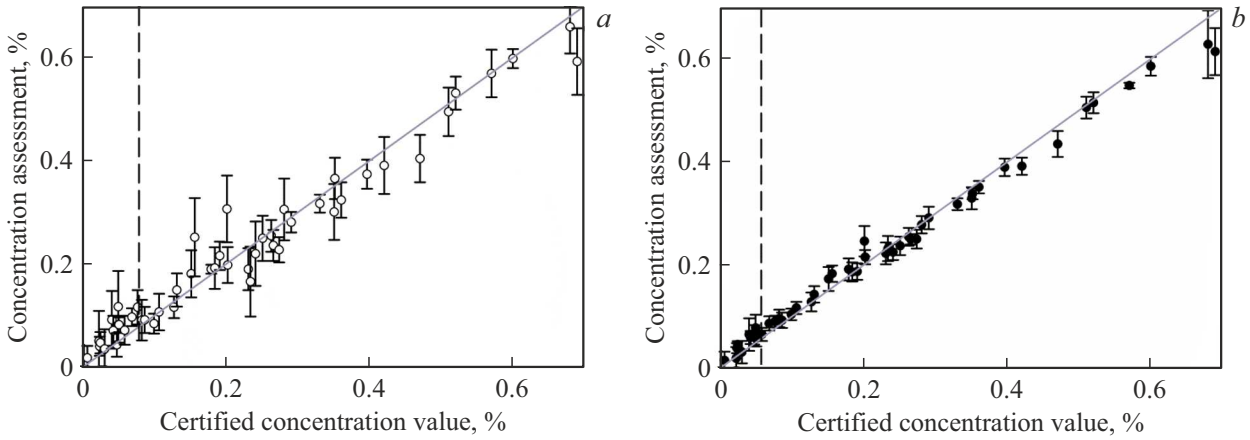

Рис. 4. Калибровочные зависимости концентрации Ni (пояснения в тексте).

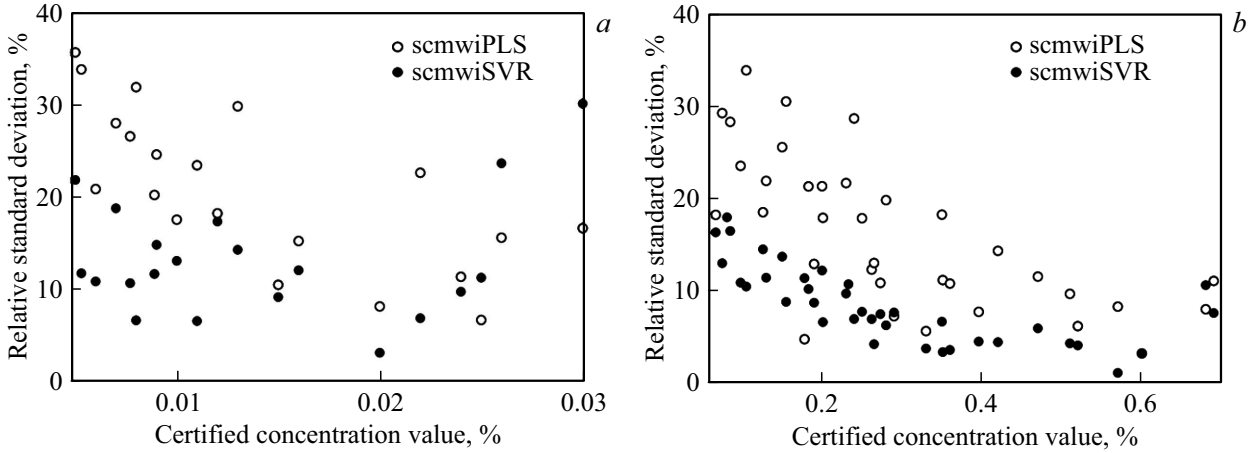

Рис. 5. Относительное стандартное отклонение калибровки концентраций S (*a*) Ni (*b*) моделями scmwiPLS и scmwiSVR.

для эталонов с минимальными значениями калибруемых концентраций (штриховые вертикальные линии). Видно, что замена линейных моделей на нелинейные приводит не только к росту RPD, но и к существенному уменьшению RSD, представленному на рис. 5 для концентраций, превышающих соответствующие значения LOD.

При этом параметр LOD для калибровки концентрации S практически не изменился — 0.005% для обеих моделей, а для калибровки концентрации Ni —

Таблица 2. Среднеквадратичное, среднее абсолютное и остаточное отклонения калибровок концентрации химических элементов в эталонных образцах низколегированных сталей методами scmwiPLS и scmwiSVR

Элемент	RMSE, %		MAE, %		RPD	
	scmwiPLS	scmwiSVR	scmwiPLS	scmwiSVR	scmwiPLS	scmwiSVR
C	0.096	0.058	0.074	0.042	2.1	3.5
Mn	0.020	0.024	0.016	0.020	26.1	21.3
Si	0.020	0.018	0.015	0.011	10.6	11.8
Cr	0.014	0.012	0.011	0.010	18.7	21.3
Ni	0.037	0.021	0.027	0.016	5.0	8.8
Cu	0.010	0.007	0.007	0.006	14.3	21.1
V	0.009	0.006	0.007	0.004	11.6	17.1
S	0.004	0.002	0.003	0.001	2.1	4.5
Ti	0.014	0.009	0.009	0.005	5.4	8.8
Al	0.004	0.003	0.002	0.002	3.3	4.4

понизился с 0.077 до 0.056%. Для калибровки Mn и Cr переход от модели scmwiPLS к scmwiSVR сопровождается повышением предела обнаружения (с 0.033 до 0.103% и с 0.024 до 0.051% соответственно), для калибровки содержания остальных элементов — понижением.

В табл. 2 представлены показатели качества линейных и нелинейных моделей с выбором спектральных переменных для калибровки концентраций 10 химических элементов в низколегированных сталях.

Заключение

Из приведенных в табл. 2 результатов видно, что лишь линейные модели scmwiPLS для нахождения концентраций C и S являются качественными (RPD<3), все остальные модели являются количественными. Для концентраций всех рассмотренных элементов, кроме Mn, нелинейные модели характеризуются более высокой точностью по сравнению с линейными. Следует отметить точность калибровки содержания S в низколегированных сталях, которая, насколько нам известно, ранее не была получена в указанной спектральной области.

Анализ характеристик созданных нелинейных многопараметрических калибровочных моделей показывает достаточность достигнутой точности определения концентраций легирующих добавок и технологических примесей для практического применения разработанного мобильного лазерного эмиссионного анализатора состава сталей.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке заданий 5.1.02 и 5.1.04 ГПНИ „Фотоника и микроэлектроника“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] J.D. Pedarnig, S. Trautner, S. Grünberger, N. Giannakaris, S. Eschlböck-Fuchs, J. Hofstadler. Appl. Sci., **11** (19), 9274 (2021). DOI: 10.3390/app11199274

[2] Z. Yang, J. Ren, M. Du, Y. Zhao, K. Yu. Sensors, **22** (15), 5679 (2022). DOI: 10.3390/s22155679

[3] K. Wei, Q. Wang, G. Teng, X. Xu, Z. Zhao, G. Chen. Appl. Sci., **12** (10), 4981 (2022). DOI: 10.3390/app12104981

[4] A.V. Skalny, T.V. Korobeinikova, M. Aschner, O.V. Baranova, E.G. Barbounis, A. Tsatsakis, A.A. Tinkov. J. Trace Elements Med. Biol., **79**, 127241 (2023). DOI: 10.1016/j.jtemb.2023.127241

[5] П.С. Колодочка, Д.А. Королько, П.А. Куликовская, А.В. Ляхнович, X. Hongzhu, X. Wei, М.А. Ходасевич, S. Jie. ЖПС, **92** (4), 513–520 (2025).

[6] F.F. Hilario, M.L. de Mello, E.R. Pereira-Filho. Analyt. Meth., **13**(2), 232–241 (2021). DOI: 10.1039/D0AY02089C

[7] Y. Zhang, T. Zhang, H. Li. Spectrochim. Acta B, **181**, 106218 (2021). DOI: 10.1016/j.sab.2021.106218

[8] S. Dubey, R. Kumar, A.K. Rai., J.K. Pati, J. Kiefer. Appl. Sci., **11** (13), 6156 (2021). DOI: 10.3390/app11136156

[9] V. Atanassova, V. Tankova, V. Mihailov, A. Pirovska. Minerals, **14** (2), 152(2024). DOI: 10.3390/min14020152

[10] A.F. Shalabi., Y.S. Wudil, M.A. Al-Osta, O.S. Baghabra Al-Amoudi, M. A. Gondal, A. Almohammedi. Appl. Spectr. Rev., **59** (8), 1108–1145 (2024). DOI: 10.1080/05704928.2024.2302905

[11] G.S. Senesi, R.S. Harmon, R.R. Hark. Spectrochim. Acta B, **175**, 106013 (2021). DOI: 10.1016/j.sab.2020.106013

[12] H. Kim, S.H. Nam, S.H. Han, S. Jung, Y. Lee. Opt. Las. Technol., **112**, 117–125 (2019). DOI: /10.1016/j.optlastec.2018.11.002

[13] M. Cui, Y. Deguchi, C. Yao, Z. Wang, S. Tanaka, D. Zhang. Spectrochim. Acta B, **167**, 105839 (2020). DOI: 10.1016/j.sab.2020.105839

[14] *Chemometrics and numerical methods in LIBS* (John Wiley & Sons, 2023).

[15] L. Xia, Z. Yang, W. Wei., G. Wu. Spectrochim. Acta B, **215**, 106908 (2024). DOI: 10.1016/j.sab.2024.106908

[16] G.S. Senesi, O. De Pascale, A. Bove, B.S. Marangoni. Appl. Sci., **10** (23), 8461 (2020). DOI: 10.3390/app10238461

[17] W. Zhang, L.C. Kasun, Q.J. Wang, Y. Zheng, Z. Lin. Sensors, **22** (24), 9764 (2022). DOI: 10.3390/s22249764
[18] M. Dong, L. Wei, J. Lu, W. Li,; S. Lu, S. Li, C. Liu, J.H. Yoo. J. Anal. At. Spectrom., **34**, 480–488 (2019). DOI: 10.1039/C8JA00414E.
[19] R. Liu, P. Chen, Z. Wang, K. Rong, J. Yan, J. Liu, Y. Deguchi. Adv. Powder Technol., **32**, 2978–2987 (2021). DOI: 10.1016/j.apt.2021.06.010
[20] E. Képes, J. Vrá bel, P. Siozos, V. Pinon, P. Pavlidis, D. Anglos, T. Chen, L. Sun, G. Lu, D. Diaz-Romero, S. Van den Eynde, I. Zaplana Agut, J.R. Peeters, V. Kana, A. Zádera, V. Palleschi, A. De Giacomo, P. Porízka, J. Kaiser. Spectrochim. Acta B, **206**, 106710 (2023). DOI: 10.1016/j.sab.2023.106710
[21] M.V. Belkov, D.A. Borisevich, K.Y. Catsalap, M.A. Khodasevich. J. Appl. Spectr., **88** (5), 970–974 (2021). DOI: 10.1007/s10812-021-01267-4
[22] Z.M. Zhang, S. Chen., Y.Z. Liang. Analyst, **135**, 1138–1146 (2010). DOI: 10.1039/B922045C
[23] P. Geladi, B.R. Kowalski. Analyt. Chim. Acta, **185**, 1–17 (1986). DOI: 10.1016/0003-2670(86)80028-9
[24] *Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis* [Электронный ресурс]. URL: https://store.astm.org/e1655-17.html
[25] S. Parrini, N. Staglianó, R Bozzi., G. Argenti. Animals, **12** (1), 86 (2022). DOI: 10.3390/ani12010086
[26] L.F. Abreu, Â.M.Q. Lana, L.C. Climaco, W.J.R. Matrangolo, E.P. Barbosa, K.T. da Silva, J.E. Rowntree, E.A. da Silva, M.L.F. Simeone. Agronomy, **13** (10), 2525 (2023). DOI: 10.3390/agronomy13102525
[27] R. Rodríguez-Pérez, J. Bajorath. J. Comp.-Aid. Molec. Design, **36** (5), 355–362 (2022). DOI: 10.1007/s10822-022-00442-9
[28] M.V. Belkov, K.Y. Catsalap, D.A. Korolko, M.A. Khodasevich. J. Appl. Spectr., **90**, 274–278 (2023). DOI: 10.1007/s10812-023-01532-8
[29] M. Kamruzzaman, D. Kalita, M.T. Ahmed, G. ElMasry, Y. Makino. Analyt. Chim. Acta, **1202**, 339390 (2022). DOI: 10.1016/j.aca.2021.339390
[30] Q. Li, Y. Huang, K. Tian. IOP SciNotes, **1** (1), 014201 (2020). DOI: 10.1088/2633-1357/ab8d46
[31] J. Shi, B. Tong, J. Liu, Z. Chen, P. Li, C Tan. J. Chemometr., **39** (1), e3633 (2025). DOI: 10.1002/cem.3633
[32] K. Maraphum, A. Ounkaew, P. Kasemsiri, S. Hiziroglu, J. Posom. Engin. Appl. Sci. Res., **49** (1), 119–126 (2022). DOI: 10.14456/easr.2022.14
[33] Y.H. Yun, H.D. Li, B.C. Deng, D.S. Cao. TrAC Trends Analyt. Chem., **113**, 102–115 (2019). DOI: 10.1016/j.trac.2019.01.018