

УДК 543.42:669.14

**ВЫБОР СПЕКТРАЛЬНЫХ ПЕРЕМЕННЫХ В МНОГОПАРАМЕТРИЧЕСКОЙ КАЛИБРОВКЕ
КОНЦЕНТРАЦИЙ С, Мn, Si, Cr, Ni И Cu В НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ МЕТОДОМ
ЛАЗЕРНО-ИСКРОВОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Бельков М.В., Борисевич Д.А., Кацалап К.Ю., Ходасевич М.А.

*Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси
Минск, Республика Беларусь*

Аннотация. По эмиссионным спектрам низкого разрешения осуществляется калибровка концентраций С, Мn, Si, Cr, Ni и Cu в эталонных низколегированных сталях. Рассмотрены три метода выбора спектральных переменных для многопараметрической калибровки методом частичных наименьших квадратов. Лучшие результаты показал выбор спектральных переменных оригинальным методом поиска комбинации движущихся окон. Для С среднеквадратичное отклонение калибровки 0,04 %, остаточное отклонение в проверочной выборке 4,7, Мn – 0,02 % и 24,8, Si – 0,01 % и 12,9, Cr – 0,01 % и 21,8, Ni – 0,007 % и 23,3, Cu – 0,006 % и 23,2. Модели количественные (остаточное отклонение > 3) для всех шести рассматриваемых элементов, включая углерод.

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

**SPECTRAL VARIABLES SELECTION IN MULTIVARIATE CALIBRATION
OF CONCENTRATIONS OF C, Mn, Si, Cr, Ni, AND Cu IN LOW-ALLOY
STEELS BY LIBS METHOD**

Belkov M., Borisevich D., Catsalap K., Khodasevich M.

*B.I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus
Minsk, Republic of Belarus*

Abstract. Calibration of concentrations of C, Mn, Si, Cr, Ni, and Cu by the low-resolution emission spectra are made in reference low-alloy steels. Three methods for spectral variables selection for multivariate calibration by the partial least squares method are considered. The best results were shown by selection of spectral variables using the searching combination moving window. For C root-mean-square error is 0.04 %, residual predictive deviation is 4.7 > 3, Mn – 0.02 % and 24.8, Si – 0.01 % and 12.9, Cr – 0.01 % and 21.8, Ni – 0.007 % and 23.3, Cu – 0.006 % and 23.2. Models are quantitative (residual predictive deviation > 3) for all six elements considered, including carbon.

Key words: laser induced breakdown spectroscopy, partial least squares, spectral variable selection.

*Адрес для переписки: Борисевич Д.А., пр. Независимости, 68, Минск 220072, Республика Беларусь
e-mail: d.borisevich@ifanbel.bas-net.by*

Введение. Преимущества применения лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии (LIBS – laser induced breakdown spectroscopy) для определения состава сталей заключаются в экспрессном многоэлементном анализе на открытом воздухе и относительно низкой стоимости. Однако низкое спектральное разрешение в компактных устройствах LIBS и сильное перекрытие аналитических линий затрудняет применение классической одномерной калибровки. В этом случае применимы многопараметрические модели, учитывающие большое количество спектральных переменных.

Эксперимент. В представленной работе по эмиссионным спектрам низкого разрешения (172–507 нм, разрешение 0,4 нм, шаг по спектру 0,1 нм) осуществлена калибровка концентраций С, Мn, Si, Cr, Ni и Cu в эталонах низколегированных сталей. Для каждого из 57 образцов были зарегистрированы по 50 спектров в 5 точках на поверхности. Экспериментальная установка описана в [1].

Методы и результаты. Ранее мы использовали широкополосный метод частичных наименьших квадратов (PLS – partial least squares) [2]. Разделение эталонов сталей на обучающую и проверочную выборки проводилось случайным образом при условии интерполяционной проверки. Особенностями текущей модели являются нахождение выбросов в серии последовательных спектров, измеренных в каждой из 5 точек на поверхности образца, усреднение спектров в этих точках, использование предварительной обработки спектров в виде вычитания базовой линии с помощью адаптивного алгоритма наименьших квадратов с итеративным повторным взвешиванием, нормирование спектров на интенсивность выбранной эмиссионной линии железа и выбор спектральных переменных. Были рассмотрены три метода выбора спектральных переменных: метод ранжирования спектральных переменных по их коэффициенту корреляции с величиной искомого параметра (RSV – ranking of spectral

variables) [3], алгоритм последовательного проецирования (SPA – successive projections algorithm) [4] и оригинальная модификация [5] метода поиска комбинации движущихся окон (scmwiPLS – searching combination moving window iPLS). Наилучшие результаты в нашем случае получены для третьего метода. ScmwiPLS оперирует не отдельными спектральными переменными, а спектральными интервалами – окнами. На первом этапе этого метода определяется оптимальное количество латентных переменных с помощью модели широкополосной калибровки. После чего ширина окна фиксируется на одну спектральную переменную больше, чем оптимальное количество латентных переменных в широкополосной модели. Оптимальное положение первого сдвигающегося окна определяется и фиксируется по минимальному значению среднеквадратичного отклонения калибровки по проверочной выборке (RMSEP – root-mean-square error of prediction). Процедура повторяется со следующими окнами до включения в модель всего спектрального диапазона. Третий этап заключается в выборе модели с минимальной величиной RMSEP в зависимости от количества окон. Спектральные переменные, выбранные методом scmwiPLS для Mn, представлены на рис. 1.

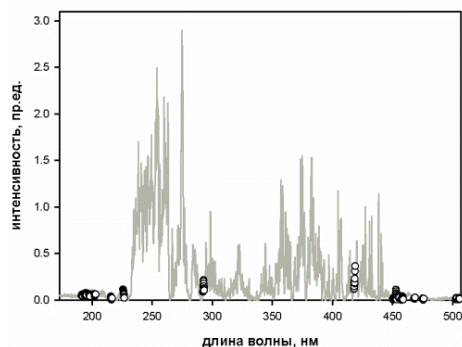


Рисунок 1 – Эмиссионный спектр эталона низколегированной стали и выбранные методом scmwiPLS спектральные переменные для калибровки Mn

Критериями качества калибровки являются RMSEP и остаточное отклонение предсказания RPD (residual predictive deviation). Пороговое значение RPD, при котором калибровка считается количественной, равно 3 [6]. Для калибровочной модели углерода среднеквадратичное отклонение RMSEP = 0,04 %, остаточное отклонение в проверочной выборке RPD = 4,7 > 3, для Mn – 0,02 % и 24,8, Si – 0,01 % и 12,9, Cr – 0,01 % и 21,8, Ni – 0,007 %

и 23,3, Cu – 0,006 % и 23,2. На рис. 2 показано соответствие эталонной величины концентрации марганца и оценки, полученной с помощью модели PLS с выбором спектральных переменных.

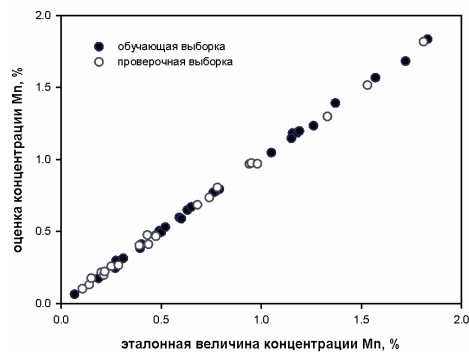


Рисунок 2 – Соотношение между предсказанной с помощью scmwiPLS модели и эталонной концентрацией Mn

Вывод. Выбор спектральных переменных с помощью поиска комбинации движущихся окон в методе частичных наименьших квадратов повышает качество многопараметрических моделей калибровки концентраций технологических примесей и добавок в низколегированных сталях по спектрам, полученным с помощью лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии, и делает калибровку количественной для всех шести рассматриваемых элементов.

Литература

1. Многопараметрическая калибровка концентраций C, Mn, Si, Cr, Ni и Cu в низколегированных сталях методами лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии по необработанным спектрам с низким разрешением / Бельков М. [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2021. – Т. 88, № 5. – С. 737–742.
2. Geladi, P. Partial Least-Squares Regression: A Tutorial / P. Geladi, B. R. Kowalski // *Analytica Chimica Acta*. – 1986. – Vol. 185. – P. 1–17.
3. Variables selection methods in near-infrared spectroscopy / Z. Xiaobo [et al.] // *Analytica Chimica Acta*. – 2010. – Vol. 667. – P. 14–32.
4. The successive projections algorithm / S. F. C. Soares [et al.] // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2013. – Vol. 42. – P. 84–98.
5. Khodasevich, M. Selection of spectral variables and improvement of the accuracy of calibration of temperature by projection onto latent structures using the fluorescence spectra of $\text{Yb}^{3+}:\text{CaF}_2$ / M. Khodasevich, V. Aseev // *Opt. Spectrosc.* – 2018. – Vol. 124. – P. 748–752.
6. Near infrared spectroscopy for determination of various physical, chemical and biochemical properties in Mediterranean soils / R. Zornoza [et al.] // *Soil Biology & Biochemistry*. – 2008. – Vol. 40. – P. 1923–1930.