

DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-68-77

# Калибровка состава низколегированных сталей интервальным методом частичных наименьших квадратов по эмиссионным спектрам низкого разрешения с коррекцией базовой линии

М. В. Бельков<sup>1</sup>, К.Ю. Кацалап<sup>1</sup>, М.А. Ходасевич<sup>1</sup>, Д.А. Королько<sup>1</sup>, А.В. Асеев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики Национальной академии наук Беларуси,  
пр-т Независимости, 68, г. Минск 220072, Беларусь

<sup>2</sup>Университет информационных технологий, механики и оптики,  
пр-т Кронверкский, 49А, г. Санкт-Петербург 197101, Россия

Поступила 21.11.2023

Принята к печати 30.01.2024

Экспрессное определение элементного состава сталей и сплавов на основе железа является актуальной задачей, для решения которой может применяться лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия. Недостатком одно- или многопараметрических решений этой задачи является их полуколичественный характер. Целью работы являлась разработка количественных многопараметрических калибровок концентраций набора химических элементов, достаточного для проведения идентификации низколегированных сталей по эмиссионным спектрам низкого разрешения. Для построения калибровок применялся многопараметрический метод частичных наименьших квадратов. Уменьшение влияния избыточности широкополосных эмиссионных спектров на результаты количественного анализа достигалось путём поиска комбинации движущихся окон, содержащих на одну спектральную переменную больше, чем оптимальное количество латентных переменных для широкополосной многопараметрической модели. Также для повышения точности калибровок использовалась коррекция базовой линии с помощью адаптивного метода наименьших квадратов со штрафом и итеративным пересчётом весов. По лазерным эмиссионным спектрам 65 эталонных образцов низколегированных сталей, зарегистрированным в диапазоне длин волн 172–507 нм со спектральным разрешением 0,5 нм и шагом 0,1 нм, получены калибровки концентрации углерода со среднеквадратичным отклонением не хуже 0,059 % в диапазоне до 0,8 %, марганца – 0,02 % и 2,0 %, соответственно, хрома – 0,009 % и 1,0 %, кремния – 0,021 % и 1,2 %, никеля – 0,04 % и 0,8 %, меди – 0,019 % и 0,5 %, ванадия и титана – 0,005 % без ограничения диапазона. Полученные многопараметрические модели являются количественными для указанных элементов, что позволяет определять сорт исследуемых сталей экспрессным образом на производстве или при их вторичной переработке.

**Ключевые слова:** лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия, многопараметрическая калибровка, метод частичных наименьших квадратов, низколегированные стали

**Адрес для переписки:**

Ходасевич М.А.

Институт физики НАН Беларуси,  
пр-т Независимости, 68, г. Минск 220072, Беларусь  
e-mail: m.khodasevich@ifanbel.bas-net.by

**Address for correspondence:**

Khodasevich M.A.

Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus,  
Nezavisimosti Ave., 68, Minsk 220072, Belarus  
e-mail: m.khodasevich@ifanbel.bas-net.by

**Для цитирования:**

М.В. Бельков, К.Ю. Кацалап, М.А. Ходасевич,  
Д.А. Королько, А.В. Асеев.

Калибровка состава низколегированных сталей интервальным методом частичных наименьших квадратов по эмиссионным спектрам низкого разрешения с коррекцией базовой линии.

Приборы и методы измерений.

2024. Т. 15. № 1. С. 68–77.

DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-68-77

**For citation:**

Belkov MV, Catsalap KY, Khodasevich MA, Korolko DA, Aseev AV. Calibration of the Composition of Low-Alloy Steels by the Interval Partial Least Squares Using Low-Resolution Emission Spectra with Baseline Correction.

Devices and Methods of Measurements.

2024;15(1):68–77. (In Russ.).

DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-68-77

DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-68-77

# Calibration of the Composition of Low-Alloy Steels by the Interval Partial Least Squares Using Low-Resolution Emission Spectra with Baseline Correction

M.V. Belkov<sup>1</sup>, K.Y. Catsalap<sup>1</sup>, M.A. Khodasevich<sup>1</sup>, D.A. Korolko<sup>1</sup>, A.V. Aseev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus,  
Nezavisimosti Ave., 68, Minsk 220072, Belarus

<sup>2</sup>Information Technologies, Mechanics and Optics University,  
Kronverksky Ave., 49A, St. Petersburg 197101, Russia

Received 21.11.2023

Accepted for publication 30.01.2024

## Abstract

Express determination of the elemental composition of steels and iron-based alloys is an urgent problem. Laser induced breakdown spectroscopy can be applied for its decision. The disadvantage of single- and multivariate modeling the elemental composition of steels is the semi-quantitative accuracy of the models. The aim of the study was developing quantitative multivariate calibrations of the concentrations of a set of chemical elements sufficient to identify low-alloy steels using low-resolution emission spectra. The multivariate partial least squares method was used to create the calibrations. Reducing the effect of redundancy of wide-band emission spectra on the results of quantitative analysis was achieved by searching combination moving window containing one spectral variable more than the optimal number of latent variables for the wideband multivariate model. Further improvement of calibration accuracy was achieved by using the adaptive iteratively reweighted penalized least squares algorithm for spectrum baseline correction. Based on the laser emission spectra of 65 reference samples of low-alloy steels registered in the wavelength range 172–507 nm with a spectral resolution of 0.5 nm and a step of 0.1 nm, the following calibration models were developed: for carbon concentration with a root mean square error 0.059 % in the range  $\leq 0.8$  %, for manganese – 0.02 % and 2.0 %, respectively, chromium – 0.009 % and 1.0 %, silicon – 0.021 % and 1.2 %, nickel – 0.04 % and 0.8 %, copper – 0.019 % and 0.5 %, vanadium and titanium – 0.005 % without range limitation. The obtained multivariate models are quantitative for eight elements. These models give the possibility to identify the grade of low-alloy steels in an express manner at the stages of production or recycling.

**Keywords:** laser induced breakdown spectroscopy, partial least squares, spectral variable selection, low-alloy steels

---

### Адрес для переписки:

Ходасевич М.А.  
Институт физики НАН Беларуси,  
пр-т Независимости, 68, г. Минск 220072, Беларусь  
e-mail: m.khodasevich@ifanbel.bas-net.by

### Address for correspondence:

Khodasevich M.A.  
Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus,  
Nezavisimosti Ave., 68, Minsk 220072, Belarus  
e-mail: m.khodasevich@ifanbel.bas-net.by

---

### Для цитирования:

М.В. Бельков, К.Ю. Кацалап, М.А. Ходасевич,  
Д.А. Королько, А.В. Асеев.  
Калибровка состава низколегированных сталей интервальным  
методом частичных наименьших квадратов по эмиссионным  
спектрам низкого разрешения с коррекцией базовой линии.  
Приборы и методы измерений.  
2024. Т. 15. № 1. С. 68–77.  
DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-68-77

### For citation:

Belkov MV, Catsalap KY, Khodasevich MA, Korolko DA, Aseev AV.  
Calibration of the Composition of Low-Alloy Steels by the Interval  
Partial Least Squares Using Low-Resolution Emission Spectra  
with Baseline Correction.  
Devices and Methods of Measurements.  
2024; 15(1): 68–77. (In Russ.).  
DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-68-77

## Введение

Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия (LIBS – *laser induced breakdown spectroscopy*) находит применение в разных областях науки и производства благодаря возможности реализации быстрого и эффективного качественного и количественного анализа элементного состава. Из широко используемых в промышленности сплавов особое практическое значение имеют стали и сплавы на основе железа. В зависимости от области применения сталей и сплавов, они должны иметь определённые физические, химические и технологические свойства, которые определяются добавками и примесями различных химических элементов. Например, углерод является основным элементом в сталях и сплавах на основе железа и определение его содержания является важной задачей для применения метода LIBS. По содержанию углерода стали классифицируются как низкоуглеродистые (до 0,25 %), среднеуглеродистые (до 0,3–0,6 %) и высокоуглеродистые (больше 0,8 %). Определение элементного состава сталей и сплавов на основе железа позволяет проводить контроль качества на производстве путём проверки соответствия содержания примесей и добавок требованиям стандартов и спецификаций и осуществлять классификацию при вторичной переработке. В большинстве практических приложений LIBS приводится классификация, подразумевающая проведение качественного анализа элементного состава объектов [1]. Недостатком работ, посвящённых созданию одно- или многопараметрических регрессионных моделей с применением LIBS, как правило, является их полуколичественный характер [2, 3]. В приближённом рассмотрении интенсивность излучения на длинах волн характеристических линий линейно зависит от концентрации химического элемента в исследуемом образце. Однако изменение состава образца, как правило, также влияет на взаимодействие излучения лазера с веществом и свойства (температура, однородность и др.) образующейся нестационарной плазмы, что приводит к отклонению от линейной зависимости интенсивности излучения на длинах волн характеристических линий элемента от его концентрации в образце. Для линий

углерода дополнительным искажающим фактором является наличие углекислого газа в окружающей экспериментальную установку атмосфере [3]. Кроме того, перекрытие характеристических спектральных линий легирующих элементов и железа из-за низкого разрешения спектральной аппаратуры в портативных устройствах приводит к ухудшению характеристик количественного анализа сталей с помощью метода LIBS. В таких условиях всё чаще применяются методы многопараметрического анализа с целью нахождения корреляций между измеренными спектральными данными и концентрацией анализируемого вещества [4, 5].

В настоящей работе рассмотрены два варианта построения моделей калибровок состава низколегированных сталей по эмиссионным спектрам низкого разрешения, реализованные с помощью двух разных лазерных источников возбуждения и различных методов анализа многопараметрических данных, и показана возможность получения количественных моделей для набора элементов, достаточного для характеристики сорта исследуемой стали.

## Эксперимент

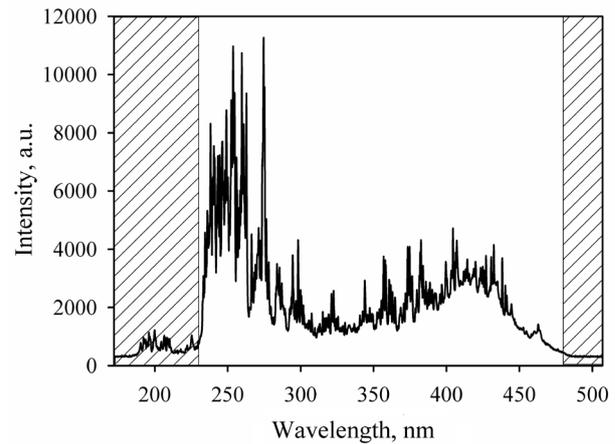
Исследуемыми образцами являлись 65 эталонов сталей производства ИСО (Россия) и IMZ (Польша). Целью работы было построение калибровочных моделей концентраций C, Mn, Cr, Si, Ni, Cu, Mo, V, P, S, Ti и Al. Используемый набор эталонов характеризуется низкой корреляцией рассматриваемых концентраций химических элементов. Для нахождения регрессионных зависимостей содержания шести основных элементов использовались эталоны, в которых концентрация C не превышала 0,8 %, Mn < 2,0 %, Si < 1,2 %, Cr < 1,0 %, Ni < 0,8 %, Cu < 0,5 %.

Применялись два источника возбуждения плазмы. Первый – описанный в [6] двухканальный Nd:YAG лазер с модуляцией добротности, излучающий пакеты сдвоенных импульсов на длине волны 1064 нм в периодическом режиме с частотой до 10 Гц, энергией импульса 55 мДж. Второй – компактный лазер на эрбиевом стекле с диодной накачкой, генерирующий пакеты из 8–9 импульсов общей энергией 40–45 мДж

на длине волны 1535 нм, частота следования пакетов 5 Гц. Излучение лазерно-эрозионной плазмы с помощью оптического блока и оптоволокну собирается на входную щель малогабаритного спектрометра *FireFly 4000* и регистрируется в диапазоне длин волн 172–507 нм со спектральным разрешением 0,5 нм и шагом 0,1 нм. Время экспозиции одного кадра, в которое попадает один пакет лазерных импульсов, составляет 190 мс. В каждой из 5 исследуемых точек на поверхности эталона регистрируется 60 кадров. Эмиссионные спектры, полученные при возбуждении плазмы лазером на эрбиевом стекле, характеризуются меньшей интенсивностью, требующей большего времени накопления, и большим уровнем фонового сигнала по сравнению со спектрами, полученными при использовании Nd:YAG лазера. При использовании лазера на эрбиевом стекле для установления стабильной эрозии требуется больший промежуток времени по сравнению с возбуждением Nd:YAG лазером.

### Обработка спектров и построение калибровочных моделей

Для устранения влияния поверхностных загрязнений (очистка поверхности) в моделировании не учитывались первые 10 импульсов при возбуждении плазмы Nd:YAG лазером и 20 импульсов при возбуждении лазером на эрбиевом стекле. Количество изымаемых импульсов определялось достижением постоянного значения интегральной по спектру интенсивности эмиссии. Далее в каждой из 5 исследованных точек поверхности оставшиеся импульсы были проанализированы на наличие выбросов: при отклонении суммарной интенсивности спектра от величины среднего значения по всем импульсам в рассматриваемой точке более чем на 10 % этот спектр в дальнейшем не учитывался. Оставшиеся после исключения выбросов спектры были усреднены по 5 точкам на поверхности и ограничены диапазоном длин волн 230–480 нм, как показано на примере типичного спектра одного из эталонов серии IMZ на рисунке 1. Таким образом, каждый эталон характеризовался единственным усреднённым по поверхности и по лазерным импульсам эмиссионным спектром.



**Рисунок 1** – Эмиссионный спектр эталона серии IMZ, полученный при возбуждении плазмы излучением лазера на эрбиевом стекле

**Figure 1** – Emission spectrum of the IMZ series standard obtained by exciting the plasma with Er-doped glass laser radiation

Перед построением калибровок концентраций химических элементов методом частичных наименьших квадратов по усреднённым эмиссионным спектрам эталонов низколегированных сталей для каждой модели при необходимости задавалась верхняя граница диапазона калибровки и исключались образцы с нулевой и с повторяющимися значениями концентрации рассматриваемого элемента.

Метод частичных наименьших квадратов (PLS – *partial least squares*) [7] – один из методов анализа многопараметрических данных, широко применяющийся для решения задач классификации [8] и калибровки [9]. При реализации метода используются две матрицы данных: матрица спектров  $X$  размерностью  $I \times J$  (количество образцов на количество спектральных переменных) и матрица концентрации  $Y$  размерностью  $I \times 1$ . Главной целью анализа PLS является поиск маломерного подпространства в пространстве размерностью  $J+1$ , объединяющем матрицы  $X$  и  $Y$ , в котором корреляция проекций этих матриц максимальна.

При построении регрессионной модели используются две непересекающиеся выборки эталонов сталей: обучающая и проверочная. Согласно [10] количество образцов в них определяется количеством  $k$  латентных переменных (размерностью найденного подпространства). Обучающая выборка должна содержать

не менее 24 образцов при  $k \leq 3$  или  $6k$  при  $k > 3$ . Проверочная выборка должна содержать не менее 20 образцов, калибруемая концентрация химического элемента в которых находится в пределах интервала, охватываемого образцами обучающей выборки, при  $k \leq 5$  или  $4k$  при  $k > 5$ . Таким образом, построение модели PLS и формирование выборок являются взаимозависимыми процедурами. Если соотношения между размерностью пространства латентных переменных и количеством образцов в выборках не будут удовлетворять указанным выше условиям, необходимо увеличить количество исследуемых образцов или упростить модель (уменьшить величину  $n$ ), что неизбежно приведёт к потере её точности. При этом существует несколько способов формирования выборок из исследуемых образцов: равномерное распределение по калибруемому параметру, метод Кеннарда–Стоуна [11], кластерный анализ [12], случайное распределение и др. В данной работе для повышения устойчивости многопараметрических калибровок было использовано 10-кратное случайное формирование выборок с последующим усреднением моделей. При этом по два эталона с максимальной и минимальной концентрацией элемента отбирались в обучающую выборку для сохранения интерполяционного характера моделей.

Качество калибровки характеризуется величинами остаточного отклонения предсказания RPD (*residual predictive deviation*) и среднеквадратичного отклонения предсказания концентрации в проверочной выборке RMSEP (*root mean square error of prediction*):

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{\text{test}} (Y - Y_{\text{predicted}})^2},$$

где  $Y$  и  $Y_{\text{predicted}}$  – эталонная величина концентрации химического элемента и её оценка методом PLS для  $n$  образцов, входящих в проверочную выборку. Величина RPD, которая характеризует разброс результатов относительно прямой единичного наклона в координатах эталонная величина – оценка и представляет собой отношение осей эллипса, описывающего данные в этом пространстве, является показателем качественного или количественного характера модели. Численно RPD равно отношению среднеквадратичного

отклонения калибруемой концентрации в выборке к среднеквадратичному отклонению калибровки. При  $\text{RPD} < 2$  модель считается недостаточно точной для практического использования, в диапазоне относительного отклонения от 2 до 3 оценки носят приблизительный количественный характер,  $\text{RPD} > 3$  свидетельствует о приемлемом количественном характере модели [13].

Предобработка зарегистрированных спектров заключалась в коррекции базовой линии и нормировке спектров на интенсивность на длине волны характерной эмиссионной линии железа. Выбор длины волны обоснован в [14], где показано, что нормировка на линию Fe II 252.0609 нм приводит к лучшим параметрам калибровочных моделей. Коррекция базовой линии выполнена с помощью адаптивного метода наименьших квадратов со штрафом и итеративным пересчётом весов (*airPLS – adaptive iteratively reweighted Penalized Least Squares*) [15]. Метод относится к видам полиномиальной аппроксимации и его преимущество заключается в отсутствии необходимости в предварительной информации об обнаруженных пиках и особенностях спектра. Целевую функцию  $Q$  метода *airPLS* можно представить в виде:

$$Q = \sum_{i=1}^m w_i |x_i - z_i|^2 + \lambda \sum_{j=2}^m |z_j - z_{j-1}|^2,$$

где в первом слагаемом учтена сумма взвешенных разностей спектральных переменных  $x_i$  и отсчётов базовой линии  $z_i$ ; второе слагаемое описывает гладкость базовой линии;  $m$  – количество спектральных переменных. Коэффициент  $\lambda$  задаёт компромисс между точностью аппроксимации и гладкостью базовой линии. Начальные значения весовых коэффициентов  $w_i$  равны единице. Итерация  $t$  нахождения базовой линии использует разницу между спектральными переменными и отсчётами базовой линии, определёнными на предыдущем этапе:

$$w_i^t = \begin{cases} 0, & x_i - z_i^{t-1} > 0 \\ e^{t(x_i - z_i^{t-1})/|d^t|}, & x_i - z_i^{t-1} \leq 0 \end{cases}.$$

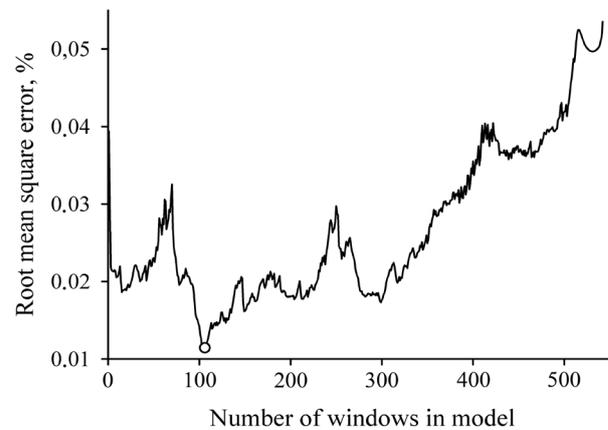
Здесь вектор  $d$  состоит из отрицательных элементов разности векторов  $x$  и  $z^{t-1}$ . В [16]

доступна реализация алгоритма airPLS в виде программного обеспечения с открытым исходным кодом.

Для улучшения качества калибровочных моделей также был применён выбор спектральных переменных с помощью оригинальной модификации метода комбинации движущихся окон (scmwiPLS – *searching combination moving window interval PLS*) [17]. Особенностью метода scmwiPLS является выбор ширины движущегося интервала (окна) на единицу больше, чем количество латентных переменных, определённых при построении широкополосной модели PLS. Таким образом, при условии сохранения возможности выбора латентных переменных на любом этапе выполнения алгоритма ширина движущихся окон ограничивается минимальным значением. Метод scmwiPLS реализуется следующим образом: после прохождения первым окном всего спектрального диапазона и построения на каждом шаге модели PLS, учитывающей только спектральные переменные внутри окна, оно фиксируется в положении с минимальным значением среднеквадратичного отклонения калибровки. Следующие спектральные окна аналогично сдвигаются в пределах всего диапазона измерений и объединяются с уже зафиксированными окнами при минимальном значении RMSEP для калибровочной модели, построенной по объединению выбранных интервалов. Этот алгоритм продолжается вплоть до построения широкополосной модели PLS. Минимум зависимости величины среднеквадратичного отклонения от количества включённых в модель спектральных интервалов соответствует оптимальной модели scmwiPLS. На рисунке 2 представлен пример данной зависимости для калибровки концентрации марганца. Видно значительное уменьшение величины RMSEP в случае применения выбора спектральных переменных по сравнению с использованием всего измеренного спектра или единичного спектрального интервала для нахождения регрессионной зависимости.

Результаты калибровки концентраций шести основных химических элементов при возбуждении плазмы лазером на эрбиевом стекле представлены на рисунке 3. Параметры регрессионных моделей приведены в таблице для всех рассмотренных элементов и для обоих использованных для возбуждения плазмы лазеров.

Здесь при усреднении по 10 моделям отклонение определяется для всех исследованных образцов без разделения на обучающую и проверочную выборки.



**Рисунок 2** – Зависимость среднеквадратичного отклонения калибровки концентрации марганца по проверочной выборке от количества спектральных окон, учитываемых в модели при возбуждении плазмы лазером на эрбиевом стекле

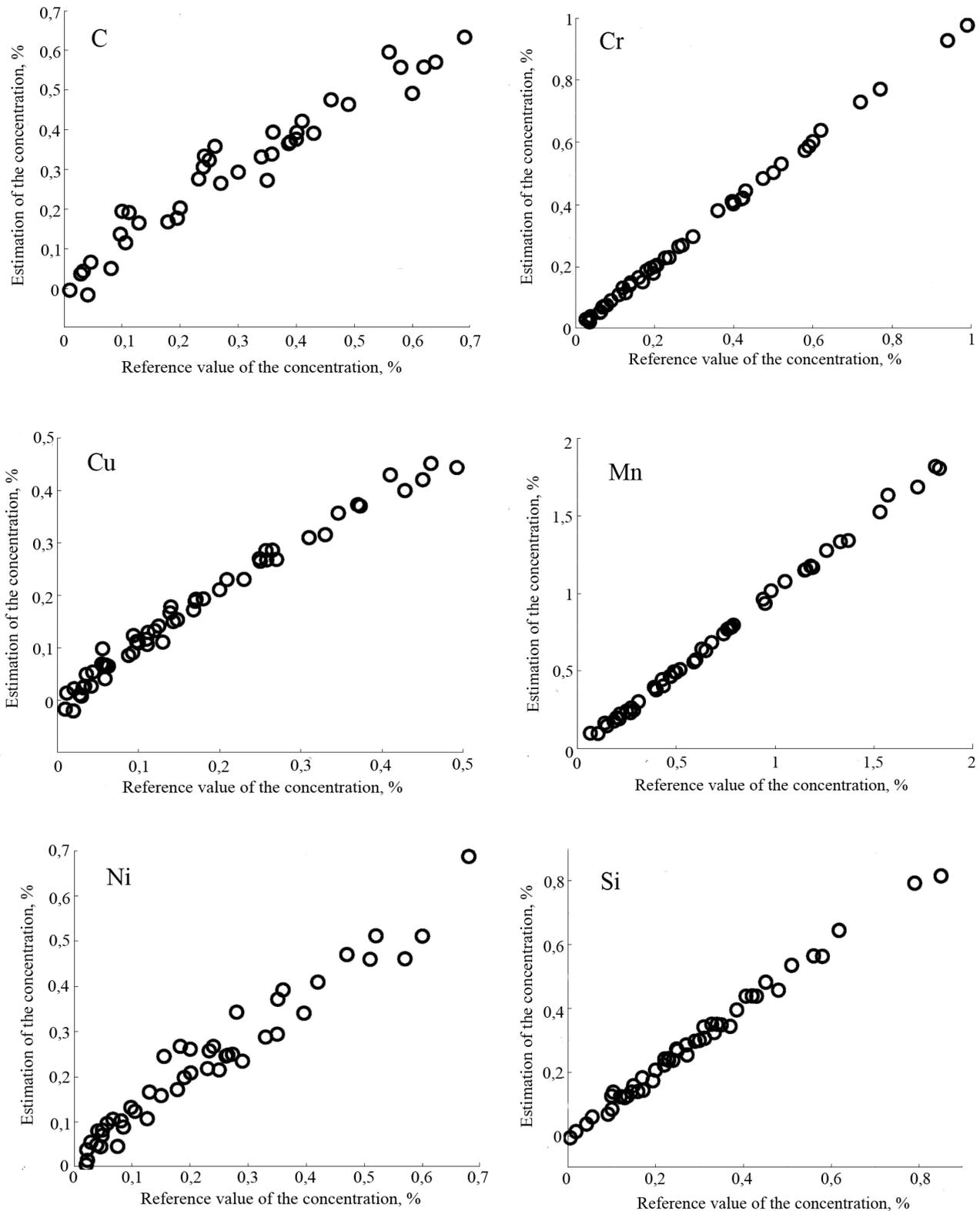
**Figure 2** – Dependence of the root mean square error of the manganese concentration calibration for the test dataset on the number of spectral windows taken into account in the model for plasma excitation by an Er-doped glass laser

Таблица/Table

### Характеристики калибровочных моделей для концентраций всех исследуемых элементов

### Characteristics of calibration models for the concentrations of all studied elements

	Nd:YAG laser		Er-doped glass laser	
	RMSE, %	RPD	RMSE, %	RPD
C	<b>0.048</b>	<b>4.0</b>	<b>0.059</b>	<b>3.3</b>
Mn	<b>0.020</b>	<b>24.2</b>	<b>0.019</b>	<b>25.1</b>
Cr	<b>0.009</b>	<b>27.8</b>	<b>0.007</b>	<b>36.3</b>
Si	<b>0.018</b>	<b>10.3</b>	<b>0.021</b>	<b>8.7</b>
Ni	<b>0.040</b>	<b>4.3</b>	<b>0.029</b>	<b>6.0</b>
Cu	<b>0.019</b>	<b>7.1</b>	<b>0.013</b>	<b>10.4</b>
Mo	0.038	2.0	0.045	1.7
V	<b>0.003</b>	<b>27.6</b>	<b>0.005</b>	<b>19.3</b>
P	0.014	1.6	0.016	1.4
S	0.005	1.6	0.004	1.8
Ti	<b>0.003</b>	<b>18.6</b>	<b>0.005</b>	<b>11.5</b>
Al	0.005	2.0	0.004	2.6



**Рисунок 3** – Зависимости оценки концентрации шести основных химических элементов методом scmwPLS от эталонных значений по эмиссионным спектрам при возбуждении плазмы лазера на эрбиевом стекле

**Figure 3** – Estimation of the concentration of six basic chemical elements by the scmwPLS method vs the reference values. Models are based on emission spectra of plasma excited by an Er-doped glass laser

Для обеих приборных реализаций получены количественные калибровки концентраций шести основных (С, Mn, Cr, Si, Ni и Cu) и двух дополнительных химических элементов (V и Ti). При возбуждении плазмы лазером на эрбиевом стекле многопараметрические модели для концентраций С, V, Ti и Si обладают худшими характеристиками по сравнению со случаем использования Nd:YAG лазера, для концентраций Cr, Ni и Cu наблюдается противоположная тенденция, содержание Mn в низколегированных сталях в обоих рассмотренных случаях характеризуется практически одинаковой точностью.

## Заключение

Можно сделать вывод, что применение методов анализа многопараметрических спектров низколегированных сталей, полученных с помощью различных приборных реализаций лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии в диапазоне длин волн 230–480 нм с разрешением 0,5 нм, позволяет получить количественные результаты для величин концентраций набора химических элементов, достаточного для проведения идентификации стали. Обнаружение выбросов в эмиссионных спектрах, их усреднение по большому количеству лазерных импульсов и по поверхности эталонных образцов, нормирование спектров на интенсивность характерной линии железа, коррекция базовой линии спектров методом airPLS, многократное случайное формирование представительных выборок эталонов в соответствии с необходимым для моделирования количеством латентных структур, выбор спектральных переменных с помощью комбинации движущихся окон позволили повысить точность калибровки концентраций углерода (среднеквадратичное отклонение 0,059 % и остаточное отклонение 3,3), марганца (0,019 % и 25,1 соответственно), хрома (0,007 % и 36,3), кремния (0,021 % и 8,7), никеля (0,029 % и 6,0), меди (0,013 % и 10,4), ванадия (0,005 % и 19,3) и титана (0,005 % и 11,5) методом частичных наименьших квадратов. Необходимо отметить, что несмотря на отсутствие в используемом спектральном диапазоне характеристических эмиссионных линий углерода и проведение измерений непосредственно в атмосферных условиях,

полученные калибровочные модели обладают удовлетворительными для практического применения характеристиками как при возбуждении плазмы излучением сдвоенных импульсов Nd:YAG лазера, так и генерирующего пакеты из 8–9 импульсов лазера на эрбиевом стекле.

## Благодарности

Исследование выполнено при частичной поддержке Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Фотоника и электроника для инноваций» в рамках выполнения задания 1.5.

## Acknowledgments

The research was carried out with partial funding from the State Scientific Research Program of the Republic of Belarus "Photonics and Electronics for Innovation" (task 1.5).

## Список используемых источников

1. Syvilay D. Guideline for increasing the analysis quality in laser-induced breakdown spectroscopy / D. Syvilay, J. Guezenoc, B. Bousquet // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2019, vol. 161, pp. 1-34. DOI: 10.1016/j.sab.2019.105696
2. Kim H. Laser-induced breakdown spectroscopy analysis of alloying elements in steel: Partial least squares modeling based on the low-resolution spectra and their first derivatives / H. Kim [et al.] // *Optics and Laser Technology*, 2019, vol. 112, pp. 117-125. DOI: 10.1016/j.optlastec.2018.11.002
3. Cui M. Carbon detection in solid and liquid steel samples using ultraviolet long-short double pulse laser-induced breakdown spectroscopy / M. Cui [et al.] // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2020, vol. 167, p. 105839, pp. 1-7. DOI: 10.1016/j.sab.2020.105839
4. Zhao Sh. Stability and accuracy improvement of element analysis in steel alloys using polarization-resolved laser-induced breakdown spectroscopy / Sh. Zhao, Y. Zhao, Z. Hou, Zh. Wang // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2023, vol. 203, pp. 106666. DOI: 10.1016/j.sab.2023.106666
5. Бельков М.В. Многопараметрическая калибровка состава низколегированных сталей по преобразованным эмиссионным спектрам низкого разрешения с выбором спектральных переменных / М.В. Бельков, К.Ю. Кацалап, Д.А. Королько,

М.А. Ходасевич // Журнал прикладной спектроскопии. 2023. Т. 90. № 2. С. 174–179.

6. Labutin T.A. Determination of chlorine, sulfur and carbon in reinforced concrete structures by double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy / T.A. Labutin [et al.] // Spectrochim. Acta B, 2014, vol. 99, pp. 94–100. DOI: 10.1016/j.sab.2014.06.021

7. Geladi P. Partial least-squares regression: a tutorial / P. Geladi, B.R. Kowalski // Analytica Chimica Acta, 1986, vol. 185, pp. 1–17.

DOI: 10.1016/0003-2670(86)80028-9

8. Alsaqri S.N. Rapid detection of pork gelatin in ice cream samples by using non-destructive FT-NIR spectroscopy and Partial least squares-discriminant analysis / S.N. Alsaqri [et al.] // Food Chemistry Advances, 2023, vol. 2, pp. 100215. DOI: 10.1016/j.focha.2023.100215

9. Gelaye K.K. Application of artificial neural networks and partial least squares regression to predict irrigated land soil salinity in the Rift Valley Region, Ethiopia / K.K. Gelaye [et al.] // Journal of Hydrology: Regional Studies, 2023, vol. 46, pp. 101354.

DOI: 10.1016/j.ejrh.2023.101354

10. Стандарт Американского общества специалистов по испытаниям материалов ASTM E 1655-05 «Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis» (СТ ПК АСТМ E1655-2011 «Стандартные методы по инфракрасному многомерному количественному анализу»).

11. Kennard R.W. Computer-aided Design of Experiments / R.W. Kennard, L.A. Stone // Technometrics, 1969, vol. 11, pp. 137–148.

DOI: 10.1080/00401706.1969.10490666

12. Ходасевич М.А. Методы построения обучающего набора для калибровки с помощью флуоресцентной спектроскопии небольших выборок образцов / М.А. Ходасевич, Н.А. Саскевич // Вести НАН Беларуси: сер. физ.-мат. наук. 2018. Т. 54, № 1. С. 77.

13. Zornoza R. 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, no. 7, pp. 1923–1930.

DOI: 10.1016/j.soilbio.2008.04.003

14. Бельков М. Многопараметрическая калибровка концентраций С, Мп, Si, Cr, Ni и Cu в низколегированных сталях методами лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии по необработанным спектрам с низким разрешением / М. Бельков, Д. Борисевич, К. Кацалап, М. Ходасевич // Журнал прикладной спектроскопии. 2021. Т. 88. № 5. С. 737–742.

15. Zhang Z.M. Baseline Correction Using Adaptive Iteratively Reweighted Penalized Least Squares /

Z.M. Zhang, S. Chen, Y.Z. Liang // Analyst, 2010, vol. 135, pp. 1138–1146. DOI: 10.1039/b922045c

16. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://code.google.com/archive/p/airpls/> Дата доступа: 10.07.2023.

17. Ходасевич М.А. Выбор спектральных переменных и повышение точности калибровки температуры методом проекции на латентные структуры по спектрам флуоресценции  $\text{Yb}^{3+}:\text{CaF}_2$  / М.А. Ходасевич, В.А. Асеев // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 124, № 5. С. 713–717.

DOI: 10.21883/OS.2018.05.45958.22-18

## References

1. Syvilay D, Guezenoc J, Bousquet B. Guideline for increasing the analysis quality in laser-induced breakdown spectroscopy Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2019;161:1-34.

DOI: 10.1016/j.sab.2019.105696

2. Kim H, Na Sang-Ho, Han Song-Hee, Jung S, Lee Y. Laser-induced breakdown spectroscopy analysis of alloying elements in steel: Partial least squares modeling based on the low-resolution spectra and their first derivatives. Optics and Laser Technology. 2019;112:117-125. DOI: 10.1016/j.optlastec.2018.11.002

3. Cui M, Deguchi Y, Yao Ch, Wang Zh, Tanaka S, Zhang D. Carbon detection in solid and liquid steel samples using ultraviolet long-short double pulse laser-induced breakdown spectroscopy. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2020;167(105839):1-7.

DOI: 10.1016/j.sab.2020.105839

4. Zhao Sh, Zhao Y, Hou Z, Wang Zh. Stability and accuracy improvement of element analysis in steel alloys using polarization-resolved laser-induced breakdown spectroscopy, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2023;203:106666.

DOI: 10.1016/j.sab.2023.106666

5. Belkov MV, Catsalap KY, Korolko DA, Khodasevich MA. Multivariate calibration of the composition of low-alloy steels using pre-processed low-resolution emission spectra with spectral variables selection. Journal of applied spectroscopy. 2029;90(2):174-179. (In Russ.).

DOI: 10.47612/0514-7506-2023-90-2-174-179

6. Labutin TA, Popova AM, Zaytsev SM, Zorov NB, Belkov MV, Kiris VV, Raikov SN. Determination of chlorine, sulfur and carbon in reinforced concrete structures by double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy. Spectrochim. Acta B. 2014;99:94-100.

DOI: 10.1016/j.sab.2014.06.021

7. Geladi P, Kowalski BR. Partial least-squares regression: a tutorial. Analytica Chimica Acta. 1986;185:1-17. DOI: 10.1016/0003-2670(86)80028-9

8. Alsaqri SN, Mabood F, Boqué R, Jabeen F, Ahmad A, Hussain J, Sohail M, Syed MG, Melhi S, Shahzad A, Khan MN, Al-Amri I, Shah R, Din IU. Rapid detection of pork gelatin in ice cream samples by using non-destructive FT-NIR spectroscopy and Partial least squares-discriminant analysis. *Food Chemistry Advances*. 2023;2:100215.

**DOI:** 10.1016/j.focha.2023.100215

9. Gelaye KK, Zehetner F, Stumpp Ch, Dagnew EG, Klik A. Application of artificial neural networks and partial least squares regression to predict irrigated land soil salinity in the Rift Valley Region, Ethiopia. *Journal of Hydrology: Regional Studies*. 2023;46:101354.

**DOI:** 10.1016/j.ejrh.2023.101354

10. ASTM E 1655-05 "Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis".

11. Kennard RW, Stone LA. Computer-aided Design of Experiments. *Technometrics*. 1969;11:137-148.

**DOI:** 10.1080/00401706.1969.10490666

12. Khodasevich MA, Saskevich NA. Training subset selection methods for calibration with fluorescence spectroscopy in small data sets of samples. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Physics and Mathematics series*. 2018;54(1):77-83. (In Russ.).

13. Zornoza R, Guerrero C, Mataix-Solera J, Scow KM, Arcenegui V, Mataix-Beneyto J. Near infrared spectroscopy for determination of various physical, chemical and biochemical properties in Mediterranean soils. *Soil Biology & Biochemistry*. 2008;40(7):1923-1930.

**DOI:** 10.1016/j.soilbio.2008.04.003

14. Belkov MV, Borisevich DA, Catsalap KY, Khodasevich MA. Multivariate calibration of concentrations of C, Mn, Si, Cr, Ni, and Cu in low-alloyed steels from raw spectra with low resolution obtained by laser-induced breakdown spectroscopy method. *Journal of applied spectroscopy*. 2021;88(5):737-742. (In Russ.).

15. Zhang ZM, Chen S, Liang YZ. Baseline Correction Using Adaptive Iteratively Reweighted Penalized Least Squares. *Analyst*. 2010;135:1138-1146.

**DOI:** 10.1039/b922045c

16. [Electronic Resource]. Available at: <https://code.google.com/archive/p/airpls/> [Accessed 10.07.2023].

17. Khodasevich MA, Aseev VA. Selection of Spectral Variables and Improvement of the Accuracy of Calibration of Temperature by Projection onto Latent Structures Using the Fluorescence Spectra of  $\text{Yb}^{3+}:\text{CaF}_2$ . *Optics and Spectroscopy*. 2018;124(5):748-752.

**DOI:** 10.1134/S0030400X18050089