

методов машинного обучения / С.Б. Бушук и др // Квантовая электроника. – 2025. – С. 521–525.

3. Geladi, P. Partial Least-Squares Regression: A Tutorial / P. Geladi, B. Kowalski. // *Analytica Chimica Acta*. – 1986. – V. 186. – P. 1–17.

4. Guenther N., Schonlau M. Support Vector Machines // *The Stata Journal: Promoting Communications on Statistics and Stata*. – 2016. – V. 16, – №. 4. – P. 917–937.

5. Ходасевич, М.А. Методы построения обучающего набора для калибровки с помощью флуоресцентной спектроскопии небольших выборок / М.А. Ходасевич, Н.А. Саскевич // *Весці НАН Беларусі, сер. фіз.-мат. навук*. – 2018. – № 1. – С. 77–83.

УДК 543.422:633.88

В.А. Асеев, зав. лаб. (Университет ИТМО, С-Петербург, Россия);

Д.А. Королько, науч. сотр. (ИФ НАН Беларусі, г. Минск);

А.А. Савчук, пом. рук. центра (Университет ИТМО, С-Петербург, Россия);

М.А. Ходасевич, гл. науч. сотр. (ИФ НАН Беларусі, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ ВИДА ПРЕДОБРАБОТКИ ЛАЗЕРНЫХ ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ НА ТОЧНОСТЬ ЛИНЕЙНЫХ И НЕЛИНЕЙНЫХ МНОГОПАРАМЕТРИЧЕСКИХ КАЛИБРОВОЧНЫХ МОДЕЛЕЙ СОСТАВА БИЛЛОННЫХ СПЛАВОВ

При изучении металлических исторических артефактов пристальное внимание в настоящее время уделяется составу изучаемых объектов. Наиболее распространенным неразрушающим методом исследования в этой области является рентгено-флуоресцентный анализ, который при исследовании, например, биллонных монет (серебряных монет пятисотой и ниже пробы с, как правило, медной лигатурой) позволил уточнить время выпуска этих монет и построить их типологические цепочки, но исследует только приповерхностный слой образцов. Лазерная эмиссионная спектроскопия (LIBS) [1] позволяет проводить послойный анализ материала с высоким пространственным разрешением, а применение многопараметрической обработки данных позволяет существенно повысить точность калибровочных моделей.

Калибровочные модели содержания меди и серебра в исследуемых 13 образцах эталонных биллонных сплавов были построены по 200 лазерным эмиссионным спектрам, зарегистрированным в диапазоне длин волн 336,6–892,7 нм с шагом около 0,3 нм (2048 спектральных переменных) в 10 точках на поверхности каждого образца.

В качестве методов предобработки лазерных эмиссионных спек-

тров применялись вычисление первой (FD) и второй (SD) производных, нормировка на распределение стандартной нормальной случайной величины (SNV), нормировки на среднеквадратичное отклонение (STD), медианное абсолютное отклонения (MAD), применение р-нормы (PNorm) и коррекция базовой линии (BLC).

Перед построением калибровочных моделей входные данные (спектры и величины концентрации меди, соответственно) были случайным образом разделены на обучающую и проверочную выборки в отношении 60 % на 40 % от количества образцов [2]. Многопараметрические модели базировались на применении линейного метода частичных наименьших квадратов (PLS) [3] и нелинейного метода регрессии на опорные вектора (support vector regression – SVR) [4]. Показателями качества многопараметрических моделей являются среднее абсолютное отклонение MAE, среднеквадратичное отклонение RMSE и остаточное отклонение RPD, представляющее собой отношение стандартного отклонения концентрации меди в рассматриваемой выборке к RMSE. Также для уменьшения мультиколлинеарности и избыточности данных был применен метод выбора спектральных переменных с помощью оригинальной модификации [5] метода поиска комбинации движущихся окон [6]. В таблице приведены показатели качества созданных калибровочных моделей scmwiPLS и scmwiSVR.

Таблица – Среднее абсолютное, среднеквадратичное и остаточное отклонение линейной и нелинейной калибровок концентрации меди в эталонных сплавах по эмиссионным лазерным спектрам в диапазоне длин волн 336,6-892,7 нм с шагом около 0,3 нм без и с выбором спектральных переменных методом поиска комбинации движущихся окон оптимальной ширины

	scmwiPLS			scmwiSVR		
	MAE, %	RMSE, %	RPD	MAE, %	RMSE, %	RPD
–	2,42	2,70	3,0	1,20	1,43	5,7
SG	2,43	2,70	3,0	1,22	1,45	5,6
FD	0,64	0,77	10,6	0,66	0,78	10,4
SG+FD	0,30	0,42	19,4	0,82	1,13	7,3
SD	0,77	0,93	8,8	1,10	1,74	4,7
SG+SD	0,61	0,86	9,5	0,90	1,22	6,7
SNV	1,24	2,07	4,0	1,12	1,72	4,8
SG+SNV	1,38	2,22	3,7	1,00	1,46	5,6
STD	2,15	2,58	3,2	0,80	1,03	7,9
SG+STD	2,18	2,60	3,2	1,02	1,33	6,2
MAD	2,24	2,63	3,1	0,64	0,85	9,6
SG+MAD	2,26	2,64	3,1	0,99	1,22	6,7
PNorm	2,57	2,92	2,8	0,96	1,20	6,9
SG+PNorm	2,63	2,96	2,8	0,93	1,14	7,2
BLC	0,40	0,64	12,8	0,87	0,99	8,3
SG+BLC	0,34	0,47	17,5	0,65	0,81	10,1

Для линейного метода *scmwiPLS* все виды предобработки спектров кроме *PNorm* улучшают качество калибровки. Максимальная достигнутая точность определения состава эталонов соответствует вычислению первой производной и сглаживанию фильтром Савицкого-Голея ($RPD = 19,4$), немного хуже характеристики при применении коррекции базовой линии также со сглаживанием ($RPD = 17,5$). На рисунке 1 представлены калибровочные зависимости для этих двух видов предобработки.

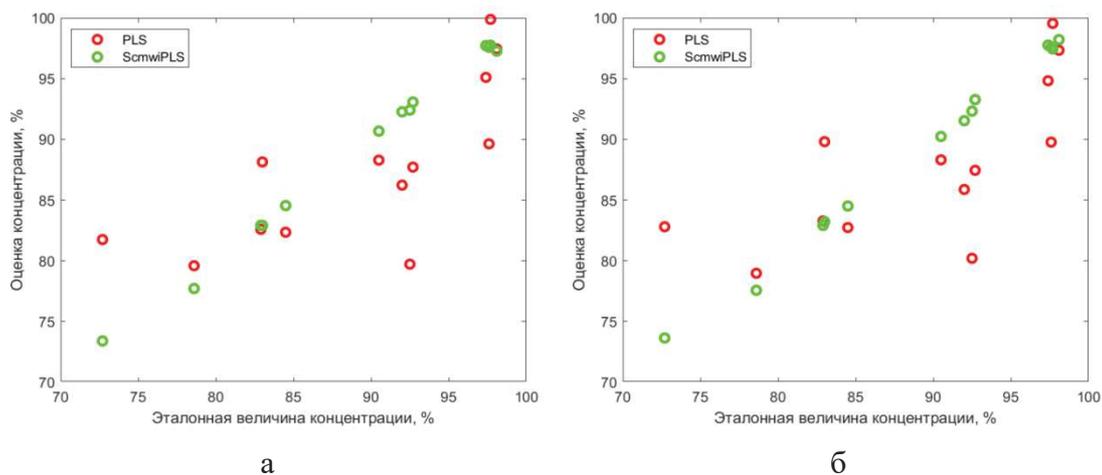


Рисунок 1 – Калибровочные зависимости концентрации меди в эталонных сплавах, построенные методом *scmwiPLS* по сглаженным лазерным эмиссионным спектрам с применением первой производной (а) и коррекции базовой линии (б)

Точность калибровки нелинейным методом *scmwiSVR* превышает точность линейной калибровки *scmwiPLS* для следующих видов предобработки: *SG*, *SNV*, *SG+SNV*, *STD*, *SG+STD*, *MAD*, *SG+MAD*, *PNorm*, *SG+PNorm*. Максимальные достигнутые точности нелинейных моделей, калибровочные зависимости которых представлены на рисунке 2, соответствуют применению метода *scmwiSVR* к спектрам с использованием дифференцирования ($RPD = 10,4$) и коррекции базовой линии со сглаживанием ($RPD = 10,1$) и уступают характеристикам лучших линейных моделей. Это может быть обусловлено тем, что линейный метод *PLS* оперирует в пространстве пониженной размерности, в котором влияние шума значительно уменьшено по сравнению с полным набором спектральных данных.

Таким образом, применение фильтра Савицкого-Голея и дифференцирования как методов предобработки лазерных эмиссионных спектров медно-серебряных эталонов в диапазоне длин волн 336,6-892,7 нм повысило точность калибровки их состава до величины среднего абсолютного отклонения 0,3 % в методе частичных наименьших квадратов с выбором спектральных переменных поиском

комбинации движущихся окон оптимальной ширины. Достигнутая точность определения концентрации меди является достаточной для нахождения стратиграфических зависимостей состава артефактов с высоким пространственным разрешением при минимальном повреждении объекта исследования и позволит получить объективную информацию о металлических артефактах.

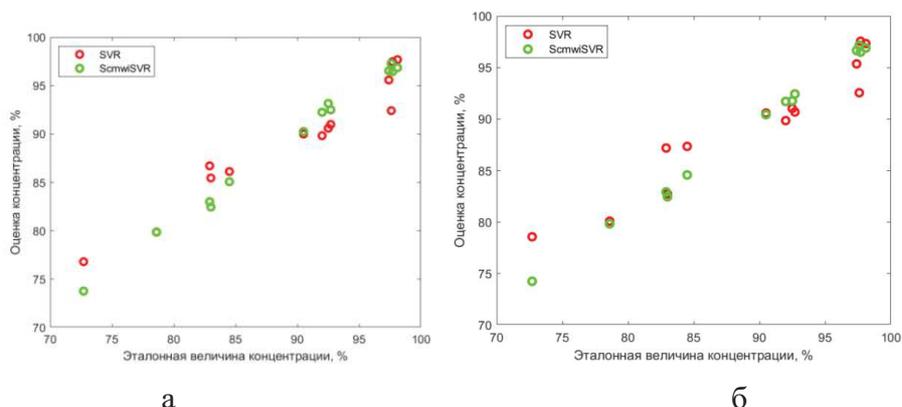


Рисунок 2 – Калибровочные зависимости концентрации меди в эталонных сплавах, построенные методом smwiSVR по сглаженным лазерным эмиссионным спектрам с вычислением первой производной (а) и с применением коррекции базовой линии (б)

ЛИТЕРАТУРА

1. Quackatz L. In situ investigation of chemical composition during TIG welding in duplex stainless steels using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) / L. Quackatz, A. Griesche, T. Kannengiesser // *Forces in Mechanics*. – 2022. – V. 6. – P. 100063.
2. Genç B. Optimal training and test sets design for machine learning / B. Genç, H. Tunç // *Turkish Journal of Electrical Engineering and Computer Sciences*. – 2019. – V. 27. – ArtID. 60.
3. Garson G.D. *Partial Least Squares (PLS-SEM)* // Statistical Publishing Associates, 2016. – 262 p.
4. Guenther N. *Support Vector Machines* / N. Guenther, M. Schonlau // *The Stata Journal: Promoting Communications on Statistics and Stata*. – 2016. – V. 16, №. 4. – P. 917–937.
5. Ходасевич М.А. Методы построения обучающего набора для калибровки с помощью флуоресцентной спектроскопии небольших выборок / М.А. Ходасевич, Н.А. Саскевич // *Весці НАН Беларусі, сер. фіз.-мат. навук*. – 2018. – № 1. – С. 77–83.
6. Du Y.P. Spectral regions selection to improve prediction ability of PLS models by changeable size moving window partial least squares and searching combination moving window partial least squares / Y.P. Du, Y.Z. Liang, J.H. Jiang, R.J. Berry, Y. Ozaki // *Analytica Chimica Acta*. – 2004. – Vol. 501. – P. 183–191.