第16卷第11期
2026年11月

中国无机分析化学
Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry

Vol. 16, No. 11
2098～2108

doi: 10. 20236/j. CJIAC. 2026. 11. 013

邹富成，赵雪莲，刘德春，等. 基于广义 Box-Cox响应判别的钢合金LIBS定量分析方法[J]. 中国无机分析化学，2026，16(11)：2098-2108.

Zou Fucheng, Zhao Xuelian, Liu Dechun, et al. Quantitative LIBS Analysis Method for Steel Alloys Based on Generalized Box-Cox Response Discrimination[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2026, 16(11): 2098-2108.

基于广义Box-Cox响应判别的钢合金LIBS定量分析方法

邹富成[1,2]　赵雪莲[1]　刘德春[1]　莫建麟[1*]　代攀杨[2]

（1.阿坝师范学院 物理与电子电气工程学院，四川 汶川 623000；
2.重庆邮电大学 通信与信息工程学院，重庆 400065）

摘　要　激光诱导击穿光谱(LIBS)在钢铁材料快速定量分析中具有重要应用前景，但谱线强度与元素浓度之间可能偏离简单线性关系，且完整谱线库中同一实际峰位可能对应多个候选元素归属，增加了特征筛选与建模难度。传统 Pearson相关系数法主要评价原始强度尺度下的线性相关性，对经统计变换后拟合可明显改善的候选谱线表征不足。本文建立一种基于完整谱线库的Pearson与广义Box-Cox双路径特征评价方法。基于完整谱线库匹配获得3 803条候选谱线并去重得到1 044个实际峰位；分别采用Pearson相关系数法和广义Box-Cox响应评价候选峰位，两类方法筛选得到的特征集均输入多元线性回归(MLR)、偏最小二乘回归(PLS)、支持向量回归(SVR)和核岭回归(KR)四种模型，并采用按样品留一法(LOSO)在统一评价框架下比较模型性能。Pearson与Box-Cox对59个实际峰位给出了不同元素归属；Box-Cox方法为Mn、Ni、Cr和Cu匹配到更多可用于建模的候选峰位。Cr和Mn的最佳模型均为MLR，R^2分别为0. 955和0. 950；Cu和Ni的最佳模型分别为KR和SVR，R^2分别为0. 951和0. 892。结果表明，广义Box-Cox可作为Pearson线性相关评价的补充，通过统计变换改善部分谱线的响应拟合与特征排序，但这种改善仅表示统计意义上的拟合优化，并不直接对应具体的非线性物理机制。

关键词　激光诱导击穿光谱；广义Box-Cox变换；特征筛选；响应校正；定量分析

要点

1）提出广义Box-Cox谱线响应评价方法，补充传统Pearson线性相关筛选。

2）Pearson与Box-Cox特征集均采用四类回归模型进行统一比较。

3）Box-Cox改变候选峰位筛选结果并改善部分元素的定量建模表现。

中图分类号：O657. 38　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：2095-1035(2026)11-2098-11

激光诱导击穿光谱(Laser-induced Breakdown Spectroscopy，LIBS)利用高能脉冲激光烧蚀样品产生瞬态等离子体，通过解析等离子体冷却过程中的原子与离子发射谱线实现元素定性与定量分析[1]。该技术具有样品前处理少、微损、分析速度快、多元素同步检测以及便于原位和在线部署等优点，在钢铁冶

收稿日期：2026-05-04　　**修回日期**：2026-08-14　　**录用日期**：2026-08-15　　**在线出版日期**：2026-08-18

Received：2026-05-04　　**Revised**：2026-08-14　　**Accepted**：2026-08-15　　**Online published**：2026-08-18

基金项目：四川省科技计划资助项目(2024YFTX0029，AS-KCTD2025-02)

Fund：Suppported by the Sichuan Science and Technology Program (2024YFTX0029，AS-KCTD2025-02)

作者简介：邹富成，男，讲师，主要从事信号分析与处理研究。E-mail：20189605@abtu. edu. cn

Author：Zou Fucheng，male，lecturer，mainly engaged in signal analysis and processing. E-mail：20189605@abtu. edu. cn

*通信作者：莫建麟，男，教授，主要从事智能算法定量分析研究。E-mail：mojianlin@abtu. edu. cn

*Corresponding author：Mo Jianlin，male，professor，mainly engaged in quantitative analysis based on intelligent algorithms. E-mail：mojianlin@abtu. edu. cn

©Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry Editorial Department 2026. This is an open access article under the CC-BY-NC-ND 4.0 License.

金过程控制、成品质量检验和废钢分选等场景中具有突出优势[2-3]。国内外综述均指出，随着便携式光源、紧凑型光谱仪和工业在线系统的发展，LIBS已由实验室分析逐步向钢水、钢坯、钢材和炉渣等工业对象拓展[4-5]。同时，随着钢铁工业生产规模化和在线成分监测需求的提升，LIBS在钢铁合金成分定量分析中的应用引起了广泛关注[6-7]。

钢铁样品属于典型的复杂金属基体。不同合金成分、硬度、晶粒和表面状态会改变激光烧蚀量及等离子体温度、电子密度和激发过程，从而引起基体效应、谱线重叠、信号波动和自吸收等问题[8-9]。例如，杨友良等[10]采用粒子群优化的支持向量机(PSO-SVM)对液态钢中Mn进行定量分析，得到了回归相关系数可达0.997，显著优于传统单变量校正方法；谷艳红等[11]研究了复杂基体钢铁合金中Cr、Ni的含量测定，发现偏最小二乘(PLS)模型能将Cr、Ni的线性拟合相关系数提升到0.981和0.995。尽管如此，不少研究指出，LIBS在量化分析方面仍存在挑战：理想情况下，谱线强度应与元素浓度线性相关，但金属基体的变化，如温度、电子密度等等离子体参数会扰动等离子体性质，使得信号响应偏离线性[12-13]；同时，钢样中谱线众多且容易发生重叠和干扰，进一步增加了定量难度[14-15]。为克服这些问题，研究者通常采用各种校正策略。包括基于内部标准或温度/电子密度归一化来减少信号波动，以及基于多变量回归的定量模型，以及最近兴起的深度学习方法。例如，Gu等[16]采用多视角特征提取结合卷积神经网络对钢合金中Si、Mn含量进行预测，测试集平均相对误差降至5.1%和3.9%。

尽管已有大量工作应用多变量和机器学习方法提高LIBS定量精度[17-18]，特征谱线筛选仍常以线性相关性作为主要评价依据[19-20]。对于原始尺度下线性拟合不足、但经变量变换后统计拟合可明显改善的谱线，仅依赖Pearson相关系数可能低估其定量价值[21-22]。另一方面，不同元素及其特征组合对回归模型的适配性存在差异：部分数据可由线性模型较好地描述[23-24]，而受基体效应、自吸收及多特征耦合影响时，非线性回归模型可能获得更好的预测性能。现有研究中少有系统考虑谱线响应形态差异而进行特征分流建模的方法。

本研究提出一种基于广义Box-Cox变换判别的特征筛选与自适应建模策略，针对完整谱线库条件下的钢合金LIBS定量分析问题。首先，利用完整谱线数据库对实验获取的光谱进行峰位匹配；然后分别采用传统Pearson相关性分析与广义Box-Cox判别分析评价候选谱线与元素含量的相关性。在此基础上结合归一化交叉验证误差、拟合优度和谱线稳定性等指标进一步筛选谱线，剔除低质量谱线。对于两种方法筛选得到的特征集，均分别采用MLR、PLS、SVR和KR四种回归模型进行建模，并通过按样品留一法(LOSO)交叉验证在统一框架下比较其性能。

1　实验部分

1.1　实验装置

实验用LIBS装置如图1所示。采用一台Q开关Nd：YAG激光器(Ultra 100，Quantel)作为激发光源，其工作基频波长为1 064 nm，脉冲宽度约为10 ns，重复频率为1 Hz。激光脉冲能量通过半波片与格兰泰勒棱镜的组合进行调节。激光束首先经过由凹透镜L1(f=−50 mm)和凸透镜L2(f=100 mm)组成的望远镜系统进行扩束，随后由平凸透镜L3(f=50 mm)聚焦到样品表面以激发等离子体。等

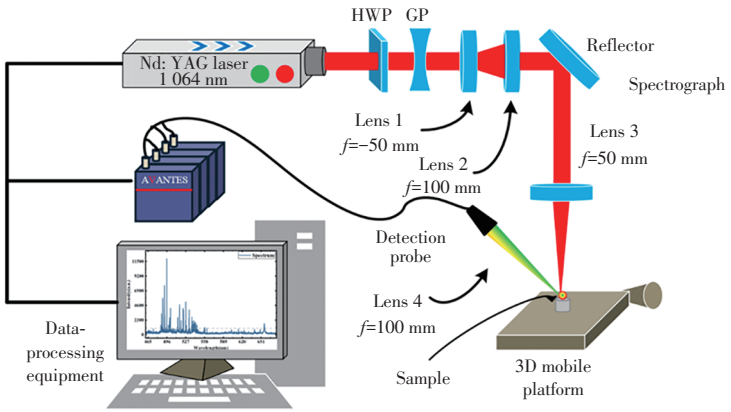


图1　LIBS实验装置示意图

Figure 1　Schematic diagram of the LIBS experimental setup.

离子体发射光以相对于入射激光束45°的方向，由凸透镜L4(f=100 mm)收集，并耦合进入连接四通道光谱仪(AvaSpec-Mini4096CL，Avantes，Netherlands)的光纤。该光谱仪的光谱覆盖范围为186～797 nm，分辨率约为0.05 nm。实验中采用外部硬件触发方式，激光器同步TTL输出直接接入光谱仪触发端，光谱仪在接收到触发信号后约1.5 μs开始积分，积分时间设置为9 μs。需要说明的是，9 μs为探测器积分时间，并非ICCD意义上的门宽，实验中未使用外置门控器。

1.2 样品

本研究选取了7个钢合金样品，这些样品由国家钢铁材料测试中心和山东省冶金研究院提供。其元素组成采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)进行认证，结果列于表1；所有样品中基体元素Fe的含量均超过90%。

表1 经认证的钢合金样本浓度(质量分数)

Table 1 Certified concentrations of steel alloy samples(mass fraction) /%

Samples	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Al	Ti	V	Fe
1	0.054	0.018	0.023	0.011	0.003 6	0.006 9	0.000 2	0.000 1	99.778 4
2	0.077	0.104	0.042	0.045	0.049	0.024	0.02	0.011	99.169 8
3	1.55	0.303	0.236	0.563	0.403	0.295	0.049	0.052	95.898 9
4	1.09	0.669	0.102	0.4	0.316	0.214	0.202	0.098	95.951 7
5	0.769	1.04	0.106	0.393	0.248	0.101	0.178	0.257	95.651 6
6	0.436	1.47	0.409	0.206	0.167	0.05	0.124	0.201	95.840 4
7	0.176	2.1	0.612	0.107	0.075	0.022	0.088	0.147	95.322 2

2 方法与评价指标

2.1 广义Box-Cox判别

在LIBS定量分析中，谱线强度与元素浓度之间并不总能由简单线性关系充分描述。即使在相同实验条件下，谱线强度仍可能受到等离子体温度、电子密度、激发效率、基体状态、脉冲能量波动、谱线自吸收及样品物理状态差异等因素影响，使原始强度x与浓度y的统计关系偏离简单线性，并可能伴随异方差[25-26]。传统Pearson相关系数法直接评价原始强度与浓度之间的线性相关性[27]：

$$r=\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(x_i-\bar{x}\right)\left(y_i-\bar{y}\right)}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}\left(x_i-\bar{x}\right)^2}\sqrt{\sum_{i=1}^{n}\left(y_i-\bar{y}\right)^2}} \tag{1}$$

式中，x_i为第i条光谱对应样品中目标元素的质量分数(%)；$\bar{x}$为目标元素质量分数的平均值(%)；y_i为第i条光谱在目标波长处的谱线强度(a.u.)；$\bar{y}$为该波长处全部光谱的平均谱线强度(a.u.)；n为参与相关性计算的光谱数量，无量纲；r为Pearson相关系数，无量纲，取值范围为[−1，1]。该指标适合评价原始强度尺度下的线性关联，但当强度-浓度关系呈单调弯曲或存在明显异方差时，Pearson相关系数可能低估部分候选谱线经统计变换后的可拟合性[28-29]。因此，本研究引入广义Box-Cox变换，其目的是为每条候选谱线建立可调的统计响应尺度[22]，用于评价该谱线在当前样品体系中的浓度响应匹配程度。对元素浓度x引入平移参数α和幂变换参数λ，广义Box-Cox变换定义为：

$$BC\left(x;\ \lambda,\ \alpha\right)=\begin{cases}\dfrac{\left(x+\alpha\right)^{\lambda}-1}{\lambda}, & \lambda\neq 0\\ \ln\left(x+\alpha\right), & \lambda=0\end{cases} \tag{2}$$

式中，α为平移参数，与x具有相同单位(%)，用于保证$(x+\alpha)>0$；λ为幂变换参数，无量纲，用于调节响应尺度。当$\lambda=1$时，变换近似等价于原始浓度尺度；当$\lambda<1$时，高浓度区间被压缩；当$\lambda>1$时，高浓度区间被放大。该变换可在统计意义上改善浓度-谱线强度关系偏离简单线性以及异方差对谱线评价的影响，但不用于直接判定其物理非线性机制。本研究对每条候选谱线采用如下单谱线响应拟合模型：

$$y=a\times BC\left(x;\ \lambda,\ \alpha\right)+b+\varepsilon \tag{3}$$

式中，y为目标波长处的谱线强度(a.u.)；x为目标元素质量分数(%)；a为回归斜率；b为回归截距(a.u.)；ε为拟合残差，表示模型计算谱线强度与实际谱线强度之间的偏差(a.u.)；ε_0为保证变换量严格为正而引入的极小正数，与元素浓度x具有相同单位(%)。为保证参数寻优的可重复性，α不作为独立自由参数进行遍历，而按正值约束设置为$\alpha=\max[0,\ -\min(x)+\varepsilon_0]$，其中$\varepsilon_0$为避免零值的极小正数；随后对$\lambda$在[−3，3]内

以 0.1 为步长进行网格搜索。对每个 λ 计算变换后的线性拟合决定系数 R^2 和交叉验证均方根误差(Root Mean Square Error，RMSE)，以交叉验证 RMSE 最小为主要准则；当候选结果接近时，以较高 R^2 作为次级判据确定最优 λ。需要强调的是，本研究的 Box-Cox 方法首先用于响应评价与特征筛选。Pearson 与 Box-Cox 两类方法得到的特征集均进一步输入多元线性回归(Multiple Linear Regression，MLR)、偏最小二乘回归(Partial Least Squares Regression，PLS)、支持向量回归(Support Vector Regression，SVR)和核岭回归(Kernel Ridge Regression，KR)四种模型进行统一比较。建模流程如图 2 所示。

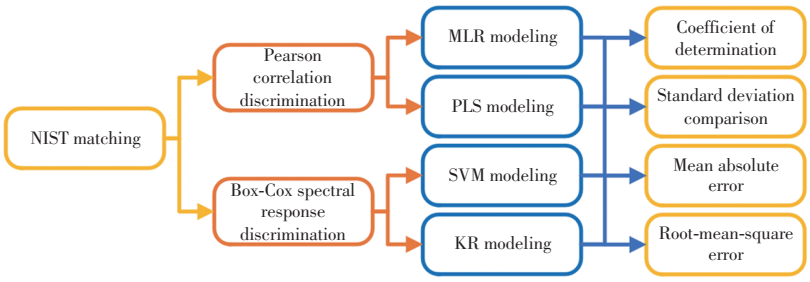


图 2　Pearson 与广义 Box-Cox 特征筛选及统一建模评价流程

Figure 2　Workflow for Pearson/Box-Cox feature screening and unified model evaluation.

2.2　评价标准

考虑到本研究数据由 7 个独立钢样构成，每个样品包含 30 张重复光谱，若采用普通随机划分方式，容易使同一样品的重复光谱同时进入训练集和测试集，从而高估模型性能。为避免这一问题，本文采用按样品留一法(Leave-One-Sample-Out，LOSO)进行验证。每一轮留出 1 个样品的全部 30 张光谱作为测试集，其余 6 个样品共 180 张光谱作为训练集，共进行 7 轮测试。该策略能够确保测试集样品在训练阶段完全未出现，从而更接近实际定量分析中的外部未知样品预测场景。

整体预测性能基于 7 轮 LOSO 外推预测结果汇总后计算。决定系数 R^2、均方根误差(Root Mean Square Error，RMSE)和平均绝对误差(Mean Absolute Error，MAE)分别定义为：

$$R^2=1-\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(y_i-\hat{y}_i\right)^2}{\sum_{i=1}^{n}\left(y_i-\bar{y}\right)^2} \tag{4}$$

$$\mathrm{RMSE}=\sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left(y_i-\hat{y}_i\right)^2} \tag{5}$$

$$\mathrm{MAE}=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left|y_i-\hat{y}_i\right| \tag{6}$$

其中，y_i 为第 i 个预测对象的目标元素真实质量分数(%)；$\hat{y}_i$ 为模型预测质量分数(%)；$\bar{y}$ 为全部真实质量分数的平均值(%)；n 为 7 轮 LOSO 测试结果汇总后的预测数据总数，无量纲。除整体预测误差外，本文进一步从样品内部重复光谱的一致性角度评价模型稳定性。对第 s 个样品，其 30 张光谱预测值的均值定义为：

$$\bar{\hat{y}}_s=\frac{1}{30}\sum_{k=1}^{30}\hat{y}_{s,k} \tag{7}$$

式中，s 为样品编号，无量纲；k 为同一样品内重复光谱的序号，无量纲；$\hat{y}_{s,k}$ 为第 s 个样品第 k 张光谱对应的预测质量分数(%)；$\bar{\hat{y}}_s$ 为第 s 个样品 30 张重复光谱预测质量分数的平均值(%)；常数 30 为每个样品的重复光谱数量。样品内预测结果的标准差定义为：

$$\mathrm{SD}_s=\sqrt{\frac{1}{29}\sum_{k=1}^{30}\left(\hat{y}_{s,k}-\bar{\hat{y}}_s\right)^2} \tag{8}$$

其中，SD_s 为第 s 个样品 30 张重复光谱预测结果的标准差(%)；$\hat{y}_{s,k}$ 为第 s 个样品第 k 张光谱的预测质量分数(%)；$\bar{\hat{y}}_s$ 为该样品预测质量分数的平均值(%)；s 和 k 分别为样品编号和重复光谱序号，均无量纲；分母 29 为样本标准差计算对应的自由度(30-1)。本文后续图中的误差棒即采用该标准差表示。

3　结果与讨论

3.1　特征筛选结果分析

为了更准确地从完整谱线库中提取可用于定量建模的有效特征，首先对匹配得到的谱线信息进行了去重与响应评价。结果表明，完整光谱库共匹配到 3 803 条候选谱线，按实际峰位去重后得到 1 044 个实际峰位。进一步基于响应关系进行元素归属匹配后，Pearson 相关系数法分别为 Mn、Ni、Cr 和 Cu 获

取了258、65、59和30条候选特征谱线，而广义Box-Cox方法分别获得了271、74、67和44条候选特征谱线。两种方法对59个实际峰位给出了不同的元素归属结果，说明在完整谱线库条件下，响应评价标准不仅影响谱线排序，而且会直接改变后续建模所使用的特征空间。

以元素Mn为例，图3给出了其前20个特征谱线的Pearson相关系数、Box-Cox响应评价结果以及对应的相对标准偏差(Relative Standard Deviation，RSD)。Pearson排名靠前特征主要体现原始强度与浓度之间较强的线性关联，而部分峰位在Box-Cox变换后的统计评价中取得更高得分，说明变换后其拟合或外推误差指标得到改善。同时，前20个Mn特征的RSD总体处于可接受范围，表明评分提升并非源于引入高波动谱线，而是在稳定性与统计响应质量之间达到了较好的平衡。上述结果仅说明统计拟合关系得到优化，不应据此推断具体的非线性物理机制。

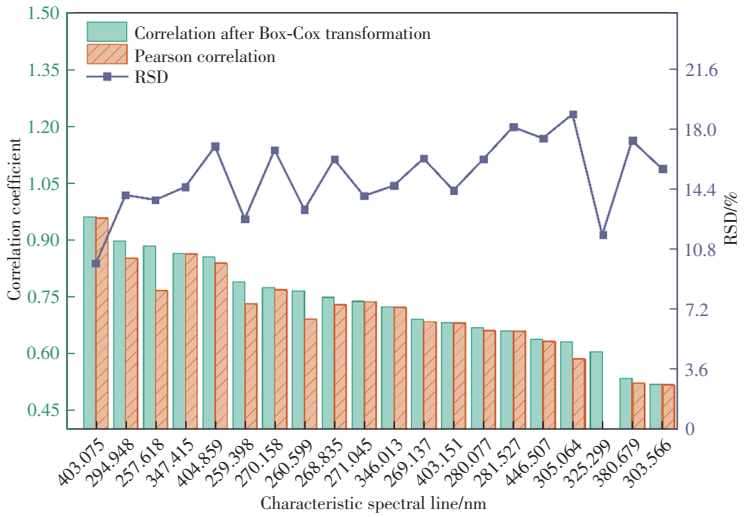


图3　元素Mn的Pearson相关性、Box-Cox响应判别以及相对标准偏差

Figure 3　Pearson correlation, Box-Cox response discrimination, and RSD of the Mn.

图4进一步以Mn 257.618 nm谱线为例，对比线性拟合与Box-Cox变换后的拟合结果。该谱线在原始尺度下已具有较好的浓度关联，但经Box-Cox变换后拟合优度进一步提高：线性拟合R^2为0.765、RMSE为1 786.3 a.u.，而Box-Cox变换后R^2提高至0.882，RMSE降至1 266.6 a.u.。该结果表明，对于原始尺度下呈现一定偏离直线趋势的谱线，Box-Cox变换可改善其统计拟 合表现；这种改善应理解为响应尺度变换后的拟合优化，而非对具体非线性物理机制的直接证明。

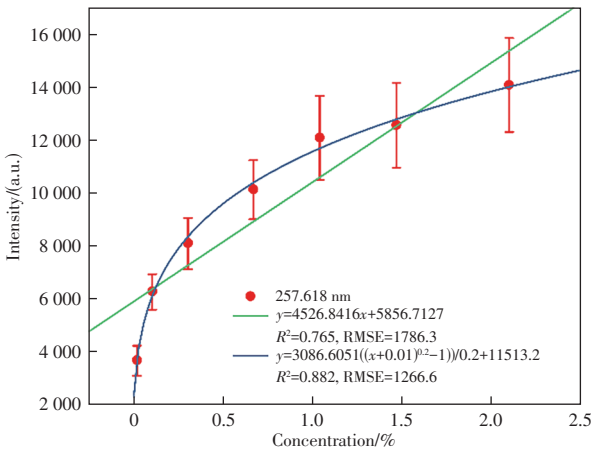


图4　Mn 257.618 nm的线性拟合与Box-Cox拟合结果

Figure 4　Linear fitting and Box-Cox fitting results for Mn at 257.618 nm.

表2所列Cr、Cu和Ni的代表性特征谱线进一步印证了上述统计规律。Cr Ⅰ 359.349 nm、Cr Ⅰ 357.876 nm和Cr Ⅱ 286.703 nm的Box-Cox关联R^2分别为0.912、0.908和0.791，均略高于对应的线性关联R^2，说明这些谱线在原始尺度下已具有较好的线性拟合基础，变换后的统计改善较小。Cu Ⅰ 327.384 nm和Cu Ⅰ 324.728 nm的Box-Cox关联R^2分别为0.922和0.891，高于对应线性关联R^2的0.883和0.832；Ni Ⅰ 324.836、338.033和323.430 nm也表现出较明显的拟合改善。上述差异说明部分谱线在变换后的统计响应尺度下呈现更优拟合特征，但不能据此直接推断其存在特定的非线性物理机制。与此同时，这些谱线的RSD大多维持在12%～18%，表明其重复测量稳定性仍处于可接受区间。

表2　铬、铜、镍的选取特征谱线

Table 2　List of selected characteristic spectral lines for chromium, copper and nickel

Species	Observed wavelength/nm	Actual wavelength/nm	ACC	g_kA_{ki}	Box-Cox association R^2	Linear association R^2	RSD/%
Cr Ⅰ	359.348	359.349	B	1.05E+9	0.912	0.910	12
Cr Ⅰ	357.868	357.876	B	1.33E+9	0.908	0.907	12
Cr Ⅱ	286.709	286.703	D	4.4E+8	0.791	0.787	16
Cr Ⅰ	404.877	404.859	B	8.3E+8	0.739	0.709	14
Cr Ⅱ	284.983	284.990	D	7.4E+8	0.702	0.702	15
Cr Ⅱ	283.563	283.594	C	2.4E+9	0.647	0.643	14
Cr Ⅱ	284.324	284.296	D	6.4E+8	0.548	0.547	17
Cr Ⅰ	270.199	270.158	C	2.3E+8	0.513	0.511	17
Cr Ⅰ	446.534	446.507	D	4.1E+7	0.494	0.465	17
Cr Ⅱ	293.513	293.521	D	1.4E+9	0.356	0.346	17
Cu Ⅰ	327.395	327.384	AA	2.75E+8	0.922	0.883	13
Cu Ⅰ	324.753	324.728	AA	5.58E+8	0.891	0.832	12
Cu Ⅰ	327.395	327.346	AA	2.75E+8	0.767	0.691	16
Cu Ⅱ	338.071	338.033	D+	2.4E+8	0.471	0.303	14
Cu Ⅱ	224.700	224.717	B	1.6E+9	0.406	0.404	18
Cu Ⅱ	422.794	422.771	B	4.6E+6	0.291	0.160	14
Cu Ⅱ	532.881	532.843	D+	1.4E+8	0.286	0.195	11
Cu Ⅱ	422.794	422.791	B	4.6E+6	0.270	0.155	14
Cu Ⅱ	498.550	498.599	C+	8.7E+8	0.245	0.145	13
Cu Ⅱ	488.970	489.002	C	9.5E+5	0.236	0.148	14
Ni Ⅰ	346.165	346.172	C+	2.4E+8	0.772	0.690	15
Ni Ⅰ	352.453	352.438	C	5E+8	0.757	0.720	12
Ni Ⅰ	345.846	345.861	C+	3E+8	0.637	0.590	13
Ni Ⅰ	324.845	324.836	C	4.2E+6	0.605	0.354	13
Ni Ⅰ	351.505	351.542	C	2.9E+8	0.555	0.489	16
Ni Ⅰ	344.625	344.632	C+	2.2E+8	0.516	0.446	15
Ni Ⅰ	338.057	338.033	C+	3.9E+8	0.503	0.304	14
Ni Ⅰ	323.464	323.430	C	1.4E+7	0.492	0.187	14
Ni Ⅰ	337.198	337.228	C	2.3E+7	0.485	0.198	17
Ni Ⅱ	229.655	229.679	B	1.58E+9	0.449	0.438	16

综合来看，Pearson相关系数法更适合识别原始强度尺度下具有较强线性关联的谱线，而广义Box-Cox方法有利于发现经响应尺度变换后统计拟合得到改善的候选峰位。因此，在完整谱线库条件下，Box-Cox的作用并不只是提高相关指标，而是通过重新表达统计响应关系改变实际峰位的归属判定与特征排序。本文将这种改善限定为统计意义上的响应优化，不将其等同于具体的非线性物理机制。

3.2　建模结果分析

为进一步验证两种特征评价策略能否转化为稳定的定量建模性能，本文针对Pearson与Box-Cox分别筛选得到的特征集，均采用多元线性回归(MLR)、偏最小二乘回归(PLS)、支持向量回归(SVR)和核岭回归(Kernel Ridge，KR)进行建模，并基于LOSO外推结果统一比较不同模型在各元素上的表现。图5给出了4种模型在R^2、RMSE、MAE和平均绝对标度误差(Mean Absolute Scaled Error，MASE)四项指标上的对比结果。总体来看，不同元素的最佳模型并不一致，说明在当前特征空间和样品条件下，不同回归器具有不同的统计适配性。

对于元素Cr，图5a显示MLR的R^2最高，同时RMSE与MAE较低，表明当前Cr特征集能够由线性模型较好描述。Cu中KR在多个评价指标上优于其余方法；结合表2可见，Cu Ⅰ 327.384 nm和Cu Ⅰ 324.728 nm在Box-Cox变换后的Association R^2高于原始线性拟合，说明这些特征经统计变换后

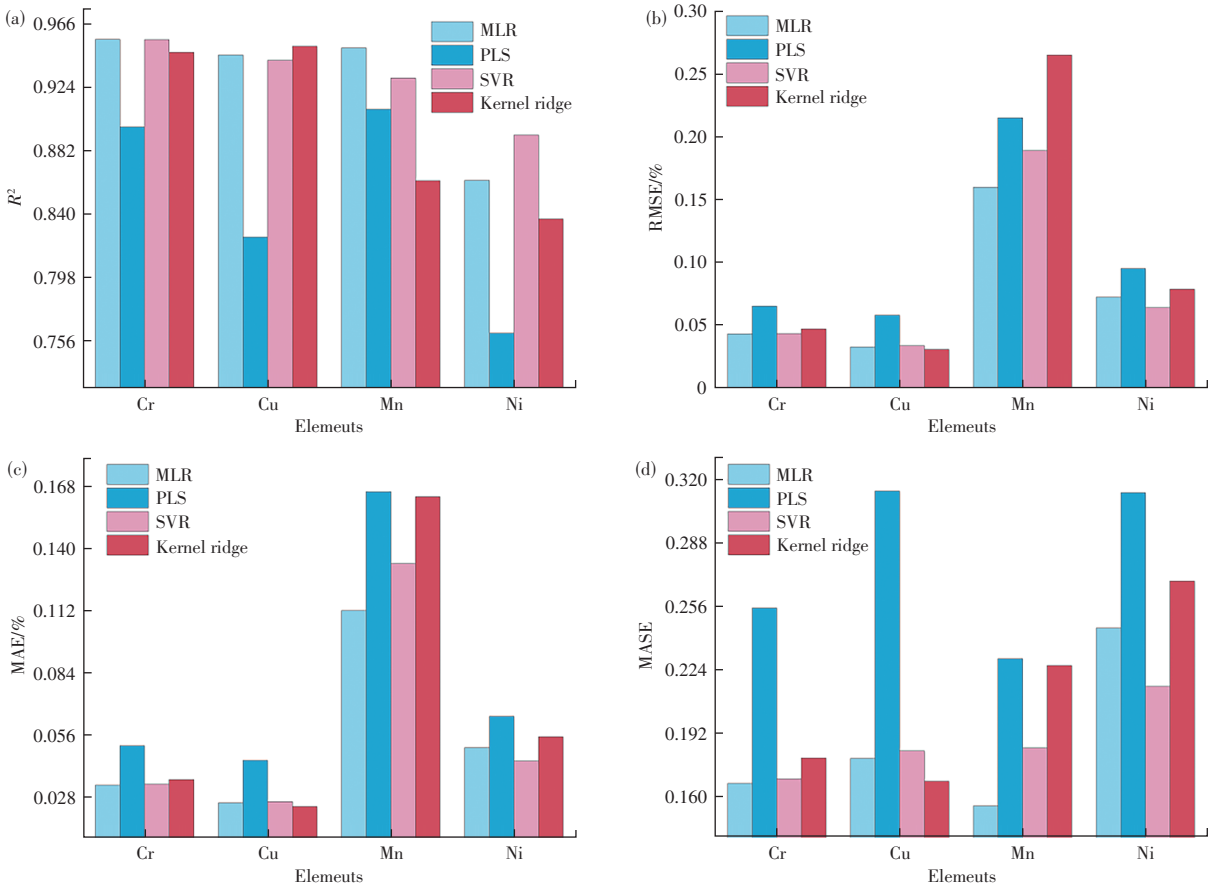


图5 4种模型的不同评价参数：(a)决定系数；(b)均方根误差；(c)平均绝对误差；(d)平均绝对标度误差

Figure 5 Different evaluation parameters of the four models: (a) Coefficient of determination; (b) Root mean square error; (c) Mean absolute error; (d) Mean absolute scaled error.

拟合得到改善。Mn的建模结果与Cr类似，MLR的总体表现较优。Ni中SVR的R^2和误差控制整体优于线性模型，同时多条Ni谱线经Box-Cox变换后拟合改善较明显。上述结果表明，非线性回归器在Cu和Ni当前特征组合上具有更好的统计适配性，但不能仅依据模型优劣推断谱线存在明确的非线性物理机制。

图6表明，不同元素的最佳模型存在明显差异。Cr和Mn的最佳模型均为MLR，R^2分别为0.955和0.950；Cu和Ni的最佳模型分别为KR和SVR，对应R^2为0.951和0.892。Cr、Cu、Mn和Ni的RMSE分别为0.043%、0.030%、0.160%和0.064%，MASE分别为0.167、0.168、0.155和0.216。上述结果说明不同元素在当前特征集合下具有不同的模型适配性，其中Cu和Ni对非线性回归器表现出更高适配度，但该统计现象不直接等同于具体的非线性光谱物理机制。

综合以上结果，不同元素在相同建模框架下表现出不同的模型适配特征。Cr和Mn采用MLR时预测效果较优，而Cu和Ni分别在KR和SVR中获得更好的结果，表明特征评价方式及其形成的特征组合会影响后续回归模型的表现。Box-Cox的主要作用体现在改变候选谱线的统计响应评价与排序，并为后续模型比较提供不同于Pearson相关性的特征集合。

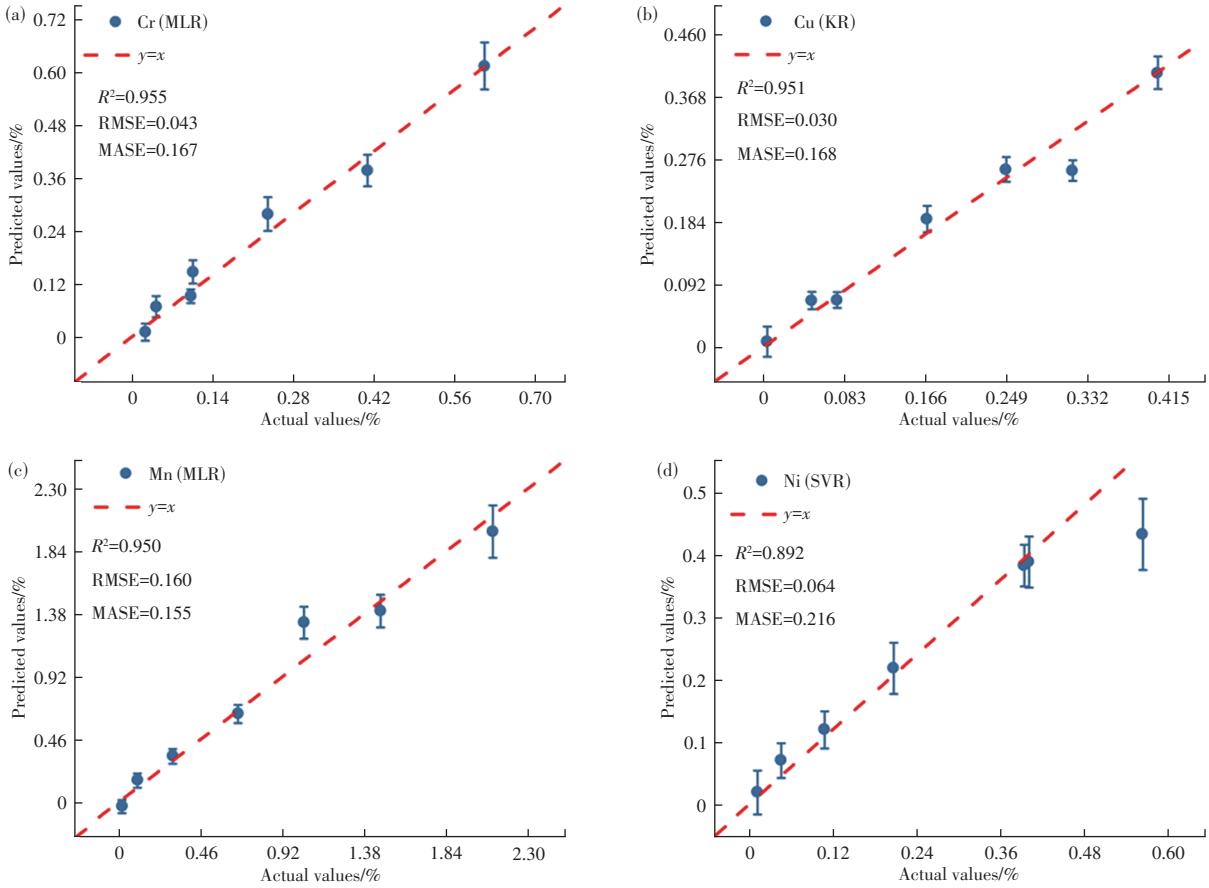


图6　(a)Cr、(b)Cu、(c)Mn、(d)Ni的最佳建模效果

Figure 6　Optimal modeling results of (a) Cr, (b) Cu, (c) Mn, (d) Ni elements.

4　结论

本文针对LIBS定量分析中原始谱线强度与元素浓度之间可能偏离简单线性关系的问题，引入广义Box-Cox响应评价方法，并与Pearson相关系数法进行对照。完整谱线库共匹配到3 803条谱线，去重后得到1 044个实际峰位；Pearson与Box-Cox对59个实际峰位给出了不同元素归属，说明统计响应评价方式能够改变后续特征空间。相比Pearson方法，Box-Cox为Mn、Ni、Cr和Cu匹配到更多可用于建模的候选峰位，体现了其在响应尺度校正与特征筛选方面的补充价值。

在统一模型比较中，不同元素表现出不同的最佳回归器。Cr和Mn的最佳模型均为MLR，R^2分别为0.955和0.950；Cu和Ni的最佳模型分别为KR和SVR，对应R^2为0.951和0.892。Cr、Cu、Mn和Ni的RMSE分别为0.043%、0.030%、0.160%和0.064%，MASE分别为0.167、0.168、0.155和0.216。该结果反映的是当前特征集合与不同回归器之间的统计适配性差异。

综上，广义Box-Cox方法可作为Pearson线性相关评价的补充，通过统计变换改善部分谱线的拟合表现并改变候选特征排序。Pearson与Box-Cox两类特征集均采用MLR、PLS、SVR和KR四种模型进行比较，并依据统一的LOSO结果评价各元素的建模表现。需要指出的是，Box-Cox变换后的指标提升仅表明统计意义上的响应关系优化，不应直接解释为明确的非线性物理机制。

参考文献

[1] 陈光辉,田怡丰,邹景,等. 激光诱导击穿光谱(LIBS)结合光束整形装置的钢铁成分定量分析研究[J/OL]. 中国无机分析化学, 1-12 [2026-08-15]. https://link.cnki.net/urlid/11.6005.O6.20260814.0909.002.
Chen Guanghui, Tian Yifeng, Zou Jing, et al. Quantitative analysis of steel composition by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) combined with beam shaping device[J/OL]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 1-12 [2026-08-15]. https://link.cnki.net/urlid/11.6005.O6.20260814.0909.002.

[2] 张训鹏. LIBS技术在生物质工业指标分析中的应用进展[J]. 河南化工, 2026, 43(4): 10-14, 18.
Zhang Xunpeng. Application progress of LIBS technology in biomass industry index analysis[J]. Henan Chemical Industry, 2026, 43(4): 10-14, 18.

[3] 陈日恒,黄伟华,刘元超,等. 激光诱导击穿光谱在水体检测中的最新进展[J]. 中国激光, 2026, 53(2): 0211002. DOI: 10.3788/CJL260211002.
Chen Riheng, Huang Weihua, Liu Yuanchao, et al. Recent advances in laser-induced breakdown spectroscopy for water detection[J]. Chinese Journal of Lasers, 2026, 53(2): 0211002. DOI: 10.3788/CJL260211002.

[4] Noll R, Fricke-Begemann C, Connemann S, et al. LIBS analyses for industrial applications-an overview of developments from 2014 to 2018 [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2018, 33(6): 945-956.

[5] Legnaioli S, Campanella B, Poggialini F, et al. Industrial applications of laser-induced breakdown spectroscopy: a review[J]. Analytical Methods, 2020, 12(8): 1014-1029.

[6] 宋双双. 钢铁行业低碳绿色发展技术与路径分析[J]. 河北冶金, 2026(3): 94-99.
Song Shuangshuang. Low-carbon and green development technologies and paths of the iron and steel industry[J]. Hebei Metallurgy, 2026(3): 94-99.

[7] 张锋春,张熙璇,李鑫. 面向高质量发展钢铁企业财务健康度诊断: 基于主成分分析综合评价模型[J]. 中国钢铁业, 2025(7): 45-50.
Zhang Fengchun, Zhang Xixuan, Li Xin. Diagnosis of financial health of iron and steel enterprises oriented to high quality development: comprehensive evaluation model base on principal component analysis[J]. China Steel, 2025(7): 45-50.

[8] Huang Tian, Zhang Xinzhou, Cao Liwen, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) of LPBF-fabricated alloy steel: effect of surface roughness and the laser-material interaction mechanism[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2026, 41(1): 486-496.

[9] Pasquini C, Cortez J, Silva L M C, et al. Laser induced breakdown spectroscopy[J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2007, 18(3): 463-512.

[10] 杨友良,王鹏,马翠红. 基于粒子群优化支持向量机的LIBS钢液Mn元素定量分析[J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(7): 073004.
Yang Youliang, Wang Peng, Ma Cuihong. Quantitative analysis of Mn element in liquid steel by LIBS based on particle swarm optimized support vector machine[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(7): 073004.

[11] 谷艳红,李颖,田野,等. 基于LIBS技术的钢铁合金中元素多变量定量分析方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(8): 2244-2249.
Gu Yanhong, Li Ying, Tian Ye, et al. Study on the multivariate quantitative analysis method for steel alloy elements using LIBS[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(8): 2244-2249.

[12] Li Yao, Shan Mengjie, Wang Yinghao, et al. Adaptive nonlinear mapping for feature extraction and fusion in mineral classification based on laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and Raman spectroscopy[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2025, 40(8): 1995-2005.

[13] Yang Yanwei, Hao Xiaojian, Ren Long. Correction of self-absorption effect in calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy (CF-LIBS) by considering plasma temperature and electron density[J]. Optik, 2020, 208: 163702. DOI: 10.1016/j.ijleo.2019.163702.

[14] Liu Yuanyuan, Zhao Shangyong, Gao Xun, et al. Combined laser-induced breakdown spectroscopy and hyperspectral imaging with machine learning for the classification and identification of rice geographical origin[J]. RSC Advances, 2022, 12(53): 34520-34530.

[15] Képeš E, Vrábel J, Adamovsky O, et al. Interpreting support vector machines applied in laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Analytica Chimica Acta, 2022, 1192: 339352. DOI: 10.1016/j.aca.2021.339352.

[16] Gu Yanhong, Chen Zhiwei, Chen Hao, et al. Quantitative analysis of steel alloy elements based on LIBS and deep learning of multi-perspective features[J]. Electronics, 2023, 12(12): 2566. DOI: 10.3390/electronics12122566.

[17] Képeš E, Vrábel J, Siozos P, et al. Quantification of alloying elements in steel targets: the LIBS 2022 regression contest[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2023, 206: 106710. DOI: 10.1016/j.sab.2023.106710.

[18] 张丙辰，赵南京，马明俊，等. 基于ResLSTM的土壤重金属的LIBS定量预测方法及迁移学习应用[J]. 光学学报，1-17 [2026-08-15]. https://link.cnki.net/urlid/31.1252.o4.20260426.1440.002.
Zhang Bingchen, Zhao Nanjing, Ma Mingjun, et al. LIBS quantitative prediction method for soil heavy metals based on ResLSTM and its transfer-learning application[J/OL]. Acta Optica Sinica, 1-17 [2026-08-15]. https://link.cnki.net/urlid/31.1252.o4.20260426.1440.002.

[19] Song Weiran, Afgan M S, Yun Yonghuan, et al. Spectral knowledge-based regression for laser-induced breakdown spectroscopy quantitative analysis[J]. Expert Systems with Applications, 2022, 205: 117756. DOI: 10.1016/j.eswa.2022.117756.

[20] Naseri A, Khalilzadeh J, Reza Darbani S M, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy combined with multivariate linear discriminant analysis for discriminating different growth phases of bacteria[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2024, 39(4): 1131-1141.

[21] 时燕华，刘念，刘舒，等. 镧元素激光诱导击穿光谱定量分析准确度提高的研究[J]. 稀有金属，2024，48(9)：1352-1359.
Shi Yanhua, Liu Nian, Liu Shu, et al. Improving accuracy of quantitative analysis of La in graphite using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2024, 48(9): 1352-1359.

[22] Atkinson A C, Riani M, Corbellini A. The box-cox transformation: review and extensions[J]. Statistical Science, 2021, 36(2): 778. DOI: 10.1214/20-sts778.

[23] 刘小亮，金鑫，焦宝宝，等. 基于激光诱导击穿光谱技术对高纯石墨中稀土元素Nd的检测分析[J]. 稀有金属，2022，46(10)：1390-1396.
Liu Xiaoliang, Jin Xin, Jiao Baobao, et al. Measurements of Nd in graphite using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2022, 46(10): 1390-1396.

[24] Takahashi T, Thornton B. Quantitative methods for compensation of matrix effects and self-absorption in Laser Induced Breakdown Spectroscopy signals of solids[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2017, 138: 31-42.

[25] Fu Yangting, Hou Zongyu, Li Tianqi, et al. Investigation of intrinsic origins of the signal uncertainty for laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2019, 155: 67-78.

[26] Feng Jie, Wang Zhe, Li Zheng, et al. Study to reduce laser-induced breakdown spectroscopy measurement uncertainty using plasma characteristic parameters[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2010, 65(7): 549-556.

[27] Sedgwick P. Pearson's correlation coefficient[J]. Bmj, 2012, 345: e4483. DOI: 10.1136/bmj.e4483.

[28] Schober P, Boer C, Schwarte L A. Correlation coefficients: appropriate use and interpretation[J]. Anesthesia & Analgesia, 2018, 126(5): 1763-1768.

[29] Sakia R M. The box-cox transformation technique: a review[J]. Journal of the Royal Statistical Society Series D (the Statistician), 1992, 41(2): 169-178.

Quantitative LIBS Analysis Method for Steel Alloys Based on Generalized Box-Cox Response Discrimination

Zou Fucheng[1,2], Zhao Xuelian[1], Liu Dechun[1], Mo Jianlin[1*], Dai Panyang[2]

(*1. College of Physics and Electronic & Electrical Engineering, Aba Teachers University, Wenchuan, Sichuan 623000, China;*
2. School of Communication and Information Engineering, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065, China)

Abstract Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) has significant application potential for rapid quantitative analysis of steel materials. However, the relationship between spectral-line intensity and elemental concentration may deviate from a simple linear form, and a single measured peak can correspond to multiple candidate elemental assignments in a complete line library. The conventional Pearson correlation coefficient mainly evaluates linear association on the original intensity scale and may undervalue candidate lines whose statistical fit can be improved after transformation. In this study, a dual-path feature-evaluation strategy based on Pearson correlation and generalized Box-Cox response evaluation was established. A total of 3 803 candidate lines were matched and

deduplicated into 1 044 actual peak positions. Feature sets obtained by the two evaluation methods were each modeled using multiple linear regression (MLR), partial least squares regression (PLS), support vector regression (SVR), and kernel ridge regression (KR) under the same leave-one-sample-out (LOSO) validation framework. Pearson and Box-Cox produced different elemental assignments for 59 actual peak positions, and Box-Cox identified more candidate peaks for Mn, Ni, Cr, and Cu. The best models for Cr and Mn were MLR, with R^2 values of 0. 955 and 0. 950, whereas KR and SVR were optimal for Cu and Ni, with R^2 values of 0. 951 and 0. 892, respectively. These results indicate that generalized Box-Cox evaluation can complement Pearson-based linear screening by improving statistical response fitting and feature ranking for some spectral lines. Such improvement should be interpreted as a statistical optimization after transformation rather than direct evidence of a specific nonlinear physical mechanism.

Keywords laser-induced breakdown spectroscopy; generalized Box-Cox transformation; feature selection; response correction; quantitative analysis

HIGHLIGHTS

1) A generalized Box-Cox response-evaluation method was proposed as a complement to Pearson linear screening.
2) Pearson-and Box-Cox-selected feature sets were both evaluated using the same four regression models.
3) Box-Cox evaluation alters candidate peak selection and improves quantitative modeling performance for certain elements.