

· 化学实验 ·

doi: 10.3866/pku.DXHX20160148

www.dxhx.pku.edu.cn

Origin 自定义非线性拟合在分析化学实验中的应用

黎 朝*

(厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 介绍了Origin软件中用户自定义非线性拟合功能的使用方法, 并结合实例讨论如何应用非线性拟合对分析化学实验数据进行处理。结果表明, 该方法能准确计算实验结果、对实验数据进行评价, 同时还可方便得到绘制的图表, 应在分析化学实验教学中推广应用。

关键词: 非线性拟合; Origin 软件; 分析化学实验; 数据处理

中图分类号: O6-39; G64

The Application of Origin's User-Defined Nonlinear Fitting in Analytical Chemistry Laboratory

LI Zhao*

(College of Chemical and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: The method of using user-defined nonlinear fitting function in Origin software is introduced through examples of data processing in analytical chemistry laboratory. This method can conveniently carried out data processing, including calculating the experiment results, statistical evaluation of experimental data and creating graphs, which should be applied in analytical chemistry experiment teaching.

Key Words: Nonlinear fitting; Origin software; Analytical chemistry laboratory; Data processing

分析化学实验经常涉及数据的分析、处理和评价。人工计算往往繁琐耗时, 手工作图和图解法带有一定的主观随意性, 准确程度不高。随着计算机的广泛使用, 一些数据处理软件如Microsoft Excel 和Origin等被应用到实验数据处理过程中, 提高了数据处理效率和准确性。但目前大学分析化学实验对数据的拟合大多采用线性回归, 即便数据之间是非线性关系, 通常也采用一定的数学处理及简化手段, 将其转换成线性关系, 这样难免在数据处理中引入一定的误差。

Origin软件被认为是常用的最灵活、最易使用的数据分析和绘图软件, 在各国科技工作者中得到普遍应用。虽然该软件在分析化学实验数据处理中的应用已有报道^[1,2], 但主要集中于曲线的绘制、数理统计、线性回归等, 而有关自定义非线性拟合的实例却很少。本文采用Origin 8.0自定义非线性函数拟合的功能, 对几例分析化学实验及其数据处理方法进行了探讨。

*通讯作者, Email: lizhao@xmu.edu.cn

基金资助: 国家基础科学人才培养基金(J1210014)

1 Origin软件自定义非线性函数拟合的一般方法

Origin软件具有强大的曲线拟合功能, 内置了大量的拟合函数。但在实际使用中, 针对某一具体实验却往往难以找到完全匹配的拟合公式, 自定义函数拟合正是为满足用户特殊要求设计的。该方法不需要编程就可建立拟合函数并对实验数据进行非线性拟合, 操作步骤如下:

1.1 建立自定义拟合函数

- (1) 选择Tools菜单中Fitting Function Organizer或按F9键打开拟合函数管理器。
- (2) 选择函数存放目录并命名函数, 输入自定义函数公式中的参数(若不止一个参数, 参数之间用“,”隔开), Function Form一项选择Origin C。
- (3) 在编辑框内输入自定义函数公式后, 点击编辑框右边的编辑调试按钮, 打开Code Builder对话框。点击“Compile”按钮进行调试, 若显示“Done”则表示编译成功。
- (4) 保存并退出拟合函数管理器, 完成自定义函数的编辑。

1.2 用自定义函数拟合

- (1) 将实验数据输入Origin数据表中, 对测定结果作散点图。
- (2) 选择菜单命令Analysis\Fitting\Non-linear Curve Fit, 打开NLFit对话框, 选择1.1所建立的自定义拟合函数。
- (3) 打开“parameter”标签, 在“value”处输入初值。用户自定义函数必须在使用前赋予初值, 否则无法进行拟合。
- (4) 单击“Fit till Converged”图标钮进行拟合, 出现Fit Converged, 单击“ok”完成拟合。

2 利用自定义函数对分析化学实验数据进行非线性拟合

2.1 离子选择电极连续标准加入法

在离子选择电极多次标准加入法实验中, 通常采用的数据处理方法是格氏作图法或计算机解法^[3]。前者由于需要特殊的格氏图纸, 应用不便, 且手工作图误差较大; 后者需具备一定的编程能力。有报道用Excel软件进行线性拟合^[4], 但该法需多次人工输入 S 的初始值进行比较, 因而耗时繁琐, 且不直观。利用Origin软件进行非线性拟合, 可以方便快捷地求得各参数以及未知液的浓度值。

在离子强度固定的条件下, 连续向未知浓度为 c_x , 体积为 V_x 的待测试液中加入浓度为 c_s 、体积为 V_i 的标准溶液, 并测得对应电位为 E_i , 则 E_i 与 V_i 之间的关系式为:

$$E_i = K + S \lg \frac{c_x V_x + c_s V_i}{V_x + V_i} \quad (i = 0, 1, 2, \dots, n) \quad (1)$$

令 $y = E_i$, $x = V_i$, 得到Origin非线性拟合表达式:

$$y = K + S * \log_{10}((C_x * V_x + C_s * x) / (V_x + x)) \quad (2)$$

将表1中标准溶液浓度和待测液体积代入式(2), 得Origin表达式:

$$y = K + S * \log_{10}((C_x * 50 + 0.1 * x) / (50 + x)) \quad (3)$$

表1 离子选择电极连续标准加入法测定数据*

序号	V_i/mL	E_i/mV	序号	V_i/mL	E_i/mV
1	0	-65.0	4	0.3	-53.9
2	0.1	-60.7	5	0.4	-51.2
3	0.2	-57.1	6	0.5	-48.7

*引用自参考文献[3]样号1的实验数据: $V_x=50.00 \text{ mL}$, $C_s=0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

按1.1建立拟合函数, 将式(3)输入自定义函数公式编辑框, 其中参数分别为 K 、 S 、 c_x 。

按1.2对表1中 V_i 和 E_i 两列实验数据进行拟合, 得到如图1所示的拟合曲线。拟合结果为: $K(\text{mV})=100.32\pm 3.00$, $S=55.15\pm 1.24$, $c_x(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})=1.006\times 10^{-3}\pm 3.1\times 10^{-5}$, 与文献[3]自行编程运算所得结果一致。且应用Origin软件不需编写程序, 易于学习掌握。

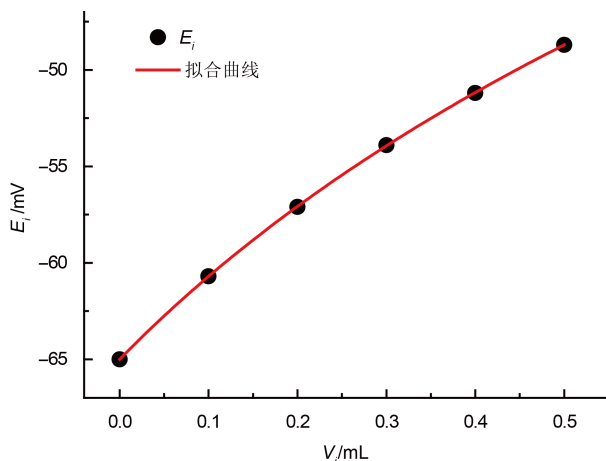


图1 标准加入法数据点和自定义非线性拟合曲线

2.2 分光光度法测定弱酸解离常数

酸碱指示剂及金属指示剂为有机弱酸, 利用分光光度法测定其解离常数的基本原理是基于这些指示剂的酸型和碱型具有不同颜色即具有不同的吸收光谱。通常的实验步骤是: 配制一系列总浓度 c 相等而pH不同的弱酸HL溶液, 在某一固定波长下, 用1.0 cm比色皿测定各溶液的吸光度 A , 并用酸度计测量各溶液的pH。

各溶液的吸光度为:

$$A = \varepsilon_{\text{HL}}[\text{HL}] + \varepsilon_{\text{L}^-}[\text{L}^-] = \varepsilon_{\text{HL}} \frac{[\text{H}^+]\cdot c}{[\text{H}^+] + K_a} + \varepsilon_{\text{L}^-} \frac{K_a \cdot c}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (4)$$

假设高酸度时溶液中该弱酸只以HL型体存在, 那么

$$A_{\text{HL}} = \varepsilon_{\text{HL}}[\text{HL}] \approx \varepsilon_{\text{HL}} \cdot c \quad (5)$$

同理, 碱性介质中:

$$A_{\text{L}^-} = \varepsilon_{\text{L}^-}[\text{L}^-] \approx \varepsilon_{\text{L}^-} \cdot c \quad (6)$$

将式(5)、式(6)整理代入式(4), 得:

$$A = \frac{[\text{H}^+]\cdot A_{\text{HL}}}{[\text{H}^+] + K_a} + \frac{K_a \cdot A_{\text{L}^-}}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (7)$$

通过将式(7)的非线性函数关系转化为线性关系, 得到线性回归方程后再经计算可求得 K_a ^[5]。

对式(5)、式(6)两式的近似处理而言, 若实验pH范围较宽且最高和最低pH远离 $\text{p}K_a$, 这样的处理误差不大, 反之就有可能引入较大误差。

若用非线性拟合, 视情况既可将 A_{HL} 和 A_{L^-} 值作为已知条件代入公式, 进行单参数拟合(仅有 K_a); 也可将其作为未知参数进行三参数拟合(K_a , A_{HL} 和 A_{L^-})。

令 $y = A$, $x = \text{pH}$, 由式(7)可得Origin非线性拟合表达式为:

$$y = A_{\text{HL}} * 10^{(-x)} / (10^{(-x)} + K_a) + A_{\text{L}^-} * K_a / (10^{(-x)} + K_a) \quad (8)$$

图2(a)为不同pH条件下测得的510 nm处甲基橙溶液的吸光度 A , 以及对此数据采用单参数和三参数进行非线性拟合所得的拟合曲线。拟合结果见表2。非线性拟合的Adj. R-Square(校正决定系数)值反映了拟合结果的好坏, 越接近1, 说明拟合结果越好。前例离子选择电极连续标准加入法中Adj. R-Square值高达0.99998, 说明实验数据非常理想, 因此数据点与拟合曲线几乎完全吻合(图1); 而本例中Adj. R-Square值约0.99, 由图2(a)可见个别数据点不在拟合曲线上, 说明实验数据相对较差。因此, 采用Origin自定义非线性拟合既方便了作图, 又能准确计算实验结果(即拟合所得参数), 同时根据Adj. R-Square值还能对实验数据进行评价。此外, 本例中单参数拟合结果不如三参数拟合, 这是由于单参数拟合是将pH 2.35的吸光度值作为 A_{HL} , 但在此pH下, 酸式HL的分布分数约为95%, 因此造成一定误差。

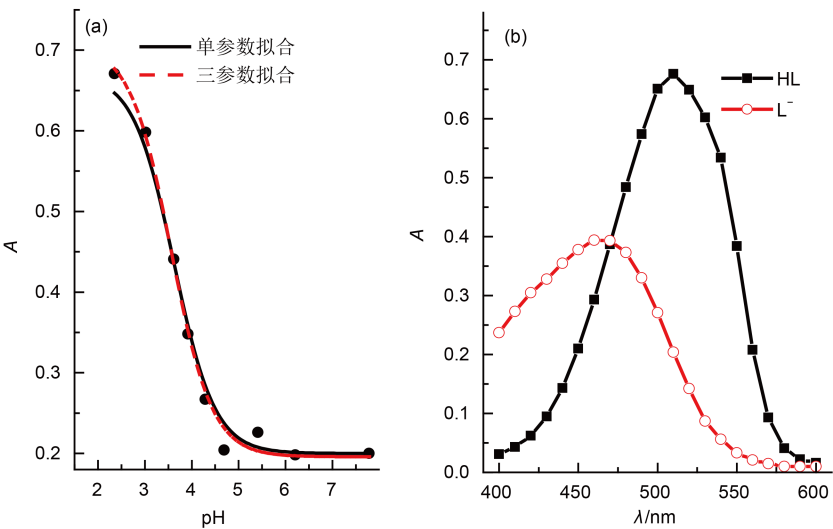


图2 分光光度法测定甲基橙解离常数
(a) 甲基橙溶液510 nm波长处的吸光度 A 与pH的关系; (b) 甲基橙酸型和碱型的吸收光谱

表2 分光光度法测定甲基橙解离常数实验数据的非线性拟合结果

拟合方式	K_a	A_{HL}	A_{L^-}	Adj. R-Square
三参数拟合	$(2.78 \pm 0.36) \times 10^{-4}$	0.707 ± 0.017	0.196 ± 0.008	0.9924
单参数拟合	$(2.41 \pm 0.24) \times 10^{-4}$			0.98913

值得指出的是测定波长的选择。一些教材强调要在弱酸的酸式HL或碱式 L^- 最大吸收波长处进行测定^[5], 这一观点显然是不妥的。理论上说, 在吸收光谱范围内除了等吸收点波长外, 选择其余任何波长下均可进行测定, 但宜选择在酸碱两种型体摩尔吸光系数相差较大处, 以提高测定的准确度。从图2(b)可知, 甲基橙酸式、碱式最大吸收波长和等吸收点波长分别为510 nm、460 nm和470 nm。显然, 碱式最大吸收波长与等吸收点波长接近, 若选择在此波长下测定, 则吸光度随pH变化不明显, 测定误差较大。文中选择在酸式最大吸收波长510 nm处测定是适合的, 但并非仅能在此波长下测定。实际上在510–540 nm波长范围内, 吸光度随pH变化均较大, 故在此范围任一波长下测定均可。

2.3 配合物稳定系数的测定——等摩尔连续变化(Job)法

以1:1型配合物为例:



其中M为金属离子, R为配位体。

依据等摩尔连续变化法的基本原理, $c_M + c_R = c$ (常数)。若M的初始浓度为 xc , 则R的初始浓度为 $(1-x)c$, 其中 $x = c_M/c$ 。那么达到平衡时: $[M] = xc - [MR]$, $[R] = (1-x)c - [MR]$ 。于是,

$$K = \frac{[MR]}{(xc - [MR])((1-x)c - [MR])} \quad (9)$$

整理, 得:

$$[MR]^2 - (c + \frac{1}{K})[MR] + xc(1-x) = 0 \quad (10)$$

式(10)的解为:

$$[MR] = \frac{1}{2} \left(c + \frac{1}{K} - \sqrt{(c + \frac{1}{K})^2 - 4xc^2(1-x)} \right) \quad (11)$$

选择一定的波长使吸光度 A 与 $[MR]$ 成线性关系, 且M、R无吸收, 则吸光度为:

$$A = \varepsilon_{MR} \cdot [MR] \quad (12)$$

设 A_0 为M与R全部配合, 即 $[MR] = c/2$ 时的吸光度, 有:

$$\varepsilon_{MR} = \frac{2A_0}{c} \quad (13)$$

由式(12)和式(13)得:

$$A = \frac{2A_0}{c} [MR] \quad (14)$$

将式(11)代入式(14), 并令吸光度 $A=y$, 则Origin非线性拟合表达式为:

$$y = A_0/c * (c + 1/K - \sqrt{(c + 1/K)^2 - 4*x*c^2*(1-x)}) \quad (15)$$

将已知条件总浓度 c 代入式(15)建立自定义拟合函数, 据此对数据进行非线性拟合就能求得配合物稳定常数 K 和 A_0 。

等摩尔连续变化法是测定配位比低的配合物组成最常用的方法之一, 但若采用作图法求稳定常数则误差较大。如图3所示, 作图法所得(曲线两边直线延长线的交点) A' 与非线性拟合求得的 A_0 相差较大。这是由于作图法假设前4-5个数据点 $[MR] = c_M$ 、后4-5个数据点 $[MR] = c_L$ 。因为未考虑所形成配合物的离解, 故 A' 总是低于真实值, 据此求得的稳定常数值就会偏高。当稳定常数 K 较小时, 这一影响尤甚。而采用非线性拟合则不受此影响, 因而减小了数据处理的误差, 可获得更为准确的实验结果。

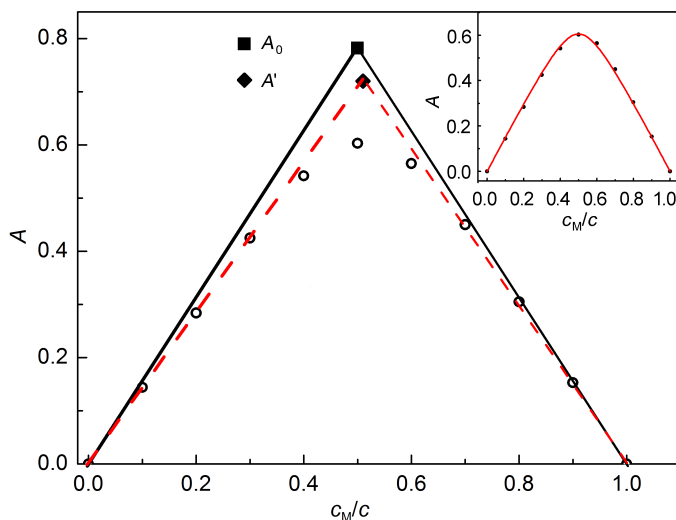


图3 等摩尔连续变化法测定磺基水杨酸铜稳定常数

A_0 , A' 分别为非线性拟合所得和作图所得 $[MR] = c/2$ 时所对应的吸光度。右上插图实验数据点和非线性拟合曲线。

3 结 论

采用Origin软件进行自定义非线性拟合时, 不必编写复杂的计算机程序, 只需推导出两组实验数据之间正确的函数关系式, 即可建立自定义函数并对实验数据进行拟合。当实验方案有所变化(如改变了标准溶液的浓度等)时, 只需调用已建立好的函数并修改相应的常数项, 就能对新的实验数据进行拟合。运用Origin软件简化了数据处理的过程, 提高了数据处理的准确度, 还可对实验结果进行评价。

非线性拟合的基本思想是通过迭代计算的方式使得拟合函数和数据之间的残差最小(chi-square minimization), 从而求得拟合函数中的参数。在科研领域中非线性拟合的应用非常广泛, 如在超分子化学中对结合常数的研究就采用非线性回归分析^[6]。因此在分析化学实验教学中引入Origin软件自定义非线性拟合进行数据处理, 对培养学生数据处理科学化的思想以及与今后科研工作的衔接均大有裨益。

参 考 文 献

- [1] 龚林波, 王聪玲, 谢 音, 吴卫兵. 大学化学, **2008**, 23 (3), 36.
- [2] 张素霞, 唐意红, 鲁 彦. 理化检验-化学分册, **2014**, 50 (1), 105.
- [3] 黄 坚. 分析化学, **1986**, 14 (8), 579.
- [4] 王长发. 大学化学, **2008**, 23 (4), 51.
- [5] 华东理工大学分析化学教研组, 四川大学工科化学基础课程教学基地. 分析化学. 第6版. 北京: 高等教育出版社, 2009.
- [6] Thordarson, P. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 1305.