

DOI: 10.13382/j.jemi.B2103972

# 基于 OLS 法及改进 LM 法的 ICP-AES 非线性标准曲线拟合方法研究\*

黄静<sup>1,2</sup> 廉小亲<sup>1,2</sup> 陈彦铭<sup>1,2</sup> 刘钰<sup>1,2</sup> 龚永罡<sup>1,2</sup> 霍亮生<sup>1,2</sup>(1. 北京工商大学 人工智能学院 北京 100048; 2. 北京工商大学 中国轻工业工业互联网与  
大数据重点实验室 北京 100048)

**摘要:**针对电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)分析过程中出现的元素浓度-光强关系的非线性标准曲线,提出基于正交最小二乘法(OLS)及改进LM(Levenberg-Marquardt)算法的标准曲线拟合方法,以实现元素浓度的准确分析。采用二次多项式、三次多项式、Limbek表达式、Lwin表达式作为标准曲线的非线性模型,以适用不同数据的分布特点。依据各表达式在拟合过程中的损失函数特性,对二次、三次多项式利用OLS法计算其最优拟合参数,对Limbek、Lwin表达式利用改进LM法得到其最优拟合参数,实现标准曲线的拟合。针对Sb、Cd、Sn、Mo、Ni、Ba元素的一系列不同浓度标准样品的光强实测数据,进行上述方法的标准曲线拟合实验。实验结果表明,各元素的浓度-光强数据均可拟合得到决定系数在0.999以上的非线性标准曲线,且标准曲线对于已知数据点的拟合浓度的相对误差均在 $\pm 5\%$ 。

**关键词:** ICP-AES;改进LM算法;OLS法;非线性标准曲线

**中图分类号:** TP301.6 **文献标识码:** A **国家标准学科分类代码:** 510.40

## Research on nonlinear standard curve fitting method of ICP-AES based on OLS algorithm and improved LM algorithm

Huang Jing<sup>1,2</sup> Lian Xiaoqin<sup>1,2</sup> Chen Yanming<sup>1,2</sup> Liu Yu<sup>1,2</sup> Gong Yonggang<sup>1,2</sup> Huo Liangsheng<sup>1,2</sup>

(1. School of Artificial Intelligence, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;

2. China Light Industry Key Laboratory of Industrial Internet and Big Data, Beijing Technology and  
Business University, Beijing 100048, China)

**Abstract:** Aiming at the non-linear standard curve of the relationship between concentration and light intensity in the ICP-AES analysis process, a standard curve fitting method based on the OLS algorithm and the improved LM algorithm is proposed to realize the accurate analysis of element concentration. Quadratic polynomial, cubic polynomial, limbek expression and Lwin expression are used as the nonlinear model of the standard curve to suit the distribution characteristics of different data. According to the loss function characteristics of each expression in the fitting process, the OLS algorithm is used to calculate the optimal fitting parameters of quadratic and cubic polynomials, and the improved LM algorithm is used to obtain the optimal fitting parameters of limbek and Lwin expressions, so as to realize the fitting of standard curve. The light intensity measured data of a series of standard samples with different concentrations of Sb, Cd, Sn, Mo Ni and Ba elements are used to carry out the standard curve fitting experiment of the above method. The experimental results show that the concentration-light intensity data of each element can be fitted to obtain a nonlinear standard curve with a  $R^2$  above 0.999, and the relative error of the fitted concentration of the standard curve to the known data points is within  $\pm 5\%$ .

**Keywords:** ICP-AES; improved LM Algorithm; OLS algorithm; nonlinear standard curve

## 0 引言

电感耦合等离子体原子发射光谱分析法(inductively coupled plasma atomic emission spectrometer, ICP-AES)是现代分析化学领域中不可缺少的重要分析手段,用于测定混合溶液中的元素浓度,现被广泛应用<sup>[1-3]</sup>。该方法需通过 ICP-AES 系统测定待测样品中待测元素的光谱峰值强度,并在系统上位机中将光谱强度代入该元素的标准曲线,得到元素浓度。因此标准曲线是元素浓度定量分析的依据,在整个 ICP-AES 分析过程中至关重要。

标准曲线是关于待测元素的浓度-光强关系曲线,在一定浓度范围内,元素浓度与光强成线性关系<sup>[4]</sup>。然而在超出该浓度范围后,一些元素的标准曲线会发生弯曲<sup>[5-6]</sup>。在此情况下,使用线性标准曲线将造成元素浓度分析误差。针对这一情况,理化分析中通常将高浓度待测溶液进行多次稀释,使待测元素的浓度能够适用于该元素的线性浓度范围,然而这种方法在操作中极易引入新的误差<sup>[7]</sup>。选择适当的非线性模型进行标准曲线的拟合,能够快速有效的得到较精准的元素浓度定量分析依据,减小分析误差。

针对非线性标准曲线,Limbeck 等<sup>[8]</sup>在早期提出了 Limbeck 表达式,Kabaila 等<sup>[9]</sup>提出了 Lwin 表达式,可以较好的适应不同弯曲程度的非线性标准曲线。张颖等<sup>[10]</sup>利用 Origin 软件对 Cu 元素在较宽浓度范围内进行了二次多项式、Limbeck 表达式等不同形式的标准曲线拟合实验。李宏等<sup>[11]</sup>通过对 Cu、Fe 等元素的非线性标准曲线拟合实验,讨论了非线性标准曲线与线性标准曲线定量结果的差异性,验证了非线性标准曲线的可用性。然而,这些研究多借助数据分析软件,较少讨论非线性标准曲线的拟合方法,因此给 ICP-AES 系统元素数据分析过程中非线性标准曲线的应用带来不便。

为提升非线性模型应用便捷性,本文以二次多项式、三次多项式、Limbeck 表达式及 Lwin 表达式作为标准曲线的非线性模型,以适应不同的曲线弯曲情况。同时,针对二次、三次多项式基于正交最小二乘(orthogonal least square, OLS)法进行标准曲线拟合。针对 Limbeck、Lwin 表达式无法直接利用 OLS 法进行拟合的情况,设计基于改进 LM(Levenberg-Marquardt)算法的非线性标准曲线拟合方法,并通过实验验证方法可行性,为非线性标准曲线在 ICP-AES 分析中的应用开发奠定基础。

## 1 ICP-AES 非线性标准曲线

标准曲线由一系列不同浓度的标准溶液,在待测元素特征波长处测得的峰值光强,及其浓度形成的二维坐

标点拟合而成。根据比尔定律,元素浓度与光强在一定浓度范围内成线性关系<sup>[12]</sup>,其标准曲线可表示为:

$$f(I|\boldsymbol{\beta}) = a_0 + a_1 I \quad (1)$$

式中: $I$ 表示待测元素在其特征波长处测定的峰值光强; $\boldsymbol{\beta} = [a_0, a_1]^T$ 是由标准曲线的拟合参数形成的拟合参数向量。

但在实际的应用过程中,由于 ICP 光谱仪存在自吸现象<sup>[13]</sup>,导致在较高浓度范围内,一些元素的光强测量结果发生下降,进而导致浓度-光强关系不再保持线性。此时标准曲线可能适应多种非线性表达式,为了获得较精准的拟合曲线,需以不同非线性表达式作为目标模型,对实验数据进行标准曲线的拟合,以选取最优模型作为当前待测元素的标准曲线。

本文针对表 1 中常用非线性表达式进行标准曲线拟合方法的研究,以尽可能多的适应标准曲线的不同弯曲情况。表 1 中各式的拟合参数向量可表示为  $\boldsymbol{\beta} = [a_0, a_1, \dots, a_j, \dots, a_M]^T$ ,其中  $M$  在二次多项式和 Limbeck 表达式中取 2,在三次多项式和 Lwin 表达式中取 3。

表 1 非线性标准曲线表达式

Table 1 Nonlinear Standard Curve expression

名称	非线性标准曲线表达式
二次多项式	$f(I \boldsymbol{\beta}) = a_0 + a_1 I + a_2 I^2$
三次多项式	$f(I \boldsymbol{\beta}) = a_0 + a_1 I + a_2 I^2 + a_3 I^3$
Limbeck 表达式	$f(I \boldsymbol{\beta}) = \frac{I}{a_0 + a_1 I + a_2 I^2}$
Lwin 表达式	$f(I \boldsymbol{\beta}) = a_0 + a_1 I + a_2 I^{a_3}$

## 2 非线性标准曲线的拟合

在 ICP-AES 分析中,标准曲线的精确度影响了元素浓度分析结果的准确度。通过对不同形式标准曲线的拟合参数最优解进行求解,实现非线性标准曲线的拟合,进而得到较高精度的元素标准曲线。

多项式类型的标准曲线拟合问题实质上是一种线性最小二乘问题,而 OLS 法是解决线性最小二乘问题的经典算法,该算法以拟合数据点的估计值和实际值的残差平方和最小值为损失函数,并可通过损失函数快速简便地求解拟合参数的最优值<sup>[14-15]</sup>。因此针对二次、三次多项式的标准曲线采用 OLS 法进行拟合。而以 Limbeck、Lwin 表达式为目标模型的曲线拟合问题是一种非线性最小二乘问题,因此无法通过最小二乘法直接求解拟合参数。针对这一情况,本文利用改进 LM 算法在全局寻优上的良好特性<sup>[16]</sup>,通过迭代的方式得到最优的拟合参数,进而拟合非线性标准曲线。

### 2.1 基于 OLS 法的非线性标准曲线拟合方法

OLS 法对多项式关系的曲线进行拟合时,需要首先针对目标关系式列写损失函数,损失函数如式(2)所示。

$$F(\boldsymbol{\beta}) = \min \sum_{i=1}^n r_i(\boldsymbol{\beta})^2 \quad (2)$$

式中:  $r_i(\boldsymbol{\beta})$  为第  $i$  个光强数据点  $I_i$  处对应的浓度实际值  $c_i$  与估计值  $f(I_i | \boldsymbol{\beta})$  的残差,其表达式如式(3)所示。

$$r_i(\boldsymbol{\beta}) = c_i - f(I_i | \boldsymbol{\beta}) \quad (3)$$

为求得拟合参数最优解,将式(2)对拟合参数向量  $\boldsymbol{\beta}$  的各分量求偏导,整理得到非齐次线性方程组如式(4)所示。

$$\begin{cases} a_0 n + a_1 \sum_{i=1}^n I_i + \dots + a_M \sum_{i=1}^n I_i^M = \sum_{i=1}^n c_i \\ a_0 \sum_{i=1}^n I_i + a_1 \sum_{i=1}^n I_i^2 + \dots + a_M \sum_{i=1}^n I_i^{M+1} = \sum_{i=1}^n c_i I_i \\ \vdots \\ a_0 \sum_{i=1}^n I_i^M + a_1 \sum_{i=1}^n I_i^{M+1} + \dots + a_M \sum_{i=1}^n I_i^{2M} = \sum_{i=1}^n c_i I_i^M \end{cases} \quad (4)$$

为了简便求解线性方程组,将式(4)整理为矩阵形式,如式(5)所示。

$$\begin{bmatrix} n & \sum_{i=1}^n I_i & \dots & \sum_{i=1}^n I_i^M \\ \sum_{i=1}^n I_i & \sum_{i=1}^n I_i^2 & \dots & \sum_{i=1}^n I_i^{M+1} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_{i=1}^n I_i^M & \sum_{i=1}^n I_i^{M+1} & \dots & \sum_{i=1}^n I_i^{2M} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \vdots \\ a_M \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n c_i \\ \sum_{i=1}^n c_i I_i \\ \vdots \\ \sum_{i=1}^n c_i I_i^M \end{bmatrix} \quad (5)$$

由式(5)可知,损失函数偏导数所构成的线性方程组中,拟合参数  $a_0 \sim a_M$  的系数皆由已知数据点的横纵坐标值计算而成,不包含待求解的拟合参数。因此式(5)的方程组可以通过对该方程组所组成的增广矩阵进行高斯消元的方式,直接求解得到多项式形式标准曲线的拟合参数向量。其中增广矩阵如式(6)所示,高斯消元法求解过程本文不作赘述。

$$\begin{bmatrix} n & \sum_{i=1}^n I_i & \dots & \sum_{i=1}^n I_i^M & \sum_{i=1}^n c_i \\ \sum_{i=1}^n I_i & \sum_{i=1}^n I_i^2 & \dots & \sum_{i=1}^n I_i^{M+1} & \sum_{i=1}^n c_i I_i \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \sum_{i=1}^n I_i^M & \sum_{i=1}^n I_i^{M+1} & \dots & \sum_{i=1}^n I_i^{2M} & \sum_{i=1}^n c_i I_i^M \end{bmatrix} \quad (6)$$

$$\mathbf{g}_j = \frac{\partial F(\boldsymbol{\beta})}{\partial a_j} \Big|_{\boldsymbol{\beta} = \boldsymbol{\beta}_k} = 2 \sum_{i=1}^n (c_i - f(I_i | \boldsymbol{\beta}_k)) \cdot \frac{\partial r_i(\boldsymbol{\beta})}{\partial a_j} \Big|_{\boldsymbol{\beta} = \boldsymbol{\beta}_k} = 2 \sum_{i=1}^n r_i(\boldsymbol{\beta}_k) \cdot \frac{\partial r_i(\boldsymbol{\beta})}{\partial a_j} \Big|_{\boldsymbol{\beta} = \boldsymbol{\beta}_k} \quad (11)$$

### 2.2 基于改进 LM 算法的非线性标准曲线拟合方法

在非线性拟合中,改进 LM 算法结合了高斯-牛顿法和梯度下降法的优势,不仅可有效避免病态非线性最小二乘拟合问题的发生,而且具有较好的全局及二次收敛性<sup>[17-18]</sup>。

#### 1) LM 算法

利用 LM 算法对 Limbek、Lwin 表达式形式的标准曲线最小二乘拟合时,其损失函数仍如式(2)所示,但其损失函数的偏导数中,拟合参数  $a_0 \sim a_M$  的系数包含待求解的拟合参数,无法直接求解。因此采用二阶泰勒级数展开式近似替代损失函数。在任一迭代轮次中,式(2)在  $\boldsymbol{\beta}_k + \Delta\boldsymbol{\beta}_k$  处的二阶泰勒级数展开式如下:

$$F(\boldsymbol{\beta}_k + \Delta\boldsymbol{\beta}_k) \approx F(\boldsymbol{\beta}_k) + \mathbf{g}_k^T \cdot \Delta\boldsymbol{\beta}_k + \frac{1}{2} \cdot (\Delta\boldsymbol{\beta}_k)^T \cdot \mathbf{H}_k \cdot \Delta\boldsymbol{\beta}_k \quad (7)$$

式中:  $\Delta\boldsymbol{\beta}_k$ 、 $\mathbf{H}_k$ 、 $\mathbf{g}_k$  分别为第  $k$  轮迭代的拟合参数更新向量、哈森矩阵及梯度向量。其中  $\mathbf{H}_k$  可由第  $k$  轮迭代的雅各比矩阵  $\mathbf{J}_k$  近似表示为式(8),雅各比矩阵定义如式(9)所示,  $\mathbf{g}_k$  表达式如式(10)所示。

$$\mathbf{H}_k = \mathbf{J}_k^T \mathbf{J}_k \quad (8)$$

$$\mathbf{J}_k = \begin{bmatrix} \left. \frac{\partial r_1(\boldsymbol{\beta})}{\partial a_0} \right|_{\boldsymbol{\beta} = \boldsymbol{\beta}_k} & \left. \frac{\partial r_1(\boldsymbol{\beta})}{\partial a_1} \right|_{\boldsymbol{\beta} = \boldsymbol{\beta}_k} & \dots & \left. \frac{\partial r_1(\boldsymbol{\beta})}{\partial a_M} \right|_{\boldsymbol{\beta} = \boldsymbol{\beta}_k} \\ \left. \frac{\partial r_2(\boldsymbol{\beta})}{\partial a_0} \right|_{\boldsymbol{\beta} = \boldsymbol{\beta}_k} & \left. \frac{\partial r_2(\boldsymbol{\beta})}{\partial a_1} \right|_{\boldsymbol{\beta} = \boldsymbol{\beta}_k} & \dots & \left. \frac{\partial r_2(\boldsymbol{\beta})}{\partial a_M} \right|_{\boldsymbol{\beta} = \boldsymbol{\beta}_k} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \left. \frac{\partial r_n(\boldsymbol{\beta})}{\partial a_0} \right|_{\boldsymbol{\beta} = \boldsymbol{\beta}_k} & \left. \frac{\partial r_n(\boldsymbol{\beta})}{\partial a_1} \right|_{\boldsymbol{\beta} = \boldsymbol{\beta}_k} & \dots & \left. \frac{\partial r_n(\boldsymbol{\beta})}{\partial a_M} \right|_{\boldsymbol{\beta} = \boldsymbol{\beta}_k} \end{bmatrix} \quad (9)$$

$$\mathbf{g}_k = \frac{1}{2} \left[ \left. \frac{\partial F(\boldsymbol{\beta})}{\partial a_0} \right|_{\boldsymbol{\beta} = \boldsymbol{\beta}_k}, \left. \frac{\partial F(\boldsymbol{\beta})}{\partial a_1} \right|_{\boldsymbol{\beta} = \boldsymbol{\beta}_k}, \dots, \left. \frac{\partial F(\boldsymbol{\beta})}{\partial a_M} \right|_{\boldsymbol{\beta} = \boldsymbol{\beta}_k} \right]^T \quad (10)$$

式中:梯度向量任一元素  $\mathbf{g}_j$  为损失函数  $F(\boldsymbol{\beta})$  对拟合参数  $a_j$  求导所得的偏导数,在  $\boldsymbol{\beta}_k$  处的取值,其表达式如式(11)所示。

由式(9)~(11)可知,梯度向量又可以表示为雅各比矩阵  $J_k$  的转置与残差矩阵  $r(\beta_k)$  的乘积,如式(12)所示。

$$g_k = J_k^T r(\beta_k) \quad (12)$$

其中,  $r(\beta_k)$  是第  $k$  轮迭代中,  $n$  个光强数据点对应的浓度实际值与估计值的残差所构成的列向量,可表示为:

$$r(\beta_k) = \begin{bmatrix} (c_1 - f(I_1 | \beta_k)) \\ (c_2 - f(I_2 | \beta_k)) \\ \vdots \\ (c_n - f(I_n | \beta_k)) \end{bmatrix} \quad (13)$$

为求得  $\Delta\beta_k$  使得  $F(\beta_k + \Delta\beta_k)$  达到最小,需求  $F(\beta + \Delta\beta)$  在  $\Delta\beta = \Delta\beta_k$  处的导数,如式(14)所示。

$$\frac{dF(\beta + \Delta\beta)}{d\Delta\beta} \Big|_{\beta = \beta_k} = g_k + H_k \cdot \Delta\beta_k = 0 \quad (14)$$

将式(8)和(12)代入式(14)并整理,可得更新向量  $\Delta\beta_k$  如式(15)所示,此更新公式也称为高斯-牛顿法。

$$\Delta\beta_k = - (J_k^T J_k)^{-1} J_k^T r(\beta_k) \quad (15)$$

则第  $k+1$  轮拟合参数向量  $\beta_{k+1}$  可根据第  $k$  轮更新向量,由式(16)计算得到。

$$\beta_{k+1} = \beta_k + \Delta\beta_k \quad (16)$$

此时,为了避免因  $J^T J$  接近奇异矩阵而导致的函数迭代发散问题,LM 算法在现有迭代公式的基础上,对更新向量引入阻尼因子  $\mu_k$ ,使更新向量如下:

$$\Delta\beta_k = - (J_k^T J_k + \mu_k E)^{-1} J_k^T r(\beta_k) \quad (17)$$

传统 LM 方法常取  $\mu_k$  为一较小常数,然而这样只能发挥其阻止病态矩阵的功能,而忽略另一作用,即阻尼因子对迭代公式中的梯度下降成分和高斯-牛顿成分主导关系的调节作用。当  $\mu_k$  取值较大时,式(17)接近梯度下降法;当  $\mu_k$  取值较小时,高斯-牛顿法在式(17)中发挥更大的作用,这样的更新方法有助于算法快速收敛至全局极小值<sup>[19]</sup>。因此,对阻尼因子的动态调节方法至关重要。

## 2) 改进 LM 算法

为了合理调节阻尼因子,使算法获得全局收敛解, Fan 等<sup>[20]</sup>引入信赖域半径  $\alpha_k$ , 阻尼因子如下所示:

$$\mu_k = \alpha_k \|r(\beta_k)\| \quad (18)$$

式(18)中:  $\|r(\beta_k)\|$  表示第  $k$  轮残差矩阵  $r(\beta_k)$  的二范数,  $\alpha_k$  根据损失函数的实际减小值与理想减少值的比值  $p_k$  调整,  $p_k$  表达式如式(19)所示,调整策略如式(20)所示。

$$p_k = \frac{\|r(\beta_k)\|^2 - \|r(\beta_k + \Delta\beta_k)\|^2}{\|r(\beta_k)\|^2 - \|r(\beta_k) + J_k \Delta\beta_k\|^2} \quad (19)$$

$$\alpha_{k+1} = \begin{cases} 10\alpha_k, p_k < 0.28 \\ \alpha_k, 0.28 \leq p_k \leq 0.8 \\ 0.1\alpha_k, p_k > 0.8 \end{cases} \quad (20)$$

除此以外,为了避免错误更新向量致使损失函数上升,从而导致算法发散或效率低下,改进 LM 算法中仅采纳使损失函数下降的更新向量,其迭代更新方法如下:

$$\beta_{k+1} = \begin{cases} \beta_k + \Delta\beta_k, p_k > 0 \\ \beta_k, p_k < 0 \end{cases} \quad (21)$$

## 3) 改进 LM 算法的实现

改进 LM 算法实现 Limbek、Lwin 表达式的标准曲线拟合步骤如下:

(1) 获取用于拟合标准曲线的浓度-光强数据坐标,并确定当前目标表达式。

(2) 初始化拟合参数向量  $\beta_k$ 、信赖域半径  $\alpha_k$ , 设置最大迭代次数  $k_{\max}$ 、算法目标精度  $e$ , 令当前迭代次数  $k=0$ 。

(3) 按照式(13)及(18)计算第  $k$  轮迭代的残差矩阵  $r(\beta_k)$  及阻尼因子  $\mu_k$ 。

(4) 依据式(9)计算当前雅各比矩阵  $J_k$ , 并依据式(17)计算更新向量  $\Delta\beta_k$ 。

(5) 根据式(19)计算当前轮次损失函数的实际减小值与理想减少值的比值  $p_k$ 。

(6) 根据式(20)更新信赖域半径为  $\alpha_{k+1}$ , 并依据式(21)更新拟合参数向量为  $\beta_{k+1}$ 。

(7) 计算当前梯度向量长度  $\|g_k\|$ , 判断当前梯度向量长度是否小于目标精度  $e$ , 或当前迭代次数  $k$  是否大于最大迭代次数  $k_{\max}$ , 如果符合任一条件则迭代结束,否则令  $k=k+1$ , 重新进入步骤(3)。

## 3 实验验证

### 3.1 实验数据

本文利用 C# 语言实现基于 OLS 法及改进 LM 算法的非线性标准曲线拟合方法,在 Visual Studio 2019 编程平台进行非线性标准曲线拟合实验。针对 Sb、Cd、Sn、Mo、Ni、Ba 元素的 5 个不同浓度及其实测光强所形成的浓度-光强二维坐标数据,进行不同表达式形式的非线性标准曲线拟合实验,并对其拟合结果进行观察与讨论。Sb、Cd、Sn、Mo、Ni、Ba 元素在不同浓度处的光强数据如表 2 所示。

### 3.2 实验结果

针对表 2 所示的各元素二维坐标点,分别进行二次多项式、三次多项式、Limbek 表达式、Lwin 表达式这 4 类形式的标准曲线拟合,得到各元素曲线拟合结果分别如图 1~6 所示。

表 2 各元素光强实测数据

Table 2 Measured data of light intensity of each element

浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	各元素光强					
	Sb	Cd	Sn	Mo	Ni	Ba
0	5	33	24	43	67	31
2	253	375	210	774	910	366
5	715	920	765	1 896	2 213	1 095
10	1 529	1 689	1 930	3 831	4 786	2 203
20	2 767	3 211	4 015	6 942	9 976	4 788

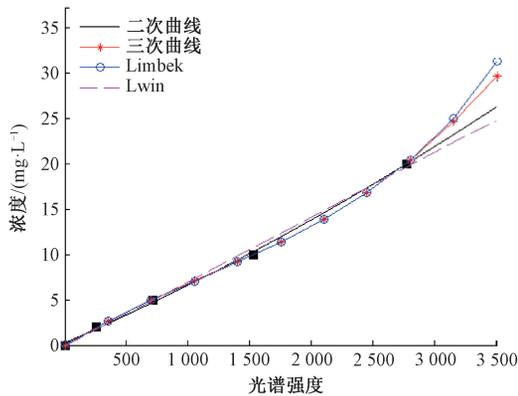


图 1 Sb 元素标准曲线拟合结果

Fig. 1 Sb element standard curve fitting results

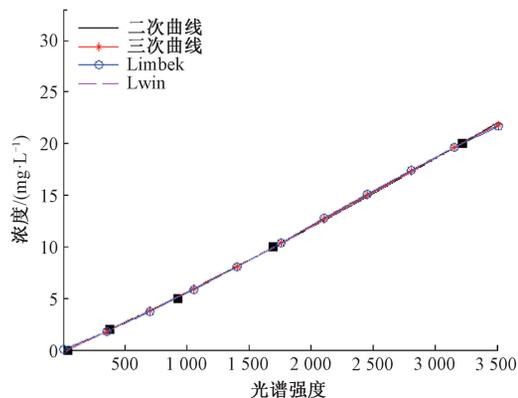


图 2 Cd 元素标准曲线拟合结果

Fig. 2 Cd element standard curve fitting results

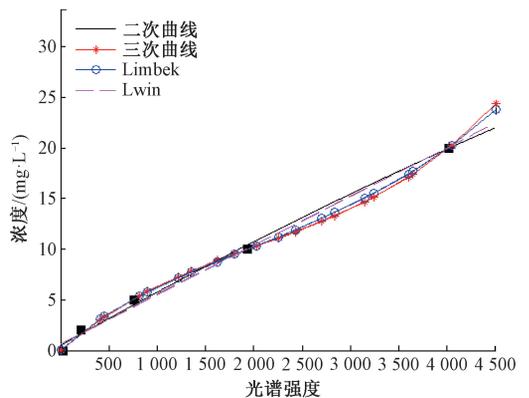


图 3 Sn 元素标准曲线拟合结果

Fig. 3 Sn element standard curve fitting results

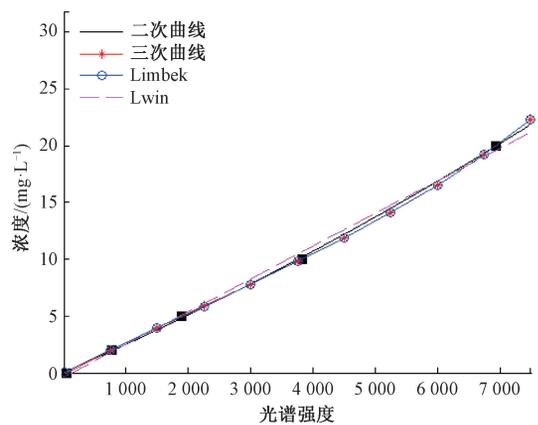


图 4 Mo 元素标准曲线拟合结果

Fig. 4 Mo element standard curve fitting results

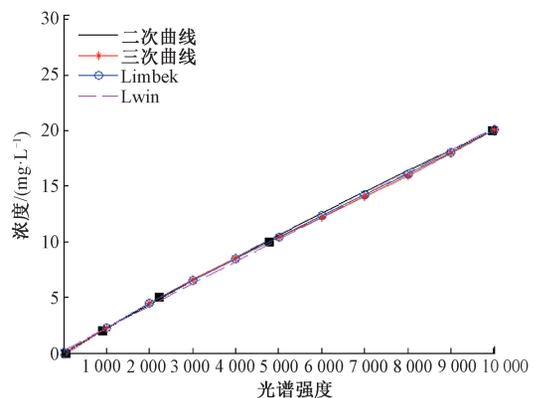


图 5 Ni 元素标准曲线拟合结果

Fig. 5 Ni element standard curve fitting results

由图 1~6 可知, Sb、Cd、Sn、Mo、Ni、Ba 六个元素均可通过本文方法找到适应自身数据特点的非线性表达式, 作为标准曲线的模型。其中, Sb、Sn 元素数据适合采用三次多项式和 Limbek 表达式作为其曲线拟合模型; Mo、Ni、Ba 元素数据适合采用二次、三次多项式和 Limbek 表达式作为其曲线拟合模型; Cd 元素数据则对 4 种表达式都适应良好。表 3 给出了各元素不同形式标准曲线的决定系数, 进一步验证这一分析结论。

决定系数用于评价标准曲线拟合优度, 通常要求精

度达到 0.999 以上。由表 3 可知, 各元素的光强-浓度数据拟合线性标准曲线时, 拟合优度均不满足 ICP-AES 分析要求。其中, Sb、Sn 线性拟合优度较差, 此时利用 OLS 法进行三次多项式的标准曲线拟合, 或通过改进 LM 算

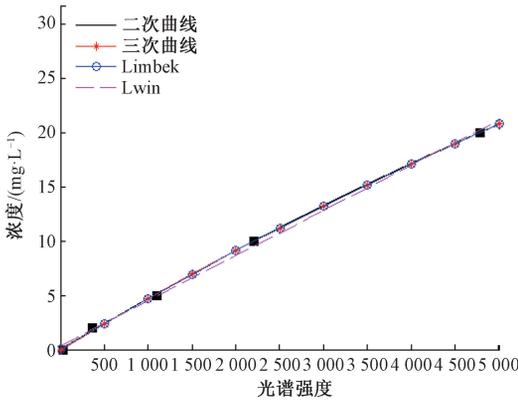


图 6 Ba 元素标准曲线拟合结果

Fig. 6 Ba element standard curve fitting results

表 3 各元素不同标准曲线决定系数

Table 3  $R_2$  of different standard curve of each element

元素名称	各非线性表达式决定系数				
	一次	二次	三次	Limbek	Lwin
Sb	0.996 5	0.998 7	0.999 9	1.000 0	0.996 6
Cd	0.998 9	0.999 8	0.999 9	0.999 9	0.999 9
Sn	0.995 6	0.996 5	0.999 3	0.999 5	0.995 6
Mo	0.997 3	0.999 6	1.000 0	0.999 9	0.997 4
Ni	0.998 7	0.999 7	0.999 9	0.999 8	0.998 7
Ba	0.997 7	0.999 6	0.999 6	0.999 6	0.997 8

法进行 Limbek 表达式的曲线拟合可得到较高的拟合优度,其拟合决定系数均在 0.999 以上。而针对 Cd、Mo、Ni、Ba 元素标准曲线非线性程度较低的情况,采用二次多项式、Lwin 表达式或三次多项式、Limbek 表达式可能得到能够较高的拟合优度。

为了进一步验证拟合曲线的精度,针对决定系数达到 0.999 以上的可用标准曲线进行误差分析。针对表 2 中,6 个元素在 2~20 mg/L 浓度范围内的浓度-光强坐标点,计算元素标准曲线的拟合相对误差,结果如表 4 所示。

由于元素实际浓度为 0 mg/L 时,无法计算标准曲线在该点的拟合相对误差,因此表 4 未给出实际浓度为 0 mg/L 时的相对误差。由表 4 可以看出,拟合优度达到 0.999 以上的标准曲线对各元素浓度的拟合相对误差均在  $\pm 5\%$  内,符合 ICP-AES 的数据分析要求。因此,基于 OLS 法和改进 LM 法可以对不同特点的曲线实现较高精度的拟合。

## 4 结 论

本文针对 ICP-AES 标准曲线非线性模型中,二次、三次多项式与 Limbek、Lwin 表达式拟合特性不同的情况,

表 4 可用标准曲线的拟合浓度相对误差

Table 4 The relative error of the fitted concentration of the available standard curve (%)

元素标准曲线	各数据点误差结果				
	1	2	3	4	
Sb	三次	3.0	-0.8	0.1	0.0
	Limbek	1.8	-0.6	0.1	0.0
Cd	二次	2.9	-3.1	1.0	-0.1
	三次	4.8	-1.8	0.3	0.0
	Limbek	4.0	-0.9	0.1	0.0
Sn	Lwin	4.3	-2.6	0.7	0.0
	三次	4.7	-2.9	0.3	-0.1
Mo	Limbek	4.3	2.6	0.4	0.0
	二次	4.1	4.0	-1.9	0.2
Ni	三次	-1.5	0.4	-0.1	0.0
	Limbek	-2.8	1.1	-0.2	0.0
	二次	1.3	4.0	-1.4	0.1
Ba	三次	-2.6	0.7	-0.8	0.0
	Limbek	-4.8	1.8	-0.2	0.0
	二次	1.2	-2.5	0.2	0.0
	三次	2.7	-3.0	0.4	0.0
	Limbek	3.1	-2.9	0.4	0.0

分别提出了基于 OLS 法和与基于改进 LM 算法的非线性标准曲线拟合方法,并利用 Sb、Cd、Sn、Mo、Ni、Ba 元素的浓度-光强实测坐标数据进行标准曲线拟合实验,实验表明,在实测数据的标准曲线非线性模型未知时,本文提供的 OLS 和改进 LM 算法可通过对多种表达式的拟合,快速确定适用于实测数据的最佳非线性表达式,且非线性表达式适用的情况下,可拟合得到较高精度的标准曲线。因此本方法可有效应用于非线性标准曲线的拟合,为非线性标准曲线的应用开发奠定基础。但受到实验条件限制,本文仅对 Sb、Cd、Sn、Mo、Ni、Ba 元素标准样品的光强实测数据进行非线性标准曲线研究,难以对不同非线性表达式在各元素非线性标准曲线中的应用规律进行较为准确的总结。在今后的研究中,可创造条件采集其他元素标准样品的光强数据,开展元素标准曲线分析研究。

## 参考文献

[ 1 ] 张楠,孙开奇,沙博郁,等. 湿法消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定保健食品中 7 种常见矿物质元素[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(2): 800-804.  
ZHANG N, SUN K Q, SHA B Y, et al. Determination of 7 common mineral elements in health food by wet digestion-inductively coupled plasma emission spectrometry [J]. Journal of Food Safety and Quality Inspection, 2021, 12(2): 800-804.

[ 2 ] 刘春,王丹,刘晓杰,等. ICP-OES 法测定失效稀土催化剂中氧化铝及二氧化硅含量[J]. 稀土, 2021, 42(1): 99-104.  
LIU CH, WANG D, LIU X J, et al. Determination of

- alumina and silica content in spent rare earth catalyst by ICP-OES method [J]. *Rare Earth*, 2021, 42 (1): 99-104.
- [3] 那勃,赫婷婷,殷奕,等. ICP-AES 测定银内胆水杯中有害元素迁移量[J]. *贵金属*,2020,41(S1):177-181.  
NA B, HE T T, YIN Y, et al. ICP-AES determination of the migration of harmful elements in the silver inner cup [J]. *Precious Metals*, 2020, 41(S1): 177-181.
- [4] 姚蒙,王海水. 偏离朗伯比尔定律 NaCl 水溶液的红外光谱合成[J]. *光谱学与光谱分析*,2021,41(1): 65-70.  
YAO M, WANG H S. Infrared spectroscopy synthesis of NaCl aqueous solution deviating from Lambert Beer's law [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(1): 65-70.
- [5] 刘攀,李治亚,杜米芳,等. 氢化物发生电感耦合等离子体发射光谱法测定钢中微量砷[J]. *中国测试*, 2021,47(1):76-81.  
LIU P, LI ZH Y, DU M F, et al. Determination of trace arsenic in steel by hydride generation inductively coupled plasma emission spectrometry [J]. *China Test*, 2021, 47(1): 76-81.
- [6] KORANY M A, IBRAHIM H Z, RAGAB M A A, et al. Derivative-Fourier transforms-polynomial fit; a coupling of interest in common non-ideal cases arises during trace metal analysis using graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *RSC Adv*, 2015, 5 (59): 47866-47875.
- [7] 王斗文,韩大卫,于华. 电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定金属硅中铁含量的不确定度评估[J]. *计量学报*,2005(1):93-96.  
WANG D W, HAN D W, YU H. Evaluation of uncertainty in determination of iron content in metal silicon by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry[J]. *Acta Metrology*, 2005(1): 93-96.
- [8] LIMBEK B E, ROWE C J, WIKINSON J, et al. High-accuracy calibration technique in AA [J]. *Am Lab*, 1978(1): 89.
- [9] KABAILA P, LWIN T, STRODE P. Calibration in atomic absorption spectrometry [J]. *Analyst*, 1987, 112(11): 1541-1546.
- [10] 张颖,黄文耀,吴梦溪,等. Origin 软件在原子吸收光谱标准曲线非线性拟合中的应用[J]. *计算机与应用化学*,2016,33(12):1289-1294.  
ZHANG Y, HUANG W Y, WU M X, et al. Application of origin software in nonlinear fitting of atomic absorption spectrometry standard curve[J]. *Computers and Applied Chemistry*, 2016, 33(12): 1289-1294.
- [11] 李宏,杨坤,雒亚璇,等. 关于线性回归与非线性回归方程对微量元素测定结果影响的初探[J]. *饲料广角*, 2015(11):19-23.  
LI H, YANG K, LUO Y X, et al. A preliminary study on the effects of linear regression and nonlinear regression equations on the determination of trace elements [J]. *Feed Wide Angle*, 2015(11): 19-23.
- [12] MAYERHÖFER T G, POPP J. Beyond Beer's law: Revisiting the Lorentz-Lorenz equation [J]. *Chemical Physics and Physical Chemistry*, 2020, 21 (12): 1218-1223.
- [13] 张丽军. 混凝土外加剂中总碱量的测定操作要点及注意事项[J]. *粉煤灰综合利用*,2014(1):32-35.  
ZHANG L J. Operational points and precautions for the determination of total alkali content in concrete admixtures [J]. *Comprehensive Utilization of Fly Ash*, 2014(1): 32-35.
- [14] 秦海濛,林虎,薛梓,等. 激光跟踪干涉仪在坐标测量机检测中的应用[J]. *计量学报*,2019,40(S1):1-7.  
QIN H M, LIN H, XUE Z, et al. The application of laser tracking interferometer in the detection of coordinate measuring machines [J]. *Acta Metrology*, 2019, 40(S1): 1-7.
- [15] 张丽丽. 最小二乘问题的算法与应用研究[D]. 北京: 华北电力大学,2017.  
ZHANG L L. Research on the algorithm and application of least squares problem [D]. Beijing: North China Electric Power University, 2017.
- [16] 王丽,陈震,刘奇龙. 应用改进的 Levenberg-Marquardt 方法求解一类多线性系统[J]. *四川师范大学学报(自然科学版)*,2020,43(1):39-44.  
WANG L, CHEN ZH, LIU Q L. Using the improved Levenberg-Marquardt method to solve a class of multilinear systems [J]. *Journal of Sichuan Normal University (Natural Science Edition)*, 2020, 43(1): 39-44.
- [17] 杨晓冬,马光,刘倩,等. 一种改进的 Levenberg-Marquardt 辨识算法[J]. *电子测量与仪器学报*,2016, 30(8):1263-1268.  
YANG X D, MA G, LIU Q, et al. An improved Levenberg-Marquardt identification algorithm [J]. *Journal of Electronic Measurement and Instrumentation*, 2016, 30(8): 1263-1268.
- [18] 宋占峰,王健,李军. 缓和曲线正交拟合的 Levenberg-Marquardt 算法[J]. *西南交通大学学报*,2020,55(1): 144-149.  
SONG ZH F, WANG J, LI J. Levenberg-Marquardt algorithm for orthogonal fitting of transition curve [J]. *Journal of Southwest Jiaotong University*, 2020, 55(1):

144-149.

- [19] TILO S. 数据拟合与不确定度: 加权最小二乘拟合及其推广 [M]. 第 2 版. 北京: 国防工业出版社, 2019.  
TILO S. Data Fitting and Uncertainty: Weighted Least Square Fitting and Its Extension [M]. 2nd Edition. Beijing: National Defense Industry Press, 2019.
- [20] FAN J Y, YUAN Y X. On the quadratic convergence of the Levenberg-Marquardt method without nonsingularity assumption[J]. Computing, 2005, 74(1): 23-39.

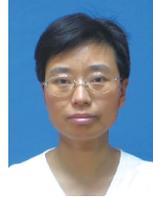
作者简介



黄静, 2019 年于北京工商大学获得学士学位, 现为北京工商大学控制工程硕士研究生, 主要研究方向为物联网技术。  
E-mail: mz1115@163.com

**Huang Jing** received her B. Sc. degree from Beijing Technology and Business

University in 2019. Now she is a M. Sc. candidate at Control Engineering of Beijing Technology and Business University. Her main research interest includes IoT technology.



廉小亲 (通信作者), 1989 年于北方工业大学获得学士学位, 1992 年于北京理工大学获得硕士学位, 1995 年于北京理工大学获得博士学位, 现为北京工商大学教授, 主要研究方向为物联网测控技术。

E-mail: lianxq@263.net

**Lian Xiaoqin** (Corresponding author) received her B. Sc. degree in 1989 from North China University of Technology, M. Sc. degree in 1992 from Beijing Institute of Technology, and Ph. D. degree in 1995 from Beijing Institute of Technology. Now she is a professor at Beijing Technology and Business University. Her main research interests include Internet of things measurement and control technology.