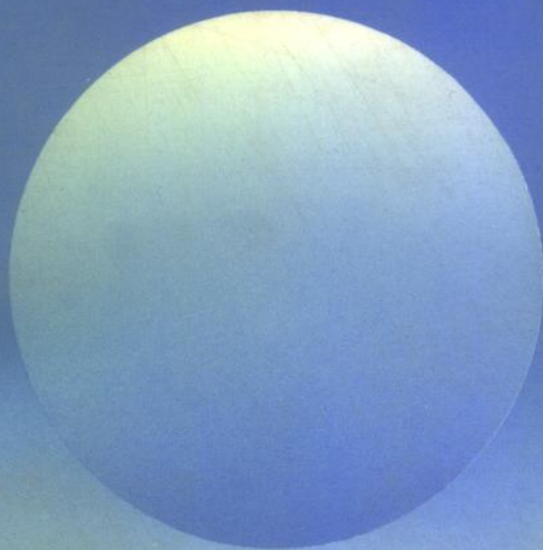


● 研究生用书 ● CHEMOMETRICS

华中理工大学出版社



陆晓华 主编

化学计量学

06-051

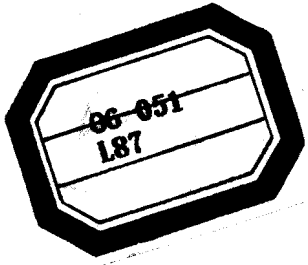
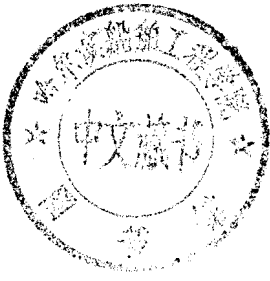
442039

L87

化学计量学

陆晓华 主编

华中理工大学出版社



00442039

(鄂)新登字第 10 号

图书在版编目(CIP)数据

化学计量学/陆晓华主编

武汉:华中理工大学出版社, 1997.2

ISBN 7-5609-1473-x

I. 化…

Ⅰ. ①陆… ②梁… ③张…

Ⅲ. 分析化学计量学-高等学校-教材

Ⅳ. O65

化学计量学

陆晓华 主编

责任编辑:龙纯曼

*

华中理工大学出版社出版发行

(武昌喻家山 邮编:430074)

新华书店湖北发行所经销

华中理工大学出版社照排室排版

湖北省公安厅印刷厂印刷

*

开本:850×1168 1/32 印张:13.75 插页:2 字数:337 000

1997年2月第1版 1997年2月第1次印刷

印数:1-3 000

ISBN 7-5609-1473-x/O·162

定价:16.00元

(本书若有印装质量问题,请向出版社发行部调换)

内 容 提 要

化学计量学是一门研究化学量测基础理论与方法学的新的化学分支学科。它应用数学、统计学及计算机科学的方法与手段,设计和选择最优的化学量测方法,并通过对化学数据的解析,最大限度地获取有关物质系统的化学信息。本书从化学量测过程中的基本问题出发,紧密联系化学量测的实际,阐述了化学计量学中主要方法的基本原理及应用。内容包括分析采样理论,化学试验设计与优化,化学信号的检测,复杂化学信号的分辨,化学量测的校正方法和化学模式识别等。为便于读者使用化学计量学方法处理化学问题,书中提供了部分常用化学计量学方法的计算程序。

本书的对象主要是化学及相关专业的研究生和本科高年级大学生。鉴于目前广大与化学量测有关的化学工作者对这一新学科的学习需求,本书也可供化学化工、环境保护、卫生检疫、地质勘探、药物与临床医学、质量检验等领域的科技人员和高等学校教师作为自学参考书。

Abstract

As a new discipline in Chemistry, Chemometrics uses methods of Mathematics, Statistics and computer science to design optimum chemical measurement procedures and to provide maximum information about chemical system by analyzing chemical data.

To focus on the general aspects in the process of chemical measurement, the theories, methodologies and applications of Chemometrics are introduced in this book. It includes sampling theory in Chemical measurement, experimental design and optimization of measurement parameters, detection and resolution of chemical signals, calibration theory in chemical measurement, pattern recognition in Chemistry and so on. Some commonly used Chemometric computer programs are supplied as well.

This book can serve as a textbook or reference for graduate students in master degree or senior undergraduates of Chemistry and interrelated specialities. It can also serve as a reference for Chemists and scientists in other fields interrelating chemical measurement techniques, such as chemical engineering, environmental protection, hygiene quarantine, geological inspection, Pharmacology, clinical medicine and quality inspection etc.

“研究生用书”总序

研究生教材建设是提高研究生教学质量的重要环节,是具有战略性的基本建设。各门课程必须有高质量的教材,才能使学生通过学习掌握各门学科的坚实的基础理论和系统的专门知识,为从事科学研究工作或独立担负专门技术工作打下良好的基础。

我校各专业自1978年招收研究生以来,组织了一批学术水平较高,教学经验丰富的教师,先后编写了公共课、学位课所需的多种教材和教学用书。有的教材和教学用书已正式出版发行,更多则采用讲义的形式逐年印发。这些讲义经过任课教师多年教学实践,不断修改、补充、完善,已达到出书的要求。因此,我校决定出版“研究生用书”,以满足本校各专业研究生教学需要,并与校外单位交流,征求有关专家学者和读者的意见,以促进我校研究生教材建设工作,提高教学质量。

“研究生用书”以公共课和若干门学位课教材为主,还有教学参考书和学术专著,涉及的面较广,数量较多,准备在今后数年内分批出版。编写“研究生用书”总的要求是从研究生的教学需要出发,根据各门课程在教学过程中的地位和作用,在内容上求新、求深、求精,每本教材均应包括本门课程的基本内容,使学生能掌握必需的基础理论和专门知识;学位课教材还应接触该学科的发展前沿,反映国内外的最新研究成果,以适应目前科学技术知识更新很快的形势;学术专著则应充分反映作者的科

研硕果和学术水平,阐述自己的学术见解。在结构和阐述方法上,应条理清楚,论证严谨,文字简炼,符合人们的认识规律。总之,要力求使“研究生用书”具有科学性、系统性和先进性。

我们的主观愿望虽然希望“研究生用书”的质量尽可能高一些,但由于研究生的培养工作为时尚短,水平和经验都不够,其中缺点、错误在所难免,尚望校内外专家学者及读者不吝指教,我们将非常感谢。

华中理工大学研究生院院长

陳 珽 黃樹槐

1989. 11.

写在 1995 年

在今天,国家之间的竞争是国家综合实力的竞争,国家综合实力的竞争关键是经济实力的竞争,而经济实力的竞争关键又在于科技(特别是高科技)的竞争,科技(特别是高科技)的竞争归根结底是人才(特别是高层次人才)的竞争,而人才(特别是高层次人才)的竞争基础又在于教育。“百年大计,教育为本;国家兴亡,人才为基。”十六个字、四句话,确是极其深刻的论断。

显然,作为高层次人才培养的研究生教育就在一个国家的方方面面的工作中,占有十分重要的战略地位。可以说,没有研究生教育,就没有伟威雄壮的科技局面,就没有国家的强大实力,就没有国家在国际上的位置,就会挨打,就会受压,就会被淘汰。

“工欲善其事,必先利其器。”教学用书是教学的重要基本工具与条件。这是所有从事教育的专家所熟知的事实。所以,正如许多专家所知,也正是原来的《“研究生用书”总序》中所指出,研究生教材建设是保证与提高研究生教学质量的重要环节,是一项具有战略性的基本建设。没有研究生的质量,就没有研究生教育的一切。

我校从 1978 年招收研究生以来,即着力从事于研究生教材与教学用书的建设。积十多年建设与实践的经验,我校从 1989 年起,正式分批出版“研究生用书”。第一任

研究生院院长陈珽教授就为之写了《“研究生用书”总序》，表达了我校编写这套用书的指导思想与具体要求，“要力求‘研究生用书’具备科学性、系统性、先进性”。第二任研究生院长，也就是当时我校的校长黄树槐教授完全赞同这一指导思想与具体要求，从多方面对这套用书加以关心与支持。

我是十分支持出版“研究生用书”的。早在1988年我在为列入这套书中的第一本，即《机械工程测试·信息·信号分析》写“代序”时就提出：一个研究生应该博览群书，博采百家，思路开阔，有所创见。但这不等于他在一切方面均能如此，有所不为才能有所为。如果一个研究生的主要兴趣与工作不在“这一特定方面”，他也可以选择一本有关的书作为了解与学习这方面专业知识的参考；如果一个研究生的主要兴趣在“这一特定方面”，他更应选择一本有关的书作为主要学习用书，寻觅主要学习线索，并缘此展开，博览群书。这就是我赞成为研究生编写系列教学用书的原因。

目前，这套用书已出版了6批共30种，初步形成规模，逐渐为更多读者所认可。在已出版的书中，有8种分获国家级、部省级图书奖，有13种一再重印，久销不衰，有的印刷总数已近万册。采用此套书的一些兄弟院校教师纷纷来信，赞誉此书为研究生培养与学科建设作出了贡献，解决了他们的“燃眉之急”。我们感谢这些赞誉与鼓励，并将这些作为对我们的鞭策与鼓励，“衷心藏之，何日忘之？！”

现在，正是江南初春，“最是一年春好处”。华工园内，

红梅怒放，迎春盛开，柳枝抽绿，梧叶含苞，松柏青翠，樟桂换新，如同我们的国家正在迅猛发展，欣欣向荣一样，一派盎然生机。尽管春天还有乍寒时候，我们国家在前进中还有种种困难与险阻，有的还很严峻，但是，潮流是不可阻挡的，春意会越来越浓，国家发展会越来越好。我们教师所编的、所著的、所编著的这套教学用书，也会在解决前进中的种种问题中继续发展。然而，我们十分明白，这套书尽管包含了我们教师的辛勤的长期的教学与科研工作的劳动结晶，作为教学用书百花园中的一丛鲜花正在怒放，然而总会有这种或那种的不妥、错误与不足，我衷心希望在这美好的春日，广大的专家与读者，不吝拔冗相助，对这套教学用书提出批评建议，予以指教启迪，为这丛鲜花除害灭病，抗风防寒，以进一步提高质量，提高水平，更上一层楼，我们不胜感激。我们深知，“一个篱笆三个桩”，没有专家的指导与支持，没有读者的关心与帮助，也就没有这套教学用书的今天。

诗云：“嘤其鸣矣，求其友声。”这是我们的心声。

中国科学院院士
华中理工大学校长
兼研究生院院长

杨叔子

于华工园内

1995年3月7日

前 言

在过去二十多年中,由于分析仪器的的发展及计算机在分析化学中的应用,分析化学工作者能在很短的时间内得到大量的复杂化学量测数据,使分析化学这一化学量测的学科发生了重大的变化,同时也促进了化学计量学这一新的化学分支学科的成熟。

目前传统的分析化学教育基本是集中在各种仪器分析和化学分析方法的基本原理和应用上。然而在整个分析化学全过程中,分析测量仅是其中的一个步骤,与之同样重要的还有采样技术、数据处理和分析结果中化学信息的提取等。最完美的测定方法也不能抵消采样误差对分析结果的影响;分析结果的不合理解释会歪曲隐含在分析数据中的化学信息,导致错误的结论。因此分析化学教育应当包含分析全过程中每一步所涉及的基础理论及方法,即分析采样理论、化学试验设计、分析检测理论、分析校正理论以及化学决策理论等。化学计量学正是研究化学量测过程中这些基础理论与方法的一门新的化学分支学科。

目前,一些欧美国家已在研究生和部分本科高年级学生中进行化学计量学教育,许多化学计量学方法的计算机软件已成为化学研究中的常用工具。我国分析化学教育和科研的发展也势必会引发对化学计量学教育的需求。近年来我国部分高校也相继在研究生或本科高年级

学生中开设有关课程,预示着我国化学计量学教育的发展趋势。但是目前国内尚缺乏适用于研究生或本科生的教材。本书作者从1988年起在研究生及本科生中开设有关化学计量学的课程,在多年教学实践基础上,编写了这本化学计量学教材。

化学计量学包含的内容十分广泛,各种新的化学计量学方法目前仍在不断发展之中。由于篇幅所限,本书不可能也没有必要包括化学计量学的全部内容。本书是从化学计量学基础出发,介绍常用的化学计量学方法的原理及应用。化学计量学教学,除了对学生有化学知识的要求外,还要求学生在线性代数、概率论与数理统计以及计算机应用等多方面的知识基础。由于目前我国化学及其相关专业学生在这些方面的知识背景不完全相同,本书的编写尽量避免过多地对数学原理的推导和叙述,而把着眼点放在化学问题的解决上。尽管如此,书中仍难免涉及有关数学与统计学的内容,因此在讲授本课程时可根据学生的实际情况及课时要求,选择其中一部或全部。

尽管目前在国外已有不少化学计量学方法的商品软件出售,但我国大多数化学实验室尚缺乏这些软件。考虑到学生在计算机编程能力方面的实际情况及解决化学问题方面的需要,本书提供了部分化学计量学方法的BASIC程序和少量习题,以期帮助学生加深对各种化学计量学方法的理解。

本书第一至第七章由陆晓华编写,第八章由梁利源编写,第九章由张礼知编写。由于我们水平有限,书中难免有错误之处,恳请广大读者批评指正。

在本书的编写和出版过程中,得到了国家教委应用化学专业教材建设组组长华东理工大学朱明华教授、武汉大学化学系博士生导师曾云鹄教授、华中理工大学化学系施文赵教授和博士生导师徐辉碧教授的关心和支持。本书责任编辑为本书的出版付出了大量辛勤劳动,华中理工大学研究生院和理学院给予本书出版经费的资助。值此书出版之际,特向他们致以最诚挚的谢意。

陆晓华

1996年4月于喻家山

目 录

第一章 绪论	(1)
§ 1-1 化学计量学及其发展概况	(1)
§ 1-2 化学计量学的主要研究内容	(2)
§ 1-3 化学计量学与现代分析化学	(5)
习 题	(8)
第二章 分析采样理论	(9)
§ 2-1 分析的目的与总体类型	(9)
§ 2-2 固体物质的采样	(11)
§ 2-3 分步采样	(14)
§ 2-4 动态过程中的采样	(18)
§ 2-5 质量检验中的采样	(27)
习 题	(31)
第三章 化学试验设计与优化	(32)
§ 3-1 试验设计基础	(32)
§ 3-2 简单比较法	(35)
§ 3-3 正交试验设计	(37)
§ 3-4 单纯形优化	(45)
§ 3-5 调优操作	(60)
习 题	(63)
第四章 化学信号的检测	(65)
§ 4-1 分析信号的检出	(66)
§ 4-2 信噪比与检出限	(69)
§ 4-3 噪声的类型和性质	(72)
§ 4-4 信号平均与平滑	(74)
§ 4-5 卡尔曼滤波	(86)
§ 4-6 多重性光谱技术	(98)
习 题	(114)

第五章 复杂化学信号的分辨	(116)
§ 5-1 因子分析基本原理	(117)
§ 5-2 因子分析计算方法及应用举例	(128)
§ 5-3 目标检测因子分析用于复合信号分辨	(149)
§ 5-4 信号微分	(179)
§ 5-5 复合信号的去卷积	(184)
§ 5-6 曲线拟合	(191)
习 题	(195)
第六章 化学量测的校正方法	(203)
§ 6-1 与标准比较	(204)
§ 6-2 单变量校正——单组分测定的线性校正模型	(205)
§ 6-3 基于多元线性回归的多变量校正方法	(218)
§ 6-4 非线性校正	(255)
§ 6-5 基于因子分析的多变量校正方法	(260)
习 题	(287)
第七章 化学模式识别	(290)
§ 7-1 模式识别及其基本概念	(291)
§ 7-2 特征选择	(296)
§ 7-3 原始数据的预处理	(300)
§ 7-4 决策与分类方法	(315)
§ 7-5 Fisher 判别分析	(322)
§ 7-6 聚类分析	(340)
§ 7-7 非线性映照	(359)
§ 7-8 k-最近邻法	(366)
§ 7-9 模式识别在化学中的应用	(367)
习 题	(372)
第八章 化学研究中的数字模拟——Monte Carlo 法	(375)
§ 8-1 概述	(375)
§ 8-2 伪随机数的产生	(380)
§ 8-3 随机变量或随机向量的抽样	(384)
§ 8-4 MC 法的若干应用	(386)

习 题	(395)
第九章 人工神经网络法在化学中的应用	(396)
§ 9-1 概述	(396)
§ 9-2 人工神经网络的工作原理	(398)
§ 9-3 人工神经网络在化学中的应用	(403)
§ 9-4 人工神经网络的局限性及改进方法	(410)
思考题	(411)
主要参考文献	(412)

第一章 绪论^[1-3]

§ 1-1 化学计量学及其发展概况

化学计量学(Chemometrics)是70年代以后发展起来的一门新的化学分支学科。它是由数学、统计学、计算机科学与化学相结合而产生的交叉学科。根据1974年在美国西雅图召开的国际化学计量学学会的定义：“化学计量学是化学的一个学科分支，它是一门应用数学和统计学方法，设计和选择最优的测量过程和实验方法，并通过对化学数据的解析，以获得更多化学信息的学科。”近二十年来，经历了诞生、发展并日臻成熟的过程，化学计量学在处理化学量测中的实验设计、数据处理、信号解析与分辨、化学分类决策及预报等方面，解决了大量传统的化学研究方法所难以解决的复杂化学问题，显示了强大的生命力，目前已受到化学，尤其是分析化学工作者的极大关注。化学计量学作为化学量测的基础理论与方法学，对化学学科，尤其是对分析化学的学科发展产生了重大影响，它已成为当今分析化学发展的前沿领域之一。

Chemometrics 这一名词是瑞典化学家 S. Wold 在 1971 年为一项基金项目定名时首次提出的。1974 年由美国 B. R. Kowalski 和 S. Wold 倡议，在美国西雅图华盛顿大学召开了国际化学计量学学会成立大会，并正式创办了该学会的机关刊物《J. of Chemical Information and Computer Science》，标志着这一新学科的诞生。

在 70 年代以前，简单的数理统计方法在化学量测中已有所应用。但随着现代分析测试技术的迅速发展，化学工作者可在相对较短的时间内获得大量的原始分析数据，甚至可获得具有很高时间

和空间分辨率的多维数据,这使得过去把主要精力集中于获得原始数据的分析化学工作者,把注意力转向如何以最优的方法从大量原始数据中提取更多的解决化学问题的信息。而应用数学和统计学等的大量研究成果,为大量复杂数据的处理和化学信息的提取提供了有效的科学方法。尤其是70年代以后,计算机科学的迅速发展和普及,化学工作者应用并发展了各种化学计量学方法,使化学计量学也得到迅速发展。80年代以来,许多重要的国际分析化学刊物,如 *Analytical Chemistry*, *Analytica Chimica Acta*, *Analytical Letters* 等都开设了化学计量学方面的专栏;新的化学计量学专业刊物相继问世,如 *J. of Chemometrics*, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 等;国际性化学计量学学术会议多次召开;有关化学计量学的专著也陆续出版;近年来在一些欧美国家,化学计量学的内容已经成为研究生或高年级大学生的必修课;这些都标志着这一学科的蓬勃发展并日臻成熟。

我国在化学计量学方面的研究工作起步稍晚。*Chemometrics* 这一名词在70年代后期才开始出现。开始时由于“化学计量学”这一名词的释义与化学中的计量关系(*Stoichiometry*)一词相似,因此曾将 *Chemometrics* 译成“化学统计学”,但由于“化学统计学”一词并不能全面反映化学计量学的丰富内容,因此,近年来我国的化学文献中正式采用化学计量学这一名词。

80年代以来,我国的化学工作者,尤其是分析化学工作者在化学计量学基础和应用研究方面取得了不少研究成果。中国化学会先后召开了数次有关的学术讨论会,各次分析化学学术会议也都有化学计量学方面的专题,这些对于该学科在我国的发展起到了积极的推动作用。

§ 1-2 化学计量学的主要研究内容^[1~5]

化学是一门以实验为基础的科学。化学工作者习惯于用实验