

342

- 873670

3034

現代分析化學
的
信息理論基礎

俞汝勤 著

INFORMATION-THEORETICAL
FUNDAMENTALS
OF
MODERN
ANALYTICAL CHEMISTRY

BY YU RU QIN

湖南大學出版社

著

现代分析化学 的信息理论基础

俞汝勤 著

INFORMATION - THEORETICAL
FUNDAMENTALS
OF
MODERN ANALYTICAL CHEMISTRY

湖南大学出版社

内 容 提 要

本书系统地阐述现代分析化学基础理论的重要组成部分——分析信息理论。第一章论述了由于现代科学的发展与技术的进步,分析化学进入了一个新的发展阶段。学科的迅速发展要求加强基础理论研究工作,分析信息理论的发展,标志着这方面研究工作取得了新的进展。第二章介绍了有关信息理论的基本概念与原理。第三、四章对定性及定量分析化学的信息理论基础作了较系统的讨论,并分析了色谱、质谱、红外等许多具体分析分支技术的信息原理。第五章进一步讨论了有关分析仪器与分析方法的供信能力、信道容量、动态过程分析控制等问题。

本书的读者对象是广大分析化学工作者与有关院校师生,包括在不同领域应用不同方法从事分析化学实验、科研与教学工作的同志,亦可作为有关选修课程的教学参考书。

现代分析化学的信息理论基础

俞汝勤 著



湖南大学出版社出版发行

(长沙岳麓山)

湖南省新华书店经销 江西省修水县印刷厂印刷



87开 1092毫米 32开 6.1875印张 139千字

1987年5月第一版 1987年5月第一次印刷

印数0001—3500册

ISBN7-314-00091-3/N·7

统一书号: 13412·7

定价: (平)1.60元
(精)2.60元

前 言

分析工作者熟悉的德国化学家李比希 (Liebig, 1803-1873) 在一百多年前曾说过这样一段话: “化学正在异常迅速地取得成就, 而希望赶上它的化学家则处于不断的脱毛状态。不适于飞翔的羽毛从翅膀上脱落下来, 而代之以新生的羽毛, 这样飞起来就更有力量、更轻快”。(J. Liebig, “Di Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und physiologie”, 7 Aufl. Braunsch. Weig, Th. I, s. 26, 1862)。现代分析化学的发展正是处在这种状态, 因而分析化学工作者面临一个“脱毛”的问题。从上世纪末到本世纪初, 分析化学完成了由“技艺”发展为“科学”的一次飞跃。由于近几十年分析工作的仪器化、自动化、计算机化等迅猛发展——这本身是当代科学与技术革命的浪潮对分析化学学科的推动与冲击的结果, 作为化学的重要分支学科的分析化学, 正在经历着一场新的变革, 或者说正在经历一次新的向前发展的飞跃。由于这场变革, 在70年代曾经引起过分析化学学界的一些动荡不安。这种动荡现在似乎已渐趋平息。部份分析化学工作者与其他化学工作者关于分析化学发展“向何处去”的争议, 其答案亦渐趋明朗。1985年秋天在英国曼彻斯特举行的 IUPAC 30届学术大会, 其八个学术分组中, 分析化学除作为独立的第一分组活动外, 并与物理化学联合组成第八分组。而其余化学分支学科的六个学术分组活动中, 亦大量渗透了现代分析化学研究成果的交流。在这一国际理论与应用化学的大型综合学术活动中, 作者亲身体验

到现代分析化学在化学学科中有着相当重要的地位与作用。近十余年来，分析化学工作者顺应当代科学发展的潮流与趋势，在发展与建设现代分析化学基础理论方面，作了大量杰出的工作。本书涉及的课题，即属于这方面进展的一部份。作者愿以此书，奉献给立志从事分析化学实验、科研与教学工作的青年朋友们，愿本书能成为他们勇往开拓学科新领域、振兴分析化学学科的一块小小的垫脚石。此外，为了便于在不同战线工作的分析化学工作者阅读本书，书中涉及的有关数学推导均力求简明浅出，尽管对较好地掌握了有关数理基础的读者来说，可能会感到有的推导与直观推理说明似乎是多余的。本书是以作者近年授课的部份讲稿为基础写成的。不赅不备，伫候明教！

目 次

前 言

第一章 绪论

§ 1-1 从经典分析化学向现代分析化学的发展·····	1
§ 1-2 现代分析化学作为化学信息科学·····	4
§ 1-3 分析信息理论——现代分析化学基础理论的重要组成部份·····	11
参考文献·····	13

第二章 基础信息理论

§ 2-1 分析试验与“不确定度”·····	16
§ 2-2 仙农熵与信息·····	19
§ 2-3 仙农熵与热力学熵·····	27
§ 2-4 仙农熵的基本性质·····	29
§ 2-5 条件熵与分析检测实例·····	33
§ 2-6 可疑度与冗余信息·····	42
§ 2-7 几个实例·····	43
§ 2-8 连续变量的熵·····	50
§ 2-9 关于信息量的量度的讨论·····	55
§ 2-10 散度作为信息量的量度·····	62
参考文献·····	65

第三章 定性分析、分离与鉴定的信息理论基础

§ 3-1	引言	66
§ 3-2	定性分析的信息量、可疑度与散布度	71
§ 3-3	分析仪器与分析方法的联用	77
§ 3-4	薄层及纸上层析分离与定性鉴定	81
§ 3-5	气相色谱分离鉴定的信息量	88
§ 3-6	质谱鉴定的信息原理	101
§ 3-7	红外光谱鉴定的信息原理	115
§ 3-8	信息理论与分析方法的检测下限	122
	参考文献	135

第四章 定量分析的信息理论基础

§ 4-1	定量测定的信息量	137
§ 4-2	提高分析精密度与准确度的信息量	144
§ 4-3	痕量分析的信息量	146
§ 4-4	质量控制分析的信息量	151
	参考文献	153

第五章 分析仪器、分析方法与动态过程控制分析的信息功能

§ 5-1	分析仪器与分析方法的供信能力	154
§ 5-2	分析仪器的信道容量	161
§ 5-3	动态过程分析控制的信息功能	169
§ 5-4	分析方法的信息效率	181
	参考文献	184

索引 (英中对照)	185
关于本书及其作者 (英文)	189
英文目录	190

第一章 绪 论

§ 1—1 从经典分析化学向现代分析化学的发展

1801年,即十九世纪的头一年,朗帕第乌斯(Lampadius)出版了一本关于无机物分析的大全⁽¹⁻¹⁾。作者在这本书中写道:“谁要是缺乏耐心等待几个星期或几个月以取得分析结果,谁就根本不必去开始一项分析工作。”在那个时代,重量分析在分析工作中占着极重要的主导地位。长期以来,一台高精度的分析天平,曾一度是分析工作者最引为自豪的实验室装备。这一方面当然是由于任何分析工作都离不开取样和校正,但另一方面,这种传统观念是有其深广的历史渊源的。从朗帕第乌斯出版他的专著起,随着时间的推移,为了适应社会生产力的发展,例如酸碱等基本化学工业原料生产的需要,一些较快速的容量分析、比色分析等分析方法迅速发展,但直到本世纪初叶,湿法化学分析方法在分析化学中仍占着主导地位。在二次大战以前,各种仪器分析方法的发展是十分缓慢的,并且遇到相当的阻力。杰出的分析家、溶氧测定方法的制定者维克列尔(Winkler),就完全低估了仪器分析的作用。他认为“仪器总是指示某些东西,但我们永远不知道它是什么”。在分析化学教学中,熟练的手工操作技巧是衡量学生今后能否胜任分析工作的、几乎唯一的标志。这种情况,在最近几十年才发生了重要变化。电子仪器工业及计算机科学的迅猛发展,在各行各业引起了深刻的

变革，分析化学也不例外。在分析实验室中，出现了各式各样的“黑箱”。分析工作由过去的操作劳动、时间密集型及主要建立在溶液化学反应基础上的状况，逐步向仪器化、自动化、计算机化的方向发展。分析工作者仍然应具备良好的化学理论基础与实验技能。但科学的发展与技术的革命，对分析工作者提出了更高的要求，包括更广阔的知识面与更坚实的理论与实验基础。

什么是分析化学的“基础”？有人称分析化学是现代化学之父⁽¹⁻²⁾，因为任何一种化学物质在被用于一定的目的之前，均必需知道它的成份。分析化学在建立原子论和许多化学基本定理的过程中，作出了卓越的贡献。但分析化学在化学学科中的地位，在部份化学家的心目中是存有疑问的。在各部门自然科学中，甚至整个化学所占的地位也受到过怀疑。康德(Kant)曾说过：“在自然科学的各门分支中，只有那些能以数学表述的分支才是真正的科学”⁽¹⁻³⁾。这也许给当时的化学家一种受到贬抑的感觉，因为，在康德(1724—1804)的时代，与物理学、天文学等相比，化学并未上升到“能以数学表述”的阶段。1805年威尔赫迈(Wilhelmy)用微分方程描述蔗糖转化的速率，也许是化学中最早用到超出初等数学的演算。这表明虽然分析化学是研究数量关系的化学分支，而物理化学家却最早将化学反应的研究建立在较严谨的数学基础之上。对于康德的名言，如果不理解为低估实验工作的意义的话——实验的设计与数据处理本身就是应建立在严谨的数学基础之上，它无疑是表述了哲学家对客观世界认识的数量化要求。在这一方面，物理化学作为理论化学分支，通过移植、吸收数学及物理学等学科的成就，发展了系统的定量理论，包括诸如应用热力学理论阐述化学平衡等等。从

分析化学的发展历史看,十九世纪分析化学仍被视为一种“技艺”,对分析工作者的首要的有时是唯一的要求就是高超的实验技能。这里涉及到分析化学作为一门化学分支学科是否建立了坚实的学科基础理论的问题。分析化学由“技艺”发展为科学,是与奥斯瓦尔德(Ostwald)、柯尔蜀夫(Kolthoff)等人的工作紧密联系的。奥斯瓦尔德发表了“分析化学的科学基础”这部经典著作⁽¹⁻⁴⁾。他明确指出,分析化学的技术已发展到对当时来说是高水平完善的地步,但理论工作则大大落后了。分析化学家如不考虑运用物理化学的实验与理论发展的成就,就难于改变其仅是为其他化学分支服务的从属的形象。分析化学由技艺发展为科学,正是从这一点开始的。在当时的物理化学成果的基础上,建立了一整套以酸碱平衡、沉淀平衡、氧化还原理论等溶液平衡理论及其他化学分析理论为基础的分析化学基础理论。这可以说是分析化学发展史上的一次飞跃。总结在传统的分析化学基础教程中的这些内容,在化学教学中沿用了半个世纪以上。但由于科学技术的进步与发展,分析工作的迅速仪器化、自动化、计算机化,一个与老问题颇为类似的新问题又提出来了。现代分析化学的学科理论基础是什么?例如,主要使用x-射线荧光分析或快速富里变换红外光谱技术的分析工作者,可能提出这样的问题:传统的以溶液平衡理论等为基础的分析化学基础理论,是否足以指导其日常工作?

柯尔蜀夫等主编的新版分析化学大全“理论与实践”部份的有关章节⁽¹⁻⁵⁾中,将分析化学家面临大量使用电子仪器形容为化学与电子学的一种“抢婚”。还在60年代时曾以出色的双盘天平砝码校正实验作为基本功重要标志的分析工作者,在分析实验室迅猛现代化的趋势下,由于缺乏思想准备

而产生了一种茫然失措的感觉。在70年代的分析化学文献中，出现了关于分析化学面临“危机”的议论。诸如“分析化学是否是一门在衰亡的科学？”(1-6,1-7)“不论你是否高兴——化学离开了分析化学”(1-8)及与之相对的“令人喜悦，更多的物理学进入了分析化学而并不排斥化学”(1-9,1-10)。这里涉及的一个问题是：要回答“什么是分析化学的学科基础”，必需先回答什么是分析化学。

§ 1—2 现代分析化学作为化学信息科学

颇为令人惊讶的是，关于分析化学这样一个历史悠久的学科的定义，至今仍众说纷云。据统计，关于分析化学至少提出过二、三十种定义。有人将分析化学定义为一些子学科如色谱学、光谱学等的集合；有人认为分析化学就是物理化学、物理、数学等学科的应用(1-11)；有人援引康德关于哲学中“分析”即逻辑分析的定义，认为稍事修改即可作为分析化学的定义(1-9)。经建议的分析化学的定义是如此之多，以致有人惊叹，最简便的方法也许是定义分析化学为“分析化学家所从事的工作”！(1-11)

柯尔蜀夫曾指出(1-12)，新型仪器方法对分析化学产生了深远的影响用现代仪器方法我们能进行较之过去远为精细的分析工作。但柯尔蜀夫认为，分析化学的基本特征并未改变。

什么是分析化学的基本特征？分析工作的基本目的是获取关于物质系统的化学成份与结构方面定性与定量的信息。凯塞尔(Kaiser)在有关分析方法基础的专著(1-13)中，定义化学分析为取得所研究的物质的组成的知识的有计划的信息过程。卡特曼(Kateman)等(1-6,1-14)从三个方面阐述分析

化学的任务：利用已有的分析方法，提供关于物质化学成份的信息——日常例行分析工作；研究利用不同学科的原理、方法取得有关物质系统的相关信息的过程——分析化学的科学研究工作；研究利用现有分析方法取得关于物质系统的信息的策略——分析实验的组织工作。柯瓦爾斯基(Kowalski)在一篇题为“分析化学作为信息科学”的论文⁽¹⁻¹⁵⁾中，预言80年代将是分析化学发展史中极为重要的时期。这个时期对分析化学学科的重要性，是与现代科学与社会发生的一系列重大变化相关联的。这种重大变化首先是源于计算机科学与信息科学的发展。该文援引美国科学基金会的报告，认为信息已成为美国社会的极重要组成部份，约半数的劳动力从事与信息相关的工作，争取一半以上的劳动收入*。在这样一个信息具有如此重要的地位的社会中，分析化学起什么作用？该文作者认为，分析化学现在是，而且过去也一直是一门信息科学。在化学的各个分支学科中，分析化学负担的任务与其他分支学科的不同处，就在于分析化学的研究对象，不是直接提供某种具体的例如无机或有机材料，而是提供与这些材料的化学成份与结构相关的信息，研究获取这些信息的最优方法与策略。当然，分析化学工作者是与其他化学工作者分工而又合作，共同去完成生产与科研向化学提出的使命的。不但分析化学与无机化学、有机化学等传统的化学分支学科关系如此，分析化学与一些新兴的边缘学科如环境化学的关系亦是如此。例如，在 IUPAC 30届学术大会上关于“环境的挑战”的学术讨论中，出现这样的学术报告题目：“分析数据的生物学意义——所有环境课题都源于分析化学家！”⁽¹⁻¹⁶⁾

* 据中美教学法学术交流会（1986，太原）上有关美国学者报告，美国在信息部门工作的劳动力百分数已上升到65%。

分析过程与传统通讯处理信息的过程很相似，今试将二者加以比较，见图（1-1）：

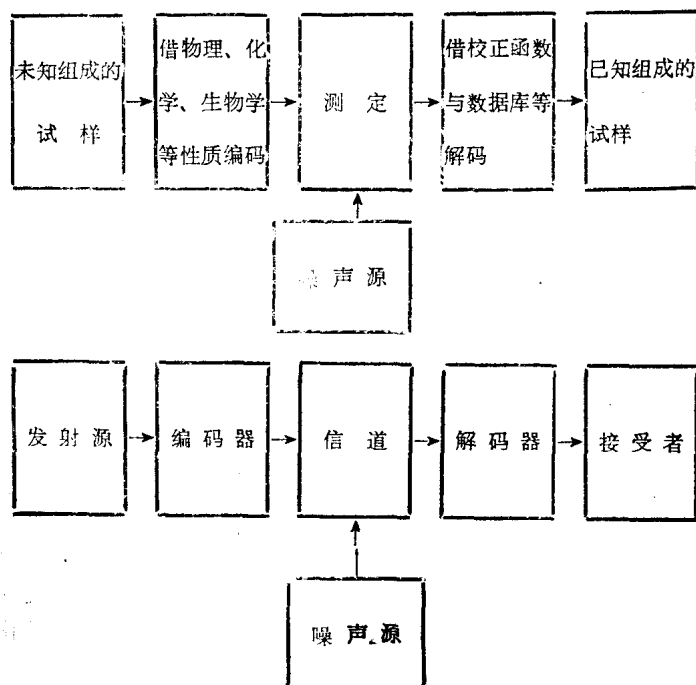


图1-1 分析过程与传统通讯处理信息的比较

这里，分析方法或分析仪器可比作一个“编码器”，而解码过程则是将已编码的分析信息如色谱、光谱、极谱、滴定曲线等，借校正函数、数据库、模式识别程序、人工智能等解析，得出关于试样成份与结构的定性及定量化学信息(1-17)。将分析化学认作取得化学信息的科学，并不是说分析化学发展到今天才具有这种性质，也并不完全是由于信息对当代社会的重要性，人们才有意强调这一事实。重新认识分析化学作为提供化学信息的科学这一性质，反映了分析化学进步到

今天在提供化学信息功能上新的发展，可能是质的飞跃。那就是，分析工作者已不仅是单纯的分析数据的提供者，而是解决实际问题有用的化学信息的提供者。分析工作者名符其实地以提供化学信息者的身份，参与生产与科研实际问题的解决。例如，考古学向分析工作者提出关于出土文物的分析鉴定问题。这种分析鉴定要求不损伤文物，掌握现代分析手段的分析工作者是易于借无损伤分析方法做到这一点的。但更重要的是，考古学要求回答的问题不单纯是提供某一文物的化学组成、各种元素百分含量这种原始分析数据清单。还需要回答实质性的问题即：被鉴定的文物中，哪些出自同一朝代，或哪一朝代？这类问题，过去分析工作者可能会认为纯属考古学的范畴。这种看法常导致考古工作者对分析工作者的数据清单兴趣降低，甚至认为分析化验工作是可有可无，无关宏旨的。由于一系列统计学、计算机科学方法引入分析化学，现代分析工作者能运用化学模式识别包括聚类分析等分析化学计量学方法⁽¹⁻¹⁸⁾，正面回答考古学提出的问题。分析工作者在考古工作者的协同下，能较较好地将原始分析数据转化为有用的信息——文物的年代、地区分布等特征。这是一个涉及传统考古学科的例子。再举一个新兴学科的例。环境科学向分析工作者提出了关于大气或水污染监测问题。对现代分析工作者来说，应不仅能提供监测地域污染物成份、浓度分布等原始数据。还应利用分析化学计量学的一些重要方法如因子分析，解析上述原始分析数据，提供例如共有几个污染源、这些污染源的地域分布及其他特征等信息。当然，分析工作者应与环境工作者协同解决这些问题。否则单纯在分析实验室得出的结论可能会导致一些错误。例如，在监测区域附近举行的烟火表演，将会被分

析工作者使用的强有力的数据解析软件认作污染源⁽¹⁻¹⁹⁾。

分析化学既然是一门化学信息科学，信息理论应理所当然地构成现代分析化学理论基础的一部份。如果说在十九、二十世纪交替之际，分析化学吸取物理化学的成就，将以化学分析为主体的分析技术建立在溶液平衡原理等坚实的物理化学理论基础之上，促进了分析化学由“技艺”转化为科学的发展过程，那么在当代新的科学与技术进步的形势下，分析工作者正通过新的学科交缘与杂交，从多方面充实学科的基础，包括涉及化学以外的各种基于物理学、生物学、仪表科学原理的许多现代分析方法的基础，以及与任何分析方法均密切相关的信息理论、统计学、计算机科学等基础，这促进了分析化学的发展，也为这一古老学科带来新的活力与广阔前景。

达齐尔 (Danzer) 等⁽¹⁻²⁰⁾ 曾著“分析科学” (Analytik) 一书，认为：过去几十年前纯粹由职业化学家操持的分析化学，已发展成为一种独立于化学学科的科学。作者们根据分析检验在科学研究与技术进步中的重要作用，以及化学、生物学、环境科学、医学、各种技术科学的发展均离不开分析工作这一现实，建议采用新的学科名称“分析科学”，并定义分析科学的任务是获取物质系统的信息，包括物质的成份、其数量与空间结构及分布、随时间的变化等。分析科学研究获取这些信息的方法。该书作者们试图从这一角度阐述分析科学的全貌，探讨建立分析科学的统一的系统理论基础。各种分离及测定方法——包括化学的、物理的及基于其他原理的方法，均是分析科学这棵大树的分枝。信息理论是分析科学的重要理论基础，虽然该书只用数页篇幅阐述这一问题。

阿里马林 (Алимарин) ⁽¹⁻²¹⁾ 曾评述达齐尔等的著作，

对有关观点持有异议。阿里马林认为,更改分析化学这一学科的名称是缺乏根据的。因为学科名称首先是由分析工作的对象而不是手段所决定的。本书作者亦曾指出过,进入分析分学的各种“黑箱”——新的分析手段并不改变分析化学的性质(1-22)。观察与研究天体的科学,并不因为使用的仪器是光学的或微波仪器,而不再是天文学。分析化学作为研究获取与物质化学成份、化学结构相关信息的学科分支,不论使用何种手段,仍应是化学的分支。作为现代分析化学的理论基础,其主体仍然是化学。离开化学的基础,无从研究物质的化学成份与结构。这正如运用各种现代物理放射仪器或核磁共振断层扫描仪器研究人体脏器及肿瘤疾患的医学工作者,如离开医学的基础其工作即失去对象与意义。

另一方面,在讨论这一问题时不可忽视另一个侧面。在七十年代关于分析化学发展的争议中,除了来自部份分析工作者的关于“化学已离开分析化学”,认为分析化学应离开化学成为独立的学科的观点外,还有一种可能主要来自于其他化学工作者的观点,这种观点怀疑分析化学作为化学的一门独立分支学科的意义。按照这种观点,无机分析是无机化学的组成部份,有机分析包括现代波谱法鉴定有机化合物是有机化学的基本内容的一部份,而分析化学的原有基础理论大都可归于物理化学的范畴,例如电化学分析的基础是理论电化学,等。正是这种看法,从另一个极端否定了分析化学作为化学的重要分支学科,甚至导致在国外某些高等学府将分析化学从主修化学的学生课程表中取消。因此,为了阐明分析化学作为化学的重要分支学科的意义,仅仅指出其“不能离开化学”仍是不够的。从这个意义上,达齐尔等的著作提出的探索关于分析学科的统一理论基础的问题,是有其积

极意义的。不过，不宜过份强调某种理论的“统一性”和“无所不包性”。从其他学科移植吸收新理论、新思想在现代科学发展中是常见的现象。例如，用量子力学理论阐述微观化学世界的量子化学，当然不能说是纯粹的物理学而不是化学的一种理论基础。近一、二十年来，面临分析化学的理论工作落后于迅猛发展的学科实践这一挑战，分析工作者在基础理论研究方面进行了重要的工作。这些研究工作的成果清晰地表明，分析化学作为化学分支学科具有与其他化学分支共同的基础，同时也具有其独特的、区别于其他化学分支的基础。分析化学的这种独特的基础首先并不是指分析化学包含了大量的基于物理学、生物学等其他学科的新方法(这些新方法的基础理论均是现代分析化学基础的组成部份)，而是源于其作为化学信息科学这一根本特性。与此相关的信息理论、取样理论、分析化学计量学等等，均是分析化学基础的重要组成部分。本书讨论的信息理论基础，是与任何现代分析方法均密切相关的一种基础。

前面叙及的关于分析化学学科性质、定义、理论基础及发展趋向等争议，反映的是一门迅猛向前发展的学科在前进中遇到的问题。在化学各门分支中，分析化学是吸收现代科学技术新进展、更新实验与研究手段、实现多学科交缘渗透均十分迅速的化学分支学科。分析化学的学科领域日趋扩大，科学研究发展迅速。尽管在美国曾出现某些高等学府取消分析化学课程的情况，但据美国科学基金会发表的有关统计资料(转引自^[1-23])表明，该国从1960至1981年获化学博士学位的人数，以1970年达最高点，然后出现下降趋势。而其中分析化学方面的博士学位获得者的人数却在这21年中仍一直增长；由1960年占化学各分支总人数的6.8%上升到1981年