



White, Grey and Black Multicomponent Systems
and Their Chemometric Algorithms

by Yi-zeng Liang

白灰黑复杂多组份 分析体系及其 化学计量学算法

梁逸曾 著

Hunan Publishing House of Science and technology

湖南科学技术出版社

内 容 简 介

本书从现代分析化学的角度出发,根据分析化学中复杂多组份体系的不同特性,将其划分为白、灰、黑3类不同的分析体系,并在此基础上,首次对分析化学计量学中最具特色和创造性的多元校正和多元分辨的解析方法分门别类地进行了详细地讨论和介绍,并且,还特别地介绍了作者近10年来的主要研究成果。这些新的化学计量学解析方法,为目前生物化学、药物化学、环境化学等分支学科中的复杂多组份体系的直接快速定性和定量分析提供了崭新的解析途径,属于现代分析化学的前沿研究领域。

本书可作为广大分析化学工作者的参考书,也可作为大学分析化学专业高年级学生和研究生教材和教学参考书。

作者简介

本书作者梁逸曾, 1988 年于湖南大学获理学博士学位。1990 年 6 月至 1992 年 10 月获挪威皇家科学与工业委员会及工业研究委员会资助, 于 Bergen 大学化学系进行博士后研究工作。1993 年受挪威人文与科学研究委员会邀请, 作为高级访问学者赴 Bergen 大学进行合作研究, 1994 年受挪威人文与科学研究委员会和我国自然科学基金委员会资助, 赴挪威进行合作研究, 在此期间荣获挪威哲学博士学位。1995 年 9 月至 1996 年 3 月受香港浸会大学邀请, 从事讲学及合作研究工作。现为湖南大学化学化工系教授、博士生导师、湖南大学化学计量学与化学传感技术研究所副所长、湖南大学校学术委员会委员、中国化学会分析化学委员会化学计量学专业小组副组长、《分析化学》杂志编委。1993 年获国务院政府特殊津贴, 1995 年被评为机械部跨世纪学科带头人, 1996 年被评为国家有突出贡献的青年专家, 国家教委表彰的优秀回国留学人员。

梁逸曾教授主要从事化学计量学的研究工作, 近十年来, 共承担国家自然科学基金、国家“七五”攻关课题、国家教委优秀青年教师基金、国家教委霍英东基金、留学生基金、湖南省科委课题共 11 项, 其中 6 项已完成并通过鉴定。其中《复杂多组份体系分类理论及其化学计量学算法研究》一项于 1994 年获国家教委科技进步一等奖 (第一名), 此外, 还于 1994 年获机械工业部科技进步二等奖 (第一名)、卫生部科技进步三等奖 (第四名)、湖南省科技进步四等奖 (第二名)、岳阳市科技进步二等奖 (第三名)。近 10 年来, 共在国内外知名刊物上发表科学论文 90 余篇, 其中近 40 篇为第一作者, 50 多篇在国际刊物上发表, 被美国科学引文索引 (SCI) 收录和引用的篇次近 150 多篇。

国外专家的部分评论和引用

“根据中国人的用法，将称它们为白色、灰色和黑色多组份体系。”“following Chinese usage, shall call white, grey and black multicomponent systems.” [*Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 18 (1993) 235-250.]

“用梁等的术语，把它们分成白色和黑色部分…”“using the terminology of Liang et al., into a white and black part as…” [*J. Chemometrics*, 8 (1994) 147-154].

“所有这些方法都有它们自己的长处和弱点，这样当用哪种方法自然就依赖手头所需要解决的问题，由梁等最近的一篇文章对这些方法作出了评述。这篇文章同时还定义了三种主要的分析体系——白色、灰色和黑色体系。”“All these methods have their strengths and weakness, so when to use which method is of course dependent on the problem at hand. A recent paper by Liang et al. gives an overview of the majority of these methods. This paper also defines three major types of systems—black, white and grey systems…” [*Anal. Chim. Acta*, 304 (1995) 57-66.]

欧洲化学计量学会主席比利时 Massart 教授评论说：“如果目标都在一条将其延长通过原点的直线上，这就提示在此存在一个色谱选择性信息。这就是梁和 Kvalheim 教授的 HELP 方法的基点。”“If the objects are situated on a straight line whose prolongation passes through the origion, this suggests that there is a selective chromatographic region. This is the basis of Liang and Kvalheim's HELP method.” [*Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 25 (1994) 157-177.]

化学计量学奠基人美国 Kowalski 教授认为：“自曲线分辨的开始，人们就认识到选择性是求得真实解的最关键部分，然而，对选择性概念的充分使用是最近才发生的事。”[7，第一篇介绍 HELP 方法的文章]“Since the first study on curve resolution, selectivity has been recognized as the corner-stone of the true solution. However, full use of the selectivity concept has not been made until recently [7].” [J. Chemometrics, 9 (1995) 31-58.]

西班牙 Rius 教授指出：“最近，基于特征变量模型的 HELP 方法已用于 HPLC—DAD 分析数据的解析，它可在其它主要化学成份和噪声存在时检测和分辨出小含量组份，所以检测下限的定义自然就成为该法研究的一个重要方面。……接着，梁等以这些研究结果为基础，将 IUPAC 的检限下限定义拓广至多组份体系”“Recently, the HELP (heuristic evolving latent projections) method, based on the latent variable model, has been developed to detect and resolve minor components in the presence of other major species and noise level, in the field of HPLC-DAD [16, 17]. Consequently, it is logical that the limit of detection is one of the important performance characteristics to be considered in this method. ……Subsequently, Liang et al. [30], using these studies as a base, extend the definition of the IUPAC limit of detection [31] for multicomponent systems: ‘The detection limit for a chemical species coexisting with other species in a sample is the smallest net signal that is necessary in order to reliably differentiate the signal from an analytical blank’.” [Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 32 (1996) 11—23]

前 言

本书从动笔开始算起，断断续续地写了七八年，到今天终于能得以付梓，算是了却了一桩多年的夙愿。

在作者十几年的研究生涯中，深深感到当前分析化学学科正在发生着深刻的变化，昔日以化学分析为主、以化学经验和技艺为基点的分析化学学科已变成一门拥有众多仪器分析分支(色谱分析、电化学分析、光谱分析、波谱分析、质谱分析、热分析、放射分析、表面分析等)的现代分析化学学科。大量的、各种类型的新分析仪器的出现，其中，特别是能产生高维数据的联用仪器的出现，为分析化学家提供了新的机遇，同时也带来了新的挑战。原先分析化学家需要很多实验步骤和大量时间才能得到一个分析数据的局面已发生了根本性的改变，藉先进的分析仪器，其中，尤其是色谱波谱联用仪器，对于一个样本，在很短时间内就可得到10万、有时甚至是100万个数据，从这样大量的数据中，如果我们还只是采用传统的数据处理方法，如对光谱、波谱只取其峰值，对色谱只计算其面积等，就已完全不能适应现代分析化学的要求了，这样做的后果只能造成大量有用的信息的浪费。更重要的是，就利用这些信息，我们还有可能解决当前很多分析化学中的实际难题，而对它们的忽视，有可能使我们与很多重要的机遇失之交臂。随着计算机、特别是微型计算机大量进入分析化学实验室后，一门新的化学分支学科——化学计量学应运而生。它为有效地利用这些新信息开辟了新通路，为分析化学提供了新方法。化学计量学实质上是一门交叉学科，它应用数学、统计学与计算机科学的工具和手段及其最新成果来设计或选择最优化学量测方法，并通过解析化学量测数据以最大限度地获取化学及其相关信息。它自70年代中期诞生以来，在80年代得到长足发展，至今已日趋成熟。这正如分析化学界老前辈、中国科学院院士高鸿先生在十几年前预言的那样：“数学在分析化学中的应用日益重要，如果说60年代是分析化学与电子学结合的时代，70年代是分

析化学与电子计算机结合的时代，80年代很可能是分析化学与统计学和应用数学紧密结合的时代。”

作者师承中国科学院院士、湖南大学校长俞汝勤先生，在他的热情鼓励和指导下，十几年来主要从事分析化学计量学这一交叉学科的研究。在这十几年来的研究生涯中，作者确实感到选择分析化学计量学作为自己的研究方向是正确的，它给分析化学带来了很多东西，特别是为分析化学中的复杂多组份分析体系的解析提供了很多崭新的手段，使得很多原来在分析化学中被认为是很困难，有些甚至好像是不可能达到的事情也可得到顺利解决，于是，自然就产生了要把这些新方法尽快介绍出来的冲动。分析化学计量学本身在近十几年的发展也是很快的，每一种新方法的出现都使作者激动不已，同时也更坚定了作者的创作欲望。从作者本人对这些新方法的理解决，认识到它们将不可避免地成为现代分析化学中最有用的一部分，在不远的将来，它们也必定会成为广大分析化学工作者手中的解决复杂分析体系的最有力工具之一。可是，由于多方面的原因，这些化学计量学的新方法目前在我国还未完全为广大分析工作者充分认识和得到足够的重视，也正是因为这些，更促使作者想尽快写出本书，为推动我国的分析化学计量学的发展尽绵薄之力。另一方面，尽管现代分析化学中采用了多种多样的分析仪器，而且，作为使用不同仪器的分析工作者所需知识不尽相同，研究内容亦有差异，可是在整个分析过程中，却始终存在着共同的基础与目标，而本书所讨论的化学计量学解析方法就正是这样的内容，它适用于各类不同的分析仪器，从这一角度来说，本书所介绍的内容是分析化学专业的基础，应该在分析化学的教育中给予必要的重视。分析化学发展了，有关分析化学专业的教育，其中，特别是大学本科和研究生的教育亦应尽快跟上科研发展的步伐，只有这样才能使我们的教育事业兴旺发达；将此书作为分析化学专业学生和研究生基础教材，也是作者写作此书的一个重要动因。

值得提出的是，本书是根据分析化学发展的内在需求来进行编排的。在这里，论及的化学计量学的解析方法不只是一些毫不相干的数学方法的简单集合，而是根据它们的内在联系来进行叙述的，实

因它们的出现也确不是简单地搬用现存数学方法的结果，而是近几十年来分析化学计量学家们针对不同分析化学体系的不同要求而刻意发展出来的，可以说是化学计量学中最具创造性的一部分工作。全书总共分为五章，主要采取从易到难，循序渐进的方式，分别介绍三种分析化学中经常碰到的多组份体系，即所谓白色、灰色、黑色分析体系的不同解析方法。在理论分析的基础上，还比较详细地讨论了它们各自的发展历史、特点和适应范围，以求读者对这些方法能有较系统的了解。在具体介绍各种方法的时候，也是着重强调它们的基本思想和基本思路，对于一些数学细节和编程技巧就没有详细讨论了。但是，如果读者由于研究和教学的需要，希望得到各种方法的具体程序，可与作者直接联系，我们备有此书中所讨论方法的 Matlab 程序，可用于实际的科研和教学。另外，因化学计量学是一门交叉学科，所以，本书所涉及的数学内容较广，为使读者便于理解，作者还特意将分散在各专著中的一些必要的数学和统计学的基础并为一章，以使本书成为一自封闭系统。为不影响全书的系统性，将其放在最后一章，读者可根据各自不同需要选择阅读。

在本书所述及的这些多元校正和多元分辨的化学计量学的方法中，有相当一部分是作者十几年来潜心研究的成果。这些研究项目系由国家自然科学基金委员会、国家教委霍英东基金会及国家教委优秀青年教师基金委员会所资助而成，要是没有这些基金项目的资助，本书所述研究成果的完成是不可想象的；另外，此书能以顺利出版，也得到了湖南省科学技术委员会和湖南省科学技术出版社的热情资助和大力支持，在此，作者一并致以深切的谢忱。

最后，如果这本小书的出版，能对我国分析化学和化学计量学的研究和教学起到少许的推进和抛砖引玉的作用，那么，作者也就心满意足了。

作者 梁逸曾

1996年8月于岳麓山下

关于本书符号的说明

(Notation)

$\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}, \dots$	大写黑体字母为矩阵
$\mathbf{A}', \mathbf{B}', \mathbf{C}', \dots$	为转置矩阵
$\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}, \dots$	小写黑体字母为列矢量
$\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}', \dots$	为行矢量
$\mathbf{A}_{p \times q}$	$(p \times q)$ 阶矩阵 $\mathbf{A}$, 即矩阵 $\mathbf{A}$ 具有 p 行 q 列
$\mathbf{I}$	单位矩阵
$\mathbf{1}$	所有分量皆为 1 的列矢量
$\mathbf{0}$	所有分量皆为 0 的列矢量
$\det(\mathbf{A})$	$\mathbf{A}$ 的行列式
$\text{tr}(\mathbf{A})$	方阵 $\mathbf{A}$ 的迹
$\text{cond}(\mathbf{A})$	矩阵 $\mathbf{A}$ 的条件数
$\text{rank}(\mathbf{A})$	矩阵 $\mathbf{A}$ 的秩
$\text{diag}(\cdot)$	对角矩阵
$\mathbf{A}^+$	矩阵 $\mathbf{A}$ 的广义逆或称 Moore-Penrose 逆
$d\mathbf{A}/dt$	矩阵 $\mathbf{A}$ 的导数矩阵
$\ \mathbf{a}\ $	矢量 $\mathbf{a}$ 的范数
$\ \mathbf{A}\ $	矩阵 $\mathbf{A}$ 的范数
$\ \mathbf{A}\ _F$	矩阵 $\mathbf{A}$ 的 Frobenius 范数
$E(\mathbf{a})$	随机变量或随机矢量 $\mathbf{a}$ 的均值
$\text{var}(\mathbf{a})$	随机变量 $\mathbf{a}$ 的方差
$\text{cov}(\mathbf{a})$	随机矢量 $\mathbf{a}$ 的协方差阵
$N(\mu, \sigma^2)$	均值为 μ , 方差为 σ^2 的正态分布
$N(\mu, \sigma^2 \mathbf{I})$	均值为 μ , 协方差阵为 $\sigma^2 \mathbf{I}$ 的多元正态分布
$\text{span}\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_n\}$	为矢量组 $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_n\}$ 张成的子空间
$R(\mathbf{A})$	矩阵 $\mathbf{A}$ 的值域子空间
$N(\mathbf{A})$	矩阵 $\mathbf{A}$ 的零子空间
$\mathbf{a} \otimes \mathbf{b} \otimes \mathbf{c}$	为 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 这三个矢量的外积, 它的结果将产生一个三维张量
$G, M, \dots$	大写黑斜体表示张量

目 录

(Contents)

关于本书符号的说明 (Notation)	(1)
----------------------	-----

第一章 概 论 (Introduction)	(1)
------------------------	-----

§ 1-1 现代分析化学面临的机遇与挑战 (Opportunity and Challenge Faced by Modern Analytical Chemistry)	(1)
§ 1-2 仪器分析与复杂多组份体系 (Instrumental Analysis and Complex Multicomponent Systems)	(2)
§ 1-3 分析化学计量学与多元校正和分辨 (Analytical Chemometrics and Multivariate Calibration and Resolution)	(5)
§ 1-4 本书各章内容简介 (Brief Description of Content for Each Chapter)	(9)

第二章 白色分析体系的多元校正方法 (Multivariate Calibration Methods for White Analytical Systems)	(12)
---	------

§ 2-1 直接校正方法 (Direct Calibration Methods)	(12)
§ 2-1-1 多元线性回归方法 (Multiple Linear Regression)	(13)
§ 2-1-2 Kalman 滤波法 (Kalman Filtering)	(20)
§ 2-1-3 加权最小二乘回归法 (Weighted Least Squares Regression)	(23)
§ 2-2 间接校正方法 (Indirect Calibration)	(26)
§ 2-2-1 K-矩阵法 (K-Matrix Method)	(27)
§ 2-2-2 P-矩阵法 (P-Matrix Method)	(28)

§ 2-2-3	主成分回归法 (Principal Component Regression)	(29)
§ 2-2-4	偏最小二乘法 (Partial Least Squares)	(32)
§ 2-3	通用标准加入法 (Generalized Standard Addition Method)	(36)
§ 2-4	广义内标法 (Generalized Internal Reference Method)	(38)
§ 2-5	稳健多元校正方法 (Robust Multivariate Calibration Method)	(47)
§ 2-5-1	稳健回归方法 (Robust Regression Methods)	(49)
§ 2-5-2	诊断方法 (Diagnostic Methods)	(54)
§ 2-5-3	降维处理的稳健方法 (Robust Methods of Dimensional Reduction)	(58)
§ 2-6	非线性体系的校正方法 (Non-linear Systems Calibration Methods)	(60)
§ 2-7	病态体系和有偏估计方法 (Ill-conditioned System and Biased Estimating Methods)	(69)
§ 2-8	多元校正的分析化学品质因数和可靠性分析 (Figures of Merit of Analytical Chemistry and Reliable Analysis for Multivariate Calibration)	(74)

第三章 灰色分析体系的多元校正方法 (Multivariate Calibration Methods for Grey Analytical Systems) (85)

§ 3-1	矢量校正方法 (Vectorial Calibration Methods)	(85)
§ 3-1-1	投影算法和多元校正模型的检验 (Projection Algorithm and Testing of Multivariate Calibration Model)	(86)
§ 3-1-2	标准加入迭代目标转换因子分析法 (Additional Iterative Target Transformation Factor	

	Analysis)	(89)
§ 3-1-3	自适应 Kalman 滤波法 (Adaptive Kalman Filtering Methods)	(93)
§ 3-1-4	局部曲线拟合法 (Local Curve Fitting Methods)	(97)
§ 3-2	矩阵校正方法 (Matrix Calibration Methods)	(100)
§ 3-2-1	秩消失因子分析法 (Rank Annihilation Factor Analysis)	(102)
§ 3-2-2	广义秩消失因子分析法 (Generalized Rank Annihilation Factor Analysis)	(107)
§ 3-2-3	残差双线性分解法 (Residual Bilinearization)	(114)
§ 3-2-4	约束背景双线性分解法 (Constrained Background Bilinearization)	(117)

第四章 黑色分析体系的多元分辨方法 (Multivariate Resolution Methods for Black Analytical Systems) (129)

§ 4-1	基于主成分分析的体系组份数确定方法 (Methods Based on PCA for Estimating Number of Chemical Components in System)	(130)
§ 4-1-1	误差扰动下的协方差阵特征值变化限制 (Varying Limits of Eigenvalues of Covariance Matrix Under Error Disturbance)	(132)
§ 4-1-2	因子分析的误差理论 (Error Theory on Factor Analysis)	(133)
§ 4-1-3	主因子数确定几种方法 (Several Methods for Determining Number of Principal Factors)	(138)
§ 4-2	矩阵分辨方法 (Matrix Resolution Methods)	(141)

§ 4-2-1	自模式曲线分辨率 (Self-modeling Curve Resolution Method)	(142)
§ 4-2-2	迭代目标转换因子分析法 (Iterative Target Transformation Factor Analysis)	(165)
§ 4-2-3	渐进因子分析法及其相关方法 (Evolving Factor Analysis and Related Methods)	(168)
§ 4-2-4	窗口因子分析法 (Window Factor Analysis)	(174)
§ 4-2-5	直观推导式演进特征投影法 (Heuristic Evolving Latent Projections)	(177)
§ 4-2-6	其他方法 (Other Methods)	(206)
§ 4-3	张量分辨率方法 (Tensor Resolution Methods)	(220)
§ 4-3-1	投影旋转因子分析法 (Projective Rotation Factor Analysis)	(221)
§ 4-3-2	广义秩消失因子分析法 (Generalized Rank Annihilation Factor Analysis)	(224)

第五章	统计学和线性代数基础知识 (Necessary Knowledge on Linear Algebra and Statistics)	(239)
§ 5-1	必要的线性代数基础知识 (Necessary Knowledge on Linear Algebra)	(240)
§ 5-1-1	矢量和矩阵 (Vector and Matrix)	(240)
§ 5-2	必要的统计学基础知识 (Necessary Knowledge on Statistics)	(253)
§ 5-2-1	随机变量及其分布 (Stochastic Variables and their Distributions)	(253)
§ 5-2-2	随机变量的数值特征 (Digital Features of Stochastic Variables)	(255)

第一章 概 论

(Introduction)

§ 1-1 现代分析化学面临的机遇与挑战

(Opportunity and Challenge Faced

by Modern Analytical Chemistry)

分析化学学科正经历着巨大的变革 [1-1~1-3]。众所周知,由于近年来物理学和电子学的发展,各种新型仪器相继问世,昔日的以化学分析为主的经典分析化学已发展成为一门以众多仪器分析(色谱分析、电化学分析、光谱分析、波谱分析、质谱分析、热分析、放射分析、表面分析等)为主的现代分析化学。正因为分析手段的不断扩展,广大分析化学家们亦感到以“溶液平衡”为基础的经典分析化学已很难满足现代分析化学学科发展的需求,致使 Leihaisky 的“不管你喜欢不喜欢,化学正在走出分析化学”名言曾经广为流传。基于这些情况,近年来,在世界范围内,科学界和分析化学界开展了“化学正在走出分析化学”、“化学仍留在分析化学”和所谓“分析物理”、“分析科学”的热烈议论。1985年11月和1989年10月,在维也纳还分别召开了第一次和第二次“国际分析化学的哲学和历史会议”,探讨了分析化学哲学的某些基本问题。所有这些现象都在雄辩地告诉人们,分析化学学科正处在一个急剧分化的高速发展时期。

然而,值得引起注意的是,无论这种分析手段上的分化发展如何迅猛,有一点十分明确,即作为分析化学学科所研究的对象(化学样本)及研究目的(结构定性和组份定量)则始终未变。其原始定义“分析化学是人们获得物质化学组成和结构信息的科学”[1-4]仍然十分明白和准确。不管是从事波谱分析还是从事色谱或其他仪器分析的研究工作的分析化学工作者,都得与化学样本打交道,都得通过对化学试样进行量测和数据解析来获得该化学试样的化学组成(包括不同形态)和结构的定性定量信息。从这一角度来看,分

析化学作为一门化学分支学科仍为一完整整体。诚然，由于采用不同分析手段（如电分析、光谱分析、色谱分析等），作为使用不同仪器的分析工作者所需知识不尽相同，研究内容亦有差异，可是在整个分析过程中，却始终存在着共同的基础与目标，这种情况正如美国《分析化学》的主编Murray在题为《化学量测科学》一文中指出的那样：“用拓展的眼光来看待今天的分析化学是有益和有帮助的，它的发展已使之成为一门创造和应用新概念、新原理和仪器的策略来测量化学体系及其组份的学科，简言之，分析化学已成为一门化学量测科学。”[1-5]

如果我们遵循着“分析化学是一门化学量测科学”的思路，就可以发现，分析化学学科当今的变革不是“化学正在走出分析化学”，而是“物理和新仪器正在走进分析化学”，从而使分析化学家手中拥有更多的化学量测工具和手段，为分析化学家解决各学科发展所需解决的复杂的分析难题提供了更有力的武器。如何更有效地使用和发展这些新的分析手段和工具，怎样有效地从这些新的化学量测工具和手段中获取化学家们所需的有关的化学组成和结构的信息，当是目前分析化学家亟需解决的一个新问题。

本书的作者就试图从这一角度出发，在讨论不同分析仪器所产生信息之共同特性的基础上，力图找到可供从事不同分析化学分支学科共同使用的一类“抽象”的定性和定量的解析方法，以解决复杂多组份分析体系的定性和定量的解析问题。

§ 1-2 仪器分析与复杂多组份体系

(Instrumental Analysis and Complex Multicomponent Systems)

现代分析化学作为一门化学量测科学，当有它自己的基本特征，正如国家自然科学基金委员会组织的学科发展战略调研报告[1-4]中指出的那样，现代分析化学学科在当今变革中具有如下两个基本特点：(1)“从采用的手段看，分析化学是采用光、电、磁、热、声等物理现象基础上进一步采用数学、计算机科学及生物学等新成就对物质作全面的纵深分析的科学”；(2)“从解决的任务看，现代分

析化学已发展成为获取形形色色物质尽可能多和尽可能全面的结构与成分信息，是进一步认识自然和改造自然的科学”。简言之，分析手段的仪器化和化学体系的复杂化已成为现代分析化学学科的两大大重要特征。这正是本文讨论的核心，亦是分析化学计量学近年来得以迅速发展的真正动因。

首先我们来考察一下现代分析化学的仪器分析的基本特征。近几十年来，大量新型仪器（如色谱、光谱、波谱、极谱等）相继问世，尽管其具体内容存在多种差别，可都是为分析化学家提供一个谱（多变量数据），而且这个谱包含有关分析化学样本的定性（含结构）与定量信息。用数学语言说，分析仪器提供的是矢量类型的数据。随着分析仪器的不断进化和联用技术的采用，有些仪器（如GC-MS、GC-IR、HPLC-DAD、荧光分析的激发发射光谱、多维核磁共振谱等）。还可产生矩阵（或张量）类型的数据信息。经典分析化学的校正方法只以单点数据（标量）为基点，如光谱以最大吸收点、色谱以面积等来解析仪器数据，这样势必丢失很多有用信息；对于产生矩阵类型数据的仪器，经典分析化学方法则更是无能为力了。这就向分析化学工作者提出了一个新问题，从这些矢量或矩阵形式的数据中，我们是否能抽取比单点数据更多的、而对分析化学工作者来说，又是十分重要的化学信息呢？在以后的讨论中我们即将看到，近年来得以迅速发展的化学计量学对此给出了肯定的回答。

另一方面，我们来考察一下在分析化学家的研究目标——形形色色的样本之重要特征。目前，由于生物学、生命科学、药理学、环境科学等学科的迅猛发展，对分析化学亦提出了较高要求，即要求对复杂混合物体体系，其中特别是复杂有机混合物体体系给出快速定性定量分析，正是这一要求，使得近年来色谱分析得到飞速发展。可以这样认为，纯品的分析在现代分析化学已不构成特殊困难，困难就在于混合物体体系的直接快速分析。这样形形色色的多组份体系是否也存在某种特征，针对这些特征分析化学家是否有相应策略与之对应呢？

在实际分析工作中，我们所碰到的混合物体体系，一般说来，不外乎以下3种情况：（1）对某些混合体系，其定性组成均已知，分

析目的只在于对各种物种（或物种的不同形态）或部分物种进行定量分析，这样的试样包括已知药物片剂分析和某些已知有机反应的过程分析样本。因该体系的定性组成已完全清楚，我们将其称之为“白色分析体系”，在以后的讨论中，我们可以看到，除少数非线性和所谓“病态体系”外，分析化学计量学均可给出令人满意的解析结果；（2）对于分析试样毫无验前信息，即有关其物种数，哪几种化学物种及其浓度范围皆不清楚，分析化学的任务是首先确定其物种数，进而解析出各纯物种的谱图（可以是光谱、波谱等）即先将其首先转化成为白色分析体系，然后进行定量分析。这类分析体系是分析化学中最难的一类体系，因其像个黑匣子，故我们称之为“黑色分析体系”。在以后的讨论中，我们将看到，分析化学计量学家们已研究出了不少基于矩阵数据结构和张量数据结构的化学计量学解析方法，尤其是对于色谱联用仪器，如 GC-MS、GC-IR、HPLC-DAD 所产生的矩阵数据，已发展了一系列解析新方法，可望解决黑色分析体系的快速定性定量分析问题；（3）除以上讨论的“白色”与“黑色”分析体系外，还有一类样本，其基本特征为：已知待测物存在于待分析的样本，但是否存在别的未知干扰却不清楚，分析目的是在未知干扰的存在下，直接对感兴趣的待测物进行定量分析。此类分析体系可以说是分析化学家碰得最多的一类体系，因其定性组成只部分已知，介乎于“白色”与“黑色”分析体系之间，故将其称之为“灰色”分析体系。对于这类分析体系，可以证明，只要我们可获得矩阵类型的数据，一般说来分析化学计量学方法可望获得有物理意义的唯一解[1-6]。从以上讨论可知，无论是从分析手段和研究对象来看，现代分析化学是一门有其内在完整性的化学量测科学，研究怎样才能更合理有效地采用已有的多种化学量测手段，以达到解决不同类型的复杂多组份分析体系的定性定量解析问题，应当引起分析化学家们的密切关注。