

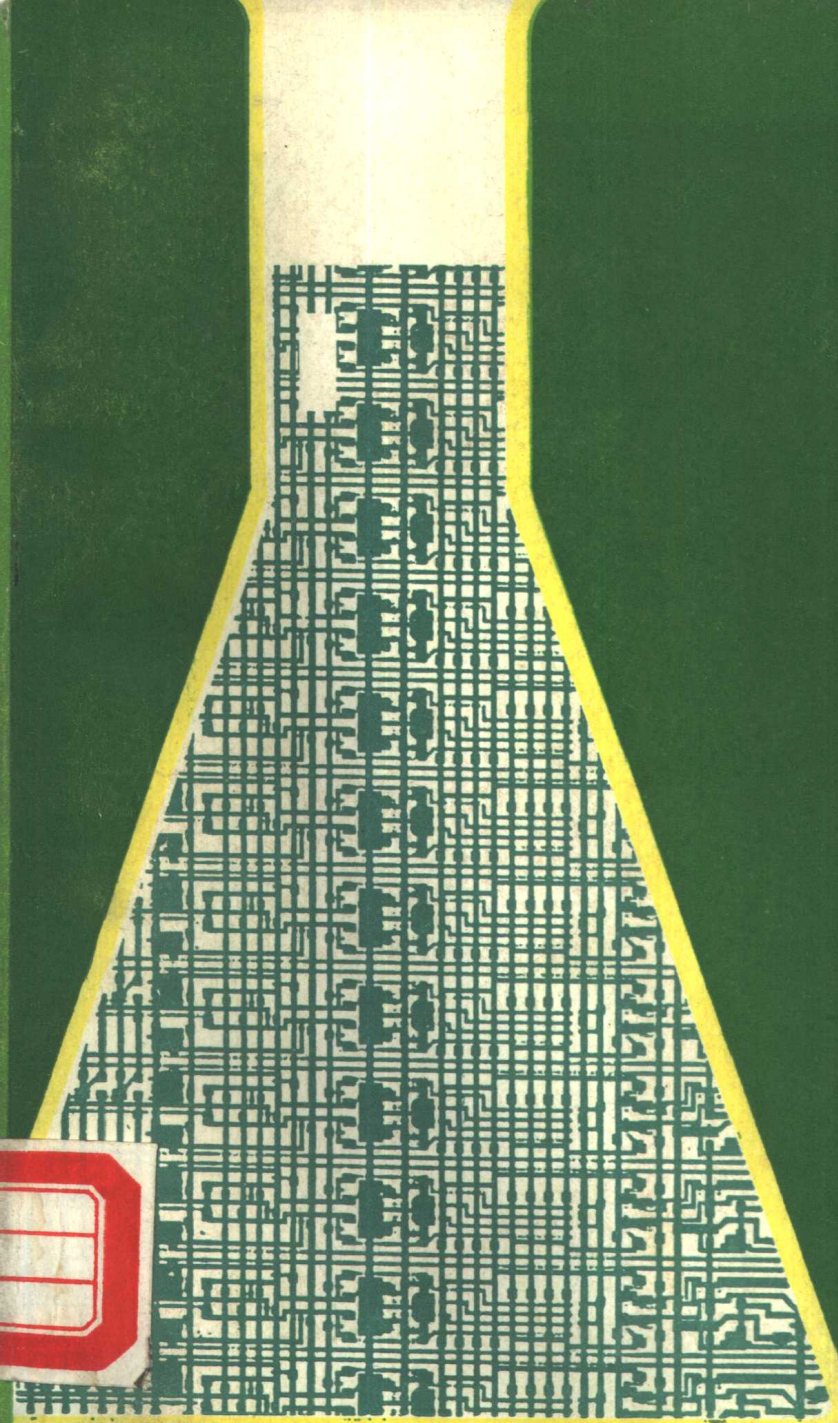
高等学校教学参考书

EIJI ZAI FENXI HUAXUE ZHONG DE YINGYONG

微机在分析化学中的应用

范瑞溪编著

高等教育出版社



高等学校教学参考书

微机在分析化学中的应用

范瑞溪 编著

高等教育出版社

内 容 提 要

本书是作者在自编讲义的基础上,经过多次教学实践、修改和充实而写成的。全书共六章,主要内容包括:理论计算、误差分析、因素分析、曲线拟合、辅助教学、BASIC 语言简介及 PC-1500 型和 APPLE-II 型计算机的使用方法。书中列举了近 60 个程序,约 80 个示例,由浅入深、由简入繁,在内容上紧扣分析化学的实际应用。书后备有附录以便于读者使用。

本书可供高等学校化学、化工系本科生、研究生学习用。本书也可供化学、化工、生物、环保、冶金、地质、医药等部门的生产及科研单位的分析化学工作者使用。

高等学校教学参考书
微机在分析化学中的应用
范瑞溪 编著

高等教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
北京顺义县印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 17.5 字数 430 000

1989年8月第1版 1989年8月第1次印刷

印数 0001—2 130

ISBN 7-04-001107-0-673

定价 4.80 元

内 容 提 要

本书是作者在自编讲义的基础上,经过多次教学实践、修改和充实而写成的。全书共六章,主要内容包括:理论计算、误差分析、因素分析、曲线拟合、辅助教学、BASIC 语言简介及 PC-1500 型和 APPLE-II 型计算机的使用方法。书中列举了近 60 个程序,约 80 个示例,由浅入深、由简入繁,在内容上紧扣分析化学的实际应用。书后备有附录以便于读者使用。

本书可供高等学校化学、化工系本科生、研究生学习用。本书也可供化学、化工、生物、环保、冶金、地质、医药等部门的生产及科研单位的分析化学工作者使用。

高等学校教学参考书
微机在分析化学中的应用
范瑞溪 编著

高等教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
北京顺义县印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 17.5 字数 430 000

1989年8月第1版 1989年8月第1次印刷

印数 0001—2 130

ISBN 7-04-001107-0-673

定价 4.80 元

序 言

微机的推广应用,是信息时代的特征,是科技革命的标志。近几年来,我国各条战线上数以百万计的干部、科技人员和大、中、小学师生,都卷入学用计算机的浪潮。在计算机与人们的专业相结合之后,普遍提高了工作效率,推进了计算机普及工作,形势是很好的。

1985年,原教育部召开了高等学校理科化学系计算机教学会议,确定了化学系用的“计算机应用基础”和“计算化学基础”两个大纲,供不同学校选用。会议号召理科化学系学习计算机要“早学、多练、不断线”,鼓励开设应用计算机解决化学问题的各种选修课,本书就是在这种形势下产生的。

作者范瑞溪教授多年从事微机在分析化学中应用的研究。他根据我国实际情况,编成了这本书。它以PC-1500为主,APPLE-II为辅,结合分析化学来介绍微机的应用。由于这一结合,使化学工作者对算法语言和程序设计感到易学易懂。书中还对常用算法、数据处理和分析化学计算以及绘图等方面作了系统介绍,提供了应用程序。在化学界目前计算机应用开展不久,软件缺乏的情况下,这本书的出版必将受到欢迎。

作者曾提到,由于选用廉价的PC-1500(小容量、低功能),书中的程序显得长一些。我认为这个问题可逐步解决,在使用中,教师可结合自己的机型将程序适当修改,使它更加精炼。

“微机在分析化学中的应用”是一个广阔的领域,例如,分析化学计算;条件预测;实验模拟;利用计算机提高分析灵敏度和选择性;实现仪器自动化和智能化;分析化学数据库与专家系统;计算

机辅助分析教学,……等等。这样多的内容不可能在一本书中全部包括进去,但有了这本书作基础,扩展到多方面的应用是不难的。

我相信,有了千百万新中国青年开进“计算化学”领域,我国的“计算化学”必将兴旺发达,后继有人。计算机的强大功能必将在社会主义现代化建设中发挥更大的作用。

中国化学会“计算分析”专业组长

中国科学技术大学 教授

张懋森

1987.3.12

编者的话

1984年,高鸿教授曾在江苏省化学会年会上指出:“分析化学的第三次革命是:分析化学,数理统计和计算机三者的结合。”几年来,微机在分析化学中的应用已在我国较为普遍,但结合分析化学的有关计算机应用的参考书尚不多见。这本书是在1984年所编写的“PC-1500机在分析化学中的应用”讲义基础上,经多次教学实践、修改和充实,并根据1985年杭州会议的精神编写的。它以初学或者已掌握BASIC语言基础知识为对象,选用最普及的PC-1500和APPLE-II微机,结合分析化学的内容,较系统地介绍微机的应用(不包含联机的应用),并把多年来所积累的一些实用程序献给广大读者。因此,它是分析化学工作者学习BASIC算法和用微机解决分析化学实际问题的参考书。

书中内容主要包含:1.理论计算;2.误差分析;3.因素分析;4.曲线拟合;5.辅助教学;6.绘图输出;7.数据文件的存放和调用;8. BASIC语言简介和PC-1500、APPLE-II机的使用方法。在内容上紧扣分析化学实际,为教学和科研服务。

在编写形式上以算法引导,把分析化学中常用的算法逐节叙述,先讲算法,后举分析化学中的应用示例。在算法中,又简要介绍了算法的数学原理和有关数学模拟式的由来,以便于应用算法和数学模拟式来编写程序。

作者在选择应用示例时,充分注意到它的实用性和通用性。在本书中,应用示例既是算法的说明,也是解决分析化学中的实际问题。过去,由于受计算繁杂的限制,很多不运用理论计算来指导分析实际的内容,现在完全可以用计算机做到,本书对这方面的内容也作了适当的介绍。曲线的拟合是分析化学中十分重要的内容,编写时列举了多种方法和程序,以便选用。在一些有关联的

内容和程序内需要应用数据表的章节中,还简要介绍了组合程序和调用数据文件的方法。

书中的应用程序有60个左右,都是作者“微机在分析化学中应用”科研中的部分成果。它以PC-1500机(8K容量)为基础,对于原来受PC-1500机功能的影响,不能在PC-1500机上应用的,如双因素等重复和三因素等重复方差分析等,经适当设计后也能在PC-1500机上应用。毋庸置疑,APPLE-II机的功能比它强得多,这些程序在APPLE-II机上运行是毫无问题的。有些程序显得繁琐一些是为了能在PC-1500机上运行,在APPLE-II机上完全可以简化,有关这些内容只好待读者自行修改。

鉴于PC-1500和APPLE机的BASIC使用规定有一些差别,编写时尽量用标准书写法,无法避免的语句以PC-1500机使用的语言规定书写,在使用说明中,指出在APPLE-II机使用时需修改的语句行号和内容,因此所有实用程序两机都可以应用。有关绘图指令两机很不相同,书中给出在PC-1500机上使用的全部绘图子程序,对于APPLE-II机则仅提供部分子程序,以免占篇幅太多。但在说明中,对编写APPLE-II机上的绘图子程序作了指导。

所有程序都用文献数据验证过,都是满意的。它们已分别存放在两匣磁带或一块磁盘上,可配合本书学习,使用十分方便。

为了便于初学者的学习,书中简要介绍了BASIC语言。它以PC-1500机为例,有关APPLE-II所配备的APPLESOFT BASIC语言,另立一节作扼要叙述,避免重复。此外,在编写时力求文字通俗,由浅入深,由简到繁,以便于自学。

本书承蒙张懋森教授在百忙中审阅了全书,并作了序。钱汉臣副教授对本书的编写提出了许多宝贵意见。范浩同志为本书的编写做了许多工作,并绘制了书中的插图。在此一并致以衷心的感谢。限于水平,书中不当之处希读者指正。

苏州大学 范瑞溪 1986年5月

目 录

第一章 BASIC 语言简介	1
§ 1-1 BASIC 程序及其基本规则	1
§ 1-2 BASIC 中的基本符号和数值的表示	3
1-2-1 BASIC 语言中的基本符号	3
1-2-2 数值的表示	4
§ 1-3 变量、运算符及运算规则	5
1-3-1 变量	5
1-3-2 运算规则	7
§ 1-4 函数	7
§ 1-5 输入数据语句	11
1-5-1 赋值语句	11
1-5-2 键盘输入语句	13
1-5-3 读数据语句和置数据语句	15
1-5-4 恢复数据区语句	17
§ 1-6 输出语句	13
1-6-1 PRINT 语句的用法	19
1-6-2 PRINT 语句的显示格式	20
1-6-3 PC-1500 机的其它输出语句	21
§ 1-7 打印输出	23
1-7-1 打印语句	23
1-7-2 字符大小指令	24
1-7-3 打印位置指定语句	25
§ 1-8 转向语句	28
1-8-1 无条件转向语句	28
1-8-2 条件转向语句	29
1-8-3 开关语句	32

§ 1-9	循环语句	33
1-9-1	循环语句的结构	33
1-9-2	多重循环	55
§ 1-10	子程序	37
1-10-1	转子语句和返回语句	37
1-10-2	调用子程序的规定	33
§ 1-11	数组和数组说明语句	33
1-11-1	一维数组和数组说明语句	39
1-11-2	二维数组	41
§ 1-12	其它功能语句和指令	43
1-12-1	注释语句	43
1-12-2	停止程序运行的指令和语句	43
1-12-3	启动程序运行的指令	41
1-12-4	清除存储器中内容的指令	45
§ 1-13	字符串变量及其函数	45
1-13-1	字符串变量	45
1-13-2	字符串的输入	49
1-13-3	字符串大小的比较	50
1-13-4	子字符串函数	53
1-13-5	其它字符串函数	54
§ 1-14	APPLESOFT BASIC 的某些指令	56
1-14-1	显示输出	56
1-14-2	打印输出	59
1-14-3	自定义函数	62
第二章	程序的编写和调试	64
§ 2-1	程序编写的步骤	64
§ 2-2	框图的类型	70
2-2-1	框图的表示法	70
2-2-2	条件语句、循环语句和子程序的框图	71
§ 2-3	程序的编写和运行	77

§ 2-4 程序的编辑	80
2-4-1 PC-1500 机的编辑功能	80
2-4-2 APPLE-II 机的编辑功能	84
第三章 分析化学中常用算法及其应用(I)	91
§ 3-1 加法器、排序、求极大值和极小值	91
3-1-1 加法器	92
3-1-2 排序和求极大值或极小值	94
§ 3-2 数据处理	100
3-2-1 分析结果的精密度表示	100
3-2-2 平均值的置信界限和 t 检验	103
3-2-3 $4\bar{d}$ 规则和 Q 检验法评价可疑数据	109
3-2-4 分析数据的处理	113
3-2-5 Grubbs 检验法评价可疑数据	120
3-2-6 两组数据平均值的显著性检验—— t 检验	127
3-2-7 两种方法的精密度检验—— F 检验	132
§ 3-3 方差分析法	137
3-3-1 单因素方差分析法	137
3-3-2 双因素方差分析法	144
3-3-3 三因素方差分析法	152
3-3-4 有关程序中应用常数表	170
§ 3-4 高次方程的求解	173
3-4-1 二分法	173
3-4-2 牛顿法	177
3-4-3 一元弱酸(碱)溶液的 pH 值计算	179
3-4-4 强酸、弱酸或混和酸溶液的 pH 值计算	186
3-4-5 两性物质溶液的 pH 值计算	191
3-4-6 酸(碱)及其盐溶液的 pH 值计算	197
第四章 分析化学中常用算法及其应用(II)	204
§ 4-1 插值	204
4-1-1 一元二点插值	204

4-1-2	拉格朗日插值	207
4-1-3	一元三点插值	210
4-1-4	三次样条函数插值、微商和积分	213
4-1-5	用两次添加法原理处理离子选择电极分析中的数据	221
§ 4-2	线性方程组的求解	229
4-2-1	一般消去法	229
4-2-2	全主元素消去法	234
4-2-3	多元混合组分的数据处理	240
§ 4-3	一元线性回归分析法	244
4-3-1	一元线性回归	245
4-3-2	非线性方程变换为一元线性回归	252
4-3-3	标准曲线	266
4-3-4	多次标准加入法	268
4-3-5	二元组分的分析数据处理	269
§ 4-4	多元线性回归分析法	272
4-4-1	多元线性回归	272
4-4-2	示例	284
§ 4-5	逐步回归分析法	288
4-5-1	逐步回归	288
4-5-2	示例	301
§ 4-6	数值积分	303
4-6-1	定步长辛普生求积	303
4-6-2	变步长辛普生求积	306
4-6-3	误差概率积分和峰面积的计算	309
第五章 绘图输出及其应用		313
§ 5-1	PC-1500 机的绘图指令和语句	313
5-1-1	X-Y 坐标系的确定	314
5-1-2	画线语句	315
5-1-3	颜色指令和打印字符方向指令	319
§ 5-2	APPLESOFT 的绘图指令和语句	320

5-2-1	低分辨率图形显示	321
5-2-2	高分辨度图形显示	327
§ 5-3	分布曲线	326
5-3-1	随机误差正态分布曲线	326
5-3-2	弱酸(碱)各组分的分布曲线	331
5-3-3	络合物各组分的分布曲线	336
§ 5-4	络合平衡中的副反应系数	348
5-4-1	酸效应曲线	348
5-4-2	络合效应和表观稳定常数曲线	359
§ 5-5	滴定曲线和二次微商法	373
5-5-1	酸碱滴定曲线	374
5-5-2	二次微商法确定电势滴定的终点	386
5-5-3	滴定误差和误差曲线图	399
§ 5-6	曲线拟合	410
5-6-1	标准曲线的拟合	411
5-6-2	多次添加法的曲线拟合	418
5-6-3	曲线平滑	428
5-6-4	最小二乘法拟合曲线	448
5-6-5	用三次样条函数插值绘制曲线	458
第六章 PC-1500和APPLE-II 计算机的使用方法简介		465
§ 6-1	PC 1500 计算机的使用方法	465
6-1-1	键盘和显示屏窗	465
6-1-2	CE-150 打印机的使用方法	468
6-1-3	录音机读取和存放程序或数据	471
§ 6-2	APPLE-II 计算机的使用方法	479
6-2-1	键盘和显示屏幕	479
6-2-2	开机操作	483
6-2-3	磁盘文件和存取程序文件的指令	485
6-2-4	顺序文件和随机文件	491
参考书目		498

附录 I. PC-1500 机指令和指错表	499
表 1. PC-1500 机指令表	499
1. 函数指令表	499
2. 语句指令表	501
3. 键盘指令表	503
4. 录音指令表	504
5. 打印指令表	505
表 2. PC-1500 机指错表	507
1. 录音机方面的错误	511
2. 打印机方面的错误	511
附录 II. APPLESOFT 指令和指错表	513
表 1. APPLESOFT 命令及语句摘要	513
表 2. APPLESOFT 数学函数表	517
表 3. APPLE-II DOS 主要操作命令表	517
表 4. 编辑功能键表	518
表 5. APPLESOFT 指错表	518
表 6. DOS 指错表	519
表 7. APPLE-II 机 ASC II 码表	520
附录 III. 化学常数表	524
表 1. 弱酸、弱碱在水中的离解常数 (25°C)	524
表 2. 络合物的稳定常数 (18—25°C)	527
表 3. 羧基络合剂类络合物的稳定常数 (18—25°C) ...	531
附录 IV. 其它数据表	533
表 1. 舍弃商 Q 值表	533
表 2. Grubbs 检验法的临界值表	533
表 3. 正态分布的双侧分位数 (u_α) 表	534
表 4. t 分布的双侧分位数 (t_α) 表	535
表 5. F 检验的临界值 (F_α) 表	537
表 6. 相关系数检验表	547

第一章 BASIC语言简介

BASIC语言是“Beginner's All-Purpose Symbolic Instruction Code”一词的缩写,它是目前国际通用的计算机算法语言。

常用的BASIC语言大致可分为三类:单用户基本BASIC、扩展BASIC和多用户分时BASIC。扩展BASIC是在基本BASIC语言上发展而来的,它的功能较强,能满足一般科学计算的需要,而且便于初学者学习和使用。各种微型计算机都各自配备扩展BASIC语言,但多是大同小异,在使用上也各自有所规定。这里主要介绍扩展BASIC语言,并以PC-1500机为例子,有关APPLE-II机所配备的APPLESOFT BASIC语言将在本章末另作扼要介绍,其它微机可参考各机的使用手册。

§ 1-1 BASIC程序及其基本规则

为了认识BASIC程序的编写和应用,先举一例。

假定需要计算重量分析的结果,计算式为:

$$A\% = \frac{B \times F}{W} \times 100$$

用BASIC语言解此题时,可编写如下的程序:

```
10 INPUT B,F,W
20 LET A=B*F*100/W
30 PRINT A
40 END
```

从上面的程序可以看出,一个BASIC程序有如下的特点:

1. BASIC程序是根据题意编写的,它包含若干行,每一行作为一个语句,整个程序就是由若干语句组成。

2. 每一语句一般包括:语句标号、语句定义符和语句体三部分。

(1) 语句标号(又称行号):即每条语句开头所写的数字,如上例中的10、20、30、40,行号必须是正整数。行号的范围视不同计算机而定,对PC-1500机和APPLE-II机来说,其范围分别为1—65279和1—63999。编写程序时:

① 行号不按大小顺序写时,计算机会自行按行号由小到大的顺序排列好。

② 两语句间的行号不一定连续,可以用一定的间隔编写,以便在修改程序时增补一些新的语句。例如,10与20之间还可以插写11至19计9条语句。

(2) 语句定义符:它指令计算机执行某一特定的功能。例如,上例中的INPUT、LET、PRINT和END即是语句定义符。它们分别表示键盘输入数据,把计算结果赋予A,打印或显示结果和程序结束。基本BASIC语句定义符见表1-1。

表 1-1 基本BASIC语句定义符

语句定义符	含 义	语句定义符	含 义
LET	赋 值	TO	到
INPUT	键 盘 输 入	STEP	步 长
READ	读 数 据	NEXT	下 一 个
DATA	数 据	GOSUB	转 子 程 序
RESTORE	恢 复	RETURN	返 回
PRINT	打印或显示	DIM	维 数
GOTO	转 向	REM	注 释
IF	如 果	DEF	定 义
THEN	则	STOP	暂 停
FOR	对于(循环)	END	结 束

(3) 语句体：即跟在语句定义符后面的部分，它表示需要执行的具体内容。语句体中若有算术表达式，一定要写成 BASIC 表达式，否则计算机就拒绝执行，并指出错误。

3. BASIC规定，一条语句必须在一行内写完。各种计算机都规定每行最大能容纳的字数。例如，PC-1500机和 APPLE-II 机规定每行最多能容纳数分别为80个和255个字符（包括编写时所需留的空格位）。若一个语句在一行内写不完，需把内容拆成两个或多个独立的语句来编写。

4. PC-1500机和 APPLE-II 机都允许在同一行号内写不同内容的几个语句。但是，句与句之间需用冒号“:”隔开，总字数也不能超过规定的容纳数。

5. 每个程序的最后应以END语句结束。计算机运行到END语句，便自动停止执行。

6. 程序编写好后要给计算机发出RUN指令（即输入RUN，按执行键），计算机才执行程序，直至END语句停止。

程序运行完后，机内的程序仍然保留，如再发出 RUN指令，计算机再重复执行该程序。

7. 当向计算机发出NEW指令（即输入NEW，按执行键），机内的程序就被清除。

8. 当用一个行号编写了语句并按执行键后，若再用该行号来编写语句，则计算机自动清除先前的语句，保留最后编写的语句。

§ 1-2 BASIC中的基本符号和数值的表示

1-2-1 BASIC语言中的基本符号

一、 数字符号：0, 1, 2, 3, …, 9。

二、 字符：A, B, C, D, …, X, Y, Z 26个大写字母和26个小写