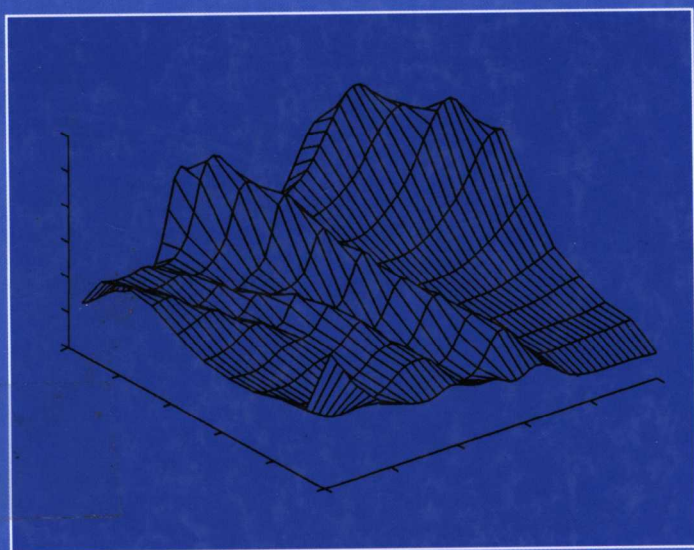


分析化学 新方法新技术丛书

化学计量学 在分析化学中的应用

倪永年 编著

GH



科学出版社

“十五”国家重点图书出版规划项目

分析化学 新方法
新技术 丛书

化学计量学在分析 化学中的应用

倪永年 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书根据作者多年来在化学计量学领域中的教学实践与科学研究的经验,对化学计量学的一些基本理论及原理进行了深入浅出的阐述,并对化学计量学在分析化学中的实际应用作了较详细的叙述和介绍。

本书共分12章,内容包括统计基础、化学实验设计与优化方法、分析信号处理、多元校正分析、因子分析及相关技术、化学模式识别、人工神经网络及遗传算法等常用的化学计量学方法的原理,以及化学计量学在电分析化学、动力学分析、电位滴定分析及分光光度分析中的应用。

本书的目的是使读者阅读之后能更好地掌握化学计量学的基础知识,并有更多的机会应用化学计量学方法来解决科研和教学中的实际问题。

本书既可作为化学领域科技工作者的参考书,同时也可作为大专院校化学专业研究生及高年级本科生的教材,能起到教学与科研相辅相成、相互促进的作用。

图书在版编目(CIP)数据

化学计量学在分析化学中的应用/倪永年编著. —北京:科学出版社, 2004

(分析化学新方法新技术丛书/程介克主编)

ISBN 7-03-012158-9

I. 化… II. 倪… III. 化学计量学—应用—分析化学 IV. O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 083814 号

责任编辑:操时杰 黄 海 / 责任校对:钟 洋

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:陈 敬

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2004年1月第 一 版 开本:A5 (890×1240)

2004年1月第一次印刷 印张:12 3/4

印数:1—2 500 字数:400 000

定价:40.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

分析化学新方法与新技术丛书

编 委 会

- | | | |
|-----|-----|-----------------------------------|
| 顾 问 | 周同惠 | (中国科学院院士,中国医学科学院药物研究所研究员,博士生导师) |
| | 汪尔康 | (中国科学院院士,中国科学院长春应用化学研究所研究员,博士生导师) |
| 主 编 | 程介克 | (武汉大学化学系教授,博士生导师) |
| 副主编 | 陈洪渊 | (中国科学院院士,南京大学化学系教授,博士生导师) |
| | 常文保 | (北京大学化学系教授,博士生导师) |
| | 邹汉法 | (中国科学院大连化学物理研究所研究员,博士生导师) |

前 言

21 世纪将是科学技术迅猛发展的新世纪,被称为“生物工程时代”和“高度信息化时代”.科学技术将成为经济和社会发展的首要动力.“人类有科技就有化学,化学始于分析化学”.

21 世纪分析化学将面临巨大的挑战和机遇.分析化学不断吸取化学、生物、物理和数学等传统学科的最新成就,新兴的纳米技术中微电子学、显微光学及微工程学等微加工技术,正在对分析化学带来巨大的冲击.

21 世纪分析化学将处于广泛的、深刻的、激烈的巨大变革时期,不断向微型化(纳米芯片、生物芯片及芯片上实验室)、仿生化(电子鼻和电子舌等传感器)、自动化(原位及体内实时在线监测)、信息化(临床、环境及生产过程监测的网络化)的方向发展.现代分析化学已成为科学技术和经济发展的重要基础,也是衡量一个国家科学技术发展水平的主要标志之一.

1979 年以来,为了适应我国生产、教学和科学研究的需要,科学出版社已陆续出版了一套比较系统、完整的《分析化学丛书》,深受广大读者喜爱和好评,有力地推动了我国分析化学的发展.

十多年来,科学技术日新月异,分析化学新方法和新技术不断推陈出新,分析化学整个面貌已发生了巨大的变化.为了更好地适应我国生产、教学和科学研究工作的需要,及时总结国内外的最新成就和研究成果,科学出版社计划组织出版一套《分析化学新方法新技术丛书》.为此,专门成立了编委会,确定了撰写这套丛书的方针和任务,推荐高等院校和科学研究单位的分析化学专家分头撰写,由科学出版社陆续出版.

本丛书突出一个“新”字,旨在反映新方法、新技术、新进展、新应用,鼓励学科之间交叉及渗透,不拘一格,充分体现21世纪分析化学的先进性、前沿性、创见性和代表性.力求选题新颖,立论严谨;论据充足,结构合理;兼收并蓄,着意创新;深入浅出,文字通顺;科学性和实用性并重.使生产、教学和科研战线上的广大读者,都能获得新理论、新知识和新技能,对工作有所帮助,以推动我国分析化学的新发展.

由于编者水平所限,经验不足,本丛书各分册中难免有缺点和错误,诚恳欢迎读者批评指正,以使这一套丛书越出越好.

《分析化学新方法
新技术丛书》
编委会

序 言

科学与技术的信息化是新世纪科技发展的重要趋势。分析化学是一门研究化学测量与表征的科学。分析化学工作者通过化学测量获取用于化学表征所需的信息。按照西班牙学者 Valcarcel 新近建议的定义,分析化学是一门发展、优化和应用测量过程来获取全局或局部性的化学品质信息,并用以解决所提出的测量问题的计量科学。因此,分析化学实际上是一门化学信息科学。信息时代的来临对分析化学产生比对一般其他学科更深刻的影响。

分析化学的基本任务是获取化学品质信息。获取化学信息的效率是判断分析方法优劣的基本指标,而构建与运用这种指标的依据是分析信息理论。从学科交叉的角度看,这方面理论的构建包含着概率论、电信技术等许多相关学科的贡献。传统上,定量分析是分析过程中最核心的一步,其中分析校正、误差计算等是经典分析化学很重视的问题。这些较成熟的基础内容由于化学计量学的引入而有了新的发展和拓宽。

作为一门新兴的化学前沿分支学科,化学计量学在近年来已有了较程度的发展,但在快速发展的同时,仍有许多问题亟待采用化学计量学方法去解决。另一方面,广大化学工作者在学习和掌握化学计量学过程中,由于其理论枯燥、较难理解而感到困难,使化学计量学不能得到很好的普及与推广。目前国内外虽然已出版了多部涉及“化学计量学”的专著或教科书,但它们不是专业性、理论性太强,内容太深导致难以理解,就是内容和深度不够,不能反映化学计量学的全部或大部分领域的发展及成果。针对这些情况,作者希望能够编写一本理论与应用合一,充分叙述实践及应用,内容通俗易懂的“化学计量学”专业书。

本书从化学计量学的基础出发,介绍常用化学计量学方法的原理及应用,其中包括模式识别、信号处理、多元校正分析、因子分析、波谱解析及人工神经网络法等。在编写过程中,本书力图突出以下特点:

1. 涵盖“化学计量学”的大部分研究领域,内容尽量做到全面、具体;
2. 尽量做到深入浅出,使科技工作者和学生在阅读本书后,不但对

各种化学计量学方法的基本原理能有比较清晰的理解,同时又能了解当前化学计量学发展的最新动态,并知道如何跟踪该门学科的发展,使该书在作为教材的同时,又能在科研方面起到推动及促进作用;

3. 给出较详尽的原始参考文献,使读者特别是科研工作者在作深入研究和实际应用时有文献可查。

本书以广大分析化学工作者为主要对象,另外考虑到它可作为分析化学专业研究生学位课程、化学类专业高年级本科生选修课程的教材,本书不仅介绍了国内外该学科的最新进展及动态,而且对各方法的原理部分进行了详细的通俗易懂的阐述,并有许多实际应用方面的内容,非常适合教师教学及学生自学。不过,化学计量学的学习,除要求学生有较好的化学基础知识外,还要求学生具备线性代数、概率论与数理统计以及计算机应用等多方面的知识基础。因此在讲授课程时可根据学生的实际情况及课时要求,适当增补这些方面的知识。

在作者十多年的教学和科学研究生涯中,深深感到“学海无涯”。希望本书的出版能为我国分析化学和化学计量学的研究及教学工作起到推波助澜的作用,这是作者最大的心愿。

由于作者水平有限,书中的缺点和不妥之处在所难免,恳请读者批评指正。

本书的撰写得到了湖南大学俞汝勤院士和长春应用化学研究所许禄教授的热情鼓励和全力支持,在此表示真诚的感谢。澳大利亚昆士兰科技大学的 S.Kokot 博士多年来与本人有着很好的科研合作,对此书的撰写 S.Kokot 博士提出了许多很好的建议,在此谨表示我诚挚的谢意。本书的出版得到了中国科学院科学出版基金的资助,书中涉及的许多研究成果曾得到国家自然科学基金委员会和江西省自然科学基金委员会的多次资助,谨此表示衷心感谢。

倪永年

2003 年 6 月于南昌大学

目 录

第一章 化学计量学的历史、现状及教学	(1)
§ 1.1 化学计量学的主要内容及方法	(1)
§ 1.2 化学计量学的教学	(6)
参考文献	(11)
第二章 统计基础	(12)
§ 2.1 分析质量判据和统计检验	(12)
§ 2.1.1 平均值和标准偏差	(12)
§ 2.1.2 重复测量值的分布	(13)
§ 2.1.3 样本平均值的标准偏差	(15)
§ 2.1.4 大样本平均值的置信限	(16)
§ 2.1.5 小样本平均值的置信限	(16)
§ 2.1.6 测量结果表达	(17)
§ 2.1.7 随机误差的传递	(18)
§ 2.1.8 系统误差传递	(19)
§ 2.1.9 实验室熟练程度检验	(19)
§ 2.1.10 不确定度	(20)
§ 2.1.11 取样统计学	(21)
§ 2.2 显著性检验	(25)
§ 2.2.1 t 检验	(25)
§ 2.2.2 标准偏差比较—— F 检验	(30)
§ 2.2.3 异常值	(31)
§ 2.2.4 重复性、再现性和协作检验	(32)
§ 2.2.5 方差分析	(34)
§ 2.3 一元校正和相关性分析	(34)
§ 2.3.1 回归校正直线	(34)
§ 2.3.2 回归校正直线斜率和截距的误差	(36)
§ 2.3.3 由回归直线计算浓度及误差估计	(38)

§ 2.3.4 加权最小二乘法	(38)
§ 2.4 检测限	(40)
附表 A2 统计中常用临界值分布表	(43)
参考文献	(46)
第三章 化学实验设计与优化方法	(47)
§ 3.1 正交试验设计	(48)
§ 3.1.1 正交试验设计的一般步骤	(50)
§ 3.1.2 如何安排水平数不同的试验和有交互作用的试验	(53)
§ 3.2 均匀试验设计	(54)
§ 3.2.1 均匀设计表	(54)
§ 3.2.2 均匀设计的一般步骤	(55)
§ 3.3 析因设计	(56)
§ 3.3.1 析因设计原理	(56)
§ 3.3.2 析因设计试验一般步骤	(57)
§ 3.3.3 中心复合设计和 Box-Behnken 设计	(59)
§ 3.4 单纯形优化法	(61)
§ 3.4.1 基本单纯形	(62)
§ 3.4.2 改进单纯形	(66)
§ 3.5 响应曲面设计	(68)
附表 A3 常用正交设计表和均匀设计表	(69)
参考文献	(84)
第四章 分析信号处理	(86)
§ 4.1 分析信号的卡尔曼滤波	(87)
§ 4.1.1 卡尔曼滤波的原理	(87)
§ 4.1.2 卡尔曼滤波算法步骤	(90)
§ 4.1.3 滤波正常的判断方法	(90)
§ 4.1.4 卡尔曼滤波中系数矩阵的确定	(92)
§ 4.1.5 自适应卡尔曼滤波	(94)
§ 4.1.6 应用	(95)
§ 4.2 分析信号的平滑和求导	(96)
§ 4.2.1 分组平均平滑法	(96)

§ 4.2.2 移动窗口平滑	(97)
§ 4.2.3 多项式平滑及求导	(98)
§ 4.3 分析信号的 Hadamard 变换	(110)
§ 4.4 傅里叶变换	(113)
§ 4.5 小波变换	(123)
参考文献	(131)
第五章 多元校正分析	(134)
§ 5.1 多元线性回归	(135)
§ 5.1.1 多元线性回归的原理	(137)
§ 5.1.2 曲线拟合	(140)
§ 5.2 多元非线性回归	(144)
§ 5.2.1 变量代换法	(144)
§ 5.2.2 非线性最小二乘法	(145)
§ 5.3 岭回归	(148)
§ 5.4 多元线性回归法用于多组分分析	(150)
§ 5.4.1 经典最小二乘法	(154)
§ 5.4.2 反推最小二乘法	(157)
§ 5.5 通用标准加入法	(159)
§ 5.6 主成分分析	(161)
§ 5.6.1 奇异值分解	(162)
§ 5.6.2 特征值和特征向量	(163)
§ 5.6.3 NIPALS 算法用于主成分分析	(166)
§ 5.6.4 主成分数(主因子数)的判别	(166)
§ 5.6.5 交叉验证法	(169)
§ 5.7 主成分回归	(171)
§ 5.8 偏最小二乘法	(174)
§ 5.9 三维主成分分析	(178)
§ 5.9.1 平铺法	(178)
§ 5.9.2 Tucker 3 模型	(179)
§ 5.9.3 平行因子模型	(181)
§ 5.9.4 双数据块的三线性分解	(183)

参考文献	(185)
第六章 因子分析及其相关技术	(188)
§ 6.1 概述	(188)
§ 6.2 因子旋转	(194)
§ 6.3 方差最大旋转	(196)
§ 6.4 目标转换因子分析法用于因子旋转	(198)
§ 6.5 基于曲线分辨的方法	(200)
§ 6.6 迭代目标转换因子分析法	(207)
§ 6.7 渐进因子分析	(211)
§ 6.8 固定窗口渐进因子分析	(215)
§ 6.9 启发渐进特征投影法	(216)
§ 6.9.1 渐进特征投影和选择性信息	(217)
§ 6.9.2 特征结构跟踪分析	(219)
§ 6.9.3 选择性信息与满秩分辨	(220)
§ 6.10 广义秩消失因子分析法	(222)
§ 6.11 残差双线性分解法	(223)
参考文献	(225)
第七章 化学模式识别	(227)
§ 7.1 聚类分析	(228)
§ 7.2 相似系数和距离	(229)
§ 7.3 测量数据预处理和特征选取	(232)
§ 7.4 聚类分析算法	(234)
§ 7.4.1 聚类算法基本原理	(235)
§ 7.4.2 类间距离的定义与系统聚类方法	(235)
§ 7.4.3 最小生成树法	(241)
§ 7.5 基于主成分分析的投影判别法	(242)
§ 7.6 有管理模式识别	(247)
§ 7.6.1 线性判别分析	(248)
§ 7.6.2 K-最近邻法	(252)
§ 7.6.3 SIMCA 分类法	(253)
参考文献	(257)

第八章 人工神经网络及遗传算法	(259)
§ 8.1 神经元	(260)
§ 8.2 线性学习机和感知器网络	(261)
§ 8.3 多层向前网络	(262)
§ 8.3.1 信号传递	(264)
§ 8.3.2 转换函数	(265)
§ 8.3.3 网络训练规则	(266)
§ 8.4 MLF 网络的训练和测试	(269)
§ 8.5 其他网络函数	(270)
§ 8.6 人工神经网络在化学领域中的应用	(273)
§ 8.6.1 谱图分析	(274)
§ 8.6.2 药物分子药效预测	(274)
§ 8.6.3 蛋白质结构预测	(274)
§ 8.7 遗传算法	(275)
§ 8.7.1 基本概念	(275)
§ 8.7.2 基本算法	(276)
§ 8.8 遗传算法在分析化学中应用	(280)
§ 8.8.1 多组分成分分析波长选择	(281)
§ 8.8.2 发射光谱实验条件的选择	(281)
§ 8.8.3 校正数据的优化	(281)
§ 8.8.4 核磁共振脉冲波形的选择	(282)
§ 8.8.5 生物大分子的构象分析	(282)
参考文献	(283)
第九章 电分析化学	(285)
§ 9.1 化学计量学在无机离子测定中的应用	(287)
§ 9.2 化学计量学在有机电分析化学中的应用	(295)
§ 9.2.1 吡嗪及其甲基衍生物的极谱法同时测定	(295)
§ 9.2.2 食用合成色素的伏安法分析	(298)
§ 9.2.3 抗氧化剂的伏安法分析	(300)
§ 9.2.4 环境中有害物质分析	(302)

§ 9.2.5 农药残留量分析	(304)
§ 9.2.6 药物分析	(308)
参考文献	(311)
第十章 动力学分析法	(314)
§ 10.1 反应速率差异较大的混合物分析法	(316)
§ 10.2 反应速率差别较小的混合物分析法	(317)
§ 10.2.1 外推图解法	(317)
§ 10.2.2 单点法	(319)
§ 10.2.3 比例方程法	(321)
§ 10.3 基于计算机数学和化学计量学的方法	(323)
§ 10.3.1 多元线性回归	(323)
§ 10.3.2 H 点标准加入法	(324)
§ 10.3.3 卡尔曼滤波	(325)
§ 10.3.4 人工神经网络	(326)
§ 10.3.5 一种误差补偿算法	(327)
§ 10.3.6 基于因子分析的多元校正法	(328)
§ 10.4 动力学分析法在食品分析中的应用	(330)
§ 10.4.1 动力学分析法用于还原糖的测定	(330)
§ 10.4.2 食品中抗氧化剂的分析	(333)
§ 10.4.3 饲料中添加剂的分析	(335)
§ 10.5 药物分析	(337)
§ 10.6 农药残留量的分析	(340)
参考文献	(342)
第十一章 多元校正方法在电位滴定分析中的应用	(346)
§ 11.1 线性滴定法	(347)
§ 11.1.1 一元酸的线性函数公式	(347)
§ 11.1.2 混合酸的线性函数公式	(349)
§ 11.1.3 算法法确定混合酸的滴定终点	(351)
§ 11.1.4 直线图解法测定三组分混合酸	(353)
§ 11.1.5 标准加入法在酸碱分析中的应用	(356)

§ 11.2 多元校正方法在酸碱滴定、络合滴定和沉淀滴定中的应用.....	(358)
§ 11.2.1 酸碱滴定	(359)
§ 11.2.2 络合滴定	(363)
§ 11.2.3 沉淀滴定	(369)
参考文献.....	(373)
第十二章 分光光度法中的 H 点标准加入法和比值导数波谱法	(376)
§ 12.1 H 点标准加入法.....	(376)
§ 12.2 通用 H 点标准加入法	(381)
§ 12.3 H 点曲线分离法.....	(382)
§ 12.4 比值导数波谱.....	(383)
§ 12.5 双除数因子比值导数波谱.....	(387)
参考文献.....	(388)

第一章 化学计量学的历史、现状及教学

§ 1.1 化学计量学的主要内容及方法

信息化是现代科学技术发展的重要趋势之一,以计算机应用为标志的信息技术已渗透到几乎所有的科学领域.信息技术涉及信息的获取、传输、存储、处理、检测、显示等诸多方面.20年前 Kowalski 在一篇题为“分析化学作为信息科学”的论文中指出分析化学学科的发展正在经历一个极为重要的时期^[1].这个时期分析化学学科的重要性,是与现代科学和社会发生的一系列重大变化相关联的.该文作者认为,分析化学不仅过去是,而且现在也一直是一门信息科学.在化学的各个分支学科中,分析化学担负的任务与其他分支学科的不同之处,就在于分析化学的研究对象,它不是某种具体的例如无机、有机材料和新的化合物,而是提供与这些材料的化学成分和结构相关的信息,研究获取这些信息的最优方法与策略.将分析化学定义为通过化学测量获取化学信息的科学,反映了分析化学的新发展,而且这一新发展可能还是质的飞跃.那就是说,分析化学工作者已不仅是单纯的分析数据提供者,而且还是解决实际问题的参与者和有关化学信息的提供者.为此,欧洲化学学会联合会(Federation of European Chemical Societies, FECS)的分析化学小组(Division of Analytical Chemistry)给出的分析化学定义为^[2]:“分析化学是发展和应用各种方法、仪器和策略以获得在特定时间与空间中物质的有关组成和性质的信息的一门科学”.显然此定义是将近年来分析化学中所发生的巨大变化情况包括在内的.这一定义已为不久前出版的、由30位国际著名的分析化学家合作编著的教材“Analytical Chemistry”所接受^[3,4].

分析化学的这一特征在过去很长一段时间内似乎并没有被化学家所完全认识.分析化学所提供的信息,是一种与人类认识和改造自然的活 动密切相关的有关客观物质世界较深层次(分子水平)的信息.显然,信息时代的来临对分析化学会产生比其他一般学科更深刻的影响.分析化学作为化学测量与表征的科学,研究通过化学测量而获取用于化学表

征所需的信息. 因此,分析化学实际上是一门化学信息科学^[5,6].

1971年,当时还是年轻讲师的瑞典化学家 Wold 在为一份基金申请定名时^[7],选择了三个名词“化学数据分析”(analysis of chemical data)、“化学中的计算机”(computer in chemistry)及“化学计量学”(chemometrics),请他的同事谈谈意见,结果选中“化学计量学”一词. 实际上在此之前,已有“biometrics”,“technometrics”和“econometrics”等词. 美国化学家 Kowalski 非常赞赏这一名词,并与 Wold 一起于 1974 年 6 月 10 日在美国西雅图华盛顿大学共同创建了国际化学计量学学会(International Chemometrics Society, ICS),开展了一系列的学术交流活动,推进了化学计量学的迅速发展. 从 1980 年起,在美国分析化学杂志(*Analytical Chemistry*)双年度的基础评论中开辟了化学计量学专题. *Analytical Chemistry*, *Analytical Letters*, *Talanta*, *Analyst*, *TrAC*, *Applied Spectroscopy*, *Mikrochimica Acta* 等期刊也不断刊出有关的大量论文. 国际上于 1986 年创办了 *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 杂志, 1987 年创办了 *Journal of Chemometrics* 杂志,由于采用化学计量学方法进行研究的文献报道日益增多,1993 年还创办了 *Window on Chemometrics* 杂志,该杂志汇集了选自 250 多个国际期刊有关化学计量学处理化学分析数据的最新进展信息. 长期以来,我国《计算机与应用化学》、《分析化学》等杂志所发表的化学计量学研究相关论文也有一定的数量.

在这里我们还想对“化学计量学”这个词作一些说明,目前在国内的分析化学教科书中,在定量分析等章节中较广泛使用“化学计量”(stoichiometry)一词,另外“化学统计学”(chemostatistics)^[8]也在分析化学领域被采用,但两词的涵盖内容都无法与“化学计量学”相比,两者之间有着本质的不同. 化学计量学所涵盖的内容要全面得多,“化学计量学”一词的诞生,标志着统计学、数学、计算机科学及其相关学科的理论与方法在化学中的应用已形成独特的化学学科分支领域. 实际上,化学计量学作为交叉学科,所涉及的化学以外的学科也并不仅限于统计学和数学.

在化学领域,所需研究的化学过程日益复杂,而以前应用的分析仪器所获得的相关数据非常有限. 自 20 世纪 50 年代以来,许多新型的仪器分析方法被引入分析化学,分析测试工作已逐步实现仪器化、自动化和计算机化,许多测试仪器之间实现了联用. 现代分析仪器为分析工作者提供了大量可靠的测量数据,包括二维和多维的数据. 如何充分利用这些