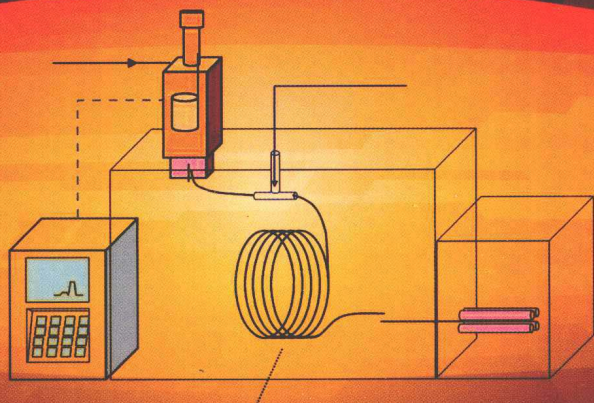




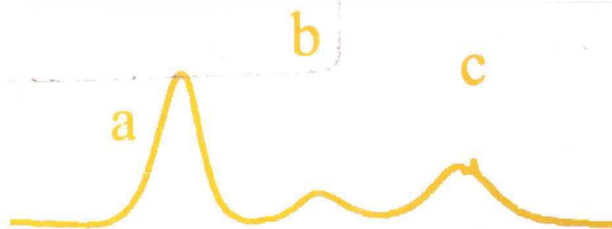
现代化学研究技术与实践



SHIYANPIAN

实验篇

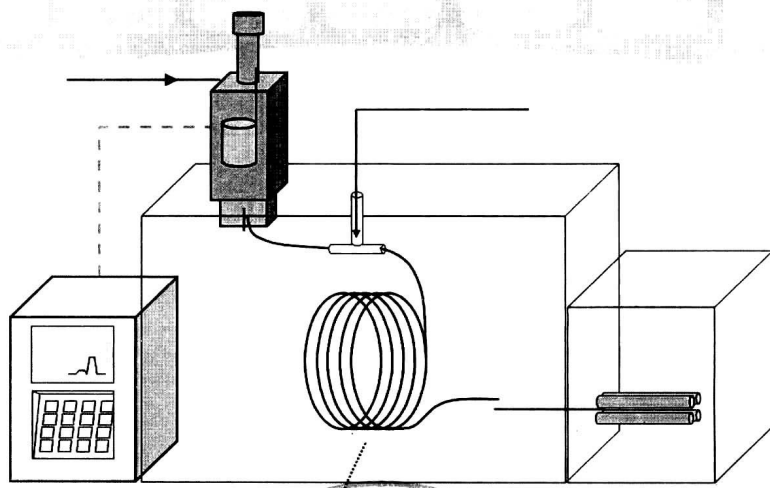
朱芳 苏成勇 编著



化学工业出版社



现代化学研究技术与实践



SHIYANPIAN

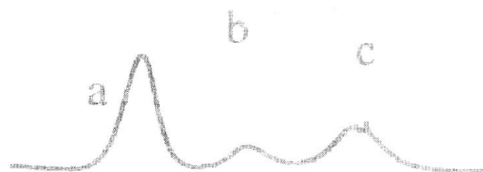
实验篇

朱芳 苏成勇◎编著



化学工业出版社

· 北京 ·



本书涉及红外光谱法、分子荧光光谱法、圆二色光谱法、电感耦合等离子体-原子发射光谱法、伏安法、高效液相色谱法、凝胶渗透色谱、液相色谱-质谱联用分析法、固相微萃取-气相色谱-质谱联用分析法、核磁共振波谱法、X 射线衍射法、气体吸附分析法、磁学性质测量系统、化学计量学、高分子材料性能测试系列方法、特种合成技术、化学实验室安全技能须知等内容,共编入 29 个实验,既有基础性实验,也有研究型、开放型实验,在介绍各种现代仪器分析实验的同时,力图反映现代化学研究技术在学科发展前沿的应用与实践,注重培养研究生的独立动手能力、分析问题和解决问题的能力。

本书可作为高等院校化学类和近化学类专业(生物、医学、药学、化工、食品、农林、材料科学与工程、环境科学与工程等)研究生教材,也可供相关科研与教学人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

实验篇/朱芳,苏成勇编著. —北京:化学工业出版社,2011.1
现代化学研究技术与实践
ISBN 978-7-122-10173-0

I. 实… II. ①朱…②苏… III. 化学实验
IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 249705 号

责任编辑:杜进祥 向东
责任校对:洪雅姝

装帧设计:韩 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷:北京市振南印刷有限责任公司

装 订:三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 12¼ 字数 241 千字 2011 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

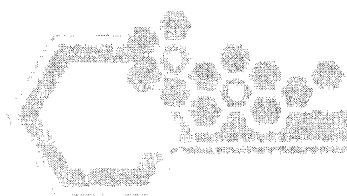
购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:30.00 元

版权所有 违者必究



前言

研究生教育是高等教育结构中最高层次的教育,肩负着为国家现代化建设培养高素质、高层次创新性人才的重任,是我国增强综合国力、增强国际竞争力的重要支撑。结合国家新形势下研究生教育发展的趋势,为推进研究生分类培养,同时为提高研究生的培养质量和研究生教学的整体水平,必须加强研究生的教材建设,更新教学内容,把研究生创新精神和实践能力的培养放到突出位置上,建立适应新的研究生培养目标和教学科研要求、有高校各自特色的研究生教学用书。

根据中山大学研究生院关于全面修改调整研究生培养方案的要求,从分类培养化学及相关专业研究生创新人才的整体目标考虑,化学与化学工程学院在原有研究生课程“现代化学研究方法与技术”的基础上,成立了“研究生化学综合技能实验室”教学实践平台,对研究生课程体系进行整合、改革、优化:独立设置“现代化学研究技术与实践——理论教学”、“现代化学研究技术与实践——实验教学”两门相互联系、相互补充的研究生课程,形成了理论联系实践的“一体化、开放式”课程新体系。

基于上述研究生教学理念和教学改革思路,为配合我院研究生化学综合技能实验室对原来研究生课程体系和教学内容的全面整合、优化和改革,我们在学院原有讲义的基础上编写了一套《现代化学研究技术与实践》教材,分为《方法篇》、《实验篇》和《仪器篇》三册。其中《方法篇》以介绍现代化学研究技术的基本原理及其在科研、教学、生产等领域的应用为主;《实验篇》则通过一些典型的、前沿性的实验帮助学生了解如何运用现代化学研究技术进行科学实践;同时为配合理论教学和实验教学的顺利开展,根据我院实验中心的仪器设备情况,配套编写《仪器篇》,主要介绍各种现代科学仪器和研究技术的基本原理、构造和使用方法。本套教材汇聚了我院从事研究生教学的众多老师多年的教学实践成果,凝聚了各位老师的辛勤劳动。

本书共编入 29 个实验,内容包括:红外光谱法、分子荧光光谱法、圆二色光谱法、电感耦合等离子体-原子发射光谱法、伏安法、高效液相色谱法、凝胶渗透色谱法、液相色谱-质谱联用分析法、固相微萃取-气相色谱-质谱联用分析法、核磁共振波谱法、X 射线衍射法、气体吸附分析法、磁性性质测量系统、化学计量学、高分子材料性能测试系列方法、特种合成技术、化学实验室安全技能

须知等。书中涉及的实验和技术内容广泛、方法新颖。

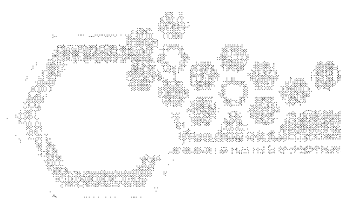
本书的作者都是中山大学化学与化学工程学院教学第一线的具有丰富教学经验的教师。具体分工如下：刘岚编写实验一，甘峰编写实验二，王静编写实验三，潘梅和苏成勇共同编写实验四、十五、十六，叶保辉编写实验五，朱芳和赖璐共同编写实验六、七，刘鹏编写实验八，朱新海编写实验九、十、十三、十四，欧阳钢锋和朱芳共同编写实验十一、十二，张杰鹏编写实验十七，张伟雄编写实验十八，沈勇编写实验十九，李谷编写实验二十~二十三，梁晖编写实验二十五、二十七，梁晖和李谷共同编写实验二十六，刘军民编写实验二十八、二十九，周勤编写附录，全书由朱芳、苏成勇统稿。

本书在编写过程中，得到了中山大学研究生教育教学改革项目、广东省学位与研究生教育改革研究项目、广东省研究生示范课程建设项目的支持；得到了学校研究生院、学院领导以及其他许多老师的大力支持和热情帮助，在此向所有支持者表示衷心的感谢！

由于编者学识水平和经验有限，书中难免存在遗漏和不当之处，恳请有关专家和读者批评指正。

编 者

2010 年 10 月于中山大学康乐园



目 录

实验一	用红外光谱法区分顺、反丁烯二酸	1
实验二	近红外光谱法检测多聚物羟值	4
实验三	稀土荧光光谱及其应用	13
实验四	稀土配合物的分子发光分析法	21
实验五	圆二色和振动圆二色光谱及其应用	28
实验六	ICP-AES 在土壤重金属形态分析中的应用	36
实验七	微波消解-溶出伏安法快速检测食品中的铜、铅和镉	41
实验八	循环伏安法在氧化还原反应机理研究中的应用	46
实验九	高效液相色谱法的应用	52
实验十	LC-MS 联用技术在大环内酯类抗生素分析中的应用	60
实验十一	固相微萃取与气相色谱法定量分析水中苯、甲苯、乙苯和二 甲苯	65
实验十二	固相微萃取与高效液相色谱联用法测定安定和去甲羟基 安定	70
实验十三	利用 ¹ H NMR 和 ¹³ C NMR 鉴定某单纯化合物的结构	74
实验十四	利用 ¹ H NMR 定量测定乙酰丙酮互变异构体	80
实验十五	X 射线单晶衍射法测定配合物的结构	82
实验十六	变温 X 射线粉末衍射法在配合物结构转化监测过程中的应用	88
实验十七	方钠石型 2-甲基咪唑锌的氮气吸附分析	92
实验十八	磁学测量系统 MPMS-XL7 在磁化学中的应用——醋酸铜 [Cu ₂ (CH ₃ COO) ₄ (H ₂ O) ₂]磁交换常数的唯象拟合	97
实验十九	量子化学计算方法与应用	103
实验二十	聚合物材料的冲击性能测试	118
实验二十一	聚合物材料的拉伸性能和弯曲性能测试	123
实验二十二	聚合物材料的动态力学性能测试——动态力学分析	128
实验二十三	高聚物材料的热重分析	133
实验二十四	聚合物材料的热谱分析——差示扫描量热法	139
实验二十五	凝胶渗透色谱在聚合物研究中的应用	146

实验二十六	光学显微镜在聚合物研究中的应用	154
实验二十七	电子显微镜在聚合物研究中的应用——扫描电镜	158
实验二十八	薄层色谱、柱色谱法在有机化学中的应用	165
实验二十九	无水无氧操作及应用	172
附录	化学实验室安全基本技能须知	178

实验一 用红外光谱法区分顺、反丁烯二酸



【实验目的】

1. 掌握红外光谱的基本原理。
2. 利用红外光谱区分顺、反丁烯二酸。
3. 学习和掌握红外光谱的基本制样方法。

【实验原理】

顺反异构是立体异构的一种，由于双键不能自由旋转所引起。一般指烯烃的双键，也有 $C\equiv N$ 双键、 $N=N$ 双键及环状等化合物的顺反异构。有机化合物的顺反构型对化合物的物理化学性质有很大影响。在天然产物中，顺反异构体的生物活性往往是完全不同的，因此在化合物的结构确定中，双键的构型确定非常重要，利用红外光谱确定双键构型是一种简便易行的方法。

1. 红外光谱基本原理

当连续波长的红外光照射样品时, 引发分子偶极矩改变, 引起分子振动和转动能级的跃迁, 形成的分子吸收光谱称为红外光谱, 由此, 红外光谱又称为分子振动-转动光谱。根据量子力学理论, 分子内部的每一种运动形式都有一定的能量, 并且是量子化的, 只有当照射光能量等于两个振动能级之间的能量差时, 分子才能从低振动能级跃迁至高振动能级。因此, 红外光谱的产生需要具备两个条件。

(1) 能量条件 电磁波具有的能量刚好等于分子振动、转动能级差。即分子中某基团振动频率 (ν) = 红外光频率 (ν')。

(2) 光谱旋律 电磁波与分子之间必须有相互的耦合作用, 即分子或分子中某基团偶极矩不为零 ($\mu \neq 0$)。

根据以上两个条件，不同的官能团在红外光谱中有着不同的特征吸收，只有振动中产生偶极矩变化的振动才具有红外活性，故极性越大的化学键，在红外光谱中的吸收越强，例如羰基（ $\text{C}=\text{O}$ ）、羟基（ $\text{O}-\text{H}$ ）作为强极性键，通常为谱图中的最强峰。

用频率连续变化的红外光照射样品分子时，分子中不同基团根据本身固有振动频率选择性吸收红外光，记录样品透射率随红外频率的改变而发生的变化即得到红外光谱。

由于各原子在分子中有着非常复杂的振动、转动组合方式,所以红外光谱具有非常丰富的谱峰数据,既反映出分子中各种化学键及官能团的特征,又反映出分子的整体特征,因此,红外光谱对于化合物结构的推断有着重要作用。

红外光谱信息丰富,谱峰的频率和强度反映了化合物官能团的信息,不同的官能团具有不同的特征频率及谱峰强度,称为官能团的特征吸收,根据特征峰的出现与否,可以判断分子中是否存在某种官能团,从而推测出未知物的主要官能团以及分子结构的类别。大部分官能团的伸缩振动基频位于 $4000\sim 1400\text{cm}^{-1}$ 区域,谱峰位置特征且吸收较强,这一区域称为官能团区。 $1400\sim 600\text{cm}^{-1}$ 为弯曲振动及 C—C、C—O 伸缩振动区域,这一区域谱峰复杂,特征性不强,但对于特定的化合物有特定的吸收,如同人的指纹,因此称为指纹区。

烯烃的顺、反异构体在红外光谱中存在有两个明显的差异,即双键区 1640cm^{-1} 处 C=C 的伸缩振动和指纹区烯烃 C—H 非平面摇摆振动。由于反式

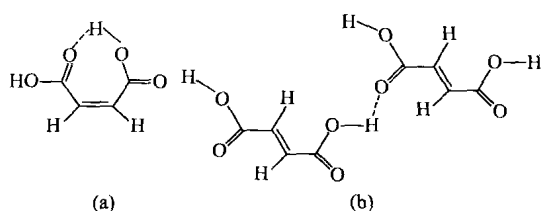


图 1.1 顺丁烯二酸的分子内氢键 (a)

和反丁烯二酸的分子间氢键 (b)

双键的对称性强,双键位于分子的对称中心,其伸缩振动不能引起偶极矩变化,因此无红外活性,在红外光谱图中不能观察到双键伸缩振动吸收带。此外,本实验中采用的顺丁烯二酸(马来酸)中两个羧基距离较近,能够形成

分子内氢键 [图 1.1(a)],其羰基谱带位于 1706cm^{-1} ,而反丁烯二酸(富马酸)只能形成分子间氢键 [图 1.1(b)],其羰基谱带位于 1680cm^{-1} 。而在指纹区 $1000\sim 650\text{cm}^{-1}$ 间,对于 C—H 面外弯曲振动,烷基型烯烃的顺式结构出现在 $730\sim 675\text{cm}^{-1}$,反式结构出现在约 960cm^{-1} 。当取代基变化时,顺式结构吸收峰变化较大,反式结构峰位置基本不变。此外顺式结构 C—H 面外弯曲振动吸收峰宽而弱,有长共轭链时稍向长波方向移动。

本实验通过测定顺、反丁烯二酸的红外光谱来区别两种异构体。

2. 红外光谱法样品的制备

红外光谱法样品的制备根据样品的种类和状态,可分为:溴化钾(KBr)压片法、研磨法(Nujol)、液膜法、压膜法等。其中最为常用的为溴化钾压片法。

易于研磨的固体样品可以采用溴化钾压片法。将 $1\sim 2\text{mg}$ 样品于玛瑙研钵中研细,然后加入 $100\sim 200\text{mg}$ 干燥的溴化钾粉末,在玛瑙研钵中仔细研磨混匀,在压片机上于高压下压成透明的薄片。溴化钾极易吸水,样品必须干燥并且所有操作应在红外灯下完成,避免吸潮。

难于与溴化钾研磨的固体样品可以采用研磨法。将 1mg 粉碎的固体样品与石蜡油混合后研成糊状,置于岩盐窗片之间压紧。研磨法制样中应注意,石蜡油



在 2900 、 1460 、 1370cm^{-1} 处有 $\text{C}-\text{H}$ 键和 $\text{C}=\text{C}$ 键的吸收, 解谱时应注意排除。

挥发性较低的液体试样可采用液膜法制样。将一滴液体均匀涂抹于两片岩盐窗片间, 然后压紧。

聚合物样品可采用薄膜法制样。可溶性聚合物试样可先溶于适当溶剂中, 用吸管吸取少量溶液于盐片上, 待溶剂挥发后, 即成为均匀的薄膜。热塑性聚合物可根据其可反复受热软化和冷却凝固的性质, 在软化状态下能受压进行加工。将少量热塑性聚合物置于聚酰亚胺薄膜中间, 于电热台加热, 样品上施加一定重量压力, 加热至软化点, 待压膜完成后冷却, 即得到聚合物薄膜, 可直接用于测量。

【仪器和试剂】

1. 仪器

红外光谱仪, 压片装置, 玛瑙研钵, 不锈钢刮刀。

2. 试剂

溴化钾粉末 (分析纯), 顺丁烯二酸 (分析纯), 反丁烯二酸 (分析纯)。

【实验步骤】

1. 将约 $1\sim 2\text{mg}$ 顺丁烯二酸于玛瑙研钵中充分研细, 再加入 $100\sim 200\text{mg}$ 干燥的溴化钾粉末, 继续研磨 $2\sim 5\text{min}$, 使试样与溴化钾混合均匀。将磨好的粉末用不锈钢刮刀转移至压片机压模底面, 并刮平, 中心部位可稍高一些。小心降下柱塞, 并轻轻转动几下使粉末分布均匀, 慢慢拔出柱塞。放入顶模和柱塞, 把模具装配好, 置于油压机下。

2. 将模具与真空管路连接, 装在液压机柱塞间, 抽真空 2min , 拧出液压机通气螺丝, 关闭释气阀, 然后泵压缓缓加至 10tf ($1\text{tf}=9.8\text{kN}$) 保持 2min , 切断真空源并用双手开启释气阀将压力极其缓慢 ($>10\text{s}$) 而均匀地撤出。除去模具底座, 小心倒置模具 (防止柱塞掉下), 套上脱模圈, 用液压机将压片轻轻推出模心。用刀片揭取压片, 装入 KBr 压片夹。以 KBr 空白片 (同上制备) 为参比装入红外样品光路, 即可开始红外光谱测定。

【数据处理】

根据实验所得的两张红外谱图, 判断哪一张是顺丁烯二酸, 哪一张是反丁烯二酸。同时, 对所得谱图中特征谱峰进行谱峰归属。

【思考题】



1. 如果实验所得谱图谱峰均为宽峰, 分辨率低, 说明什么问题, 应如何处理?

- 【参考文献】

- ## 实验二 近红外光谱法检测多聚物羟值

【实验目的】

1. 掌握用近红外光谱仪测定多聚物羟值的方法。
2. 掌握近红外光谱仪的基本原理和操作步骤。
3. 了解定量模型的建立思想。
4. 了解近红外光谱仪分析技术的特点及其应用。

【实验原理】

快速、准确、便于应用的分析方法是聚合物行业提高生产效率、改进产品质量的必需工具。然而，传统的分析仪器如气相色谱仪、液相色谱仪等往往需要复杂的样品预处理和专业的技术人员才能够进行常规样品分析，因此难以快速地将质量分析结果反馈给工艺技术人员以便及时发现产品质量隐患并作出相应工艺调整。近红外技术是一种快速、操作简单、无需任何样品预处理的测量方法，近年来在聚合物行业正得到广泛应用。近红外分析技术可应用于聚合物生产的每一个环节，如原料鉴别、生产过程监控、产品质量检验等。

近红外用于聚合物行业的常见检测指标包括：样品中各种组分含量（溶剂、水分、原料残留物等）、羟值、酸值、皂化值、氨基；另外，一些与化学性质相关的物理指标如黏度、密度、聚合度、分子量等也可通过近红外技术进行检测。

1. 测定方法原理

近红外 (NIR) 光谱信息主要来源于分子中 C—H、N—H、O—H、S—H 等含氢基团的倍频和合频振动吸收。与中红外 (MIR) 一样, 所有的有机物在 NIR 区均具有相应的特征吸收光谱信息, 光谱吸收强度与组分含量间呈一定的

数学关系（通常遵循比耳定律）。由于 NIR 光谱区信息分布较为复杂，这种数学关系区别于标准曲线，通常被称为数学模型。通过收集一定数量和具有代表性的标准样品，测定出其 NIR 光谱图，使用专门的化学计量学软件，可在 NIR 光谱图与组分含量间建立起相应的数学模型。数学模型是实现定量分析的基础。

数学模型一旦建立并经过验证和确认，就可以非常方便的用于样品常规分析。由于 NIR 光谱图中除包含物质化学组成性质之外，样品的一些物理性质也会影响 NIR 光谱信息，这样一方面增加了建模困难，使得建模时需要使用更多的标准样品和相对复杂的数学算法；另一方面，也使得除化学性质之外的一些物理性质如密度、黏度、晶型等也可以通过近红外进行测定。

近红外定量分析模型的建立属于化学计量学的范畴，最常用的算法有多元线性回归（Multi linear regression, MLR）、逐步多元线性回归（Step-wise multi linear regression, SMLR）、主成分回归（Principal component regression, PCR）、偏最小二乘法回归（Partial least squares, PLS）等，不同算法各有其特点。在现代近红外领域中，PCR 与 PLS 较 MLR 法获得更广泛的应用。本实验采用 PLS 法来建模。

近红外光谱法测定羟值和酸值含量分析方法的建立步骤如图 2.1 所示。

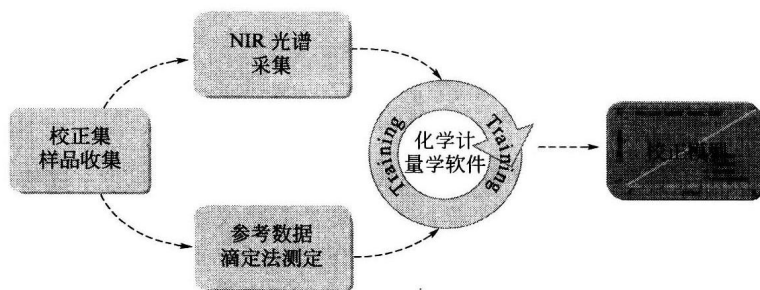


图 2.1 近红外建模的一般步骤

2. 近红外光谱仪工作原理

在图 2.2 电磁波谱图上，近红外（NIR）光谱区间介于可见光和中红外之间，光谱范围通常被定义在 $833 \sim 2500\text{nm}$ ($12000 \sim 4000\text{cm}^{-1}$)。中红外或传统红外光谱源自于分子拉伸、弯曲、旋转等的基频吸收，其光谱范围为 $2500 \sim 25000\text{nm}$ ($4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$)，而近红外主要是分子振动的倍频和合频吸收，所有的 O—H、N—H、C—H 和 S—H 等含氢基团的高倍（第一～第六）倍频吸收均在 NIR 区域。除此而外，合频吸收（如蛋白质中 C=O 双键拉伸吸收 + N—H 键的弯曲吸收）也会增加 NIR 光谱谱带重叠的程度。由于吸收强度低，使得 NIR 辐射无论是在纯物质还是混合物中穿透的距离更深，无须对样品进行溶解、研磨或使用惰性（指无红外吸收）盐稀释，因此保证了样品的完整性，于是也不

会破坏样品的晶型、多聚物的聚合态、颗粒尺寸、湿度等。

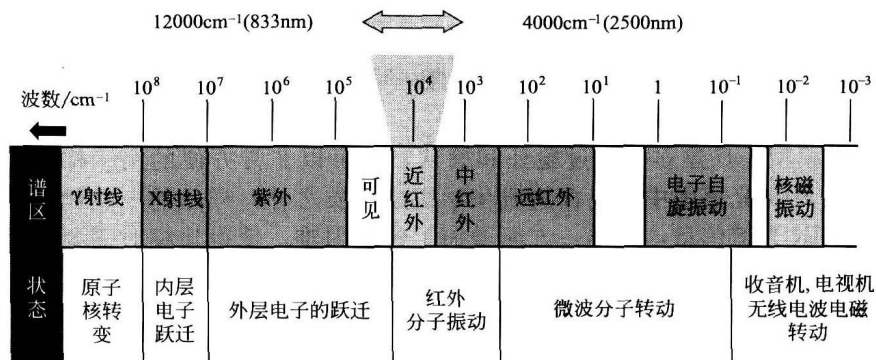


图 2.2 电磁波谱图

傅里叶变换近红外光谱仪主要由光源、干涉仪、检测器、激光源以及采样附件等部分组成。光源发出的光为近红外区域连续波长的复色光，经过干涉仪调制后被分离成各个波长的单色光，然后这些被调制的单色光照射到检测器上，被转化成电信号，再经过 A/D 转换为数字信号，傅里叶变换处理后就得到了各波长对应的吸光强度值。

【仪器和试剂】

1. 仪器

Antaris II型傅里叶近红外分析仪（美国赛默飞世尔公司生产），自动透射分析系统（带有温度精确控制系统）。每个样品在采集光谱前仪器自动以空气作为背景，光谱范围 $12000 \sim 3800 \text{ cm}^{-1}$ ，分辨率 8 cm^{-1} ，温度设定为 70°C ，每个样品采集 32 次自动求平均，样品光谱采集在室温条件下进行。仪器操作软件 RESULT 3.0 版。

2. 试剂（样品）

(1) 标准样品的收集 聚酯多元醇样品：收集聚酯多元醇样品澄清黏稠液体 43 份。

(2) 参考化学数据的测定 按经典的滴定法测定 43 个样品的羟值和酸值含量。取其中校正样品 33 个用于建立定量分析模型，另 10 个样品用作验证样，检验验证效果。

【实验步骤】

样品测定的实验步骤如下。

- ① 打开仪器电源和电脑，并预热 1h 以上。
- ② 打开 RESULT Operation 操作软件。从 RESULT Operation 软件界面的

“Select Workflow (选择工作流程)” 按钮中选择工作流程“聚酯多元醇 NIR 检测”。

③ 将聚酯多元醇样品装入标准样品管中；然后将样品管插入样品检测池，如果样品很少，注意将样品对准光路，如图 2.3 所示。



图 2.3 样品检测池

④ 单击 RESULT Operation 软件界面的“GO (执行)”按钮，首次执行或样品室温度未达到设定温度，软件会弹出如图 2.4 所示窗口，显示温度状态。

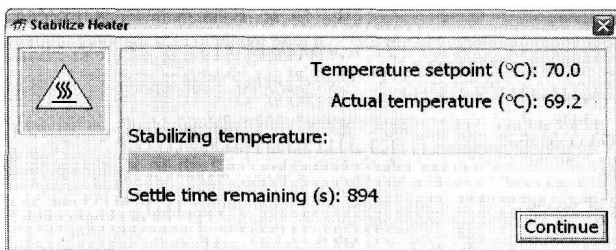


图 2.4 温度自动调整

⑤ 一旦温度达到设定值，仪器会自动开始采集背景。背景光谱如图 2.5 所示。

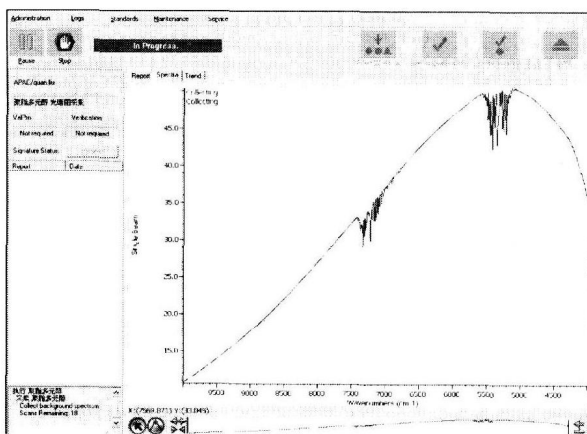
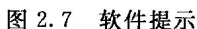
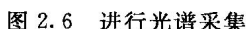


图 2.5 背景光谱示意

⑥ 背景采集完成后，会弹出如图 2.6 所示窗口，提示开始样品采集，请确认样品正确放置，然后按仪器上的绿色响应按钮，或单击“继续”。

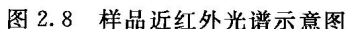
⑦ 样品光谱采集前需要预稳定 120s，软件左下角显示状态见图 2.7。



⑨ 按要求输入报告文件名后，“Accept（接受）”，软件将自动保存报告到指定路径。

每天检测工作结束后,需按日期建立文件夹,将当天检测到的光谱图和检测报告剪切到该文件夹下,以便数据管理并避免光谱图和报

告文件因重名而被覆盖。



【数据处理】

43 个样品的原始光谱图如图 2.9 所示。

1. 定量模型建立 (Training)

- (2) 定量算法 选择目前 NIR 分析中最常用的偏最小二乘回归 (PLS),

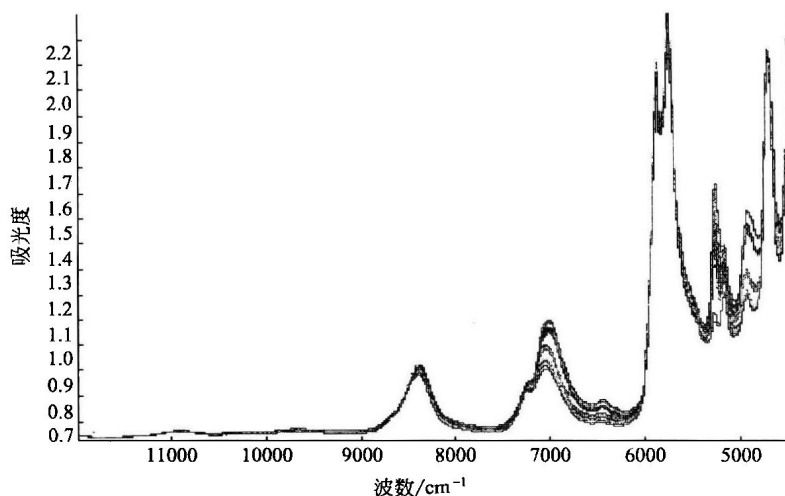


图 2.9 一组样品近红外光谱图

PLS 具有能够从高度重叠的光谱信息中提取出与含量相关的最重要信息，并建立回归分析模型的能力。

(3) 光谱预处理 光谱图经一阶导数和 Norris derivative 滤噪后，如图 2.10 所示。

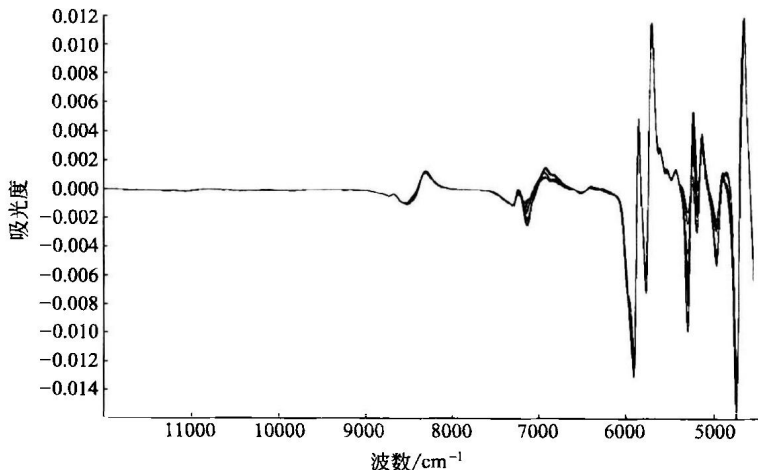


图 2.10 近红外光谱预处理

(4) 光谱范围选择 尽管 PLS 算法具有处理全光谱范围的能力，但是如果能够根据样品化学组成情况，科学地对光谱范围进行一定的筛选，选取有效信息比较集中的光谱区域，排除对待测组分无用处的冗余光谱信息，这对提高定量模型的稳定性和抗干扰能力具有重要帮助。实验中应用 TQ 软件的光谱范围选择向导工具，自动为羟值建模选择到的光谱范围如图 2.11 所示。

Components in Regions Table

Index	Measurement Location / Range	OH
1	7166.18 - 6294.52	+
2	5222.29 - 4794.17	+

图 2.11 建模光谱的波长范围

分别对应图 2.12 中阴影部分区域。

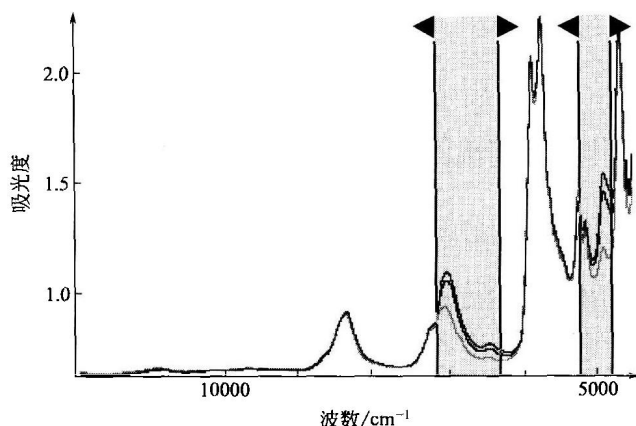


图 2.12 选定的光谱波长范围

(5) 主因子数的选择 TQ 软件在模型优化时自动以交叉验证均方差 (RM-

SECV) 为优化指标, 自动选择最佳的 PLS 主因子数。羟值定量模型优化过程中, RMSECV 与 PLS 主因子数间的关系如图 2.13 所示。

羟值含量 PLS 定量模型实际选择的主因子数为 6。

(6) 定量模型 PLS 定量模型中包含相对复杂的数学处理步骤, 因此, 不能用一个简单的数学公式对其进行描述。通常是以 NIR 计算值与参考化学数值之间的相关图来表达 PLS 定量模型, 由于 NIR 计算值与参考化学数值之间的偏差除了来自 NIR 法自身存在的

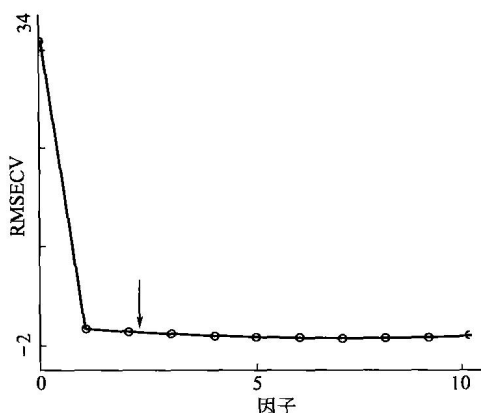


图 2.13 建模主成分交叉检验

的误差外, 还来源于参考化学数值自身的误差, 因此, 评价模型性能的指标只能是统计意义上的相关系数 (R) 和均方差 (校正均方差为 RMSEC)。羟值定量模型的相关图和性能指标如图 2.14 所示。