

# 分析化学计量学

应用分析化学专业系列教材

梁逸曾 杜一平 编 著

分析化学计量学

重庆大学出版社

# 分析化学计量学

梁逸曾 杜一平 编著

重庆大学出版社

## 内 容 简 介

本书为应用分析化学系列教材中的一本,主要介绍新兴交叉学科分析化学计量学中的基本概念和方法。

全书共分为8章,其编排是依照实际化学量测的全过程,从采样开始,经化学量测的试验设计、信号预处理、定性定量分析的多元校正和多元分辨,再到决策信息的提取,如化学模式识别、化学构效关系研究等,涵盖了分析化学计量学的基本内容。

本书可作为分析化学或应用化学的本科生及研究生的教材。

### 图书在版编目(CIP)数据

分析化学计量学/梁逸曾,杜一平编著. —重庆:重庆大学出版社,2004. 8

(应用分析化学专业系列教材)

ISBN 7-5624-2910-3

I. 分... II ①梁... ②杜... III. 分析化学—化学计量学—高等学校—教材 IV. 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 046130 号

应用分析化学专业系列教材

### 分析化学计量学

梁逸曾 杜一平 编著

责任编辑·李长惠 何 明 李 莉 版式设计 李长惠

责任校对 任卓惠 责任印制 张立全

\*

重庆大学出版社出版发行

出版人·张鸽盛

社址 重庆市沙坪坝正街 174 号重庆大学(A区)内

邮编:400030

电话 (023) 65102378 65105781

传真:(023) 65103686 65105565

网址: <http://www.cqup.com.cn>

邮箱: [fxk@cqup.com.cn](mailto:fxk@cqup.com.cn) (市场营销部)

全国新华书店经销

重庆升光电力印务有限公司印刷

\*

开本 787×1092 1/16 印张 15 5 字数 387 千

2004 年 8 月第 1 版 2004 年 8 月第 1 次印刷

印数 1—3 000

ISBN 7-5624-2910-3/O · 215 定价 26.00 元(赠 1CD)

---

本书如有印刷、装订等质量问题,本社负责调换

版权所有 翻印必究

## 出版说明

自1990年以来,重庆大学出版社出版了列入轻工业部“七五”和“八五”高等学校教材编写计划的《全国轻化工类高等学校工业分析专业系列教材》(共10本)。其中,包括5本主教材《色谱分析法》、《波谱分析法》、《电化学分析法》、《光化学分析法》、《分析仪器》及5本相应配套的实验教材。该系列教材出版以来,相继在全国几十所有关高等学校试用,普遍反映良好,受到广大师生欢迎。

为不断提高教材质量,进一步适应分析化学学科建设发展的需要,重庆大学出版社在广泛调研的基础上,于2001年9月20日~22日在重庆市南山组织了应用分析化学专业教学与教材工作研讨会。来自全国多所高校的应用分析化学方面的专家、重庆大学出版社社长及相关编辑出席了会议。《全国轻化工类高等学校工业分析专业系列教材》编委会主任、齐齐哈尔轻工业大学史景江教授对原系列教材的编写做了回顾,并对新的系列教材的编写进行了展望。与会专家对应用分析化学的学科动态、教学改革及课程体系结构进行了热烈讨论,并达成了在原系列教材基础上编写《应用分析化学系列教材》的共识。

会上,专家们更进一步对《应用分析化学系列教材》编写指导思想、编写原则、主教材书名、大纲及主要内容进行了详细讨论。大家一致认为新编教材应该体现近年来分析化学学科的新发展,基础知识要准确并够用;要突出新知识、新仪器、新方法、新技术,同时注意可靠性;另外,不能忽视的是课程和教材要引导教育教学改革方向,引导教师教学创新,引导学生主动、创造性地学习。为了保证系列教材的质量,成立了《应用分析化学系列教材》编写委员会,负责系列教材的规划、审定和组织编写。编写委员会组成如下:

顾问:史景江(齐齐哈尔大学,教授)  
主任:梁逸曾(中南大学,教授,博导)  
张胜涛(重庆大学,教授,博导)  
委员:夏之宁(重庆大学,教授,博导)  
刘虎威(北京大学,教授,博导)  
张子忠(山东中医药大学,博士)  
郑永杰(齐齐哈尔大学,教授)  
杜一平(苏州大学,教授)  
任凤莲(中南大学,教授,博导)  
刘成伦(重庆大学,博士)  
刘玉芬(齐齐哈尔大学,教授)  
审定:陈鸿渊(南京大学,教授,院士)  
田笠卿(南京大学,教授,博导)

经过两年多的准备和编写出版,《应用分析化学系列教材》将陆续与读者见面,本系列教材第一批包括《色谱分析法》、《波谱分析法》、《电化学分析法》、《光化学分析法》、《分析仪器》

及《分析化学计量学》共6本主教材,配套的实验教材及多媒体课件等也将陆续推出。

该系列教材的编写出版难度大,且受编者水平所限,将存在很多不足,希望能得到广大师生及同行读者的批评指正。

梁逸曾

2004年6月

## 前 言

分析化学计量学 (Chemometrics) 已有近 40 年的历史, 是一门分析化学与统计学、数学、计算机科学交叉所产生的新兴的化学学科分支。它运用数学、统计学、计算机科学以及其他相关学科的理论与方法, 优化化学量测过程, 并从化学量测数据中最大限度地提取有用的化学信息。分析化学计量学以化学量测为其基点, 实质上是化学量测的基础理论与方法学。

分析化学计量学为化学量测提供基础理论和方法, 为各类化学波谱及化学量测数据解析、化学化工机理的研究和优化提供新途径。它涵盖了化学量测的全过程, 包括采样理论与方法、实验设计与化学化工过程的优化控制、化学信号处理、分析信号的多元校正与分辨、化学模式识别、化学过程和化学量测过程的计算机模拟、化学定量构效关系、化学数据库与化学专家系统等主要分支, 是一门内涵相当丰富的化学学科分支。分析化学计量学的发展为化学各分支学科, 其中特别是分析化学、环境化学、药物化学、农业与食品化学、生物化学、化学工程、高分子化学等, 提供了不少解决问题的新思路、新途径和新方法, 是一门实用性很强的化学学科分支。近年来, 由于计算机和计算技术的飞速发展, 分析化学计量学的内涵还在不断扩大, 怎样将这门新兴的化学分支学科的基本内容及最新发展成果总结为一本可为分析化学和应用化学本科学生和研究生使用的教材, 以适应现代化学学科的发展, 的确是一件值得着力做好的工作。

我们在此书的编排上采用了下述策略:

(1) 力图在本书包括分析化学计量学的大部分内容, 以求学生对分析化学计量学有一个整体概念, 使学生对分析化学计量学在化学学科中的地位有一个正确的理解;

(2) 本书主要强调分析化学计量学中的基本概念和分析化学计量学方法的基本思路, 而对于一些方法的数学推导都是以简洁的矩阵运算形式给出, 只要学生熟悉了矩阵运算的符号系统, 对它们的理解将比以常规标量形式给出的推导更容易接受。本书提供了必要的有关矩阵运算和统计学的基础知识。教师如何做到先让学生理解和熟悉矩阵运算的符号系统及其化学和物理意义是学习这门课程至关重要的一步;

(3) 对一些需要较深数学基础但又十分重要的新方法, 教师不必全部讲授, 可由学生自己根据学习的实际情况取舍。但这一部分内容对于研究生的学习却十分重要, 如果熟练掌握了这些内容, 即可直接进入分析化学计量学的研究工作;

(4) 分析化学计量学是一门应用性很强的学科, 其中所介绍的方法可解决很多用常规化学方法很难解决的问题, 但它所包括的内容具有较深的数学和统计学背景, 如不经过上机实践, 学生将很难体会这些方法的真实内在含义, 故拟随书给出电子课件, 通过实例解释以图文并茂的形式给出, 以达到增加学生学习这门课程的兴趣和减轻学生学习难度的目的。同时, 此电子课件中还给出了必要的 Matlab 程序, 可供学生上机阅读、做练习和计算机模拟用, 以进一步加深学生对方法的理解。

分析化学计量学是一门很年轻的交叉学科,现还正处在快速发展的时期,本书虽力图涵盖它目前的大部分内容,给出该学科的全貌,但仍难免存在疏漏和错误,希望得到同行的批评指正。

作者 于中南大学  
2003 年 10 月

# 目 录

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| 第1章 概论                     | 1   |
| 1.1 现代分析化学——化学量测与化学信息的新兴学科 | 1   |
| 1.2 化学计量学的研究对象与发展概况        | 4   |
| 1.3 化学量测的基础理论与方法学          | 5   |
| 1.4 各章内容简介及基本要求            | 6   |
| 1.5 本书的编排和使用说明             | 8   |
| 习 题                        | 9   |
| 第2章 矩阵运算基础及其化学意义           | 10  |
| 2.1 矢量及其运算                 | 11  |
| 2.2 矩阵及其运算                 | 13  |
| 2.3 线性相关、子空间和正交性           | 20  |
| 2.4 矢量范数和矩阵范数              | 21  |
| 习 题                        | 22  |
| 第3章 分析采样理论和采样方法            | 24  |
| 3.1 几种基本的采样方法              | 24  |
| 3.2 最小采样数目                 | 27  |
| 3.3 采样常数                   | 28  |
| 3.4 大批物质的采样                | 29  |
| *3.5 质量检验的采样方法             | 32  |
| 习 题                        | 36  |
| 第4章 化学试验设计与优化方法            | 38  |
| 4.1 化学试验设计                 | 38  |
| 4.2 化学中常用的最优化方法            | 69  |
| 习 题                        | 78  |
| 第5章 分析检测理论与信号处理方法          | 80  |
| 5.1 分析方法的检测限               | 80  |
| 5.2 分析数据的统计检验方法            | 83  |
| 5.3 分析信号的平滑方法              | 86  |
| 5.4 分析信号的求导方法              | 91  |
| 5.5 分析信号的变换运算              | 99  |
| 习 题                        | 121 |
| 第6章 多元校正与多元分辨              | 123 |
| 6.1 多元校正方法                 | 124 |



|                            |            |
|----------------------------|------------|
| 6.2 多元分辨方法 .....           | 147        |
| 习 题 .....                  | 172        |
| <b>第7章 化学模式识别</b> .....    | <b>174</b> |
| 7.1 模式空间的距离与相似性度量 .....    | 174        |
| 7.2 特征抽取方法 .....           | 176        |
| 7.3 数据预处理方法 .....          | 177        |
| 7.4 有监督的模式识别方法 .....       | 178        |
| 7.5 无监督的模式识别方法:聚类分析法 ..... | 187        |
| 7.6 基于特征投影的模式识别方法 .....    | 197        |
| 习 题 .....                  | 208        |
| <b>第8章 化学构效关系研究</b> .....  | <b>210</b> |
| 8.1 有机反应性相关分析 .....        | 210        |
| 8.2 化学图论与分子拓扑指数 .....      | 213        |
| 8.3 构效关系建模方法 .....         | 229        |
| 习 题 .....                  | 236        |
| <b>参考文献</b> .....          | <b>237</b> |

# Contents

|          |                                                                                                 |            |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>1</b> | <b>Introduction</b>                                                                             | <b>1</b>   |
| 1.1      | Modern Analytical Chemistry—Prosperous Subject of Chemical Measurement and Chemical Information | 1          |
| 1.2      | Research Subject of Chemometrics and its Brief Development                                      | 4          |
| 1.3      | Fundamental Theory and Methodology of Chemical Measurements                                     | 5          |
| 1.4      | Contents and Basic Requirements of Each Chapter                                                 | 6          |
| 1.5      | Guideline for Using This Book                                                                   | 8          |
|          | Exercises                                                                                       | 9          |
| <b>2</b> | <b>Fundamental of Matrix Calculation and their Chemical Significance</b>                        | <b>10</b>  |
| 2.1      | Vector and its Calculation                                                                      | 11         |
| 2.2      | Matrix and its Calculation                                                                      | 13         |
| 2.3      | Linear Correlation, Orthogonality and Subspace                                                  | 20         |
| 2.4      | F Number of Vector and Matrix                                                                   | 21         |
|          | Exercises                                                                                       | 22         |
| <b>3</b> | <b>Analytical Sampling Theory and Methods</b>                                                   | <b>24</b>  |
| 3.1      | Some Basic Methods of Sampling                                                                  | 24         |
| 3.2      | Minimum Number of Samples                                                                       | 27         |
| 3.3      | The Sampling Constants                                                                          | 28         |
| 3.4      | Sampling for Bulk Materials                                                                     | 29         |
| * 3.5    | Sampling for Quality Control                                                                    | 32         |
|          | Exercises                                                                                       | 36         |
| <b>4</b> | <b>Chemical Experiment Design and Optimization</b>                                              | <b>38</b>  |
| 4.1      | Chemical Experimental Design                                                                    | 38         |
| 4.2      | Common Optimization Methods in Chemistry                                                        | 69         |
|          | Exercises                                                                                       | 78         |
| <b>5</b> | <b>Analytical Detection Theory and Signal Treatment Methods</b>                                 | <b>80</b>  |
| 5.1      | Detection Limit of Analytical Method                                                            | 80         |
| 5.2      | Statistic Test Methods of Analytical Data                                                       | 83         |
| 5.3      | Smoothing Methods of Analytical Signals                                                         | 86         |
| 5.4      | Derivative Methods of Analytical Signals                                                        | 91         |
| 5.5      | Transformation Methods of Analytical Signals                                                    | 99         |
|          | Exercises                                                                                       | 121        |
| <b>6</b> | <b>Multivariate Calibration and Resolution</b>                                                  | <b>123</b> |

|          |                                                                                  |            |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 6.1      | Multivariate Calibration Methods .....                                           | 124        |
| 6.2      | Multivariate Resolution Methods .....                                            | 147        |
|          | Exercises .....                                                                  | 172        |
| <b>7</b> | <b>Chemical Pattern Recognition .....</b>                                        | <b>174</b> |
| 7.1      | Several Measures of Distance and Similarity in Pattern Space .....               | 174        |
| 7.2      | Feature Extraction Methods .....                                                 | 176        |
| 7.3      | Pretreatment Methods for Pattern Recognition .....                               | 177        |
| 7.4      | Supervised Pattern Recognition .....                                             | 178        |
| 7.5      | Unsupervised Pattern Recognition Methods: Clustering Analysis Methods .....      | 187        |
| 7.6      | Pattern recognition by Latent Projections .....                                  | 197        |
|          | Exercises .....                                                                  | 208        |
| <b>8</b> | <b>Chemical Structure-Activity and/or Structure-Property Relationships .....</b> | <b>210</b> |
| 8.1      | Correlation Analysis of Reactivity of Organic Compounds .....                    | 210        |
| 8.2      | Chemical Graph and Molecular Topological Indices .....                           | 213        |
| 8.3      | Modeling Methods of Structure-activity Relationship .....                        | 229        |
|          | Exercises .....                                                                  | 236        |
|          | <b>Reference .....</b>                                                           | <b>237</b> |

# 第 1 章 概 论

## 1.1 现代分析化学——化学量测与化学信息的新兴学科

近几十年来,分析化学学科得到了很快的发展,无论在分析方法、分析手段和分析对象的各个方面都取得了长足进步。分析化学学科近年来的主要变化反映在分析化学学科正在从化学分析全面向仪器分析进行过渡。所以,从事分析化学工作的人如果不会使用分析仪器,几乎就可以说他不了解分析化学。昔日分析化学的发展主要依赖溶液化学反应的时代已成历史。

随着分析手段的日益更新,分析仪器发展迅速,包括各种光谱和波谱分析仪(原子吸收与发射光谱、分子吸收光谱(紫外、红外与荧光)、质谱和核磁共振谱等)、电化学分析仪(电导、电位、电解、极谱和伏安分析等)、色谱分析仪(气相、液相、离子、毛细管电泳等)以及流动注射分析技术、热分析技术等等,为分析化学学科带来了崭新的局面。尤其是近年来各类联用技术的发展,如高效液相色谱-二极管阵列(HPLC-DAD)、气相色谱-质谱(GC-MS)、气相色谱-质谱-质谱(GC-MS-MS)、毛细管电泳-二极管阵列(CE-DAD)、毛细管电泳-质谱(CE-MS)、液相色谱-质谱(LC-MS)、液相色谱-核磁共振谱(LC-NMR)、气相色谱-红外光谱(GC-IR)等联用仪的出现,为复杂体系的分析测定带来了重大的变革。这些联用仪器集分离与分析技术于一身,可将一个很复杂的分析体系分解成为多个相对简单的子体系。同时,由于波谱(包括质谱、红外光谱、紫外可见光谱和核磁共振谱)能提供化学物质大量的定性信息,这就为很多复杂体系的快速且可靠的定性定量定结构的分析提供了新的机遇。

上述大量分析仪器的出现,为分析化学家们提供了不少的分析新手段。然而,值得指出的是,大量新型分析仪器的出现同时也使分析化学学科产生了学科的快速分化,同是从事分析化学的研究,但研究内容的差别有时竟如此之大。而且,上述新型分析仪器的出现,大多并非源于分析化学本学科,而是来自物理技术学科,是基于物理基本测量原理而来。所以,大量分析仪器的出现也给分析化学学科的发展带来了不少困惑,致使 Leihaisky 提出的“不管你喜欢不喜欢,化学正在走出分析化学”的论点广为流传,甚至连分析化学学科在化学学科中存在的必要性都受到质疑。分析仪器的出现对本学科起到了一个异化作用,化学离分析化学远了,一些原本不属于化学学科的知识则大量引入分析化学,对物理、电子和计算机技术、数学和统计学知识的要求越来越高,于是在 20 世纪 80~90 年代在全世界范围内又展开了有关分析化学哲学方面的讨论,分析化学界也出现了分析化学应重名为“分析科学”的议论。如金钦汉先生最近在“试论我国分析化学学科发展战略”一文中指出:“分析化学经历了二次重大变革。分析科学是分析化学发展的新阶段,使分析化学迎来了第二个春天,分析科学与传统分析化学有重大区别,是多学科交叉而成的新学科。从人才培养的角度出发,有必要在大学中设立独立的、理工结合的分析科学专业。分析仪器创新是分析化学创新的重要内容。”<sup>[1]</sup>日本亦以分析科

学 (Analytical Science) 为名,办起了分析化学的学科杂志。

可是,不管怎样,分析化学现仍为化学学科的四大分支学科之一。早在 19 世纪,我国化学界前辈徐寿先生就对分析化学学科给予很高评价,他说:“考质求数之学,乃格物之大端,而为化学之极致也。”同时,也为分析化学给出了初步定义,分析化学就是化学学科中的“考质求数之学”。

20 世纪 70 年代,在美国开始了一场有关“分析化学,一门走向消亡的学科? (Analytical chemistry, a fading discipline?)<sup>[2]</sup>”的讨论,这场讨论延伸到了欧洲,而导致了一系列有关分析化学的新定义。荷兰分析化学家 Kateman 对此进行了总结,各方面所给定义尽管各有不同,但大致可归结为以下三类<sup>[3]</sup>:

(1) 为表征物质的化学组成,分析化学通过应用已有的分析过程来产生所需的化学信息。

(2) 为对物质和系统进行化学表征,分析化学通过多个学科基础知识来研究如何获取化学信息的分析过程。

(3) 为对物质和系统进行化学表征,分析化学通过优化使用已有的分析过程来产生获取化学信息的分析策略。

按 Kateman 教授的意见,这三类分析化学的定义尽管都可独立存在,但却只反映了分析化学学科的不同层次的要求,其中第一个定义正反映了分析化学的实际日常工作要求,它的每一项任务的完成,都需要有分析仪器、分析过程和训练有素的专业人才;第二个定义则主要反映了分析化学发展的研究需求;而第三个定义则可看成是,为圆满完成分析化学之对化学物质和系统进行“考质求数”之最终任务,面对众多的分析手段,不管是化学的、物理的、生物的等,分析化学家还需具有很好的组织和优化水平。

一个对我国分析化学界产生重大影响的定义由美国《分析化学》主编 Laitinen 于 1980 年给出,他认为:“分析化学是一门量测和表征的科学”(Analytical chemistry is a science of measurement and characterization)<sup>[4]</sup>。

随后, Murray 在题为“化学量测科学”一文中也指出(1991 年):“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、新原理和新仪器的策略来测量化学体系及其组分的学科。简言之,分析化学已成为一门化学量测科学。”<sup>[5]</sup>

1998 年,欧洲化学协会联合会(Federation of European Chemical Societies)的分析化学小组对分析化学给出了如下定义:“分析化学是一个发展及应用方法、仪器和策略来获得在特定时间与空间中物质的有关组成和性质信息的科学分支”<sup>[6]</sup>。

2000 年, Hieftje 在“分析化学”的一篇文章中又定义分析化学为:“分析化学是一门仪器装置和量测的科学”(Analytical chemistry is a science of instrumentation and measurements)<sup>[7]</sup>。

尽管上述对分析化学的这些定义还存在不同程度的差别,但有两点是十分明确的,即:①分析化学仍隶属于化学学科,其主要任务仍是探明物质和体系的化学组成和结构,也就是说,“考质求数”仍是分析化学学科发展的主旨(隐含以探明物质和体系化学组成和结构的化学之极致的难题仍然存在,化学需要分析化学);②无论什么分析手段、分析方法、分析过程和分析策略,只要有利于解决物质和体系的有关在化学方面进行“考质求数”的难题,都应成为分析化学学科发展的内涵(隐含分析化学需要学科交叉)。这种情况正像高鸿先生在 10 年前所指出的那样<sup>[8]</sup>:“分析化学吸取了当代科学技术的最新成就(包括化学、物理、电子学、数学、生物学等),利用物质一切可以利用的性质,建立表征测量的新方法、新技术,开拓新领域,分

析化学正处于蓬勃发展的新生过程,因为它是最有活力的学科之一。”

实际上,由于生产和现代科学技术的发展,其中特别是生命科学、环境科学、能源科学等的发展,对分析化学在“考质求数”方面提出了更高的要求。在分析对象方面,出现了很多复杂的体系,对它们的分析,不但要求对化学组成(包括定性、定量、定结构)和化学物种不同形态的分析,还要求从静态到快速反应的跟踪适时分析、生命过程和生产过程中的在线和无破坏分析等。在分析手段方面,即便我们目前已拥有了众多的分析仪器,但面对各学科的要求,分析的手段还远远达不到所需目标,新的物理的、化学的、生物的,甚至数学的分析手段还必须发展。此外,就本学科内的需求而言,面对如此众多的分析手段仪器,如何做到更有效地使用它们,淋漓尽致地使用它们潜在的“考质求数”功能,同样是目前分析化学家面临的一个重要任务。比如对分析仪器,其中特别是联用仪器,所产生的大量数据(一个样本就可产生近 60 M 的数据)如何进行有效的处理,如何更有效地从中提取所需的化学信息,都对当今的分析化学家提出了新的要求。

以仪器分析为主的分析化学已与传统的基于溶液化学的经典分析化学存在重大区别,它的确成为了一门多学科交叉而成的新学科,使分析化学家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、结构信息以及其他各种有用的化学信息,是目前分析化学家急需解决的一个新问题。

我们来考察一下化学量测的全过程。化学量测的全过程似应从选择分析方法和采样开始,经化学量测的试验设计、量测过程的正确控制和优化、分析仪器所得信号的预处理、各类分析仪器数据定性定量分析,再到分析结果的统计推断、分析过程机理研究、所得纯组分波谱图的结构解析等,直至有用决策信息的提取。由此看来,化学量测过程是一个很复杂而且内涵极其丰富的过程,它每一步的有效完成实际都包括了相当丰富的内容,需要有很多关于化学、数学和物理的基础知识。如果说经典的分析化学主要是以“溶液平衡”为基础,那么,现代分析化学则是一门包括如何有效地进行各种化学试样的处理(包括分离等化学基础)、各种有关分析仪器所需的物理知识(物理基础)和化学知识(如各种波谱的解析),以及怎样进行最优采样、实验设计或选择最优化学的量测方法,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(数学基础)的一门综合性极强的化学分支学科。

值得提出的是,近年来随着计算机,特别是微型计算机大量进入化学尤其是分析化学实验室,一门新的化学分支学科——化学计量学应运而生,为有效进行化学量测和提供化学信息开辟了新通路,为分析化学提供了新机遇。化学计量学是一门交叉学科,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,自然,它首先就在分析化学中得到了普遍认同。化学计量学自 20 世纪 70 年代中期诞生以来,在 20 世纪 80 年代得到长足发展,至今已日趋成熟。

分析化学与化学计量学有着如此密切的关系,就不难理解为什么美国化学学会的分析化学杂志——《Analytical Chemistry》要将化学计量学作为一个分支领域,从 1980 年起每两年对它的发展进行一次总结性综述。我国分析化学家高鸿先生 20 年前预言:“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

计算机结合的年代,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。”<sup>[9]</sup>。从这一角度来看,化学计量学已经成为分析化学学科必要的数学基础。我们将化学计量学中的采样理论及方法、化学量测过程的试验设计与优化、分析检测理论和信号处理方法、化学量测数据的多元校正和多元分辨、化学模式识别和化学构效关系研究的所有内容汇编成应用分析化学系列教材的一个分册,其初衷也在于此。

## 1.2 化学计量学的研究对象与发展概况

20 多年前,瑞典 Wold 提出“化学计量学”(chemometrics)一词,他建议类比于生物计量学(biometrics)与经济计量学(econometrics),将研究从化学实验产生的数据中提取相关化学信息的学科分支称之为化学计量学。这一建议得到美国 Kowalski 的响应,他们于 1974 年发起成立国际化学计量学会。

Howery<sup>[10]</sup>在 20 世纪 80 年代初叙述化学计量学发展历史时,将它划分为几个阶段。20 世纪 60 年代及之前是第一阶段,这实际上就是 chemometrics 一词出现之前的时期。在这个时期,许多统计学与数学方法在分析化学中逐步获得了应用。实际上,传统的“分析化学中的数理统计方法”课程或如前述年代及之前发表的有关综述正是较集中地反映了这一发展阶段累聚的成果。颇耐人寻味的是 Howery 对这一发展阶段的评论。他认为分析化学家在这一发展时期尽管表面上十分重视数据分析,但基本上停留在一些描述型的统计量计算上,如均值、标准差、置信区间的计算等。相比之下,形为科学、工程科学等领域在应用数理统计方法方面取得的成果更大。Howery 惊叹数据分析方法在一些难于做定量分析的领域反而出人意外地被接受。如后来在化学计量学发展中成为骨干技术的因子分析、模式识别方法,最早是相应由心理学家及工程科学家构建运用的。在化学领域,Howery 比较赞赏物理有机化学家在这一时期做出的贡献,即线性自由能关系的研究,将大量有机化学数据与分子的特性进行了关联。这实际是后来迅猛发展的化学计量学定量构效关系(Quantitative Structure-Activity Relationship, QSAR)研究的前导。

在随后的第二发展阶段,即 chemometrics 一词诞生的 20 世纪 70 年代,分析化学家不但将统计学、数学,乃至包括行为科学、经济计量学以及诸多工程学科等相邻领域已发展的数据与信号分析方法在内的许多方法用于化学研究,而且根据化学科学的特定要求发展了许多新的数据与信号分析方法。化学计量学发展成为化学、分析化学学科的一个独特分支。两个重要的条件与因素推动了这方面发展。首先,分析化学中大量涌现的现代化学量测仪器,使分析化学家比以往任何时候都更容易获得大量化学量测数据。这种情况,在过去是难以想像的。如果我们追溯到经典分析化学发展的早期,则更是不可思议。像 1801 年出版的 Lampadius 著的《无机物分析大全》一书的作者在书中这样写道:“谁要是缺乏耐心等待几个星期或几个月以取得分析结果,他就根本不必去开始一项分析工作!”到 20 世纪 70 年代,在分析测试或化学量测中,人们第一次发现,取得数据甚至大量数据已不是最困难的一步。最难解决的瓶颈问题是这些数据的解析及如何从中提取所需的有用化学信息。分析化学家首次遇到类似行为科学家或经济学家所遇到的大量数据如何处理的问题。分析化学家比较幸运,因为大量现代分析测试仪器的出现带来“数据爆炸时代”,也正是计算机普及的时代。这就构成了化学计量学发



展的第二个条件:为了对极为复杂的化学量测数据(其中负载着在分子水平上表征物质世界的信息)进行解析,分析化学家有可能利用在计算机上实现的许多强有力的数学方法,包括一些相关学科发展的数据与信号处理新方法,从多维化学量测数据中提取有用的相关信息。Howery 在这篇成稿于20世纪80年代初的文章中预测了化学计量学的下两个发展阶段:从20世纪80年代起化学计量学进入化学课堂并在大学生及研究生中普及的阶段;以及化学计量学真正成为化学家手中的常规手段的发展阶段。20世纪80及90年代的发展说明,这些预测是大致准确的。

### 1.3 化学量测的基础理论与方法学

从化学计量学的定义和它的发展看,化学计量学就是化学量测的基础理论与方法学<sup>[1]</sup>。根据 Valcarcel 的定义,分析化学的任务是发展、优化、应用量测过程,以获取全局或局部性的化学品质信息,解决所提出的量测课题。从这一定义可清楚地看出化学计量学与作为化学信息科学的分析化学之间的特殊关系。化学计量学所涉及的问题,很多是分析化学的基础性问题,可以说它是分析化学第二层次的基础理论的重要组成部分<sup>[1]</sup>。作为化学量测的基础理论与方法学,化学计量学正在向各个必须进行化学量测的分支学科渗透,包括环境化学、食品化学、农业化学、医药化学以及化学工程学科等,而其中向化学工程学科的渗透尤为引人注目。

从发展历史看,化学计量学研究着眼于发展化学数据解析的新理论和新方法以及这些方法在各个化学分支学科中的应用。尤其是近年来,计算机科学、统计学、应用数学及信息科学的快速发展,为化学计量学注入了新鲜血液,如各类人工神经网络(artificial neural networks)新技术、基于自然计算的全局最优算法如模拟退火(simulated annealing)和遗传算法(genetic algorithm)、信息科学中的小波分析(wavelet analysis)和图像分析(image analysis)方法及近年来统计学中研究热烈的稳健方法(robust methods)等,都引起了化学计量学家的浓厚兴趣,发展了很多适合于化学量测数据特点的新方法,在解决化学实际问题中发挥了巨大作用。从20世纪90年代以来,大量的化学计量学研究很多都集中于上述领域。而化学计量学家提出的,具有自己特性的方法也很多,如已广泛应用的多元校正、多元分辨及化学模式识别等方法,以及偏最小二乘法、SIMICA、秩消失因子分析法、渐近因子分析方法等,为解决化学问题,特别是分析化学领域的难点问题开辟了崭新的途径。另一方面,化学计量学在化学各个分支学科中的应用也取得很多重要成果,例如为环境化学中的污染源识别、环境质量预测,食品、农业、医药化学中试验设计和复杂样品分析,医药化学中的分子设计、新药发现及结构性能关系(QSAR)研究,石油化学中的化学模式识别、波谱与物质特性的关系,化学工程学科中的过程分析、工艺过程诊断、控制和优化都提供了新思路和新方法,并在这些领域中得到广泛认同。

综上所述,化学计量学诞生至今短短几十年的时间,为解决化学问题提供了许多新途径和新方法,对分析化学乃至整个化学产生了深刻的影响,成了分析化学第二层次基础理论和方法学的重要组成部分。展望未来,化学计量学的发展领域非常广泛。随着分析仪器的的发展,化学计量学还将为分析仪器的智能化提供新理论和新方法,为新型高维联用仪器的构建提供新思路和新方法,这是21世纪分析仪器向软件主体化发展的新突破口。此外,随着微型计算机的飞速发展,化学波谱数据库的建立与检索及化学人工智能和专家系统的研究也将取得长足进



步。在采用计算机网络技术将多种波谱仪器连接的基础上,将数值化计算技术(这是近年来化学计量学研究所采用的方法)与基于经验的逻辑推理方法的有机结合,可望解决化合物结构自动解析的难题,并使得长期困扰分析化学家的混合物波谱同时定性定量解析成为可能。在分析化学领域中,化学计量学的发展前景十分诱人。当然,化学结构解析、定量构效关系研究、合成设计、过程优化等问题对于无机化学、有机化学和物理化学等各部门基础化学分支学科都是十分重要的。另外,化学计量学与其他化学分支学科,如环境化学、食品化学、农业化学、医药化学、化学工程学科等的联系更加密切。随着各化学分支学科的发展,可以预期,化学计量学也将继续得到更蓬勃的发展。

## 1.4 各章内容简介及基本要求

全书共分为8章,其编排是依照实际化学量测的全过程,从采样开始,经化学量测的试验设计、信号预处理、定性定量分析的多元校正和多元分辨,再到决策信息的提取,如化学模式识别、化学构效关系研究等,涵盖了化学计量学的基本内容。全书力图突出基本概念、基本方法和基本原理,并尽量给出各种算法的计算机程序和参考文献,供读者方便地进行实践和深入学习。同时也考虑了提供的程序能直接运用于实际问题的解决。

第1章讨论分析化学计量学的基本定义、发展历史和主要特点。通过这章的学习,使学生对化学计量学全貌有一个大致了解。

第2章主要介绍一些必要的数学知识,方便读者在学习各种化学计量学算法时能随时查找。化学计量学方法中涉及到很多应用数学、线性代数和统计学知识,这些知识分布在各种数学教科书上,不易查找。将化学计量学用到的基本数学内容收集为一章,利于读者学习。必须指出的是,由现代分析仪器所产生的化学量测数据一般都以矢量和矩阵表示,在分析化学的测量中,一个化学样本一般都可由一个谱来表出,如常见的光谱、色谱、各类波谱和各种电化学谱。将这些谱离散化,就可得到一组数据,这组数据就相当于数学中的矢量。如果把很多样本收集在一块,就可得到一个矩阵。本书所论及的各种方法,大都是基于多变量分析的方法,都是建立在这样的矢量和矩阵之上的。所以有关矢量和矩阵运算的线性代数基础知识对化学计量学就显得特别重要了。另一方面,由于在分析量测中必然涉及量测误差,怎样来估价这些随机误差对量测数据的影响,这就需要统计学知识。我们在此将它们列为一章给出,主要是想强调,这部分应用数学知识,是一个称职的化学计量学家所必备的基础知识。

第3章介绍分析化学中采样理论和方法。采样是分析测试的第一步,采样理论将提供科学采集试样的数学统计理论。本章主要介绍常用的采样理论和方法,如固体物质的采样方法、动态过程的采样方法和质量检验的采样方法。基本概念和方法的基本理论是本章学习的重点。

第4章是化学中试验设计与优化方法。第一部分以目前统计学中最重要的三大试验设计体系,即以因子试验设计(包括正交试验设计)、均匀试验设计、最优设计为主要对象来介绍该研究领域的主要成果。对于已为广大化学工作者熟悉的单纯形方法也进行了必要介绍。本章的第二部分以目前应用数学中发展的优化算法为主线,特别对化学计量学中常用优化方法,分局部优化算法和全局优化算法两部分来进行阐述。在介绍经典的局部最优方法方面,以其基