

“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 著.—北京:科学出版社,2003.12

(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:黄 海 操时杰 / 责任校对:×××

责任印制:安春生 / 封面设计:王 浩

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>

印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2003 年 12 月第 一 版 开本:A5 (890×1240)

2003 年 12 月第一次印刷 印张:13

印数:1—3 000 字数:420 000

定价:38.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(科印))

分析化学新方法新技术丛书

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大程度的发展,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,深深感到学海无涯的境地.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教授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,对此书的撰定 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 作者

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)
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)
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	(96)
§ 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	(168)
§ 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	(180)
§ 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	(319)
§ 10.2.2 单点法	(321)
§ 10.2.3 比例方程法	(323)
§ 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	(324)
§ 10.3.2 H点标准加入法	(325)
§ 10.3.3 卡尔曼滤波	(326)
§ 10.3.4 人工神经网络	(327)
§ 10.3.5 一种误差补偿算法	(328)
§ 10.3.6 基于因子分析的多元校正法	(330)
§ 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	(380)
§ 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对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一个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

现代分析仪器的优势,将这些看似“杂乱无章”的复杂数据进行降维,并最大限度地解析成有用信息,是当代分析工作者所面临的重要问题之一.化学计量学在实验设计、数据处理、信号解析、化学分类决策及预报等方面具有巨大的优势,能够解决传统化学研究方法难以解决的复杂问题.

化学计量学的发展,经历了日趋成熟的过程.作为一门新兴的化学分支学科,它是由数学、统计学、计算机技术和化学相结合的交叉学科.其诞生是科学技术发展及相互交缘渗透的必然结果.按照国际化学计量学学会(ICS)的定义:化学计量学是化学的一门分支学科,它应用数学,统计学及计算机科学,设计和选择最佳测量程序与实验方法,并通过解析化学测量数据,而获得最大限度的化学信息.理解这个定义应考虑以下几点:

(1) 评估和解释化学数据或分析数据;

(2) 优化和设计化学或分析过程及实验;

(3) 从实验测量数据中提取最大限度的化学和分析信息(Chemometrics is the chemical discipline that uses mathematical and statistical methods (a) to design or select optimal measurement procedures and experiments and (b) to provide maximum chemical information by analyzing chemical data. In the field of analytical chemistry, chemometrics is the chemical discipline that uses mathematical and statistical methods to obtain in an optimal way relevant information about material systems)^[9].如果把现代分析仪器看作是体现现代分析化学功能强弱的硬件,那么化学计量学可比作是反映现代分析化学水平高低的软件.强功能的硬件和高水平的软件的结合,将使现代分析化学的面貌焕然一新.

分析化学是一门实践性强的基础科学.分析工作者惯于用实验的方法研究和解决化学问题,分析过程的主要步骤有采样、样品预处理、测量和结果的解释(图 1.1).由于实验测试技术和数据处理技术的局限性,以往的分析工作者对研究过程中的预处理及实验过程研究较多,而对方法选择、数据处理及结果解释方面的研究较少,往往不能以最优的实验设计去分析问题和处理问题,并尽可能多地提取有用的化学信息.化学计量学正是以研究过程中的方法选择、数据处理、信息提取及结果解释为主要研究内容,它处理问题的一般步骤可见图 1.2.

化学计量学的主要内容有:采样理论、实验设计、选择和优化实验条

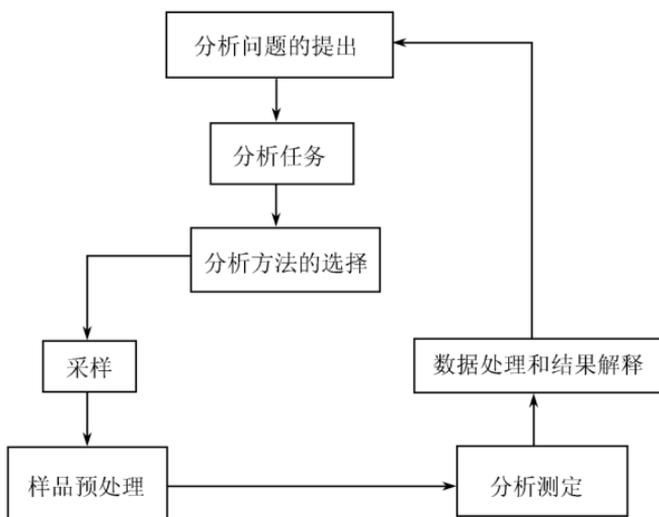


图 1.1 分析化学问题的一般步骤

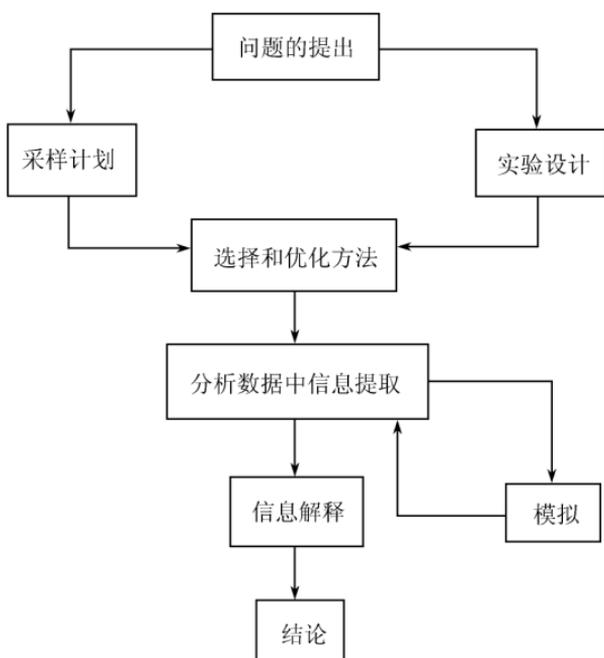


图 1.2 化学计量学问题的一般步骤

件、单变量和多变量信号处理(包括校正方法)和数据分析(模式识别).
更进一步来说,化学计量学的研究内容还包括:过程控制和优化、合理性

分析(rational analysis)和实验室组织(实验室信息和管理系统)、图书检索(专家系统)和人工智能(专家系统、神经网络、遗传算法和免疫算法等). 化学计量学的各种方法与传统的化学研究方法相结合,可使各种化学研究方法更有活力,其应用已涉及到无机化学、分析化学、有机化学、物理化学以及生命科学、环境科学、材料科学等各个学科领域. 利用化学计量学方法可以从大量的实验数据中尽可能多地提取有用和有效的信息,实现分析工作者由过去单纯的“数据提供者”到“问题的解决者”的飞跃. 化学计量学还促进了分析仪器的自动化及智能化. 由于电子计算机技术的发展,特别是微型计算机的普及,分析方法与分析实验数据的获取、处理以及由分析数据加工成有用分析信息的过程日趋自动化与智能化.

在不远的将来,我们会看到许多新的化学计量学研究领域的展开. 分析化学领域中分析模型的建立,分析仪器和分离技术(色谱及电泳技术等)理念上的进步,化学合成技术的优化,物质性质及结构间的联系,以及复杂波谱的解析等,这些都有可能成为无机化学、有机化学、生物化学,甚至物理化学学科的主攻方向. 此外,化学计量学在工业化学和环境化学中的应用有可能集中在过程监控、自动控制和模型化方面.

化学计量学的发展需要对化学问题不断地加以定位,而其首要任务应该是应用有效并合理的方式去解决化学信息问题. 当然,化学计量学的某些理论仍有改进的必要,但更应该从改进和解决实际化学问题这个方面着手,而不是在数学或统计学方面玩什么新花样. 正如爱因斯坦所说:“把每件事情都尽可能的简化,而不是仅做简化者”(“Make everything as simple as possible-but not simpler”).

化学计量学是一门针对化学学科的化学分支,它的主要任务是对化学测量数据进行分析处理(即从数据中提取信息),同时确保实验数据中包含有最大的信息量(即实验设计和优化). 从目前许多化学领域的实际情况来看,无论在理论还是在实际应用方面,数据处理和实验设计的情况都还比较落后,甚至较为原始,确实需要化学计量学的介入和帮助.

作为化学计量学工作者,我们应时刻牢记化学才是我们工作的中心和基础,离开了化学的化学计量学,研究不会有什么太大的价值. 同时,我们不可能脱离化学,单纯通过对噪声和不确定性的计算,而使所研究的化学问题变得额外的精确和可靠. 我们也没有必要将传统的统计学的作用和影响看得比化学本身还重要,否则,我们就将不幸重复生物计量学

(biometrics), 心理计量学(psychometrics)和技术计量学(technometrics)的老路——这些深受统计学束缚的计量学方法走到今天,在它们各自的专业领域中已不再有什么能引起人们兴趣且特别有价值的内容. 这种学科发展的不幸就是将数学和统计学的严密性看得比解决科学问题本身还重要而产生的后果. 当然对任何化学问题我们都应严格按照科学的方法去处理,但切忌“呆板”,适用于化学且不脱离化学才是最重要的. 我们要将数学、统计学及计算机科学为化学所用,但不能本末倒置. 推动化学计量学不断发展的动力应是解决不断出现问题的化学学科本身,而非仅仅单纯是化学计量学方法本身的改进.

§ 1.2 化学计量学的教学

Brown^[10]指出,化学计量学教学目前仍未得到普及. 他认为化学家习惯将 99% 的精力与资源用于数据的收集上,只余下 1% 用于将数据转化为信息. 这种与信息时代的观念相左的习惯应通过化学教育加以改变. 我们的目标是要将化学计量学引入主修分析化学的本科生的分析化学实验中. 这些学生掌握了化学计量学基础,将有利于他们更好地做好提供化学信息的服务,进而他们还能为与智能分析结合在一起的化学实验设计提供新的思路. 分析仪器工业是发达国家十分重要的高科技产业,许多新型智能分析仪器其基础部分其实与常规仪器相同,其增值部分往往是智能软件,通常这就是化学计量学的贡献. 化学计量学的研究成果很多是算法与软件,适合于网上交流,这方面的发展可能为加速分析化学的信息化进程带来新的推动力. 从 20 世纪 70 年代到现在,随着以计算机应用为主要目标的信息时代的来临,又给分析化学学科的发展带来了巨大冲击.

20 世纪 80 年代以来,化学计量学课题开始进入化学教学大纲,并步入化学教学的课堂,国内外都已有许多专著出版,其中比较著名的有:

(1) Chemometrics (M. A. Sharaf, D. L. Illman, B. R. Kowalski, New York: John Wiley and Sons, 1986)

(2) Chemometrics: A Textbook (D. L. Massart, B. G. M. Vandeginste, S. N. Deming, Y. Michotte, L. Kaufman, Amsterdam: Elsevier, 1988)

(3) Experimental Design: A Chemometric Approach (S. N. Deming,

S. L. Morgan. Amsterdam; Elsevier, 1987)

(4) Multivariate Calibration (H. Martens, T. Naes, Chichester: John Wiley and Sons, 1989)

(5) Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A (D. L. Massart, B. G. M. Vandeginste, L. M. C. Buydens, S. de Jong, P. J. Lewi, J. Smeyers-Verbeke, Amsterdam; Elsevier, 1997)

(6) Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part B (B. G. M. Vandeginste, D. L. Massart, L. M. C. Buydens, S. de Jong, P. J. Lewi, J. Smeyers-Verbeke, Amsterdam; Elsevier, 1998)

(7) Chemometrics (M. Otto, New York; Wiley-VCH, 1999)

(8) Chemometrics in Analytical Spectroscopy (M. J. Adams, London: The Royal Society of Chemistry, 1995)

(9) Chemometrics in Environmental Analysis (J. W. Einax, H. W. Zwaninger, S. Geib, Weinheim; VCH, 1997)

(10) Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry, Fourth Edition (J. N. Miller, J. C. Miller, England; Pearson Education, 2000)

(11) Chemometric Techniques for Quantitative Analysis (R. Kramer, New York; Marcel Dekker, 1998)

国内也出版了许多专著,主要有:

(1) 《化学计量学导论》(俞汝勤. 长沙:湖南教育出版社,1991)

(2) 《化学计量学方法》(许禄. 北京:科学出版社,1995)

(3) 《白灰黑复杂多组分分析体系及其化学计量学算法》(梁逸曾. 长沙:湖南科学技术出版社,1996)

(4) 《化学计量学》(陆晓华. 武汉:华中理工大学出版社,1997)

(5) 《基础化学计量学》(刘树深,易忠胜. 北京:科学出版社,1999)

(6) 《化学计量学技术及应用》(朱尔一,杨芑原. 北京:科学出版社,2001)

(7) 《分析化学手册》,化学计量学,第十分册(梁逸曾,俞汝勤. 北京:化学工业出版社,2000)

(8) 《化学计量学简明教程》(胡育筑. 北京:中国医药科技出版社,1997)

这些书都较系统地介绍和论述了有关化学计量学的原理及方法,可

作为化学计量学课程的教材或教学参考书。值得注意的是,在本章开始所提到的由 30 位国际著名的分析化学家合作编著的教材《分析化学》(Analytical Chemistry)一书中^[3],已将“化学计量学及计算机软硬件”作为与“化学分析”和“物理分析”平等地位的部分来撰写(全书共五个部分),该书国内也已有翻译本出版^[4],这确实是令人鼓舞的好消息。在该部分中,编著者之一 Otto 教授对化学计量学的原理和方法进行了全面的叙述,内容深入浅出、通俗易懂,非常适合作为化学专业本科生及非分析化学专业研究生的教材。当然,对于分析化学专业的研究生,采用内容更深一些的教材较为合适。我们有理由相信在我国的本科学和研究生理论学习中逐步推广和普及化学计量学课程是近期内可以实现也是必须实现的。

目前大多数化学计量学课程是面向分析化学专业研究生的,其他专业学生如果想较系统地学习化学计量学就必须自学一些简单的教材、参加培训班或者使用化学计量学软件包。也有不少化学工作者,他们在工作中不知不觉地学会和掌握了一些化学计量学知识,例如新购进一台紫外可见分光光度计或其他仪器,学习如何使用仪器自带的数据处理软件等。由于计算机的普及,化学软件和矩阵处理软件的大量出现,掌握化学计量学已不再需要学习和精通数学及计算机编程等复杂的课程,现在最大的问题是在面对实际问题时如何选择合适的化学计量学方法以及如何使用该方法解释所得到的实验结果。根据我们多年的教学实践以及国内外同行的经验,任何讲义和教材都无法替代学生对数据的实际分析处理。因此,学习化学计量学首先必须掌握一些相关软件。由于 MATLAB (Mathworks)这一矩阵处理软件提供了诸如奇异值分解(SVD)等基本方法,能进行二维、三维图的绘制,应是化学计量学学习的首选软件。其次必须选择一些有代表意义的测量数据或实验数据,这些数据最好是学生实际实验工作中接触过,且能够理解的。通过让他们进行必要的数据处理练习,当他们在面临实际问题时,便能熟练地选择化学计量学方法并对实验结果作出合理解释。总之,我们认为通过大量的例示来学习如何进行数据处理是学习化学计量学的最好方法。

有关化学计量学教学的课程内容,各个学校可根据各自在专业方面的要求和特点进行安排和选择,目前尚没有统一的要求。但我们认为以下内容是化学计量学较基本且又必须掌握的:

(1) 建立在单变量基础上的统计学理论. 统计学是化学计量学的基础内容之一.

(2) 矩阵代数基础. 要学好化学计量学, 掌握线性代数和矩阵计算的基本方法是必要的.

(3) MATLAB 语言的使用. 由于计算机科学、应用数学及统计学的发展, 出现了新一代的高级语言 MATLAB. 它的出现, 为广大从事科研和工程技术的人员提供了全新的计算工具, 它可将编程简化, 直接通过简洁的矩阵算式来完成各种复杂的计算. 对于学习化学计量学的学生来说, MATLAB 语言的使用大大降低了学习的难度, 使学生可以将精力放在化学计量学方法的化学意义和基本的思路上, 并有可能对化学计量学的全貌有更深入更全面的了解. MATLAB 应作为化学计量学学习的首选软件.

(4) 实验设计及优化. 这方面的内容包括正交设计, 单纯形和方差分析(ANOVA)等.

(5) 模式识别. 包括主成分分析(PCA), k-最近邻法和 SIMCA 等.

(6) 多变量校正. 包括多元线性回归 (MLR), 经典最小二乘法 (CLS), 主成分回归 (PCR) 和偏最小二乘法 (PLS) 等. 这一部分是化学计量学中最基本和最核心的内容, 特别是偏最小二乘法, 是每个学习化学计量课程的学生必须要掌握的方法. 偏最小二乘法得以发展的主要原因是它能用较简单的数学模型找到和描述复杂的数据矩阵之间的重要的和有效的内在关系, 而且这种方法计算简单, 无其他方法在计算中出现的收敛发散问题. 由于这种方法较为简单, 所以很容易被学生所理解、掌握和应用. 最近, Wold 等发表了多篇论文^[11~14]对偏最小二乘法的发展历史, 基本原理及最新的进展和应用进行了较详尽的阐述, 值得化学计量学学习者一阅.

(7) 分析信号处理. 包括滤波, 平滑和求导方面的内容.

(8) 波谱解析. 这方面的内容包括目标因子分析 (TFA), 秩消失法 (RA), 广义秩消失法 (GRA) 和渐进因子分析 (EFA) 等.

在化学计量学学习中, 经常阅读一些相关的文献, 特别是一些知名刊物中的评述, 可使我们学到新的理论及方法, 拓宽实际应用的思路, 当然阅读这些论文又要求我们掌握更多的数学方面及化学方面的相关知识. 总之, 化学计量学的学习和教学有它自己的特点, 它应是一个开放式的过

程,在学习的过程中不断更新化学计量学知识的内涵,并得到提高。

为了使人们更好地理解和应用化学计量学,化学计量学工作者应该努力推广和宣传化学计量学的思想、观点及研究方法,并应用这种观念去教育及说服人们。很明显,一段时间来化学计量学与外界的感知之间存在着一定的距离,因此化学计量学工作者还必须努力提高自身在化学工作者及统计学者中的地位。首先,必须加强化学计量学的教育,其次可在专业杂志上发表一些专题文章,吸引读者对化学计量学的关注和兴趣,再就是设计一些简单而实用的化学计量学软件,让使用者能真正体会到化学计量学的应用所带来的益处。

计算机及分析仪器技术的发展使人们可以瞬间获取大量的分析数据,这在客观上推动着化学计量学的发展,使相关的化学工作者认识到化学计量学的实用性及必要性,掌握和应用它就有可能从分析数据中提取所需的化学信息。化学计量学面临的问题是缺乏完整的理论及应用化学计量学家,这是化学计量学的发展历史及在化学工作者与统计学者中的印象所造成的。化学计量学目前所面临的问题与分析化学及统计学相似,化学计量学工作者应该从中吸取教训。

我们还必须注意到,当前以化学信息为主要内容的一门新兴学科——化学信息学(Chemical informatics 或 Chemoinformatics)正在形成和兴起,也已有这方面的教材出版^[15,16]。化学信息学是以化学、化工、计算机与信息技术为基础的边缘学科,并涉及生物、材料、环境、能源、地球与空间资源、冶金、器件(传感器、分子器件与纳米机器)等相关领域,它的内容包括以下六个方面:

(1) 化学、化工文献学:传统方式的和电子与网络时代的文献信息检索及个人资料管理;

(2) 化学知识体系(化学结果、化学反应)的计算机表示、管理与网络,化学数据库技术和化学信息的网际通信与传输;

(3) 化学图形学:化学信息可视化和虚拟技术,化工制图;

(4) 化学信息的解析与处理:化学实验设计、实验数据处理、图谱的分辨与解析、生物分子的信息解析、多元分析与数据挖掘技术;

(5) 化学知识的计算机推演:结构与性质关系,分子及其聚集体系的计算与模拟,分子与材料设计,化学反应的分析与设计,化工过程计算与仿真,专家系统;

(6) 化学教育与教学的现代技术和远程信息资源.

显然,化学信息学在实质上是 Internet 网络资源、化学数据库处理和化学计量学的结合,其中化学计量学应是其主要内容.一般来说,对于化学专业的本科生和研究生,开设化学信息学课程也是一种可考虑的选择;但对于分析化学专业的学生来说,开设内容更切合分析化学实际的化学计量学课程是较好和合适的选择.

参 考 文 献

- [1] Kowalski B R. *Trends in Analytical Chemistry*. 1981, **1**:71
- [2] Kellner R. *Analytical Chemistry*. 1994, **66**:98A
- [3] Kellner R, Mermet J M, Otto M, Widmer H M. *Analytical Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 1998
- [4] Kellner R, Mermet J M, Otto M, Widmer H M. 等编著,李克安,金钦汉等译. 分析化学. 北京:北京大学出版社,2001
- [5] Valcarcel M. *Trends in Analytical Chemistry*. 1997, **16**:124
- [6] 俞汝勤. 现代分析化学的信息理论基础. 长沙:湖南大学出版社,1987
- [7] Wold S. *Kemometri-kemi och tillampad matematik*. Yearbook of Swedish Natural Science Research Council. Stockholm, 1974. 200
- [8] 罗旭. 化学统计学. 北京:科学出版社,2001
- [9] Massart D L, Vandeginste B G M, Buydens L M C, de Jong S, Lewi P J, Smeyers-Verbeke J. *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A*. Amsterdam: Elsevier, 1997. 1
- [10] Brown S D. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 1995, **30**:49
- [11] Wold S. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 2001, **58**:83
- [12] Wold S, Sjostrom M, Eriksson L. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 2001, **58**:109
- [13] Helland I S. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 2001, **58**:97
- [14] Wold S, Trygg J, Berglund A, Antti H. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2001, **58**:131
- [15] 邵学广,蔡文生. 化学信息学. 北京:科学出版社,2001
- [16] 缪强. 化学信息学导论. 北京:高等教育出版社,2001

第二章 统计基础

近几十年来,分析化学学科发展很快,各种新方法、新手段不断涌现,致使整个分析化学面貌发生了很大的变化.然而,就分析化学的共同点来说,在它的各个分支之间,从方法到原理,无论相互差别多么大,一般都是通过实验来获取有关物质系统的信息,都要求运用数理统计方法设计或选择最佳测量和实验方法,并通过解析实验数据以提供有关分析对象的最大限度的化学信息.所以数理统计方法现在和将来都是分析化学各领域的基本工具之一.数理统计方法也是化学计量学的基本内容之一,实际上在化学计量学发展的前期(20世纪70年代前),人们主要在数理统计领域积极展开工作,许多统计学和数学方法在化学和分析化学中得到了广泛的应用.1980年以前,美国 *Analytical Chemistry* 期刊的双年度基础综述中一直采用“分析化学中的统计学与数学方法”(Statistical and mathematical methods in analytical chemistry)^[1]为标题对主要内容是统计学的研究作评述.这一标题直到1980年被改为“化学计量学”(Chemometrics)并沿用至今.因此数理统计学在分析化学中的应用这一内容过去是,现在还是化学计量学的主要内容之一^[2~6].

§ 2.1 分析质量判据和统计检验

§ 2.1.1 平均值和标准偏差

在许多分析实验中为考察所存在的偶然误差,往往需进行多次重复测定.实例:今有4个学生(A~D)分别做以0.1000mol/L的HCl溶液滴定0.1000mol/L的NaOH溶液的实验,他们的滴定结果见表2.1.

两个基本参数可用来比较这些结果,算术平均值 \bar{x} (mean)和标准偏差 s (standard deviation),对于一组测定值 x_i ($i=1, 2, \dots, n$),有

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (2.1)$$

$$s = \sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1)} \quad (2.2)$$

表 2.1 0.1000mol/L HCl 滴定 10.00mL 0.1000mol/L NaOH 的结果

学 生	测定结果/mL					结 论
A	10.08	10.11	10.09	10.10	10.12	精密,有偏倚
B	9.88	10.14	10.02	9.80	10.21	不精密,无偏倚
C	10.19	9.79	9.69	10.05	9.78	不精密,有偏倚
D	10.04	9.98	10.02	9.97	10.04	精密,无偏倚

可以计算出学生 A, B, C 和 D 测定结果的平均值 \bar{x} 分别为 10.1, 10.0, 9.90 和 10.0mL, 而它们的标准偏差 s 分别为 0.0158, 0.172, 0.210 和 0.0332mL(均给出 3 位有效数字). 标准偏差的平方 s^2 是一个较重要的统计量, 称作方差(variance). 另一个重要的统计量为相对标准偏差(relative standard deviation, RSD):

$$RSD = 100 \times (s / \bar{x}) \quad (2.3)$$

相对标准偏差在某些场合又被称为变异系数(coefficient of variation, CV), 它经常用于单位不同或测量范围大小不一的测量结果之间精密度的比较, 此外在误差传递计算中的作用也很重要.

§ 2.1.2 重复测量值的分布

标准偏差可以给出一组测量值关于平均值离散的程度, 但并不能给出测量值分布的情况. 表 2.2 为一组重复 50 次测定的测量结果, 这些结果可被计算并写成频率分布表(表 2.3), 由于测量方法的限制, 表中仅给出了硝酸根离子浓度的离散值分布, 其直方图见图 2.1. 由此可以看到其分布关于中心对称, 而且测量结果有向中心值聚集的趋势.

表 2.2 硝酸根离子浓度测量 50 次的结果/($\mu\text{g}/\text{mL}$)

0.51	0.51	0.51	0.50	0.51	0.49	0.52	0.53	0.50	0.47
0.51	0.52	0.53	0.48	0.49	0.50	0.52	0.49	0.49	0.50
0.49	0.48	0.46	0.49	0.49	0.48	0.49	0.49	0.51	0.47
0.51	0.51	0.51	0.48	0.50	0.47	0.50	0.51	0.49	0.48
0.51	0.50	0.50	0.53	0.52	0.52	0.50	0.50	0.51	0.51

表 2.3 硝酸根离子测量值的频率分布

硝酸根离子浓度/($\mu\text{g}/\text{mL}$)	频率	硝酸根离子浓度/($\mu\text{g}/\text{mL}$)	频率
0.46	1	0.50	10
0.47	3	0.51	13
0.48	5	0.52	5
0.49	10	0.53	3

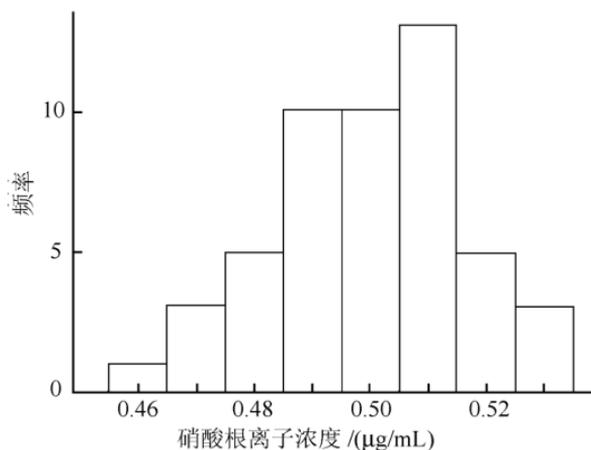


图 2.1 硝酸根离子浓度分布直方图

该组测量值可看作是从全部可能的测量值总体 (population) 得到的一个样本 (sample). 总体的平均值可写作 μ , 而样本的平均值 \bar{x} 实际上就是总体平均值 μ 的一个估计. 同样, 总体也有标准偏差, 常用 σ 表示, 而样本的标准偏差 s 给出了总体标准偏差 σ 的一个估计. 理论上常用正态分布曲线 (normal distribution), 也可称为高斯分布 (Gaussian distribution), 来研究此类问题, 并由下述公式作出描述:

$$y = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left[-(x - \mu)^2 / 2\sigma^2\right] \quad (2.4)$$

它的图形由图 2.2 给出. 曲线关于 $x = \mu$ 对称, 而且 σ 值越大, 数据的离散程度越大, 曲线变宽, 但总面积不变. 大约 68% 总体测量值在 $\pm 1\sigma$ 范围内, 大约 95% 的总体测量值在 $\pm 2\sigma$ 范围内, 大约 99.7% 的总体测量值在 $\pm 3\sigma$ 范围内, 见图 2.3. 在分析化学中, 大部分情况下所得到的测量数据应符合正态分布.

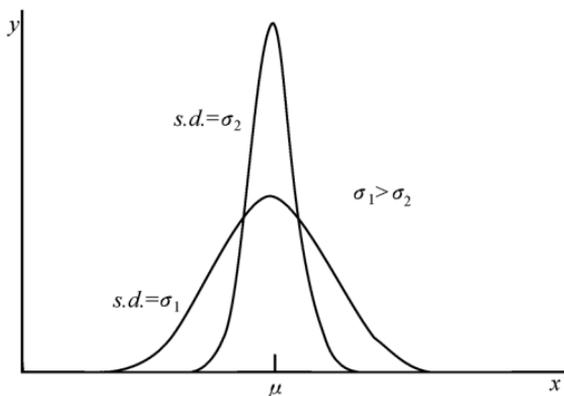


图 2.2 平均值相同而标准偏差不同的两正态分布曲线 ($y = \exp[-(x - \mu)^2 / 2\sigma^2] / [\sigma \sqrt{2\pi}]$, μ 为平均值)

对于总体平均值 μ 和标准偏差 σ 已知的正态分布,落在任意范围内的分布百分数可由相应的数据表查得,但首先须对测量值 x 作变换,变换后的分布函数称标准正态分布.

$$z = (x - \mu) / \sigma \quad (2.5)$$

§ 2.1.3 样本平均值的标准偏差

在无系统误差的情况下,样品测量值的平均是对总体真值 μ 的一个较好的估计. 但即使不存在系统误差,由于各单次测量值之间受随机误差的影响而存在偏差,样本的平均值不大可能正好与真值一致. 因此给出一个包含真值的范围是非常有益的. 该范围的大小由两个因素确定: 单个测量值的精密性,它与总体的标准偏差有关; 样本测量值的数量,很显然多个测量值的平均值的置信程度要高于单个测量值. 测量次数越多,对真值 μ 的估计也越可靠. 以表 2.2 中的测

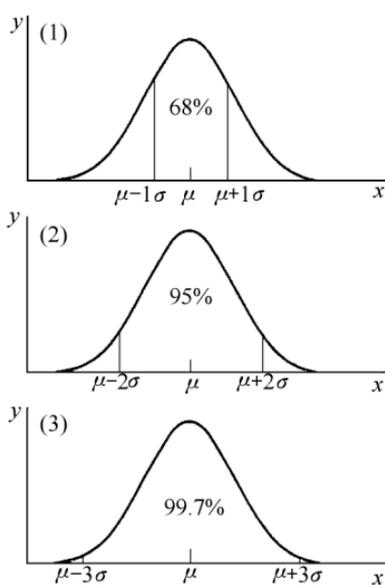


图 2.3 正态分布性质

- (1) 大约 68% 测量值在 $\mu \pm \sigma$ 范围内;
- (2) 大约 95% 测量值在 $\mu \pm 2\sigma$ 范围内;
- (3) 大约 99.7% 测量值在 $\mu \pm 3\sigma$ 范围内.

量数据为例,如对各列中的数据进行平均,可得 0.506, 0.504, 0.502, 0.496, 0.502, 0.492, 0.506, 0.504, 0.500 和 0.486,显然这些值相互接近的程度较原始数据为好. 通常可能的样本平均的分布称作均值采样分布(sampling distribution of the mean),它的标准偏差称为平均值的标准误差(*s. e. m*, standard error of the mean). 它与单次测量的标准偏差有如下的关系:

$$s. e. m = \sigma / \sqrt{n} \quad (2.6)$$

正像所期待的那样, n 越大, *s. e. m* 的值越小, 样本平均值也越靠近真值 μ . 即使总体的分布不呈正态, 随着 n 的增大, 均值采样分布仍趋于正态分布. 这一点很重要, 因为许多统计检验需要利用平均值并假设其呈正态分布. 在实际应用中, 我们通常假设重复的测量值近似呈正态分布, 因此较小的样本 ($n > 5$) 呈正态分布.

§ 2.1.4 大样本平均值的置信限

我们可以利用一个样本来确定包含真值的置信区间(confidence interval), 而区间的界限(端值)称为置信限(confidence limits). 置信区间的大小决定于包含真值的置信度(确定程度), 样本平均的置信区间为

$$\mu - [1.96(\sigma / \sqrt{n})] < \bar{x} < \mu + [1.96(\sigma / \sqrt{n})] \quad (2.7)$$

在许多情况下, 我们可由样本的平均值来估计真值 μ 的置信区间, 对式(2.7)进行重排, 可得:

$$\bar{x} - [1.96(\sigma / \sqrt{n})] < \mu < \bar{x} + [1.96(\sigma / \sqrt{n})] \quad (2.8)$$

式(2.8)给出了平均值的 95% 置信区间, 95% 置信限为 $\bar{x} \pm (1.96 \sigma / \sqrt{n})$. 实际情况下, 要知道 σ 的准确值是不大可能的, 但在样本较大的情况下, σ 可用它的估计值 s 来代替, 而置信限为

$$\bar{x} \pm (zs / \sqrt{n}) \quad (2.9)$$

式中 z 值取决于置信度(置信概率), 对于 95% 的置信度, $z = 1.96$; 对于 99% 的置信度, $z = 2.58$; 对于 99.7% 的置信度, $z = 2.97$.

§ 2.1.5 小样本平均值的置信限

如果所选的样本较小, 样本的标准偏差 s 便不能用来作为对总体标准偏差 σ 的估计. 现仍采用表 2.2 中的测量数据作为例子, 假如每列作