

化学计量学在分析化学中的应用

潘荣荣 曲刚莲 马果花

(防化指挥工程学院分析中心,北京 102205)

摘要 从化学定量构效关系、模式识别法、人工神经网络、波谱化学、多元校正分析法等方面对化学计量学在分析化学中的应用进行了综述。阐明了化学计量学在分析化学中的作用及广阔的应用前景。

关键词 化学计量学 分析化学 应用

化学计量学^[1]是一门新兴的化学分支学科,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叉渗透的必然结果。化学计量学涵盖了化学量测的全过程,包括采样理论、实验设计、选择和优化实验条件、单变量和多变量信号处理以及数据分析;其研究内容还包括过程控制和优化、合理性分析、实验室组织、图书检索和人工智能等。化学计量学的主要任务是对化学测量数据进行分析处理,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^[2]。自1971年瑞典化学家 Word提出“化学计量学”概念以来,它在实验设计、数据处理、信号解析、化学分类决策及预报等方面都发挥着巨大的作用,解决了传统化学研究方法难以解决的复杂问题。

1 化学计量学对化学量测的作用

20世纪50年代以来,许多新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,现代分析仪器为分析工作者提供了大量可靠的测量数据。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。

为了对复杂的化学量测数据进行解析,现代分析化学家将分析分离技术集于一体的高维仪器产生的巨量分析信号,及新型分析信号的多元校正与分辨方法来进行复杂多组分体系的定性、定量解析。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,同时也促进了分析仪器的自动化、智能化。化学计量学为化学量测提供理论和方法^[3],对各类波谱及化学量测数据进行解析,为化学化工过程的机理研究和优化提供新途径。

2 化学计量学在分析化学中的应用

分析化学与化学计量学紧密相关,化学计量学包括分析化学的信息理论基础、化学采样理论及方法、化学量测过程中的试验设计与优化、化学量测数据的多元校正和多元分辨的定性定量解析,及分析过程机理研究、数据模拟和计算机波谱解析、有用决策信息的提取,其中包含化学模拟识别、化学构效关系研究以及人工智能与化学专家系统等。其研究内容相当广泛,应用领域非常广阔,并已初步展现出广阔的

应用前景。

2.1 化学定量构效关系的应用

化学定量构效关系(QSAR)研究是化学学科的一个根本性问题,即如何从物质的化学成分与结构来定量预测其化学特性,也可以说是理论化学研究中的一个最重要目标。QSAR研究中,可采用图论和数值方法结果表征各种化合物分子,并将计算结果与实际量测化合物的物理、化学和生物学特性结合起来,以明确的定量关系代替含糊的定性描述,使经验规则演进为半理论规律。目前QSAR的研究将全局最优算法引入分子力学的寻优,以指导最佳先导化合物的寻找,已在实践中得到了广泛应用。将误差反向传播多层感知机模型用于对位取代的苯酚衍生物的生物活性和物化性质参数的QSAR研究,其预测均方差为0.036,结果与传统方法比较有明显的改进^[4]。

2.2 模式识别法的应用

模式识别法是根据化学量测数据矩阵,将样本集按样本的某种性质进行分类及特征选取的方法。根据量测参量在多维模式空间中的相对位置区分不同的组,线性判别分析法、K-最邻近法及SMCA法都是模式识别的方法^[5]。模式识别法的研究对决策和过程优化提供很有实用价值的信息,为我国石油化工、材料化学等领域带来了解决研究难题的新思路。其中Thomas等^[6]同时应用K-最邻近法^[7]和线性学习机从伏安波中区分重叠伏安响应信号,将K-邻近法用于电位阶伏安波和微分电毛细管曲线的分类,可对有机化合物构效关系进行表征。SMCA法可用在食品鉴定^[8]、加入赋形剂的药品近红外光谱识别以及环境等方面^[9]。

2.3 人工神经网络的应用

人工神经网络(ANN)是在现代生物学研究人脑组织的基础上提出的,它利用由大量简单的处理单元广泛连接而组成的复杂网络,来模拟大脑的神经网络结构和行为。ANN可以有效地对数据模式进行解析和分类,适合处理原因和结果关系不确定的非线性测量数据,而众多化学问题正是具有这种不确定性,因此,它在多个化学领域中得到了成功的应用^[10]。目前人工神经网络在谱图分析、药物分子药效预测和蛋白质结构预测方面的应用已有报道^[11-13]。遗传算法

收稿日期:2007-01-22

在分析化学的应用也十分广泛,如多组分分析波长选择^[14]、发射光谱试验条件的选择^[15]、校正数据的优化^[16]、核磁共振脉冲波形的选择^[17]、生物大分子的构象分析^[18]等。此外,ANN还促进了仪器联机与实验室自动化,并卓有成效地控制或指导生产,提高和保证了生产质量。ANN技术用于氟化物(ABmFn)晶格结构和Eu()离子跃迁发射光谱结构间关系的研究,其训练集识别率可达到98.4%,检验集预测率达到92.6%^[19]。Fontain^[20]将遗传算法用于寻找有机物同分异构体,计算结果与实际化学反应产物一致。Yin等^[21]采用线性神经网络对多组分氨基酸的紫外光谱数据进行解析,结果令人满意。

2.4 波谱化学的应用

怎样利用现存波谱数据库,如质谱、红外光谱、核磁共振谱、色谱的保留时间库以及吸收与发射光谱等复杂分析体系进行快速定性定量分析,一直是分析化学家们努力的目标。智能数据库与化学专家系统技术,特别是化学计量学为此提供了进行解析的新途径。使用并推广了各种滤波、平滑、(减)差谱、变换、卷积技术及最优化技术,使分析面貌一新,提供可不经分离直接地测定相互干扰的共存物种,甚至完全未知的混合物。中国科学院、南开大学等单位都先后建立了多种波谱的数据库和专家系统。Kankare等^[22]对聚(3-甲基噻吩)在0.1 mol/L高氯酸四丁基铵的乙腈溶剂中所形成的电极薄膜的光谱电化学性质进行了渐进因子分析,非常容易的确定循环伏安分析中由于电极反应所产生的中间产物在何电位处产生。

2.5 多元校正分析法的应用

随着多元分析不断开发和逐步崛起,研究目标及对象越来越复杂,要求分析工作者给出快速准确的定性、定量及结构分析的结果。多元校正法则是现代分析仪器所提供大量的量测数据进行解析的数学统计方法^[23]。目前已研究了多元分析的各种指标,如灵敏度、信噪比、检测限、精密性、准确性等,并对指标进行了优化,扩展了分析仪器的功能与方法的有效性^[24]。通过正交设计、因子设计、均匀设计、析因设计等化学实验设计及优化方法可研究包含多种因素的影响及协同作用,有效地改善了分析选择性,拓宽了应用的范围。

2.5.1 无机离子的测定

将数学中的多元分析方法,如主成分分析、因子分析、聚类分析等引入分析化学,可简化分析对象的测量数据结构,降低复杂体系测量数据的维数,把所涉及的分析对象进行分类或对各种变量进行分组并进行变量之间相互关系的分析。化学计量学中线性回归分析、多组分分析、曲线拟合、信号转换等在该领域的应用日益广泛。国内已有正交回归极谱法同时分析铟和锡以及回归正交极谱法同时测定锌、钴、镍三组分的报道^[25]。Tunics等^[26]将多元线性回归方法用于微分脉冲极谱多组分重叠波的解析,给出了较好的结果。Henri-on等^[27]最先将偏最小二乘法用于微分脉冲溶出伏安法分析

铟和铅,所得结果可靠。

2.5.2 有机电分析化学中的应用

由于生物学、生命科学、药理学、环境科学的迅猛发展,要求分析化学家对复杂混合物体系,特别是复杂的有机混合物体系给出快速的定性及定量分析。目前多元校正法已广泛地应用于人工食用合成色素分析^[28]、抗氧化剂分析^[29]、环境中有害物质分析^[30]、农药残留量分析^[31]和药物分析^[32]中。

2.5.3 电位滴定分析

电位滴定是电分析化学中的一个重要内容,也是化学计量学应用较多的领域。利用多元线性回归或非线性回归方法求解包括被测组分浓度、离解常数等未知参数,是化学计量学应用于电位滴定的早期工作。Lindberg等^[33]于1988年首先将多元校正法引入多组分混合酸的滴定分析中,使计算式不涉及各组分酸的离解常数及平衡,且无需对电极系统严格校正,大大拓宽了分析范围,提高了准确度。另外,多元校正法用于络合滴定及沉淀滴定测定混合金属离子亦有报道^[34-36]。

此外化学计量学在食品分析、农药残留量的分析、生命科学等分析中都得到了较好的应用。

3 化学计量学在分析化学中的应用前景

从化学计量学诞生至今,已有近30年的历史,其发展前景是一个令人关注的问题^[37]。化学计量学的发展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,是21世纪分析仪器软件主体化发展的新突破口。此外,化学计量学对于化学波谱库的建立与检索方法以及化学人工智能和专家系统的研究也将取得进展。总之,在不远的将来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,分析仪器和分析技术理念的进步,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,工业化学和环境化学中的过程监控、自动控制和模型化等方面都有可能成为学科的主攻对象。另外,化学计量学与其它化学学科分支,如环境化学、食品化学、农业化学、医药化学、化学工程学等学科将产生更紧密的联系,得到更广泛的应用。

参考文献

- [1] 倪永年,等. 化学计量学在分析化学中的应用[M]. 北京:科学出版社,2004:1-120.
- [2] M.奥托,等. 化学计量学-统计学与计算机在分析化学中的应用[M]. 北京:科学出版社,2003:1-175.
- [3] 俞汝勤,等. 化学计量学导论[M]. 长沙:湖南教育出版社,1991:1-10.
- [4] Song X H, et al. Science in China (Series B), 1993, 36(12):1443-1450.
- [5] 江海燕,等. 巢湖学院学报,2005,7(3):100-102.
- [6] Byers W A, et al. Anal Chem, 1983, 55: 615-679.
- [7] Kowalski B R, et al. J American Chemical Society, 1972, 94: 632-713.

- [8] Forina M, et al *Analisis*, 1993, 21: 133 - 213
- [9] Scott D, et al *J Res National Bureau of Standards*, 1998, 93: 281 - 310.
- [10] Zupan J, et al *Analytica Chimica Acta*, 1991, 248: 1 - 120.
- [11] Curry B, et al *Tetrahedron Computer Methodology*, 1991, 86: 233 - 312
- [12] 贺黎明,等. 计算机与应用化学, 1996, 13: 97 - 150.
- [13] Kneller D G, et al *J Molecular Biology*, 1990, 214: 171 - 217.
- [14] Lucasius C, et al *Trends in Analytical Chemistry*, 1991, 10: 254 - 312
- [15] Wienke D, et al *Analytica Chimica Acta*, 1992, 265: 211 - 217.
- [16] Fogel D B. *Biological Cybernetics*, 1988, 60: 139 - 265.
- [17] Wu X L, et al *J Magnetic Resonance*, 1989, 85: 414 - 509.
- [18] Wehrens R, et al *J Chemical Information and Computer Sciences*, 1993, 33: 245 - 300.
- [19] Song X H, et al *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1992, 16: 213 - 219.
- [20] Fontain E *J Chemical Information and Computer Sciences*, 1992, 32: 748 - 754.
- [21] Yin C S, et al *Comput Chem*, 2001, 25: 239 - 243.
- [22] Kankare J, et al *J Electroanal Chem*, 1990, 249: 59 - 60.
- [23] 袁洪福,等. 现代科学仪器 [M], 北京: 化工出版社, 1998: 6 - 8
- [24] Martens H, et al *Multivariate Calibration* [M]. Chichester: John Wiley and Sons, 1989, 14 - 102
- [25] 赵凯元,等. 分析化学, 1994, 22 (2): 175 - 211.
- [26] Tumes G, et al *J Electroanal Chem*, 1992, 338: 49 - 50.
- [27] Henrion A, et al *Electroanalysis*, 1990, 2: 309 - 354.
- [28] Ni Y N, et al *Analytica Chimica Acta*, 1996, 329: 65 - 109.
- [29] Galeano Diaz T, et al *Electroanalysis*, 1998, 10: 497 - 522
- [30] Ni Y N, et al *Analytica Chimica Acta*, 2001, 431: 101 - 156
- [31] Guiberteau Cabanillas A, et al *Analytica Chimica Acta*, 1995, 305: 219 - 324.
- [32] Guiberteau Cabanillas A, et al *Talanta*, 1994, 41: 1821 - 1987.
- [33] Lindberg W, et al *Analytica Chimica Acta*, 1988, 206: 125 - 165.
- [34] 陈永兆,等. 络合滴定 [M]. 北京: 科学出版社, 1986: 21 - 109.
- [35] Reilley C N, et al *Analytical Chemistry*, 1958, 30: 97 - 132
- [36] Magallanes G F, et al *Analytica Chimica Acta*, 1981, 133: 203 - 254
- [37] 史永刚,等. 光谱实验室, 2002, 19 (2): 201 - 206

APPLICATION OF CHEMICAL METROLOGY IN THE ANALYTICAL CHEMISTRY

Pan Rongrong, Qu Ganglian, Ma Guohua

(Analytical Center, Institute of Chemical Defense, Beijing 102205, China)

ABSTRACT Application of chemical metrology in the analytical chemistry were summarized in aspects of QSAR, chemical pattern recognition, ANN, spectrum chemistry and multi-proofread. It elucidated that chemical metrology not only had tremendous function, but also had the foreground profoundly and extensively in the field of analytical chemistry.

KEYWORDS chemical metrology, analytical chemistry, application

《宇航计测技术》简介

《宇航计测技术》为双月刊,中文核心期刊,1981年创刊,主管单位为中国航天科技集团公司,中国航天科技集团公司一院一〇二所及中国航天科工集团公司二院二〇三所主办。本刊以“报道计量与测试的科研成果与技术进展,传递计量信息,促进学术交流,推广科研成果,为国防现代化建设服务”为办刊宗旨,报道的主要内容包括计量标准研制、自动测试设备的研制;计量校准技术研究、自动测试技术研究和武器计量保障的研究以及计量综合管理、计量测试技术发展综述和计量与测试研究成果的推广与应用。本刊国际刊号:ISSN 1000-7202,国内刊号:CN11-2052/V。广告经营许可证:京丰工商广字第0013号。2007年定价:7元/册。

主 编:孙海燕

电 话:(010)88528714

通讯地址:北京市 142信箱 408分箱

邮政编码:100039

《宇航计测技术》2007年第1期目次

频率变换器件群时延测量方法的探讨与分析

自动测试系统校准方法研究

基于 ATE 技术的末制导雷达“天线对零”实现方案

GPS 相位平滑伪距技术在广域差分定位中的应用

信号传输中的驻波处理

自动测试系统集中互连信号优化设计

MU/GPS 组合导航中坐标变换问题的研究

万工显光栅数显微测量系统软件设计

低温度系数标准电阻器的研制

Ka 波段中功率测试系统不确定度的评定

Excel 在校准和测量不确定度评定中的应用

光子计数中一种高速可控程控参考电压鉴别器的设计

如何使用示波器探头

USB - GPIB 接口卡的研制