

化学计量学

Chemometrics

梁逸曾 吴海龙 俞汝勤

(湖南大学化学化工学院 化学计量学与化学传感技术研究所 长沙 410082)

【摘要】 本文对化学计量学作为一门化学量测的基础理论和方法学的发展历史及其与分析化学的关系进行了较详细的阐述。在此基础上,对其近年来的所取得的新进展及其发展趋势也给出了评述。

【Abstract】 The history of chemometrics as the fundamental theory and methodology of chemical measurements is reviewed in details. The relationship between chemometrics and analytical chemistry is also addressed. Based on this, the recent developments of chemometrics and its blooming perspective are discussed.

关键词: 化学计量学 校正理论 化学计量学进展 化学计量学和分析化学

Key Words: Chemometrics Calibration theory Development of chemometrics Chemometrics and analytical chemistry

1 化学计量——化学量测的基础理论与方法学

二十多年前,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。这一名词的基本涵义,是从化学量测数据中获取、表述、显示相关化学信息^[1]。化学计量学运用数学、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获取有用的化学信息,可以说是一门化学量测的基础理论与方法学^[2]。

1971 年 Wold 提出 chemometrics 一词,并未立即引起学术界注意。1972 年美国 Analytical Chemistry 期刊的双年综述用的标题是“分析化学中的统计学与数学方法”^[3]。该文作者说明了文章题目为何不仅局限于统计学方法。这一标题到八十年代改为“化学计量学”并沿用至今^[4]。实际上,前面列出的化学计量学定义已经指出,化学计量学作为交叉学科,涉及的化学以外的学科也并不仅限于统计学与数学。

Howery^[5]在八十年代初叙述化学计量学发展历史时,将它划分为几个阶段。六十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化学与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”课程或如前述七十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累的成果。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,行为科学、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作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动用的。在化学领域,Howery 比较赞赏物理有机化学家在这一时期作出的贡献,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 一词诞生的七十年代,化学家、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新方法。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,化学与分析化学中大量涌现的现代化学量测仪器,使化学与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。象 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!”到二十世纪七十年代,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。化学家与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问题。化学家与分析化学家比较幸运。因为大量现代分析测试仪器出现带来“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,化学家、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 在这篇成稿于八十年代初的文章中预测了化学计量学下二个发展阶段:从八十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下一发展阶段。八十及九十年代的发展说明,这些预测是大致准确的。

2 分析化学与化学计量学

Valcarcel^[6]建议的分析化学作为计量科学的定义,指出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。从这一定义可更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关系。化学计量学是以化学量测的基础理论与方法学为研究对象的。这样,它涉及的问题,很多是分析化学的基础性问题,可以说它构成分析化学第二层次的基础理论的重要组成部分^[7]。

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任何分析方法优劣的基本指标。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^[8]。

分析或化学量测过程的第一步是采集试样。指导这一过程的理论基础是分析采样理论^[9]。

对试样进行分析的第一项任务是定性检验。定性分析的成败取决于是否对相关物种并不存在时误将噪声认作分析信号(犯“第一类错误”),或在相关物种存在时误将分析信号认作噪声而漏检(犯“第二类错误”)。判别这类错误的依据是分析检测理论。分析检测理论还能帮助分析工作者正确地确定一个新建立的分析方法的检测特性指标,如检测下限,等^[10]。

传统上,定量分析是分析过程中最核心的一步。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新的发展。这些内容我们将其归入化学计量学分析校正理论这个较大的题目。在化学计量学发展的第一阶段,也就是 chemometrics 一词出现以前,有关线性回归、误差理论等一直是传统分析化学教学内容。化学计量学在处理分析校正问题时,从传统的单一组分测定、单一变量量测拓展至多组分同时测定、多变量同时量测。适应现代分析仪器能提供多维数据的特点,化学计量学建立了一系列高效的多维(多元)校正方法,有可能甚至在不分离或不经完全分离的

情况下进行共存的多组分同时测定。这里涉及分析信号的分辨^[11]。因此,在化学计量学文献中校正与分辨常作为一个统一的问题进行考察。传统分析校正注意考察数据中异常值的影响。化学计量学进而研究发展一系列能抗拒异常值影响的稳健多元校正方法^[12]。

为了进行定性与定量分析,需对量测到的分析信号进行各种处理。电信技术科学将随机过程理论、数论等数学理论与电路分析及计算机技术等诸多学科结合起来,建立了有关电讯信号处理的系统理论。仪表科学在设计新型分析仪器方面充分运用了这方面成果。化学与分析化学工作者是这些分析仪器的主要用户。他们不但在使用这些新型分析仪器中受益,而且通过参与发展分析信号处理的诸多方法如滤波、平滑、变换、卷积等技术,丰富了化学计量学这方面的内涵^[13]。

完成了定性及定量分析,在传统的意义上分析测试工作即告完成。但从现代化学信息科学的角度,获取全局或局部性的化学品质信息、解决科研与生产所提出的实际课题的任务在许多情况下并不一定已经完成。例如进行酒试样的分析。分析的目的是进行商品防伪检测。分析工作者即使能提供酒样的全分析数据,实际上仍未回答该酒样是否是某一品牌的酒或是伪品。化学计量学提供了将分析数据转化为商品分类(真品或伪品)信息的手段,这个手段就是化学模式识别。虽然早在化学中应用模式识别之前,工程科学已在这一领域取得相当的进展,化学计量学有关模式识别的研究为这一领域创造了许多新的成果^[14]。不同水平的化学模式识别、不仅定性而且定量的化学模式识别即是具体的例。定量构效关系(QSAR)研究是化学的一个基本课题^[15]。它涉及化学的各个领域。例如在分析化学中色谱固定相的结构与其保留特性之间的关系是一例。QSAR 对分析化学基础研究是很重要的工具。QSAR 所用的方法与化学模式识别十分相似。

与前面多数主要涉及数值方法的领域不同,人工智能与化学专家系统涉及化学概念的处理、启发式化学知识的运用等问题。设计计算机专家系统,模仿化学与分析化学专家的脑力劳动,是化学计量学所涉及的人工智能的任务。化学专家系统是能运用化学知识与推理步骤解决足够难的化学与分析化学问题的智能计算机程序系统^[16]。例如分析工

作中的光谱结构解析,就是一个典型的这类适于用化学专家系统来解决的难题。

在化学计量学发展的第一阶段,化学及分析化学中的试验设计与优化就得到了较系统的研究与发展。化学计量学的发展更促进了这方面的进展。一些在我国科学家的原始贡献基础上建立起来的这方面新方法^[17],在化学计量学领域得到了重要的应用^[18]。

3 化学计量学的新近进展及发展趋势

无论从研究的深度与广度方面看,化学计量学的发展方兴未艾。作为化学量测的基础理论与方法学,它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^[19]、食品化学^[20-22]、农业化学^[23]、医药化学^[24]等以及化学工程学科^[25-27],而其中向化学工程学科的渗透尤为引人注目。

化学计量学为化学量测提供理论和方法,所以,它的发展主要表现在下述两个方面:1)发展化学数据解析的新方法;2)化学计量学解析方法在各个化学分支学科的新应用研究。近年来,计算机科学、统计学、应用数学及信息科学皆得到长足发展,它们的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)及图象分析(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,所以,九十年代以来大量的化学计量学方法研究很多都集中于上述领域^[28-29]。当然,对于化学计量学特有的且已得到深入应用的多元校正和多元分辨及化学模式识别等方法,如偏最小二乘法、SIMICA、秩消除因子分析法、渐近因子分析方法等,在新方法的理论和算法研究上也得到了长足发展,为解决化学领域,其中特别是分析化学领域的难点问题和基础理论开辟了崭新的通路^[30-34]。另一方面,化学计量学在各化学分支学科的应用研究也取得很多重要成果,例如在环境化学、食品化学、农业化学、医药化学、石油化学等及化学工程学科就得到了相当广泛而深入的应用,为环境化学中的污染源识别、环境质量预测^[35-39];食品、农业、

医药化学中试验设计和复杂样品分析^[40-42];医药化学中的分子设计、新药发现及结构性能关系(QSAR)研究^[43-45];石油化学中的化学模式识别、波谱与物质特性的关系^[46-49];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^[50-52],并在这些领域中得到广泛认同。特别值得提出的是,今年在美国召开了一次统计学在化学与化学工程中的应用会议上,此会议不但有很多化学计量学家参加,知名的统计学家如Rousseeuw和Atkinson也成为会议主角,说明化学计量学在整个统计学中的地位在不断提高^[52],它所取得的研究成果引起了主流统计学家的关注。化学计量学在我国的发展也很迅速,去年,在张家界举行了第一次国际化学计量学会议^[53],与会代表120多人,其中来自世界各地14个国家的外宾代表就有60多人,会议的议题几乎覆盖了前述化学计量学研究的各个领域,还为其在工业中的应用开辟了一个专门议题。该会议今年将在国际化学计量学刊物“Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems”出版会议论文集,将收集40余篇论文发表,说明我国的化学计量学研究已与国际接轨。

化学计量学诞生至今,已有20余年历史,其发展前景如何亦是一个令人关注的问题。从前述分析化学与化学计量学之关系可以看出,化学计量学的发展将对分析化学产生深刻影响,以构成分析化学第二层次基础理论和方法学的重要组成部分^[7],特别值得提出的是,化学计量学的发展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,是二十一世纪分析仪器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,对于化学波谱库的建立与检索及化学人工智能和专家系统研究也取得长足进步。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(近年来化学计量学方法学发展的主体)与基于经验的逻辑推理方法有机结合,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。另外,化学计量学与其它化学分支学科,如环境化学、食品化学、农业化学、医学化学、化学工程学科等,将产生更密切的联系,得到更广泛的

应用。Lavine在最近美国两年一度的“化学计量学”评论中指出:“统计过程控制已成为这一评论时期的热点应用领域,组合化学将期望成为下一个热点应用领域。因为在组合化学中面临的数据结构和形式将不同于其他领域,新的数据解析方法将应运而生”^[29]。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。

4 参考文献

- 1 S. Wold, "Chemometrics: what do we mean with it, and what do we want from it?" Paper of InCINC'94; <http://www.emsl.pnl.gov:2080/docs/incinc/homepage.html>
- 2 俞汝勤,“化学计量学导论”,湖南教育出版社,长沙,1991.
- 3 L. A. Currie, J. J. Filliben, and J. R. DeVoe, *Anal. Chem.*, **44**, 497R(1972)
- 4 B. R. Kowalski, *Anal. Chem.*, **52**, 112R, (1980).
- 5 D. G. Howery, *Journal of Chem. Educ.*, **60**, 656(1983).
- 6 M. Valcarcel, *Trend. in Anal. Chem.*, **16**, 124(1997).
- 7 俞汝勤,“化学计量学与现代分析化学”,见张焘主编“科学前沿与未来”,第二集,198-208页,科学出版社,北京,1996.
- 8 俞汝勤,“现代分析化学的信息理论基础”,湖南大学出版社,长沙,1987.
- 9 Ru-Qin Yu, "Sampling: Overview and theory", in: *Encyclopedia of Analytical Science*, pp. 4518-4525, Academic Press, 1995.
- 10 C. Liteanu and I. Rice, *Statistical Theory and Methodology of trace analysis*, Ellis Horwood Limited, Chichester, 1980.
- 11 梁逸曾,白灰黑复杂多组分分析体系及其化学计量学算法,湖南科技出版社,长沙,1997.
- 12 Yi-Zeng Liang and Olav M. Kvalheim, *Chemo. and Intel. Lab. Syst.*, **32** 1-10 (1996.)
- 13 A. S. Gilbert, *Computing Application in Molecular Spectroscopy*; W. O. George, D. Steele, Eds., Royal Society of Chemistry, Cambridge, U. K., 1995. pp 13-28.
- 14 M. Deferenez, E. K. Kemsley, *TrAC Trends Anal. Chem.*, **16** (4) 216-221 (1997).
- 15 J.-P. Doucet, J. Weber, *Computer-Aided Molecular Design, Theory and practice*, Academic Press, San Diego, CA, 1996.
- 16 许禄,化学计量学方法,(第九~第十一章),科学出版社,北京,1995年。
- 17 K. T. Fang and Y. Wang, *Number-theoretic methods in Statistics*, Chapman and

Hall, London, 1993.

- 18 L. Zhang, Yi-Zeng Liang, J. Jiang, Ru-Qing Yu, K. T. Fang, *Anal. Chim. Acta*, **370** 65-77(1998).
- 19 J. Einax (Ed.), *Chemometrics in Environmental Chemistry, Statistical Methods*, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1995.
- 20 E. K. Kemsley, S. Ruait, R. H. Wilson, *Food Chem.*, **54**(3)321-326(1995).
- 21 M. A. Gonzalez-Vinas, M. S. Perez-Coello, M. D. Salvador, *Food Chem.*, **56**(3)399-403(1996).
- 22 R. Briandet, E. K. Kemsley, R. H. Wilson, *J. Agric. Food Chem.* **44** (1) 170-174 (1996).
- 23 C. Hansch, T. Fujita, Eds., *Classic and Three-Dimensional QSAR in Agrochemistry*, ACS Symposium Series 606; American Chemical Society, Washington DC, 1995.
- 24 R. Mannhold, P. Hrogsgaard-Larsen, H. Timmerman, Eds., *Methods and Principles in Medical Chemistry 3*, VHC, Weinheim Germany, 1995.
- 25 B. Schenker, M. Agarwal, *Comput. Chem. Eng.*, **20** s924-s930 (1996) Suppl. B, European Symposium on Computer Aided Process Engineering 6, (1996).
- 26 B. M. Wise, B. R. Kowalski, *Process Chemometrics*, in F. McLennan and B. R. Kowalski, Eds. *Process Analytical Chemistry*, Blackie Academic & Professional, U. K. 1995.
- 27 B. S. Dayal, J. F. Msac Gregor, *J. process Control*, **7**(3)169-179(1997).
- 28 S. Brown, *Anal. Chem.*, **68** 59R-88R, (1996).
- 29 B. K. Lavine, *Anal. Chem.*, **70** 209R-228R, (1998).
- 30 沈海林、梁逸曾、俞汝勤、黎先春、孙新熙, *中国科学(B辑)*, **27** 556-563(1998).
- 31 Y. -Z. Liang, Olav M. kvalheim, R. Manne, *Chemo. and Intel. Lab. SYST.*, **18** 235-245(1992).
- 32 K. Faber, A. Lorber and B. R. Kowalski, *J. Chemometrics*, **11**(1887)419.
- 33 A. Lorber, K. Faber and B. R. Kowalski, *Anal. Chem.*, **69**(1997)1620.
- 34 K. Faber and B. R. Kowalski, *J. Chemometrics*, **11**(1997)181.
- 35 L. J. Gleser, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **37** 15-22(1997).
- 36 X., -H. Song, P. K. Hopke, *Environ. Sci. Technol.*, **30** 531-535(1996).
- 37 S. E. Powers, J. F. Villaume, J. A. Ripp, *Groundwater Monit. Rem.*, **17** 130-140 (1997).
- 38 J. Troiano, C. Nordmark, T. Barry, B. Johnson, *Environ. Monit. Assess.* **45** 301-

- 318, (1997).
- 39 J. M. Jones, T. D. Davies, S. R. Dorling, Water, Air, Soil Pollut. 85 1569-1574 (1995).
- 40 J. T. W. E. Vogels, L. Terwel, A. C. Tas, F. van der Berg, F. Dukel, J. van der Greef, J. Agric. Food Chem., 44 175-180 (1996).
- 41 K. Iizuka, T. Aishima, J. Food Sci., 62 101-104(1997).
- 42 F. Angerosa, L. Di Giacinto, R. Vito, S. Cumitini, J. Sci. Food Agric., 72 323-328 (1996).
- 43 D. A. Winkler, D. J. Madellena, Ser. Math. Biol. Med., 5 126-163(1995).
- 44 H. Schmidli, Chemom. Intell. Lab. Syst., 37 125-134(1997).
- 45 N. Ghoshal, B. Achari, T. K. Ghoshal, Pol. J. Pharmacol., 48(4)359-377(1996).
- 46 P. E. Flecher, W. T. Welch, S. Albin, J. B. Cooper, Spectrochim. Acta, Part A, 53A (2) 199-206(1997).
- 47 J. B. Cooper, K. L. Wise, J. Groves, W. T. Welch, Anal. Chem., 67 1766-1771 (1995).
- 48 C. J. de Bakker, P. M. Fredericks, Appl. Spectrosc., 49 1766-1771(1995).
- 49 G. P. Firmstone, M. P. Smith, A. J. Stipanovic, Automot. Eng., [Spec. Publ.] SP-1995, SP-1116, 201-208.
- 50 B. M. Wise, N. B. Gallagher, J. Process Control, 6 329-348(1996).
- 51 P. I. Zufria, Comput-aided Chem. Eng., 6 385-408(1995).
- 52 S. J. Qin, T. McAvoy, J. Comput. Chem. Eng., 20 147-159(1996).
- 53 NAmICS Newsletter 17 April 1998, p. 11 1998 Gordon Reseach Conference.

现代光谱分析中常用的化学计量学方法

Popular Chemometrics Used in Spectrometric Analysis

袁洪福 陆婉珍

(石油化工科学研究院 北京 100083)

【摘要】 详细介绍了现代光谱分析中常用的化学计量学分析方法(主成分回归、偏最小二乘法和马氏距离聚类分析)的原理、算法和特点。使用这些算法编写了化学计量学分析软件。通过对含 MTBE 汽油的近红外光谱分析介绍其应用。

【Abstract】 The principles and algorithms of popular chemometrics methods in modern spectrometric analysis are introduced. The software written for multivariate linear regression(MLR), principle component regression(PCR), partial least square (PLS) and cluster analysis methods are compared in Near Infrared analysis of MTBE Content of gasoline.

关键词: 化学计量学 光谱分析 汽油

Key Words: Chemometrics Spectrometric analysis gasoline

近几年由于化学计量学的发展和应
用,使得光谱分析进入了一个新时代,光
谱和化学计量学的结合已成为一种快速
和高效的分析技术,尤其是近红外光谱,
其进展情况已在本刊登载^[1],但有关现
代光谱分析中常用化学计量学方法的原
理、算法和特点并未提及。本文着重对
此作介绍。

经典定量分析方法不适合复杂样品
的分析,即由于多组分的相互干扰,应用
比尔定律受到限制。这是由于实际测得
的光谱数据不仅包括了被测样品的组成
和结构信息,而且还包括了噪音,即测量
误差与不同组分之间的干扰等。化学计
量学方法可有效地剔除这些噪音。如化
学计量学采用了因子分析方法,引入了
“主成分”和“得分”的概念。

主成分相当于一个度量单位,得分
相当于权重。以人民币举例说明,其面
值的度量单位有 100 元,50 元,10 元,1
元等。假设有 287 元,用主成分和得分
的概念去表征: $100 \times 2 + 50 \times 1 + 10 \times 3$

$+ 1 \times 7$, 即 100 元,50 元,10 元和 1 元为
主成分,它们的得分分别为 2, 1, 3 和 7,
在这个例子中,按照面值的大小分类,
100 元为第一主成分,50 元为第二主成
分,余类推。使用主成分和得分概念去
表征光谱,即任何一个原始光谱图都可
以使用主成分光谱和其得分的线性组合
来重建。化学计量学方法通过数学方法
对原始光谱处理,得到光谱的主成分和
得分,根据一定的规则选取一定数目的
主成分光谱重建光谱,该重建光谱最大
限度地反映了被测样品的组成和结构信
息,而最小限度地包含噪音。克服了经
典方法的缺点,并保留了其优点。常用
的化学计量学定量分析方法包括多元线
性回归、主成分回归和偏最小二乘法。
定性分析包括主成分分析和聚类分析。

1 光谱定量分析

经典光谱定量分析的基础是比耳定律:
$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} l C \quad (1)$$

其中, A_{λ} 为吸收度, ϵ_{λ} 为消光系数, l
为光程, C 被测组分浓度。

不同物质具有不同的 ϵ_{λ} 。对一定的
物质,如果已知光程 l , 只要求出 ϵ_{λ} , 就可
建立起 A 和 C 之间简单的线性关系。
建立该线性关系的过程称之为校正。化
学计量学光谱分析校正方法是在以下经
典方法基础上发展起来的。

1.1 经典校正方法

1.1.1 最小二乘回归模型

通常,光程 l 是常数,可将 l 和 ϵ_{λ} 乘
积表示为常数 k_{λ} , 因此, 比尔定律可写
为 $A_{\lambda} = k_{\lambda} C$ 。只要知道浓度 C 和吸收度
 A_{λ} , 就可以确定校正方程。原则上, 使用
一个样品就可以完成校正, 但是, 为提高
校正的准确度, 通常使用一系列不同浓
度的多个样品进行校正, 也就是靠平均
效应提高模型的稳健度。其算法用矩阵
形式表示如下:

$$1. \text{校正模型: } A_{\lambda(n \times 1)} = k_{\lambda} C_{(n \times 1)} \quad (2)$$