

R 语言在分析化学教学中的应用

谭巧国*

厦门大学环境与生态学院, 福建 厦门 361102

摘要: 举例展示了将编程语言 R 用于分析化学的教学。运用 R 的数值计算功能, 求解化学平衡中涉及的高次方程, 不仅免去繁琐的判别与公式简化过程, 还将所有化学平衡计算统一为同一种方法。运用 R 的绘图功能, 绘制分布分数曲线、滴定曲线等。运用 R 的统计分析功能, 替代传统的人工计算和查表方法。运用 R 的数值模拟功能, 帮助学习者理解误差传递、置信区间等复杂概念。与当前分析化学教学中普遍采用的 Excel 相比, R 还具有操作过程代码化、自释性高、扩展性强、安装使用方便等特色。在分析化学教学中应用 R 不仅有利于改善分析化学的学习效果, 也为学习者掌握 R 这一有力的科研工具提供契机。

关键词: 分析化学; R 语言; pH 值计算; 分布分数; 滴定曲线; *t* 检验; 误差传递

中图分类号: G64; O6

Application of Programming Language R in Teaching of Analytical Chemistry

Qiaoguo Tan *

College of the Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen 361102, Fujian Province, China.

Abstract: Application of programming language R for the teaching of analytical chemistry was demonstrated with several examples. Numerical calculation of R was used to solve the high-order equations involved in chemical equilibrium. It avoided the cumbersome processes of formula simplification, and also unified all equilibrium calculations into the same method. Plotting functions of R were used to plot species distribution curves, titration curves, etc. Statistical analysis functions of R were used to replace the traditional manual method. Numerical simulation functions of R were used to help students understand complex concepts such as propagation of error and confidence interval. Compared with Excel, which is commonly used in the teaching of analytical chemistry, R also has the characteristics of being code-based, self-explanatory, flexible, rapidly evolving, and readily accessible. The application of R in teaching of analytical chemistry not only helps to improve the learning efficacy, but also provides an opportunity for students to master the powerful research tool R.

Key Words: Analytical chemistry; R programming language; pH calculation; Species distribution; Titration curve; *t* test; Propagation of error

分析化学由于其定量属性, 涉及大量的计算和统计分析, 并常需借助可视化手段展示复杂概念、过程和方法。因此, 在分析化学的教学中, 兼具计算和绘图功能的 Excel 软件成为广泛采用的教学辅助工具。分析化学的经典教材也普遍结合 Excel 进行教学^[1,2], 而且有专著专门讲解 Excel 在分析化学中的应用^[3,4]。此外, 也有文献零星地介绍其他计算机软件在分析化学中应用, 所介绍软件包括

Matlab^[5-7], Origin^[8]等。

R 语言是近年来兴起的一门计算机语言, 在生物学、生态环境科学、经济学、社会科学等各领域都得到了广泛的应用, 成为当前最受欢迎的编程语言之一^[9,10]。R 有比 Excel 更卓越的数据处理和可视化能力, 理论上非常适用于分析化学的教学。然而, 与其在科学研究中的热度形成鲜明对比, 目前尚未见论文和书籍介绍将 R 用于包括分析化学在内的课程教学。本文列举数例, 说明 R 可以在分析化学教学的多个方面得到应用。

1 R 语言简介

R 语言是一款开源免费的编程语言, 主要用于统计分析和数据可视化。R 最初是由两位统计学家罗斯·伊哈卡和罗伯特·杰特曼基于 S 语言开发而成。由于两位开发者名字的首字母都是 R, R 因此得名。目前 R 由“R 开发核心团队”负责维护和开发^[9]。

R 的功能可以通过程序包得到扩展。例如本文中绘图用到了 ggplot2 程序包, 数据整理用到了 reshape2 程序包, 而这两个程序包与其他多个常用的程序包一起又包括在 tidyverse 程序包中。初次使用时, 需运行以下代码安装:

```
install.packages("tidyverse")
```

除了以上提及的统计分析和绘图功能, R 用于分析化学教学还具有以下几方面的优势:

R 以代码形式实现计算和作图, 操作过程完整地体现在代码中。代码具有自释性, 理论上无需另外的解释性文字。代码可以纯文本的形式储存和传播, 操作过程能够通过代码精确重现。与此相比, Excel 计算过程的展示则必须用到图片(甚至视频)结合繁琐的步骤说明^[11], 不仅占用大量储存空间, 而且也不利于教学中的传播、分享和交流。

R 有广阔的应用场景。R 作为以数据分析和可视化见长的编程语言, 是科学研究的有力工具。R 借助扩展程序包, 不断发展出新的功能满足科研需求。在分析化学的教学中使用 R, 为学习者接触掌握这项科研利器提供良好契机, 可提高学习者的知识获得感和实际收益。

R 软件免费, 轻便。在写作本文时, 最新版本 R 4.0.0 的安装文件仅 84 MB。因此便于在不同的场合(如教室、师生的个人电脑等)随时安装使用 R。与此相比, Matlab 等收费软件不仅价格昂贵, 而且需要 5–8 GB 的安装空间。

2 R 应用于分析化学教学举例

2.1 R 应用于分析化学计算

在学习化学平衡和滴定分析时, 常涉及复杂的计算。例如, 一元弱酸溶液 pH 值的计算式是一元三次方程, 多元弱酸和其他溶液还会涉及更高次的方程。高次方程不一定存在公式解, 即使存在其公式也极为复杂。因此, 直接解高次方程缺乏可操作性。目前教材中常采用忽略次要组分, 忽略方程中的次要项等做法, 以损失一定的准确度为代价, 将高次方程简化成二次或一次方程进行求解^[12]。简化中涉及多个判别式, 判别式因溶液体系而异。这部分内容因此记忆负担较大, 常成为学习分析化学的障碍。

R 语言可看成一个功能全面的计算器, 能执行各类科学计算, 能用于解决分析化学中的高次方程求解问题。下面举一例说明求解过程。例题取自柳青和王海水^[13]的论文, 关于磷酸溶液 pH 值的计算。柳青和王海水提出了简化多元弱酸溶液 pH 值计算的新方法, 但思路仍然是将高次方程简化为二次或一次方程。其方法改善了通用性, 但过程仍然较为复杂, 仍有较大的记忆负担。

例 1 已知磷酸(H₃A)的 $K_{a1} = 7.6 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 6.3 \times 10^{-8}$, $K_{a3} = 4.4 \times 10^{-13}$, 计算 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸溶液的 pH。

以上例题可通过执行以下 R 代码进行计算。需说明的是#号后是代码注释, 用于说明代码的用途, 注释不会被作为代码执行。本文中的代码在关键处添加了注释, 便于读者理解。

```

#输入已知条件
Ka1 = 7.6E-3
Ka2 = 6.3E-8
Ka3 = 4.4E-13
c = 0.20
#定义三元酸 H+浓度的精确计算式
f = function(H) {
  #将分母命名为 D
  D = H^3 + H^2*Ka1 + H*Ka1*Ka2 + Ka1*Ka2*Ka3
  H - 1E-14/H - (c*H^2*Ka1 + c^2*H*Ka1*Ka2 + c^3*Ka1*Ka2*Ka3)/D
}
#运用 uniroot 函数解方程
H = uniroot(f, interval = c(0, 0.6), tol = 10^-20)$root
#根据 H+浓度计算
pH = -log10(H)
pH

```

以上代码中，起核心作用的是解方程函数 `uniroot()`。在使用 `uniroot()` 时，所输入的 `f` 是 H^+ 浓度精确计算式，因溶液体系而异；参数 `interval` 是粗略预估的方程根的上下限；参数 `tol` 是所允许的误差。运行以上代码后，得到结果：1.45134，因此可知溶液 pH 值为 1.45，与参考文献中的计算值一致。

运用该方法，除了计算准确，还可以将所有酸碱溶液的 pH 值计算都转变为同一种方法。计算过程可分为三步：(1) 根据质子得失平衡写出质子条件式；(2) 将式中酸(碱)各型体的浓度都替换成酸(碱)的分析浓度与分布分数之积，得到关于 $[H^+][OH^-]$ 的一元高次方程，即以上所用的 `f`；(3) 解高次方程。

此方法只用到质子条件式和分布分数这两个容易掌握的基本方法，避免了复杂的判别式和简化过程，便于理解和记忆。从而使学习者从复杂的公式和繁琐的计算中解脱出来，将更多精力用于学习分析化学知识本身。

2.2 R 应用于分析化学绘图

R 语言另一项特色功能是科学绘图。图在分析化学的教学中发挥着不可或缺的作用，可以将复杂的概念、溶液体系、反应过程等可视化，降低理解难度。例如，分布分数图之于化学平衡，滴定曲线图之于滴定原理，都是极为有效的教学工具。学习者若能自己绘制这些图，则更能提升学习效果，增加学习乐趣。

以下以多元酸的分布分数图和络合滴定图为例，演示如何用 R 应用于分析化学绘图，并帮助理解其背后的化学原理。需要说明的是，为了节省篇幅，以下作图的 R 代码仅保留主干部分，图的细节修饰所需代码未给出。读者运行以下代码，可看到图的主体信息，但格式细节与文中所示的图略有区别。完整作图代码获取方式见文末说明。

2.2.1 分布分数图的绘制

三元弱酸磷酸经三级解离，得到四种型体。根据磷酸的三个 K_a 值，可得到四种型体分布分数的表达式，并据此绘制分布分数图。以下是绘图的 R 代码：

```

library(ggplot2) #加载用于绘图的程序包
Ka1 = 7.6E-3
Ka2 = 6.3E-8
Ka3 = 4.4E-13

```

```

#选取 0~14 范围内的 100 个 pH 值
pH = seq(from = 0, to = 14, length.out = 100)
H = 10^(-pH)
#根据 H+浓度计算分布分数的分母
D = H^3 + H^2*Ka1 + H*Ka1*Ka2 + Ka1*Ka2*Ka3
#计算磷酸各型体的分布分数
delta_0 = Ka1*Ka2*Ka3/D
delta_1 = H*Ka1*Ka2/D
delta_2 = H^2*Ka1/D
delta_3 = H^3/D
#将 pH 值和各型体分布分数组合成数据表, 用于绘图
df = data.frame(pH, delta_0, delta_1, delta_2, delta_3)
#绘制分布分数图
ggplot(df, aes(x = pH))+ #x 轴为 pH
  geom_line(aes(y = delta_0), linetype = 1)+ #P04 对应的曲线
  geom_line(aes(y = delta_1), linetype = 2)+ #HPO4 对应的曲线
  geom_line(aes(y = delta_2), linetype = 3)+ #H2PO4 对应的曲线
  geom_line(aes(y = delta_3), linetype = 4) #H3PO4 对应的曲线

```

运行以上代码, 可得到磷酸的分布分数图(图 1)。该图可用于判断不同 pH 值条件下, 磷酸的主要型体。例如, 天然海水的 pH 约为 8.2, 因此可判断海水中的磷酸盐主要以 HPO_4^{2-} 型体存在。该图亦可反向用于估算磷酸或磷酸盐溶液的 pH 值。例如, 可估算 KH_2PO_4 和 K_2HPO_4 溶液的 pH 值分别在 5 和 10 左右。例 1 中的问题亦可使用该图帮助简化。假设 $0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_3PO_4 溶于水后第一级电离发生了 50% (此比例据经验粗略估算, 无需准确), 则溶液 pH 值为 1 左右。据图 1 判断, 溶液中几乎不存在 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} , 因此可忽略 H_3PO_4 的第二、三级电离, 可直接将磷酸当成一元弱酸来处理, 大为简化了其 pH 值的计算。

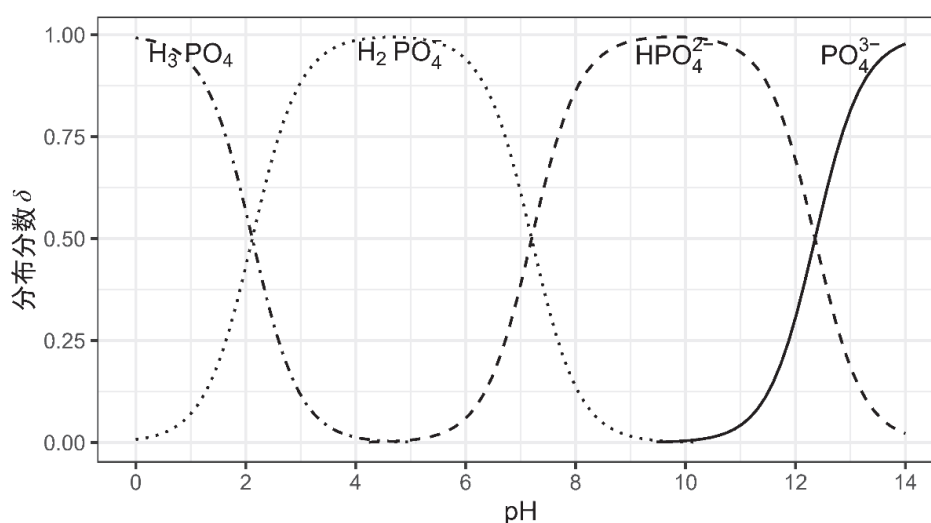


图 1 用 R 绘制磷酸的分布分数图

除了一元、多元酸碱的分布分数图，其他分布分数图，如 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n$ 逐级络合物的分布分数图，EDTA 各型体的分布分数图等，亦可按照以上方法绘制。学习者若改变作图参数(如 K_a 值)，便可即时看到图的变化。这样的过程可以帮助理解稳定常数、解离常数等如何决定了曲线的形状，进而理解这些常数的内涵。

2.2.2 滴定曲线的绘制

以下以 EDTA 络合滴定金属离子 M 为例，演示如何用 R 绘制络合滴定曲线。络合滴定曲线是滴定过程中金属离子浓度(pM')与滴定分数(a)之间关系的曲线，由络合滴定曲线方程描述：

$$K'_{\text{MY}} \cdot [\text{M}']^2 + [K'_{\text{MY}} \cdot c_{\text{M}} \cdot (a - 1) + 1] \cdot [\text{M}'] - c_{\text{M}} = 0 \quad (1)$$

在此例中，假设用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA 滴定同浓度的金属离子 M，EDTA 络合 M 的条件稳定常数 K'_{MY} 为 $1.0 \times 10^{14} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。绘制其滴定曲线图的 R 代码如下：

```
#设定金属离子和 EDTA 溶液的分析浓度
cM = 0.1
#设定条件稳定常数
KMY = 1E14
#设定滴定分数，在 0~2 之间取 200 个点
a_seq = seq(0, 2, length.out = 200)
#设定名为 pM，长度为 200 的向量，用于储存计算所得的 pM 值
pM = numeric(200)
#针对每一个滴定分数值 a，解络合滴定方程计算对应的 pM 值，此处运用循环语句
for (i in 1:200) {
  #定义络合滴定曲线方程
  f = function(x) {
    #将已知条件导入方程
    a <- a_seq[i]
    KMY <- KMY
    cM <- cM
    KMY*x^2+(KMY*cM/(1+a)*(a-1)+1)*x-cM/(1+a)
  }
  #将方程的根存入名为 M 的变量
  M = uniroot(f, interval = c(1E-20, 0.1), tol=1E-20)$root
  #计算 pM 值并保存
  pM[i] = -log10(M)
}
#将滴定分数值与对应的 pM 值合并成数据表，命名为 df
df = data.frame(a = a_seq, pM = pM)
#调用作图所需软件包 ggplot2
library(ggplot2)
#作图
ggplot(df, aes(x = a, y = pM))+
  geom_line()+
  labs(x = "滴定分数", y = "pM")
```

运行以上代码,得到络合滴定曲线(图 2)。曲线中包含了络合滴定的多项信息,这些信息在曲线绘制过程中均得到求解。例如,化学计量点的 pM' 即滴定分数 a 等于 1 时的 pM' , 为 7.65; 滴定突跃范围是滴定分数 a 为 $(100.0 \pm 0.1)\%$ 对应的 pM' 范围, 为 4.30–11.00。通过调整 K'_{MY} 和 c_M 的取值, 观察曲线形状的变化, 有助于理解络合稳定常数以及金属离子浓度对于滴定突跃的影响。

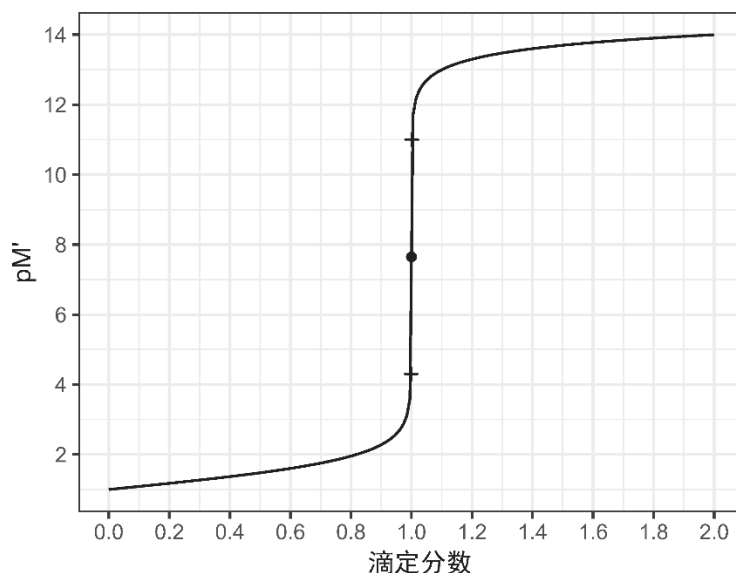


图 2 用 R 绘制的络合滴定曲线

• 所示为化学计量点(滴定分数=1.000); +所示为滴定突跃范围($0.999 \leq \text{滴定分数} \leq 1.001$)

此例中所用的方程可以定量描述络合滴定的各个阶段。对于其他滴定, 也能建立类似的方程用于绘制滴定曲线, 英文教材中将这类方程称为“master equation”^[14]。此外, 还可将滴定过程分为滴定前、化学计量点前、化学计量点、化学计量点后四个阶段, 将问题简化, 分别计算 pM' 和滴定分数的关系, 并进而绘制曲线。滴定曲线绘制充分运用了化学平衡与滴定的知识, 同时使用了 R 的解方程和绘图两项主要功能, 适用于教学中的知识讲解, 但也因此步骤较多。若在日常教学科研中需频繁绘制滴定曲线, 还可所采用 R 扩展程序包“titrationCurves”一步完成曲线绘制^[15]。

2.3 R 应用于分析化学中的统计分析

定量分析中的误差不可避免, 计算和评估误差则需要用到统计分析方法。统计分析的理论和方法较为抽象, 对其理解有赖于扎实的数学和统计学基础, 因此常成为教和学的难点。分析化学中统计分析的教学应有别于数学、统计学类课程, 目标应当是准确理解, 正确使用, 可以淡化数学推导。R 最初是由统计学家开发, 其统计学功能齐全而严谨, 且容易使用。将 R 运用于分析化学中统计方法的教学, 不仅可以帮助学习者掌握数据处理的正确方法, 还有助于更好地理解相关的理论和方法。

以下以 t 检验为例, 演示如何将 R 用于分析化学中的统计分析, 并结合可视化的方法帮助学习者理解统计学概念。例题取自武汉大学《分析化学(上册)》^[12]。

例 2 采用一种新方法测定基准明矾中铝的质量分数, 9 次测定结果为 10.74%, 10.77%, 10.77%, 10.77%, 10.81%, 10.82%, 10.73%, 10.86%, 10.81%。已知明矾中铝含量的标准值(以理论值代替)为 10.77%。采用新方法后, 是否引起系统误差(置信度 95%)?

教材上介绍的是常规方法: 由于测定次数较少, 判断随机误差符合 t 分布。计算 t 值得到 1.43, 查 t 值表得到临界值 $t_{(0.05,8)} = 2.31$ 。 t 值小于临界值, 从而判断无显著系统误差。

运用 R 语言, 无需查表, 进行单样本 t 检验直接得到结果。具体操作如下:

```
#将 9 次测定值存入变量 x
x = c(10.74, 10.77, 10.77, 10.77, 10.81, 10.82, 10.73, 10.86, 10.81)
#用 t.test 函数进行 t 检验, 参数 mu 是理论值, 参数 conf.level 是置信度
t.test(x, mu = 10.77, conf.level = 0.95)
```

输出结果如下(为节省篇幅, 部分信息省略):

```
##          One Sample t-test
## t = 1.2039, df = 8, p-value = 0.2631
## alternative hypothesis: true mean is not equal to 10.77
## 95 percent confidence interval:
##  10.75474 10.81859
```

结果显示 p 值为 0.2631, 大于显著性水平 0.05, 因而可判断新方法的测定值与理论值无显著差异, 亦即新方法未导致显著的系统误差。结果中还给出了测定值的 95% 置信区间, 即(10.755, 10.819), 此区间内包含理论值 10.77, 也表明新方法无显著系统误差。

在此基础上, 还可将以上结果可视化, 显示 9 次测定值、置信区间、理论值在坐标轴上的位置(图 3), 帮助学习者理解 t 检验及置信区间的含义。以下是绘制图 3a 的代码:

```
library(ggplot2)
ggplot(data.frame(x), aes(x, y=0))+
  geom_rect(xmin=10.75474, xmax=10.81859, ymin=-0.01, ymax=0.01)+ #置信区间
  geom_point(alpha = 1/3)+ #各测定值对应的点
  geom_text(label=x, nudge_y=0.01)+ #各测定值
  geom_point(x=10.77, y=0, shape= 1, size =4)+ #理论值
  ylim(-0.1, 0.1)
```

从图上可看到各次测定值的位置决定了置信区间的位置和宽度; 置信区间若将理论值包含在内, 则表明测定值的均值与理论值无显著差异。为了进一步理解, 另外生成一组有系统误差的数据作为对比。将例题中的测定值均减去 0.05, 并针对这组新数据做 t 检验:

```
x_2 = x - 0.05 #原数据各减去 0.05
t.test(x_2, mu = 10.77, conf.level = 0.95)
```

结果显示 p 值为 0.04266, 小于 0.05; 95% 置信区间为(10.705, 10.768), 不包含理论值 10.77。表明存在显著的系统误差(图 3b)。若将显著性水平调为 99%, 再进行 t 检验:

```
t.test(x_2, mu = 10.77, conf.level = 0.99)
```

得到结果 p 值仍为 0.04266, 虽小于 0.05, 但大于新采用的显著性水平 0.01; 99% 置信区间为(10.690, 10.783), 比 95% 置信区间更宽, 包含理论值 10.77, 表明不存在显著系统误差。因此可知, 关于是否存在系统误差的结论与置信度的选择有密切相关。

除以上的 t 检验外, 分析化学教学中涉及正态分布、 t 分布、置信区间的估计、 F 检验、可疑值的取舍、回归分析等统计分析内容均可借助 R 进行教学。

2.4 R 数值模拟用于解释复杂概念

R 作为编程语言, 有生成符合特定分布的随机数, 进行随机抽样等功能, 因而可以进行数值模拟, 帮助解释分析化学中一些复杂的概念和方法, 以下举例说明。

例 3 测量值 $m_1 = 0.00 \pm 0.10$, 测量值 $m_2 = 2.00 \pm 0.10$, 则 m_2 与 m_1 之差 m 的值和标准差是多少?

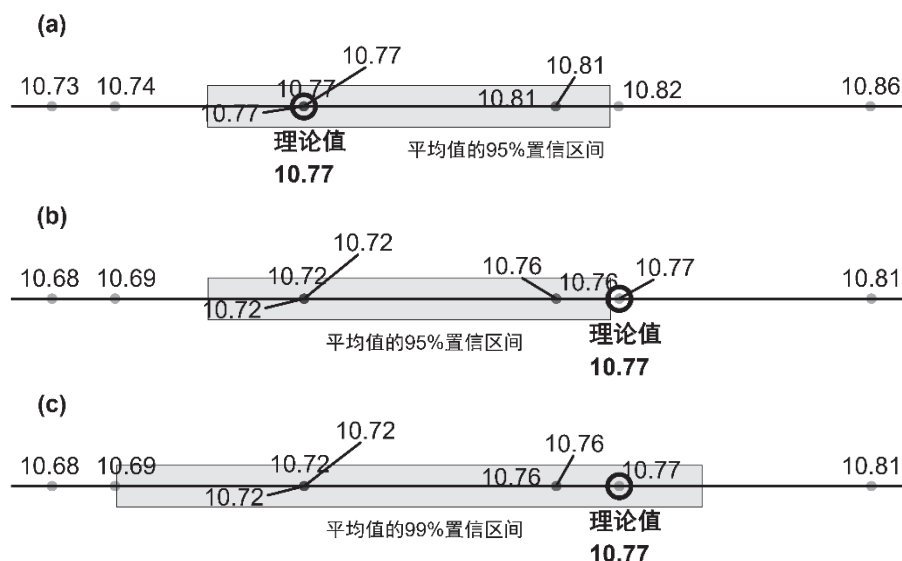


图3 用R绘图对比测定值及其均值的95%置信区间与理论值

(a) 95%置信区间包含理论值，无显著系统误差；(b) 95%置信区间不包含理论值，存在显著系统误差；

(c) 99%置信区间比95%置信区间宽，包含理论值，无显著系统误差

按照误差传递公式，可以算得 m 的标准差是 $(0.10^2 + 0.10^2)^{1/2}$ ，即 0.14，因此 $m = 2.00 \pm 0.14$ 。误差传递计算并不难，但是误差传递公式的推导过程较为复杂，学习和理解的难度较高。因此，学习者虽然能够按照公式算出误差，但未必能理解误差传递的真正含义。借助 R 的数值模拟和可视化，可以帮助学习者克服这一困难。以下针对例题 3，进行数值模拟，得到图 4。

```
library(ggplot2)
library(reshape2)
#随机生成4组包含100个符合正态分布的数，参数mean为均值，sd为标准偏差
m1 = rnorm(100, mean = 0, sd = 0.10) #均值为0，标准差为0.10
m2 = rnorm(100, mean = 2, sd = 0.10) #均值为2，标准差为0.10
r1 = rnorm(100, mean = 2, sd = 0.20) #均值为2，标准差为0.20
r2 = rnorm(100, mean = 2, sd = 0.1414) #均值为2，标准差为0.1414
#计算m2与m1之差
m = m2 - m1
#运用data.frame函数将上述5组数组合合成数据表d
d = data.frame(m1, m2, r1, r2, m)
#运用gather函数排列的数据表d的转化成纵向排列的数据表d_1
d1 <- melt(d)
#运用ggplot函数作图
ggplot(d1, aes(x = variable, y = value))+
  geom_violin()+
  geom_jitter(width = 0.1, shape = 1)
```

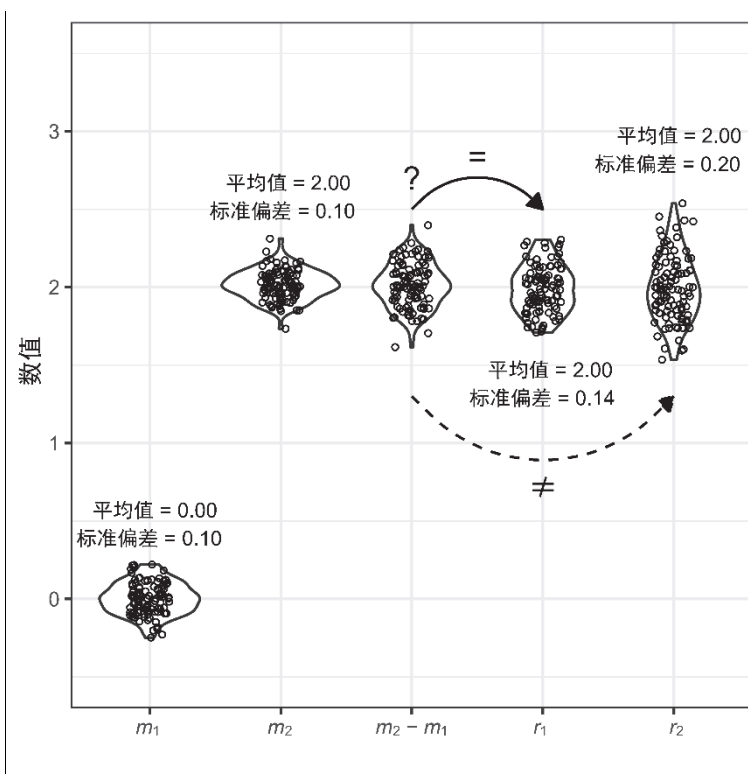


图4 用R做数值实验帮助理解误差传递的原理

($m_2 - m_1$)的标准偏差与 m_1 、 m_2 的标准偏差的关系以及与标准偏差 0.20 和 0.14 的对比

从图4中可知, 差值($m_2 - m_1$)的离散程度大于 m_1 和 m_2 , 但是小于 r_2 , 而与 r_1 接近。从R代码中可知, r_2 的标准差为 m_1 和 m_2 标准差之和(即 0.20); r_1 的标准差为 0.1414, 与误差公式的计算结果吻合。通过数值模拟让学习者“眼见为实”, 验证了误差传递公式。类似的模拟还可用于其他概念的讲解, 如置信区间、标准偏差的计算公式等^[16]。

3 结语

以上举例展示了R在分析化学教学中的应用。R兼具计算、绘图、统计、模拟等功能, 因此, 分析化学中凡是涉及这些功能的内容, 不限于以上所举的例子, 均可用R辅助教学。R通过代码实现各项功能, 操作过程均体现在文本化的代码中, 便于信息的传播交流。因此R不仅适用于课堂演示, 还便于学习者课后自学。相比于Excel, R在初学时有较为陡峭的学习曲线。考虑到本科生通常在低年级学习过C语言等更为复杂的编程语言, 学习R已经有了较好的基础。目前在高校和学术界有人数众多气氛活跃的R学习群体, 互联网上有丰富且优质的R学习资料, 这也为自学R营造了良好的环境。将R用于分析化学的教与学, 也让学习者有机会在应用实践中学习R, 反过来促进R的学习。从分析化学课上学到R的技能, 也将有助于其他课程的学习和日后的科学研究。

本文中计算、绘图等所涉及R代码的完整版本均可在此链接(<http://tinyurl.com/y9hh36zq>)下载或通过联系作者获取。

参考文献

- [1] Christian, G. D.; Dasgupta, P. K.; Schug, K. A. *Analytical Chemistry*, 7th ed.; Wiley: Hoboken, USA, 2014.
- [2] Harris, D. C. *Quantitative Chemical Analysis*, 8th ed.; W. H. Freeman and Company: New York, USA, 2010.

- [3] de Levie, R. *How to Use Excel® in Analytical Chemistry and in General Scientific Data Analysis*; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2004.
- [4] Crouch, S. R.; Holler, F. J. *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2nd ed.; Brooks/Cole, Cengage Learning: Belmont, USA, 2014.
- [5] 黄千姿, 唐美华, 张之翼, 边敏, 卜洪忠, 孙尔康, 陈国松. 大学化学, **2016**, 31 (3), 78.
- [6] 孙晓波, 李琳, 王秀霞, 王进平. 大学化学, **2016**, 31 (5), 78.
- [7] 邵利民. 大学化学, **2017**, 32 (10), 52.
- [8] 黎朝. 大学化学, **2016**, 31 (1), 48.
- [9] R Core Team. *R: A Language and Environment for Statistical Computing*, v4.0.0. R Foundation for Statistical Computing: Vienna, Austria. 2020.
- [10] Daniel, B.; Gillet, F.; Legendre, P. *Numerical Ecology with R*, 2nd ed.; Springer: Gewerbestrasse, Switzerland, 2018.
- [11] 岳宣峰, 张智娟, 张延妮. 大学化学, **2016**, 31 (8), 89.
- [12] 武汉大学. 分析化学(上册). 第 6 版. 北京: 高等教育出版社, 2016.
- [13] 柳青, 王海水. 大学化学, **2016**, 31 (11), 89.
- [14] de Levie, R. *Principles of Quantitative Chemical Analysis*; McGraw-Hill: New York, USA, 1997.
- [15] Harvey, D. *Package 'titrationCurves'*, R package version 0.1.0. [2020-05-03]. <https://CRAN.R-project.org/package=titrationCurves>
- [16] Biau, D. J. *Clin. Orthop. Relat. Res.* **2011**, 469 (1), 2661.