竹红菌甲素和乙素及其类似物电子光谱的研究*

竹红菌甲素和乙素是我国新开发的光疗药物。目前还没有人对它们及其类似物的电子光谱作系统地研究。我们详细地研究了它们的吸收和荧光光谱。证明它们在可见光范围内的三个吸收带分别由茋醌共轭体系的 $\pi\pi^*$ 跃迁和分子内质子传递引起。它们在稀溶液的荧光光谱由中性单分子荧光峰和它们进行激发态质子传递得到的偶极离子的荧光峰组成。浓溶液中,长波方向的发射带由偶极离子的荧光峰和它们的激基缔合物的荧光峰迭加而成。竹红菌甲素和乙素晶体的荧光光谱只有偶极离子和激基缔合物的荧光峰,而没有发现中性单分子的荧光峰。虽然在稠

环芳烃中普遍地观察到了激基缔合物的形成,但观察到芳醌的激基缔合物还不多见。另外,我们利用吸收、荧光、红外和核磁共振研究了环境(包括:溶剂、聚甲基丙烯酸甲酯、溴代十六烷基三甲胺、 γ -环糊精和氧)对这类化合物的作用,证明这种作用主要取决于环境的特性。

致谢:安静仪和马俊宁同志提供了有益的讨论,特此致谢。

第五振军 蒋丽金 张曼华

(中国科学院感光化学研究所,北京)

* 国家自然科学基金资助项目。

丰度的稳健分析

地球化学样本所服从的统计分布很少是对称的,有的甚至严重偏离对称分布,如微量元素所服从的“单边长尾巴分布”和“对数正态分布”。也就是说,分析数据中包括了偏对称的离群数据。在这种情况下,分布的数学期望与中位数将存在偏离,且由于离群数据的强影响,算术均值估计是不稳健的,如果用它作为丰度值,可能会偏离真实情况的,有时候这种偏离是灾难性的。

稳健丰度分析是针对传统丰度计算中使用的算术均值法不具稳健性这一弱点提出来的,以谋求对它改进。稳健分析的核心是对观测值样本所服从的分布进行总体分解。经分析,作者认为“混染模型”是一个合适的分解模型,它可以数学地表示为

$$F = (1 - \varepsilon)H + \varepsilon G,$$

其中 F 是样本的总体分布, H 和 G 分别为主分布和混染分布。 ε 是一小量,用于度量主分布受到混染的程度。在特定场合,它与地球化学分析中粗差数据所占的比例同义。 ε 值与已发展起来的各种稳健估计方法的参数

有着一定的对应关系。

作者结合该模型和 α -截尾估计、Huber第二提案、Hampel估计和Hodges-Lehmann估计研究了丹池盆地的元素丰度。结果表明,当元素分布是或近似是对称分布时,稳健分析与算术均值法几乎等价;但当元素分布为高度非对称分布时,算术均值法失败,而稳健估计给出的结果介于算术均值和中位数之间,且几种稳健估计方法给出的结果是吻合的。

值得指出的是,作为丹池盆地的最主要成矿元素Sn,它的算术均值为14.8ppm,与中位数7ppm相差甚远;而稳健估计的结果为7.0—8.2ppm。对原始数据分析后发现,Sn的算术均值严重偏高的原因在于它受到了样品CC-04(36ppm)和CC-36(22ppm)等少数特高值的歪曲。相反,稳健分析削弱了离群数据的影响,从而它给出的结果会更加可靠。

周永章

(中国科学院地球化学研究所,贵阳)