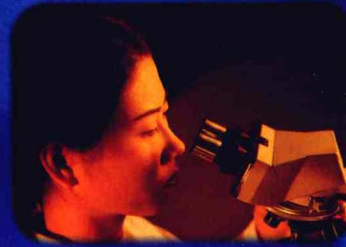
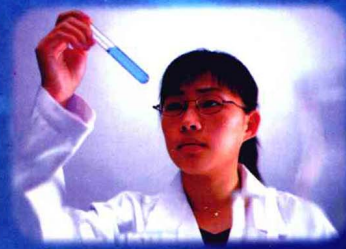


药物计算光度分析

主 编 孙长海 刘惠军 任淑清

副主编 侯春燕 陈丽艳



黑龙江科学技术出版社

药 物 计 算 光 度 分 析

主 编 孙长海 刘惠军 任淑清

副主编 侯春燕 陈丽艳

黑龙江科学技术出版社

中国·哈尔滨

.....

图书在版编目 (CIP) 数据

药物计算光度分析/孙长海, 刘惠军, 任淑清主编, —
哈尔滨: 黑龙江科学技术出版社, 2007.12

ISBN 978-7-5388-5643-9

I. 药… II. 1 孙… 2 刘… 3 任… III. 分光光度法—应用
—药物分析 IV.R917

中国版本图书馆CIP数据核字 (2007) 第200229号

.....

责任编辑 任 翔

药物计算光度分析

YAOWU JISUAN GUANGDU FENXI

主 编 孙长海 刘惠军 任淑清

副 主 编 侯春燕 陈丽艳

出 版 黑龙江科学技术出版社

(150001 哈尔滨市南岗区建设街41号)

电话 (0451) 53642106 电传 3642143 (发行部)

印 刷 佳木斯市广电印刷有限责任公司

发 行 黑龙江科学技术出版社

开 本 787X1092 1/16

印 张 12.375

字 数 276 000

版 次 2008年3月第1版 · 2008年3月第1次印刷

印 数 1-1 000

书 号 ISBN 978-7-5388-5643-9/R .1435

定 价 20.00元

前 言

近三十年来,随着计算机技术的发展,光度分析、线性代数及计算机技术结合发展起来的计算光度分析取得了令人瞩目的成果,各种计算光度分析方法逐渐被广大药物分析工作者所掌握,由于其简便、快速、准确,不经分离即可对多组份混合体系进行定量的特点,使其得到广泛的应用。

计算光度分析是对以 Beer 定律为基础的光度分析作适当数学处理,建立吸收曲线的数学信息与混合物中物质之间的定量关系,将干扰组分作为背景消除后对其中某一或某几种组分进行选择测定的方法。

计算光度分析可以有效的解决现代药物光度分析中,由于混合物中组分吸收间的相互干扰而使 Beer 定律受到限制的问题,为复方制剂中的各组分定量,生物介质中药物的测定,中药制剂定量分析及药物合成的中间体、副产物的定量提供了一种有效的方法。为此,编者根据多年科研与教学的实践,并参阅大量相关国内外文献资料的基础上编纂此书,旨在使学生全面地了解这一领域已有的科研成果,并为广大药品检验、新药研究与开发及教学研究人员提供较详细的参考。

本书的编写分工情况如下:佳木斯大学孙长海负责编写第八章、第九章及全书的 MATLAB 计算机程序;佳木斯中心医院刘惠军负责编写第四章、第五章;佳木斯大学任淑清负责编写第二章、第三章;东北林业大学陈丽艳负责编写第六章、第七章;南京医药专科学校侯春燕负责编写第一章及程序的校正工作。

在本书的编写过程中,佳木斯大学的方洪壮教授曾给予大力的帮助和支持,在此谨致感谢。

由于编者水平有限,书中错误在所难免,敬请广大读者和有关专家批评指正。

编 者

2007 年 12 月于佳木斯大学

目 录

第一章 计算光度分析基础	1
第1节 紫外可见分光光度法	1
第2节 数学基础知识	7
第3节 MATLAB 语言基础	16
第二章 双波长分光光度法	29
第1节 双波长等吸收点法	29
第2节 双波长系数倍率法	33
第3节 双波长补偿算法	43
第4节 双波长一元线性回归法	46
第三章 三波长分光光度法	53
第1节 方法原理	53
第2节 波长的选择	55
第3节 方法示例	56
第4节 测定波长的选择程序	59
第5节 零点法和补偿算法	61
第6节 波长位移三波长法	64
第7节 三点校正法与三波长法	66
第四章 导数分光光度法	69
第1节 导数分光光度法的原理	69
第2节 导数光谱的特点	79
第3节 计算机程序	93
第五章 正交函数分光光度法	99
第1节 基本原理	99
第2节 几个参数的选择	103
第3节 常用的几种正交函数分光光度法	104
第4节 正交函数法条件选择程序	106
第5节 正交函数法在药物分析中应用	114
第六章 褶合光谱分析法	117
第1节 褶合光谱分析法原理	117
第2节 褶合光谱分析法的定性和定量技术	121
第3节 褶合光谱法在药物分析中的应用	127

第七章 多波长线性组合法和多波长线性回归法	131
第1节 多波长线性组合法	131
第2节 多波长线性回归法	145
第八章 多组分多元校正光度法	155
第1节 多元线性回归光度法	155
第2节 K-矩阵光度法	156
第3节 P-矩阵光度法	157
第4节 主成分回归光度法	158
第5节 偏最小二乘光度法	160
第6节 多元校正光度法在药物分析中的应用	162
第7节 方法程序	165
第九章 差示分光光度法	171
第1节 差示分光光度法的基本原理	171
第2节 测定波长的类型	172
第3节 产生差示光谱的方法	174
第4节 同其它计算分光光度法的结合	178
第5节 示差分光光度法	183
第6节 差谱法	185
第7节 吸光度减法技术	189
附录 常用溶剂的紫外吸收极限波长	195

第一章 计算光度分析基础

第1节 紫外可见分光光度法

一、光谱区域的划分

光谱(电磁波)包括无线电波、微波、红外光、可见光、紫外光、X(伦琴)射线、 γ 辐射和宇宙辐射,见图1-1。

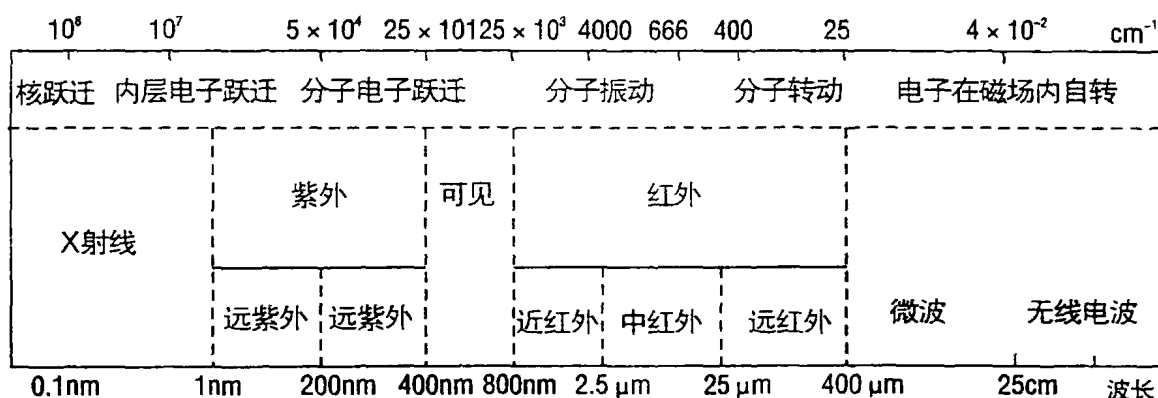


图1-1 光谱区域划分示意

图1-1中,紫外、可见和红外波长区组成广义的“光谱”,把它们统称为光谱,不仅由于它们的发射过程密切相关,还由于它们有共同的实验技术。其波长范围从 10^{-6} ~0.1 cm。

紫外区:波长从10~400 nm,通常又将它划分为两段,波长从10~200 nm称为远紫外区,空气中的水气、氧、氮及二氧化碳等都对这一段电磁波产生吸收。所以当样品进行远紫外区测量时,仪器的光路系统必须抽成真空,以排除上述气体的干扰。故此区又称为真空紫外区。由于实验技术上要求苛刻,而且这一区域的光谱在结构分析中价值不大,因此化合物的远紫外区光谱研究的很少。波长从200~400 nm的电磁波称为近紫外区。玻璃对波长小于300 nm的电磁波产生强吸收,所以应用波长小于300 nm的光谱仪,有关化学元件不能使用玻璃,一般以石英制件代替。通常把200~400 nm的电磁波称为石英区。

可见光区:波长从400~800 nm范围的电磁波,它能为人们的眼睛所感受,故称为可见光区。它由红、橙、黄、绿、蓝、青、紫等单色光组成。

通常所指的紫外光谱,即是200~400 nm波长范围的近紫外区的吸收光谱,常用英文缩写“UV”(ultra violet)表示。

光谱区域是按照产生或观察波长的方法来划分的。光谱区域的界限则按照习惯而并非按照有关物理现象的明显突变来确定。

二、紫外可见吸收光谱的产生及特征

紫外可见吸收光谱是由分子中电子能级的跃迁而产生的,位于紫外-可见光区,可以用紫外可见分光光度计进行测定。首先将发射光源按波长分光,使成光谱,并由此分出单色光,然后照射物质,物质对光线产生吸收,测定出的吸光度-波长曲线,即(紫外-可见)吸收光谱,见图1-2。

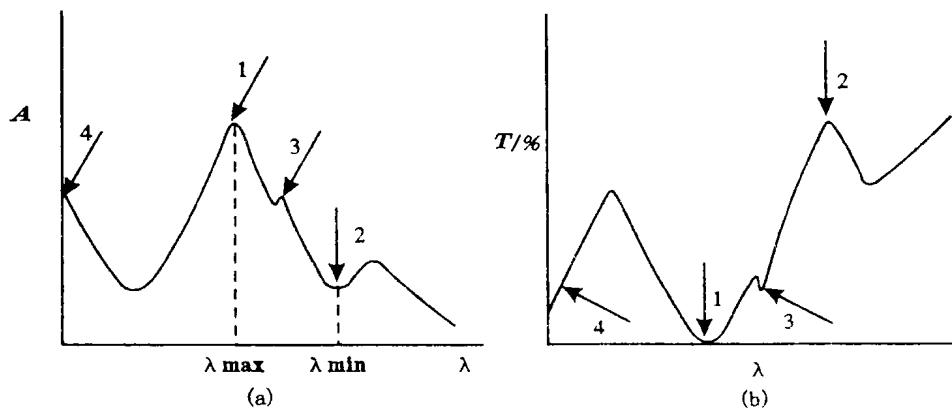


图1-2 吸收光谱示意图

1. 吸收峰 2. 吸收谷 3. 肩峰 4. 末端吸收

在一定波长单色光处所得到的吸收值即为吸光度(Absorbance),即入射光与透过光比的对数值,也曾称吸收度(Absorbance)或消光值(Extinction)或光密度(Density)。

吸收光谱又称吸收曲线,从图1-2可以看出它的特征,曲线的峰称吸收峰,它所对应的波长称最大吸收波长($\lambda_{\max}$);曲线的谷称吸收谷,它所对应的波长称最小吸收波长($\lambda_{\min}$);在峰旁边一个小的曲折称为肩峰(λ_{sh});在吸收曲线的波长最短一端,吸收较大而不成峰形的部分称为末端吸收。整个吸收光谱的形状是鉴定化合物的标志。

三、分光光度法的定量分析理论基础

(一) 朗伯-比尔(Lambert-Beer)定律

当一束单色光通过被分析物质时,由于被物质吸收,能量减少,被物质吸收的量与波长、物质性质、浓度和光路的长度等有关,在一定波长时被吸收的量即吸光度(A)与被测物质的浓度(C)以及介质层的长度(光路的长度L)成正比:

$$A = \epsilon \cdot C \cdot L \quad (1-1)$$

从朗伯-比耳定律可以看出,若测定溶液的浓度、厚度和溶剂固定时,物质的吸收系数(ϵ),随单色光的波长而改变。即吸收系数(ϵ)与光的波长有关。这是因为,物质分子对各个波长的光吸收程度不同。对某一个或几个波长的吸收最强,而其他波长吸收较弱,这是物质分子的物理特征。因而,所得的光谱则具有明显的选择性吸收特征。当测定浓度改变时,物质的特征吸收光谱的形状、最大吸收和最小吸收的波长及其位置(即峰值值)不变。这是紫外可见分光光度法和定性分析的依据。也是紫外可见光谱鉴别物质的依据。

在紫外可见分光光度法的实际测定中,被测样品通常置于长度1 cm的小石英池内进行,即光路(L)长度为1,此情况下上式可写成:

$$A = \epsilon \cdot C \quad (1-2)$$

在一定溶剂中,每种物质都有自己的特征吸收光谱(曲线)。如前所述,物质对光的选择,吸收的波长,以及相应的 ϵ 是该物质的物理常数。由上式可见,在一定的测定条件下,该物质的吸光度(A)与其浓度成正比。当已知一纯物质在一定条件下的吸收系数后,则可在同样条件下测定其吸光度,由上式计算出含量。此为紫外可见分光光度法的定量分析基础。

在一般文献资料中,紫外吸收光谱的数据,多报道其最大吸收峰的波长位置及其摩尔吸收系数,一般将 ϵ 值写在测定该系数的波长的后面,并加以括号。例如:

$\lambda_{\max}^{\text{EtOH}} 297\text{nm}(\epsilon 5012)$ 表示试样在乙醇溶液中,在 297nm 处有最大吸收峰,吸收峰的摩尔吸收系数为 5012。

在实际工作中, ϵ 值可由吸光度 A 按下式计算而得:

$$\epsilon = \frac{A}{CL} = \frac{A}{\frac{W}{M} \cdot L} \quad (1-3)$$

式中:C 为物质的浓度(mol/L),L 为液层厚度,M 为摩尔质量,W 为试样重量。也可用百分吸收系数或比吸收系数($E_{1\text{cm}}^{1\%}$)表示物质对光能的吸收强度。它是指溶液浓度为 1%,液层厚度为 1 cm 时,在一定波长下的吸光度。例:

$$E_{1\text{cm}}^{1\%} 255\text{nm} = 340$$

表示试样浓度为 1%,液层厚度为 1 cm 时,在波长 255 nm 处的吸光度为 340。

例如某一纯物质,其摩尔质量为 323.15,在水中配成 0.002% 的溶液,放于 1 cm 吸收池中测吸收曲线,其最大吸收波长 $\lambda_{\max} = 278\text{nm}$,在 278 nm 处测得的吸光度 $A = 0.614$,则该物质的百分吸收系数为:

$$E_{1\text{cm}}^{1\%} 278\text{nm} = \frac{0.614}{0.002} = 307$$

摩尔吸收系数为:

$$\epsilon_{278\text{nm}} = \frac{A}{CL} = \frac{0.614}{\frac{0.002}{100} \times 1000 \times 1} = 9920$$

可见 $\epsilon_{\lambda_{\max}}$ 与 $E_{1\text{cm}}^{1\%} \lambda_{\max}$ 的关系是:

$$\epsilon_{\lambda_{\max}} = E_{1\text{cm}}^{1\%} \lambda_{\max} \times \frac{\text{摩尔质量}}{10} \quad (1-4)$$

$$E_{1\text{cm}}^{1\%} \lambda_{\max} = \frac{10 \times \epsilon_{\lambda_{\max}}}{\text{摩尔质量}} \quad (1-5)$$

ϵ 的值在 $10 \sim 10^5$ 之间, $\epsilon > 10^4$ 为强吸收, $\epsilon = 10^3 \sim 10^4$ 为较强吸收, $\epsilon = 10^2 \sim 10^3$ 为较弱吸收, $\epsilon < 10^2$ 为弱吸收。吸收强度与两个因素有关:①电子跃迁后,使分子产生较大的偶极矩变化的,吸收强度较大;②电子在某两个能级间跃迁的几率大的,吸收强度也较大。

(二) 吸光度加合性原理

如有两种纯物质 I 和 II,在溶剂 M 中的浓度分别为 C_1 和 C_2 ,在波长 λ_i 处的吸光度分别为 A_{i1} 和 A_{i2} ,如果将物质 I 和 II 混合在一起溶解于溶剂 M 中,且其浓度仍分别为 C_1 和 C_2 ,在波长 λ_i 处混合物的吸光度为 A_i 如果存在:

$$A_i = A_{i1} + A_{i2} \quad (1-6)$$

则说明物质 I 和 II, 在溶剂 M 中于波长 λ_1 处符合吸光度加合性原理; 如果上式在某波长区间成立, 则说明物质 I 和 II 在溶剂 M 中于某一波长区间的吸光度符合加合性要求; 如果上式在所有波长处都成立, 则说明物质 I 和 II 在溶剂 M 中的紫外可见光谱符合加合性要求。

四、影响紫外吸收光谱的因素

紫外吸收光谱即电子吸收光谱, 易受分子中其他基团的影响及环境的影响。此外, 也受测定条件的多种因素的影响。因此, 了解和控制有关影响因素, 便于选择必要的测定条件和方法, 对于分析、比较紫外光谱有重要意义。

(一) 分子结构的影响

1. 分子中的共轭体系的影响

分子结构中共轭体系的存在与否, 对紫外光谱影响很大, 两个化合物仅差一共轭双键, 其吸收光谱就有很大的不同。例如, 脱氧穿心莲内酯与脱水穿心莲内酯, 只相差一个共轭双键, 它们的紫外吸收光谱的最大吸收波长有很大的不同, 前者为 210 nm, 后者为 250 nm。

2. 分子中位阻效应的影响

化合物分子中共轭体系受其环境、立体和顺反异构结构的影响。因此, 紫外光谱也有明显差异。由于分子中发色团与另一发色团或助色团必须处在同一平面上才能产生最大的共轭效应。立体障碍会妨碍两个发色团或助色团处于同一平面, 即为位阻效应。位阻效应越大, 对同平面性的破坏也就越大, 使共轭的程度降低, 吸收峰向紫移动, ϵ 值也相应降低。

(二) 氢键的影响

一般有三种形式的氢键, 即溶质和溶质间氢键、溶质和溶剂间形成的氢键以及分子内氢键。溶质间氢键常受溶质的浓度和性质的影响, 浓度高时会产生溶质间氢键。氢键缔合分子较游离分子具有较短波长的吸收带。例如苯酚在非极性溶剂(乙醚)中, 形成氢键缔合分子, 使苯酚的 210 nm, 270 nm 吸收带均移向短波。

溶质与溶剂间氢键会使 K 吸收带向红移动, 而 R 吸收带向紫移动。分子内氢键会产生红向移动。例如, 邻硝基酚因形成分子内氢键, 它的最大吸收波长为 278 nm(6600); 而间硝基酚不形成分子内氢键, 其最大吸收波长为 273 nm(6600)。由于分子内氢键的形成, 使最大吸收波长向红移动 5 nm。

(三) 溶剂的影响

溶剂的极性强弱会影响吸收峰的波长、强度和形状。一般极性溶剂的影响大于非极性溶剂。极性溶剂使 $n \rightarrow \pi^*$ 吸收带明显向紫移动, 而使 $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收带向红移动。例如, 异丙叉丙酮发生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收的波长在正己烷中为 329 nm, 在水中为 305 nm。它发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收的波长在正己烷中为 230 nm, 在水中则为 243 nm。这种溶剂极性效应, 是由于羰基氧原子上具有孤对电子(n 电子), 在它引起的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁中, 基态极性比激发态大, 因此, 基态能与极性溶剂产生氢键, 而被极性溶剂稳定, 致使基态能级的能量下降较大, 而激发态能级的能量下降较小, 故两个能级间的能量差值增加, $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁能量增加, 从而使吸收峰(R 带)向紫移动, 在 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃中, 激发态的极性比基态大, 于是激发态与极性溶剂的作用强, 容易被极性溶剂稳定, 致使激发态的能量下降较大, 而基态极性小, 与极性溶剂作用弱, 故基态的能量下降较小, 故两个能级间的能量差值变小。 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能量减少, 从而使吸收峰(K 带)发生向红移动。

由于溶剂对紫外光谱有影响,故在测定时应注明所使用的溶剂。引用文献数据时也应注明所用溶剂。所选用的溶剂在被测样品吸收范围内不应产生吸收。

(四) pH 的影响

溶剂的 pH(尤其极性溶剂)对紫外光谱的影响既普遍又显著,对酸性或碱性的样品如此,对中性样品也往往如此。如鹤草酚在不同的 pH 乙醇中(pH 微小差异),可使其紫外光谱的形状、峰数目及最大吸收波长发生显著变化。利用在不同 pH 值情况下,紫外光谱变化规律。在复方药物测定时可采用不同 pH 值的溶剂选择性地测定待测组分。

(五) 温度的影响

在室温下(20℃),由于一系列相近的振动和转动能级跃迁的存在,而得到不可分辨的宽带紫外光谱;当温度降低时将减小振动或转动对吸收带的贡献,因此,在某种程度上只呈现出单峰式的电子跃迁的紫外光谱。例如,在不同温度下反-1,2-二苯乙烯的紫外光谱,见图 1-3。

温度虽然对光谱有影响,但通常在实验中可不加考虑。

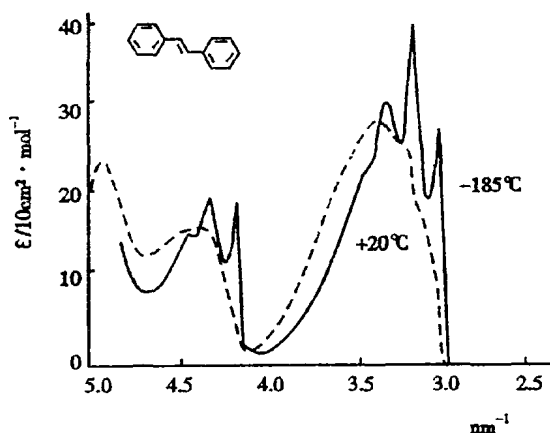


图 1-3 反-1,2-二苯乙烯的紫外光谱

五、紫外分光光度计的使用

(一) 仪器的校正和检定

紫外可见分光光度计发生误差时,一是仪器未进行校正和测量技术不正确,二是仪器本身所引起的。因此,对仪器必须进行定期校正检定,使仪器的准确度和精密度符合要求。

校正调节主要包括:光源和狭缝、波长精度、分辨率、吸光度精度、杂散光、仪器线性范围及吸收池配对性等。狭缝越小单色光越纯,狭缝小应充分提高光源强度,故须调整光源焦点、光路。狭缝宽度的选择,仪器狭缝波带宽度应小于样品吸收带的半宽度,否则测得的吸光度会偏低;应以减小狭缝宽度时样品的吸光度不再增加为准。

由于光度变化对仪器机械部分的影响,仪器的波长经常会略有变动,因此除应定期对所用仪器进行全面校正检定外,还应于测定前校正测定波长。常用汞灯中的较强谱线 237.83, 253.63, 275.28, 296.73, 313.16, 334.15, 365.02, 404.66, 435.83, 546.07 和 576.96 nm,或用仪器中氢灯的 379.79, 486.13 和 656.28 nm 三条谱线或氘灯的 486.02 和 656.1 nm 二条谱线,进行校正。

吸光度的准确度可用重铬酸钾的硫酸液(0.005 mol/L)检定。取在 120 °C 干燥至恒重的基准物重铬酸钾约 60 mg,精密称定,用硫酸液(0.005 mol/L)溶解并稀释至 1000 ml,按下表规定的波长处测定并计算其吸收系数。规定的吸收系数见表 1-1,偏差在 1 % 以内。杂散光的检查可按表 1-2 的试剂和浓度,配制成水溶液,置 1 cm 石英吸收池中,在下表规定的波长处测定透光率应符合规定。

表 1-1 规定的吸收系数

波长	235(最小)	257(最大)	313(最小)	350(最大)
吸收系数($E_{1\text{cm}}^{1\%}$)	124.5	144.0	48.62	106.6

表 1-2 规定波长的透光率

试 剂	浓 度	测定用波长	透 光 率
碘化钠	1.00% (g/mL)	220 nm	<0.8%
亚硝酸钠	5.00% (g/mL)	380 nm	<0.8%

(二) 测定操作

操作步骤因仪器型号的不同而不同,国产 751 型紫外分光光度计为单光束棱镜分光的定点测量式仪器。每作一次平衡仅能测定一个波长的吸光度。选择适当波长后,调节暗电流使平衡,将空白石英池移入光路,平衡零点,再将样品移入光路,用平衡电位器调节至平衡,读取吸光度。一般在规定的最大吸收峰 1 ~ 2 nm 内再测读几点,以核对样品的最大吸收峰位置是否正确。

自动记录式仪器操作简便,大多可作连续扫描;仪器多为双光束,在扫描过程中连续进行补偿。扫描时一般由长波至短波,自动调节狭缝或固定狭缝自动调节光电倍增管增益以保持固定的能量水平,自动描绘出吸收曲线。

(三) 样品与溶剂

在实际测试过程中,由于仪器的线性刻度和对数刻度的影响、光电转换系统线性关系的影响等,会引入误差;为减小误差,应选择被测样品溶液浓度的吸光度读数(扫描数)在 0.3 ~ 0.7 范围内,而且应使被测样品溶液的浓度与其吸光度成直线关系。因此取样品量可视其 $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 值(或 ϵ)而变,取样品量一般在 0.1 ~ 100 mg(微量法只需 0.001 mg)。

溶剂对紫外分光测定影响甚大,所以溶剂的选择十分重要。在测定样品前,应先将选定的溶剂进行检查,观察是否符合要求。即用 1 cm 石英吸收池盛溶剂,以无吸收池为空白(空气)进行测定,一般溶剂吸光度规定在 220 ~ 240 nm 不得超过 0.4;241 ~ 250 nm 不得超过 0.2;251 ~ 300 nm 不得超过 0.1;300 nm 以上不得超过 0.05。

溶剂的选用应考虑它对紫外线的透过极限,以免溶剂吸收峰与样品的吸收光谱产生干扰。但也并非大于溶剂波长极限时均能应用,除对溶剂吸收度检查外,还要求在测定样品所用波长附近不得有干扰的吸收峰。如环己烷、石油醚中常含有微量的苯,在 255 nm 处有苯的吸收峰。另外溶剂对样品的溶解度、可能发生的化学反应以及 pH 等的影响均应加以考虑。

溶剂规格应为分析纯,因此定性定量分析中应注意其纯度级别及批号等。常用的溶剂是水、乙醇、甲醇、氯仿、己烷、环己烷、石油醚等。水的极限波长最短,应尽可能采用;但是应注意水中常溶有空气,所以宜新鲜煮沸,一般新鲜蒸馏水或新处理离子水可适用。乙醇经分馏制备无醛醇,己烷和环己烷应经处理除去烯类化合物和苯。一般具电脑系统扫描仪可进行消除溶剂杂峰的贮存操作。

第2节 数学基础知识

一、矢量及其运算

(一) 列矢量与行矢量

当涉及到一个矢量 a 时,一般是指列矢量,行矢量是指它的转置 a' ,数学表达示如下:

$$a = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{bmatrix} \quad a' = [a^1, a^2, \dots, a^n]$$

两个矢量说成相等,当且仅当它们的每一个元素都对应相等。即如果:

$$a = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{bmatrix} \quad b = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{bmatrix}$$

只有当 $a_i = b_i (i = 1, 2, \dots, n)$ 时, a 和 b 才相等。

(二) 矢量加减法

两个或两个以上的矢量相加(或相减),是指它们的对应元素相加(或相减),即

$$a + b = \begin{bmatrix} a_1 + b_1 \\ a_2 + b_2 \\ \vdots \\ a_n + b_n \end{bmatrix}$$

矢量的加减法具有以下性质:

$$a + b = b + a \quad (\text{交换律})$$

$$(a + b) + c = a + (b + c) \quad (\text{结合律})$$

$$a + 0 = a$$

在这里

$$0 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad \text{称为零矢量,它的每一个元素都等于0。}$$

对于任一矢量 a ,都存在一个与之相反的矢量 $-a$,它们的和等于零矢量,即

$$a + (-a) = 0$$

(三) 矢量的数乘

如果 k 是一个实数(或称标量),则它与任一矢量 a 的乘积为该矢量的每一元素与它的乘积,即

$$ka = \begin{bmatrix} ka_1 \\ ka_2 \\ \vdots \\ ka_n \end{bmatrix}$$

矢量的数乘具有以下性质:

$$k_1(k_2a) = (k_2k_1)a \quad (\text{结合律})$$

$$k_1(a+b) = k_1a + k_1b \quad (\text{分配律})$$

$$(k_1+k_2)a = k_1a + k_2a \quad (\text{分配律})$$

对于任一矢量 a 有

$$0a=0; \quad 1a=a; \quad -1a=-a$$

(四) 矢量的内积(或称点积)和外积

两个矢量的内积产生一个数,即

$$a'b = [a_1, a_2, \dots, a_n] \cdot \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{bmatrix} = \sum a_i b_i \quad (1-7)$$

很明显,

$$a'(b+c) = a'b + a'c \quad (\text{分配律})$$

$$(a+b)'c = a'c + b'c \quad (\text{结合律})$$

如果两矢量的点积为零,则称它们相互正交,即 $ab' = 0$ 。

两个矢量的外积产生一个矩阵,即

$$ab' = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{bmatrix} \cdot [b_1, b_2, \dots, b_n] = \begin{bmatrix} a_1b_1 & a_1b_2 & \dots & a_1b_n \\ a_2b_1 & a_2b_2 & \dots & a_2b_n \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_nb_1 & a_nb_2 & \dots & a_nb_n \end{bmatrix} \quad (1-8)$$

这样的矩阵可称为双线性矩阵,在多元分辨中有着特殊的地位。

二、矩阵及其运算

$n \times m$ 个元素排成一个矩阵:

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1m} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2m} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nm} \end{bmatrix}$$

称为 n 行 m 列矩阵,或称 $n \times m$ 阶矩阵。元素 a_{ij} 可以是数,也可以是代数式。当 $n=1$ 时,称这矩阵为 m 维行矢量;当 $m=1$ 称这矩阵为 n 维列矢量; $n=m$ 时,称为方阵。

通常用大写黑体字母 $A, B, \dots$ 表示矩阵, 用带有下标 i, j 的小写字母 $a_{ij}, b_{ij}, \dots$ 分别表示矩阵 $A, B, \dots$ 的第 i 行第 j 列的元素, 因此, 有时也用 (a_{ij}) 表示矩阵 A 。矩阵 A 有时也可以用列矢量来表示, 即 $A = [a_1, a_2, \dots, a_m]$

(一) 矩阵的加减法

两个或两个以上的具有相同阶数的矩阵相加(或相减), 是指它们的对应元素相加(或相减), 即

$$A + B = (a_{ij}) + (b_{ij}) = (a_{ij} + b_{ij})$$

矩阵的加减法具有以下性质:

$$A + B = B + A \quad (\text{交换律})$$

$$(A + B) + C = A + (B + C) \quad (\text{结合律})$$

(二) 矩阵的数乘

如果 k 是一个实数(或称标量), 则它与任一矩阵 A 的乘积仍为一矩阵, 该矩阵的每一元素由中 A 相应的元素与 k 的乘积所构成, 即 $kA = k(a_{ij}) = ka_{ij}$ 。容易证明, 矩阵的数乘具有以下性质

$$k_1(k_2 A) = (k_2 k_1) A \quad (\text{结合律})$$

$$k_1(A + B) = k_1 A + k_1 B \quad (\text{分配律})$$

$$(k_1 + k_2) A = k_1 A + k_2 A \quad (\text{分配律})$$

(三) 矩阵乘矩阵

$(n \times q)$ 阶矩阵与 $(q \times m)$ 阶矩阵的积是一个 $(n \times m)$ 阶矩阵, 它的元素由等式

$$c_{ij} = \sum a_{ik} b_{kj} \quad (1-9)$$

决定, 即为前一个矩阵的第 i 行与后一个矩阵的第 j 列的点积。注意到矩阵乘矩阵时一般不满足交换律, 即

$$AB \neq BA$$

但是满足结合律:

$$ABC = (AB)C = A(BC)$$

同样也满足分配律:

$$A(B + C) = AB + AC$$

$$A(B + C) = A(C + D) + B(C + D)$$

(四) 零矩阵和单位矩阵

零矩阵用 O 表示, 它的全部元素都是 0。一个 n 阶方阵, 假如其对角线上的元素都是 1, 非对角线上的元素都是 0, 就称为单位矩阵。它可用 I 或 I_n 表示, 很明显, O 和 I 有下列两个类似于数 0 和数 1 所具有的性质:

$$A + O = A$$

$$IA = AI = A$$

(五) 矩阵的转置

把矩阵 A 的行和列相互调换位置后, 所得的矩阵 A' 称作矩阵 A 的转置矩阵, 也即若 A' 的第 i 行与的第 j 列的元素用 a'_{ij} 表示, A 的第 i 行与的第 j 列的元素用 a_{ij} 表示, 则有关系式

$$a'_{ij} = a_{ji} \quad (1-10)$$

由上式可得到如下的关系式:

$$(AB)' = B' A'$$

$$(ABC)' = C' B' A'$$

如果矩阵 A 的转置矩阵就等于其本身, 即 $A' = A$, 则称该矩阵为对称矩阵。

(六) 逆矩阵

如果两个同阶方阵 A 和 B , 满足 $AB = I$, 那么 B 是 A 的逆阵并记为 A^{-1} , 如果 A^{-1} 存在, 则称 A 是非奇异矩阵, 或称为满秩矩阵, 否则称是奇异矩阵。矩阵的逆运算具有以下性质:

$$(AB)^{-1} = B^{-1} A^{-1}$$

$$(A')^{-1} = (A^{-1})'$$

(七) 矩阵的行列式

方阵的行列式是一个数, 记为 $\det(A) = \alpha$, α 为任一实数。如果为 n 阶方阵, 有

$$\det(A) = \sum (-1)^{i+j} a_{ij} \det(A_{ij}) \quad (1-11)$$

其中 A_{ij} 是 $(n-1) \times (n-1)$ 阶矩阵, 它是划去的第 k 行和第 j 列所得到的 A 的子阵。有用的行列式性质包括:

$$\det(AB) = \det(A) \det(B)$$

$$\det(A') = \det(A)$$

$$\det(kA) = k^n \det(A) \text{ 是 } (n \times n) \text{ 阶矩阵}$$

$$\det(A) \neq 0 \Leftrightarrow A \text{ 是非奇异矩阵}$$

(八) 正交矩阵

如果一个方阵 A , 满足 $A'A = I$, 那么则称 A 为正交矩阵, 显然有

$$A' = A^{-1}$$

$$\det(A) = \pm 1$$

这是因为

$$\det(A) \det(A) = \det(A') \det(A) = \det(A'A) = \det(I) = 1$$

(九) 方阵的迹

一个方阵 A 的迹, 记为 $\text{tr}(A)$, 定义为它的主对角线上元素的和, 即

$$\text{tr}(A) = \sum a_{ii} \quad (1-12)$$

特别是当 A 是个一行一列的矩阵, 即为一个数 a 时, 有

$$\text{tr}(a) = \sum a$$

这一性质在一些证明中经常用到, 例如二次型 $y'Ay$ 是一个数, 所以

$$\text{tr}(y'Ay) = y'Ay$$

方阵的迹具有一些性质:

$$\text{tr}(A+B) = \text{tr}(A) + \text{tr}(B)$$

$$\text{tr}(\alpha A) = \alpha \text{tr}(A)$$

$$\text{tr}(AB) = \text{tr}(BA)$$

$$E[\text{tr}(A)] = \text{tr}[E(A)]$$

在此, $E[\text{tr}(A)]$ 表示对矩阵 A 的迹求数学期望 (或称均值), 上式所示的性质表示求迹运算与求数学期望的运算可交换。

(十) 矩阵的秩

一个 $(n \times m)$ 阶的矩阵 A , 其秩是 A 中最大线性无关行数(或列数), 记为 $\text{rank}(A)$ 。它具有下述性质:

$$0 \leq \text{rank}(A) \leq \min(n, m)$$

$$\text{rank}(AB) \leq \min(\text{rank}(A), \text{rank}(B))$$

$$\text{rank}(A+B) \leq \text{rank}(A) + \text{rank}(B)$$

$$\text{rank}(A^T A) = \text{rank}(A A^T) = \text{rank}(A)$$

如果 A 是 n 阶的方阵, 则当且仅当 $\det(A)$ 不等于零时,

$$\text{rank}(A) = n$$

(十一) 矩阵的特征值和特征向量

一个矩阵 A , 如果有

$$A\gamma_1 = \lambda_1 \gamma_1; \dots; A\gamma_k = \lambda_k \gamma_k$$

则称满足上述方程的矢量 $\gamma_i (i=1, 2, \dots, k)$ 为矩阵 A 的相对特征值 $\lambda_i (i=1, 2, \dots, k)$ 的特征矢量。如果矩阵 A 为对称矩阵, 则所有 0 特征值都是实数。

如果存在一个非奇异矩阵 Γ , 使得 $B = \Gamma^T A \Gamma$, 则方阵 B 和 A 被说成是相似的。如果 Γ 是正交矩阵, 则称方阵 B 是 A 的正交相似矩阵。

对于任一对称矩阵, 可经正交对称相似变换成为一对角矩阵, 即

$$\Gamma^T A \Gamma = \Lambda \quad \text{或} \quad A = \Gamma \Lambda \Gamma^T$$

可以证明, 其中的对角元素 $\lambda_i (i=1, 2, \dots, k)$ 就是矩阵 A 的特征值, 而组成正交矩阵的列矢量 $\gamma_i (i=1, 2, \dots, k)$ 则是其相对应的特征矢量, 而且, 矩阵 A 的秩就等于对角矩阵 Λ 中对角元素不为零的特征值的个数。

(十二) 广义特征值问题

这里所说的广义特征值问题, 是指线性广义特征值问题

$$A\gamma = \lambda B\gamma \tag{1-13}$$

其中, A, B 为 $(n \times m)$ 阶实数矩阵, γ 为 n 维非零列矢量, λ 为一数。由上述方程表述的问题称为广义特征值问题, 并称满足该方程的矢量 γ 为矩阵 A 相对于 B 的广义特征矢量, λ 为相应特征值。当 A 和 B 都为方阵时, 可采用算法 QZ 求解, 有关其具体解法可参阅文献。

(十三) 幂等矩阵

一个方阵 A , 如果满足 $A^2 = AA = A$, 则称为幂等阵。例如 $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$ 就是一个幂等阵。幂等阵

具有下述性质:

1. 幂等阵的特征值非 0 即 1

证明: 若 α 为幂等阵 A 的特征值, 则有

$$Ab = \alpha b$$

式中, b 是非零矢量, 它是 A 的属于特征值 α 的特征矢量, 两边同时左乘矩阵 A , 得

$$A^2 b = \alpha Ab = \alpha^2 b$$

同时, A 为幂等阵, 即

$$Ab = \alpha b = A^2 b = \alpha Ab = \alpha^2 b \rightarrow \alpha = \alpha^2$$