

Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского
Серия «Биология, химия». Том 25 (64). 2012. № 3. С. 267-270.

УДК 539.194

ПРИМЕНЕНИЕ ФАКТОРНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ УСЛОВИЙ ЭКСПЕРИМЕНТА, МИНИМИЗИРУЮЩИХ ОТНОСИТЕЛЬНУЮ ПОГРЕШНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ

Валиев Э.В., Шейх-Заде М.И.

*РВУЗ «Крымский инженерно-педагогический университет», Симферополь, Украина
E-mail: envervaliyev@ukr.net*

Получены математические модели влияния отношения $\gamma=C_0^b/C_0^a$ между исходными концентрациями донора C_0^a и акцептора C_0^b протона, K и C_0^a на относительную погрешность ϵ_K константы равновесия K процесса образования комплексов с водородной связью при отсутствии самоассоциации донора протона. На основе анализа этих моделей выявлены наиболее значимые факторы, влияющие на ϵ_K . Определены области значений γ , минимизирующие величину ϵ_K .

Ключевые слова: водородная связь, константа равновесия, относительная погрешность, факторный эксперимент, математическая модель.

ВВЕДЕНИЕ

При исследовании термодинамических характеристик реакции образования комплексов с водородной связью



широко применяется метод ИК-спектроскопии. При этом важное значение приобретают вопросы, связанные с анализом погрешностей определения термодинамических характеристик реакции (1). Рассмотрение влияния ряда факторов на точность количественного анализа проведено, например, в [1–3]. В работе [4] изучено влияние γ на ϵ_K . При этом было обнаружено, что значения ϵ_K зависят также от K и C_0^a .

Целью данной работы было оценить, какие из величин γ , K , C_0^a оказывают преимущественное влияние на значение ϵ_K , что позволит реализовать условия эксперимента, при которых значение ϵ_K будет меньше заранее заданной величины ϵ .

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для решения поставленной задачи удобно воспользоваться методами планирования эксперимента (факторного эксперимента, факторного анализа) [5], с помощью которого можно получить математическую модель влияния γ , K , C_0^a на значение ϵ_K . В соответствии с терминологией, принятой в факторном эксперименте, величины γ , K , C_0^a будем называть факторами, а ϵ_K – критерием оптимизации. Так как количество факторов невелико (три), было принято решение провести полный факторный эксперимент (ПФЭ) типа 2^3 с варьированием факторов на двух уровнях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исходные факторы имеют различные размерности, различные масштабы измерений и диапазоны изменений. Это затрудняет как построение математической модели, так и сравнение влияния факторов на критерий оптимизации. Поэтому в факторном эксперименте переходят к кодированным факторам, которые являются безразмерными и имеют единый масштаб измерения. Геометрически это означает, что экспериментальные точки плана 2^3 располагаются в безразмерном факторном пространстве в вершинах куба.

Обозначим кодированные значения факторов γ , K , C_0^a через x_1 , x_2 , x_3 соответственно. Введем также обозначение $\epsilon_K = y$. Матрица планирования ПФЭ типа 2^3 приведена в табл. 1.

Таблица 1
Матрица планирования ПФЭ типа 2^3 в кодированных величинах

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
x_0	x_1	x_2	x_3	$x_1 \cdot x_2$	$x_1 \cdot x_3$	$x_2 \cdot x_3$	$x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$	$y_I \cdot 10^2$	$y_{II} \cdot 10^2$
+	+	+	+	+	+	+	+	11,04	7,46
+	-	+	+	-	-	+	-	14,14	7,89
+	+	-	+	-	+	-	-	13,27	7,52
+	-	-	+	+	-	-	+	17,84	8,00
+	+	+	-	+	-	-	-	13,27	7,52
+	-	+	-	-	+	-	+	17,84	8,00
+	+	-	-	-	-	+	+	16,87	7,61
+	-	-	-	+	+	+	-	23,78	8,18

Такая матрица планирования позволяет определить значения коэффициентов уравнения регрессии

$$\hat{y}_I = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 + b_{23} \cdot x_2 \cdot x_3 + b_{123} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3, \quad (2)$$

которая и представляет собой искомую математическую модель.

В работе [4] показано, что при $\gamma > 1$ в факторном пространстве можно условно выделить две области: область I ($K < 100$ л/моль, $C_0^a < 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, ϵ_K неприемлемо велики) и область II ($K > 100$ л/моль, $C_0^a > 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, ϵ_K приемлемо малы). В области I для факторов γ , K , C_0^a нулевой уровень был выбран равным 5, 100 л/моль,

$2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, в области II 5, 500 л/моль, 0,02 моль/л, соответственно. Интервал варьирования каждого фактора выбран равным $\pm 25\%$ от его значения на нулевом уровне.

Значения y для областей I и II, полученные с использованием этих данных, указанной выше матрицы планирования и формулы (3) из [4], представлены в табл. 1 в столбцах 9 и 10, соответственно. По этим данным были получены уравнения регрессии для области I:

$$\begin{aligned} \hat{f}_I = & (160,04 - 23,95 \cdot x_1 - 19,33 \cdot x_2 - 19,33 \cdot x_3 + 4,76 \cdot x_1 \cdot x_2 + \\ & + 4,76 \cdot x_1 \cdot x_3 + 4,51 \cdot x_2 \cdot x_3 - 1,10 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3) \cdot 10^{-3} \end{aligned} \quad (3)$$

и для области II:

$$\begin{aligned} \hat{f}_{II} = & (77,71 - 2,46 \cdot x_1 - 0,53 \cdot x_2 - 0,53 \cdot x_3 + 0,18 \cdot x_1 \cdot x_2 + \\ & + 0,18 \cdot x_1 \cdot x_3 + 0,13 \cdot x_2 \cdot x_3 - 0,04 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3) \cdot 10^{-3} \end{aligned} \quad (4)$$

Для оценки значимости коэффициентов в уравнениях (3) и (4) нужно знать величину дисперсии воспроизводимости $s_{\{y\}}^2$ [5]. Данная работа представляет собой по существу вычислительный эксперимент [6]. Специфика вычислительного эксперимента такова, что значение $s_{\{y\}}^2$ оказывается равным нулю. Это связано с тем, что в каждой строке матрицы планирования $\bar{y}_u = y_{uj}$, где u – номер строки матрицы, \bar{y}_u – среднее арифметическое значение y в u -той строке, y_{uj} – результаты отдельного вычисления в u -той строке, j – номер отдельного вычисления в u -той строке ($j=1, 2, \dots, n$), n – число вычислений в u -той строке. Поэтому нет возможности строгой оценки значимости коэффициентов в уравнениях (3) и (4). По этой же причине нет возможности строгой проверки адекватности полученных моделей с помощью критерия Фишера [5]. Оценку адекватности полученных моделей можно провести косвенным образом путем сравнения значений y_u , полученных по формуле (3) из [4] и значений \hat{f}_u , вычисленных по уравнениям (3) и (4). Расчеты показали, что эти значения совпадают.

Уравнения (3) и (4) можно упростить без существенной потери точности результатов. Расчеты показали следующее.

1. В уравнении (3) можно отбросить последнее слагаемое, которое соответствует тройному взаимодействию факторов. Это приводит к погрешности в 0,5–1%, что приемлемо для области I.
2. Аналогичная процедура для уравнения (4) приводит к погрешности в 0,05%, что не играет практической роли.
3. В уравнении (4) можно отбросить все слагаемые, соответствующие двойным (парным) взаимодействиям факторов. Это приводит к погрешности в 0,6%, что является приемлемым в области II.

Анализ численных значений и знаков коэффициентов линейных членов уравнений (3) и (4) показывает, что в области I все три фактора оказывают примерно одинаковое влияние на критерий оптимизации. Двойное взаимодействие факторов играет существенную роль. Для достижения значений ε_K примерно в 8 – 10% нужно использовать значения $\gamma > (20-30)$. В области II доминирующим фактором является x_1 , факторы x_2, x_3 играют менее заметную роль. Двойное

взаимодействие факторов практически незаметно (со сделанными выше оговорками). Для достижения значений ϵ_K примерно в 8% нужно использовать значения $\gamma > 5$.

ВЫВОДЫ

1. Получены математические модели влияния γ , K , C_0^a на значение ϵ_K .
2. Выявлены наиболее значимые факторы, влияющие на значение ϵ_K .
3. Определены значения γ , при использовании которых значения ϵ_K могут быть меньше заранее заданной величины ϵ .

Список литературы

1. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия / А. Смит. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
2. Булатов М.И. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа / М.И. Булатов, И.П. Калинин. – Л.: Химия, 1976. – 376 с.
3. Кесслер И. Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе / И. Кесслер. – М.: Мир, 1964. – 287 с.
4. Валиев Э.В. О минимизации относительной погрешности спектрофотометрического определения константы равновесия образования комплексов с водородной связью / Э.В. Валиев, М.И. Шейх-Заде // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия» – Т. 25(64). – 2012. – С. 224–227.
5. Тихомиров В.Б. Планирование и анализ эксперимента / В.Б. Тихомиров. – М.: Легкая индустрия, 1974. – 263 с.
6. Основы научных исследований / Под ред. В.И. Крутова и В.В. Попова. – М.: Высшая школа, 1989. – 400 с.

Валієв Е.В. Застосування факторного аналізу для виявлення умов експерименту, що мінімізують відносну похибку визначення константи рівноваги утворення комплексів з водневим зв'язком / Е.В. Валієв, М.І. Шейх-Заде // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2012. – Т. 25 (64), № 3. – С. 267-270.

Отримано математичну модель впливу відношення $\gamma=C_0^b/C_0^a$ між вихідними концентраціями донора C_0^a і акцептора C_0^b протона, K і C_0^a на відносну похибку ϵ_K константи рівноваги K процесу утворення комплексів з водневим зв'язком при відсутності самоасоціації донора протона. На основі аналізу цих моделей виявлені найбільш значущі фактори, що впливають на ϵ_K . Визначено області значень γ , які мінімізують величину ϵ_K .

Ключові слова: водневий зв'язок, константа рівноваги, відносна похибка, факторний експеримент, математична модель.

Valiev E.V. The application of factor analysis to identify experimental conditions that minimize the relative error in determining the equilibrium constant for the formation of complexes with hydrogen bond. / E.V. Valiev, M.I. Sheikh-Zade // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2012. – Vol. 25 (64), No. 3. – P. 267-270.

Obtained the mathematical model of the influence of relationship $\gamma=C_0^b/C_0^a$ between initial concentrations of proton donor C_0^a and acceptor C_0^b , K and C_0^a on the relative error ϵ_K of the complexes with hydrogen bond formation process equilibrium constant K in the absence of the proton donor self-association. Based on the analysis of these models revealed the most significant factors affecting the ϵ_K . Defined γ values range minimizing the amount ϵ_K .

Keywords: hydrogen bond, equilibrium constant, relative error, factorial experiment, mathematical model.

Поступила в редакцію 27.09.2012 г