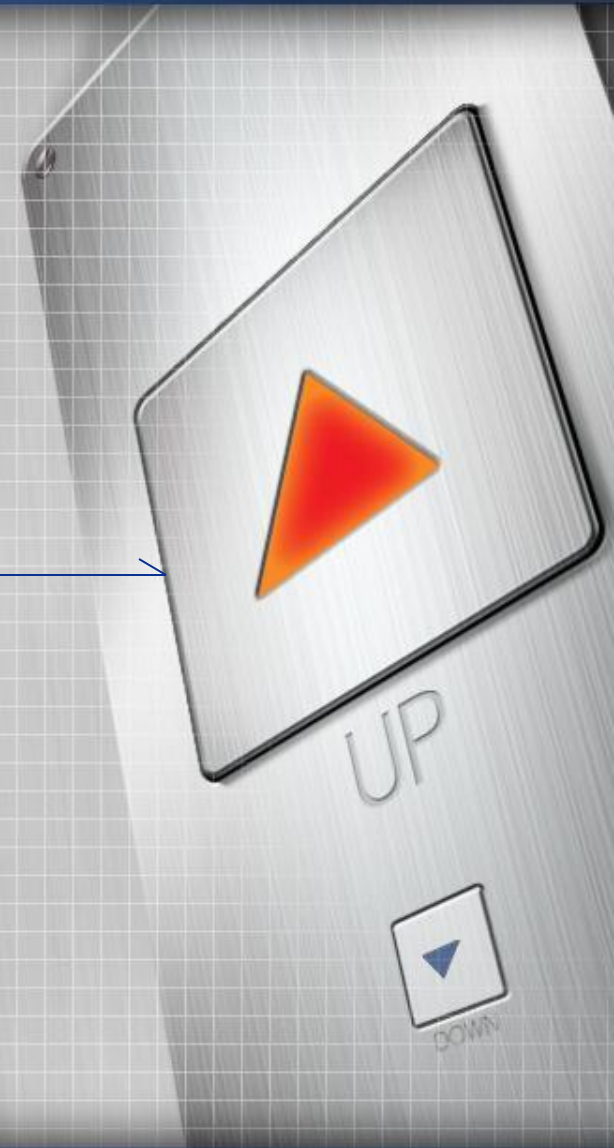


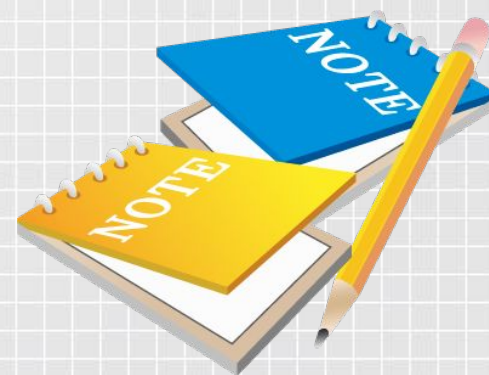
Планирование экспериментов Предметной области кандидатской диссертации



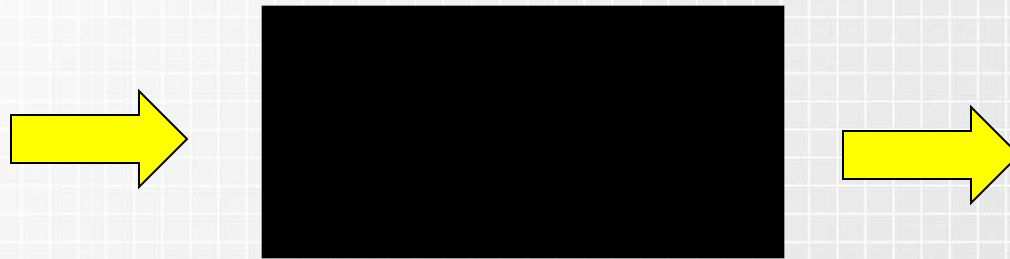
Цель исследования

Основная цель:

Определить влияние различных факторов на величину химического сдвига, и как следствие, на механизм комплексообразования БАС



Черный ящик



Входные параметры:
Концентрация, тип буфера

Отклик – экспериментально измеряемый
параметр (химический сдвиг)

Диапазон факторов

Диапазон изменения концентраций:

0.4-3 мМ

Снизу интервал ограничен чувствительностью ЯМР-спектрометра,
Сверху – растворимостью изучаемого соединения

В качестве буферных систем выбраны 3 наиболее часто используемых буфера:

HEPES, D₂O и PhBuf

Схема двухфакторного дисперсионного анализа без повторений

B	A				ИТОГИ
	a_1	a_2	...	a_k	
b_1	y_{11}	y_{21}	...	y_{k1}	B_1
b_2	y_{12}	y_{22}	...	y_{k2}	B_2
·	·	·	·	·	·
·	·	·	·	·	·
·	·	·	·	·	·
b_m	y_{1m}	y_{2m}	...	y_{km}	B_m
ИТОГИ	A_1	A_2	·	A_k	

Схема двухфакторного дисперсионного анализа без повторений

B	A												
	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0	2.2	2.4	2.6	3
HEPES	4.285	4.28	4.278	4.277	4.275	4.273	4.272	4.271	4.271	4.27	4.269	4.268	4.267
D ₂ O	4.283	4.279	4.277	4.274	4.274	4.272	4.271	4.27	4.269	4.265	4.263	4.262	4.261
PhBuf	4.278	4.273	4.271	4.268	4.265	4.261	4.26	4.259	4.253	4.252	4.251	4.251	4.25

Фактор А – концентрация

Фактор В – тип буфера

Средние по столбцам и строчкам:

$$\bar{y}_i = \frac{A_i}{m}$$

$$\bar{y}_j' = \frac{B_j}{k}$$

Среднее всех результатов:

$$\bar{y} = \frac{1}{km} \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^m y_{ij}$$

$$S_{ou}^2 \cong \frac{1}{(k-1)(m-1)} \left[\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^m (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 - k \sum_{j=1}^m (\bar{y}_j' - \bar{y})^2 \right]$$

$$S_A^2 = \frac{m}{k-1} \sum_{i=1}^k (\bar{y}_i - \bar{y})^2$$

$$S_B^2 = \frac{k}{m-1} \sum_{j=1}^m (\bar{y}_j' - \bar{y})^2$$

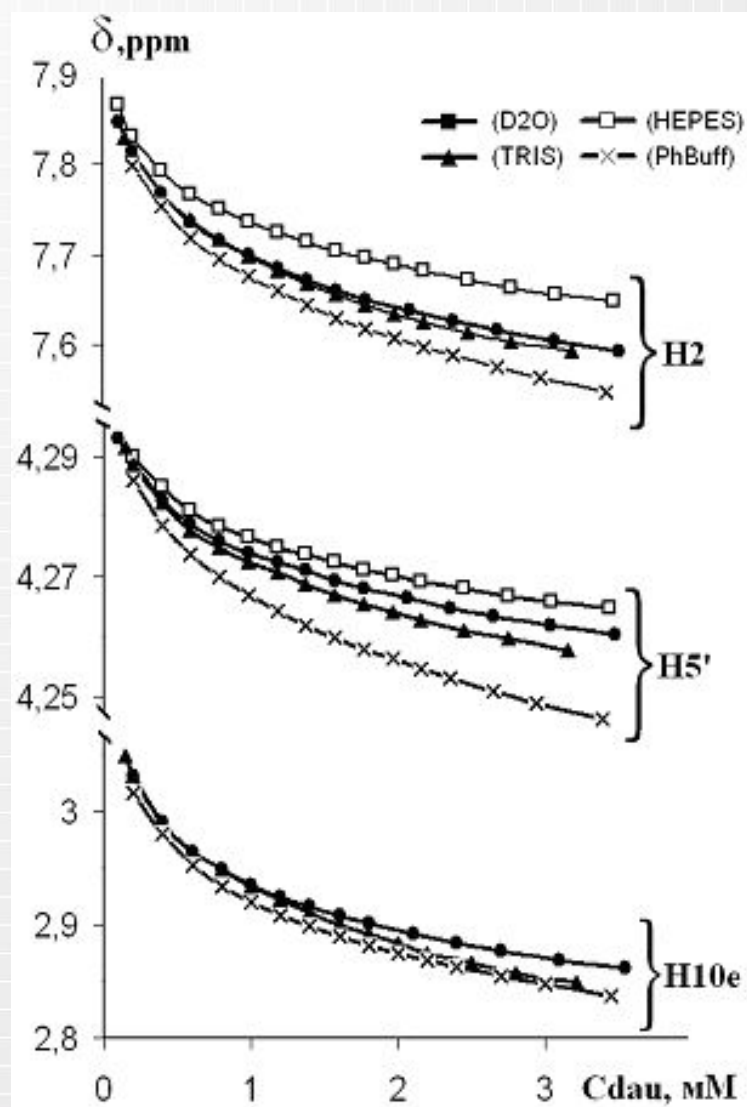
Значимость влияния факторов А и В оценивается по критерию Фишера

$$F = \frac{S_A^2}{S_{ош}^2} > F_{1-p}(f_1, f_2), \quad f_1 = k - 1, \quad f_2 = (k - 1)(m - 1) \quad \frac{S_A^2}{S_{ош}^2} = 25.4 > 2.2$$

$$F = \frac{S_B^2}{S_{ош}^2} > F_{1-p}(f_1, f_2), \quad f_1 = m - 1, \quad f_2 = (k - 1)(m - 1) \quad \frac{S_B^2}{S_{ош}^2} = 97 > 3.4$$

Влияние факторов А и В считается значимым

Концентрационные зависимости химических сдвигов



Модель для описания экспериментальных зависимостей

$$\delta = \delta_m + (\delta_d - \delta_m) \cdot \frac{(2Kx_0 + 1) - \sqrt{(4Kx_0 + 1)}}{Kx_0}$$

$$\Delta = \sum_{i=1}^n (\delta_{ei} - \delta_i)^2$$

n – число экспериментальных точек, δ_{ei} , δ_i – экспериментальное и теоретическое значение химического сдвига соответственно.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!

