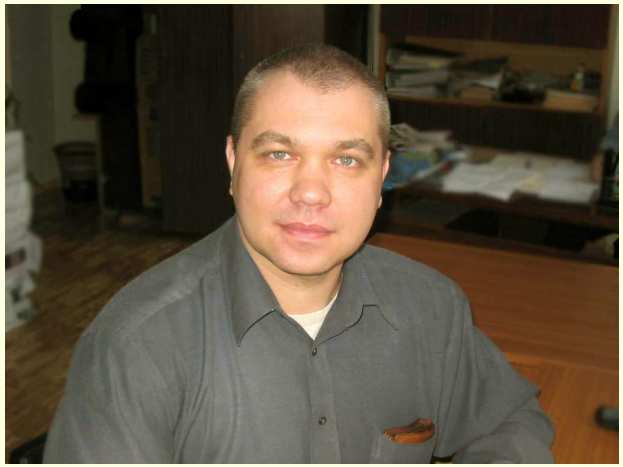
Многомерный физико-химический анализ

Водные растворы аминокислот

Авторы



«Если бы не было статистики, мы бы даже не подозревали о том, как хорошо мы работаем»

Закадровый голос Новосельцева из к/ф «Служебный роман»

Содержание доклада

- Многомерный физико-химический анализ
- Факторный анализ свойств водного раствора глицина
- Вещественный анализ смешанного раствора глицина и лизина

«Ну, начнем ….. Надеюсь в конце мы будем знать больше, чем сейчас»

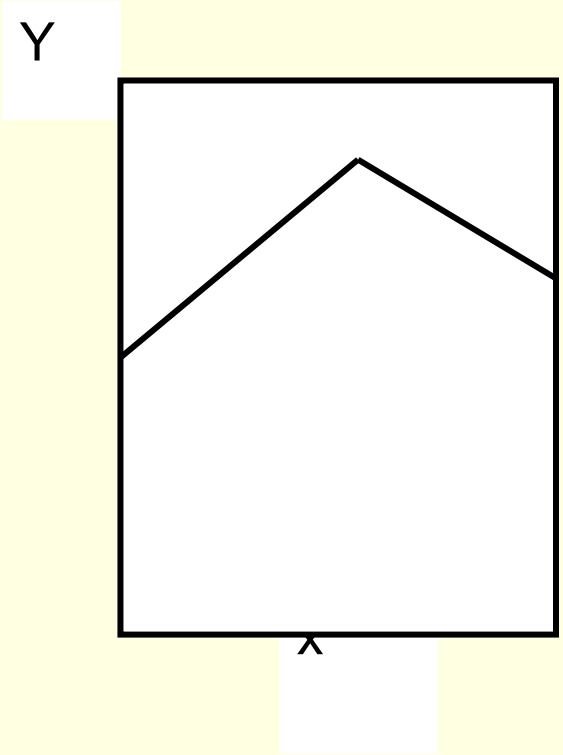
Г.Х. Андерсен, «Снежная королева»

Физико-химический анализ

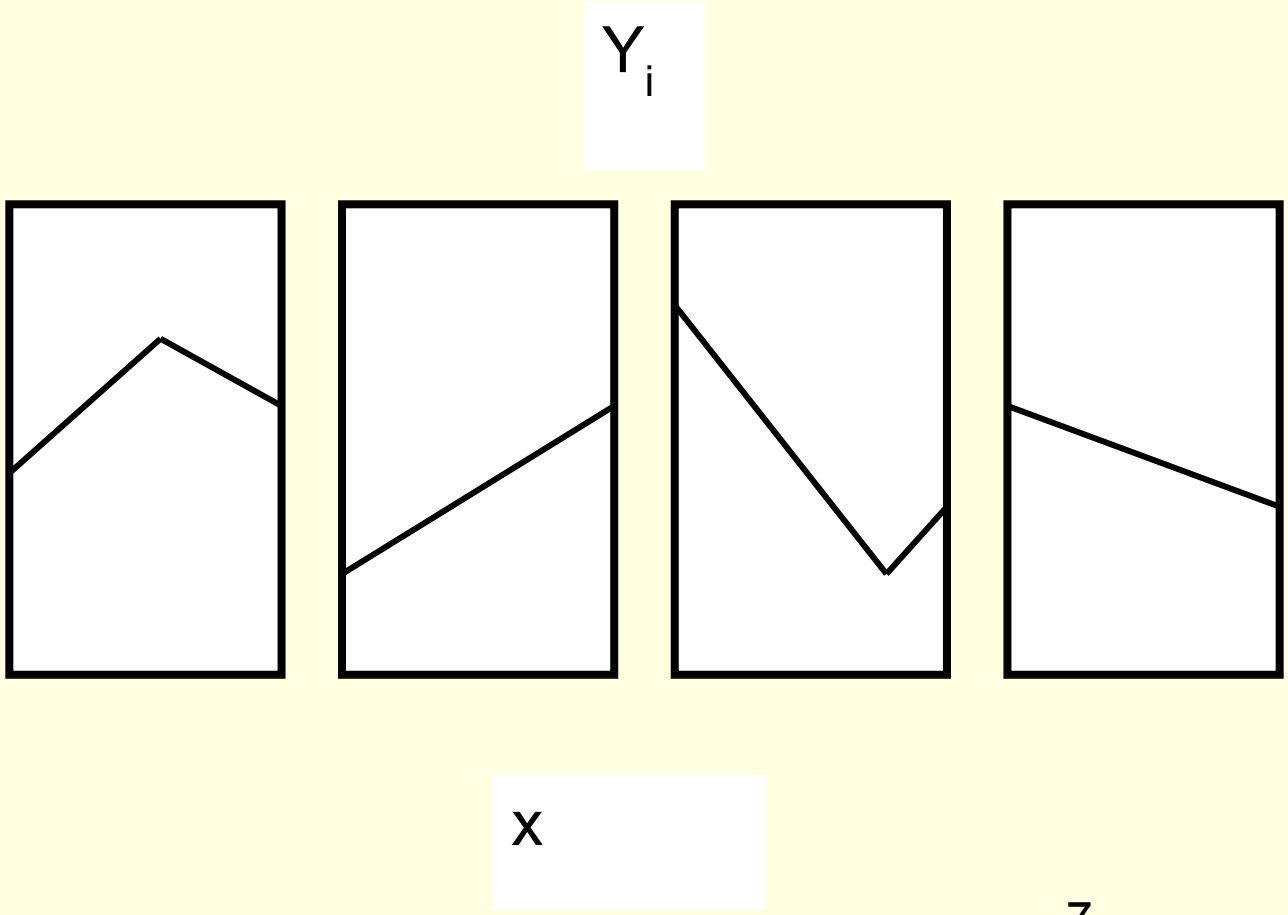
является количественным измерением равновесных систем, которое дает возможность построить диаграмму состав-свойство и на основании последней делать выводы о взаимодействии между компонентами.

Н.С. Курнаков

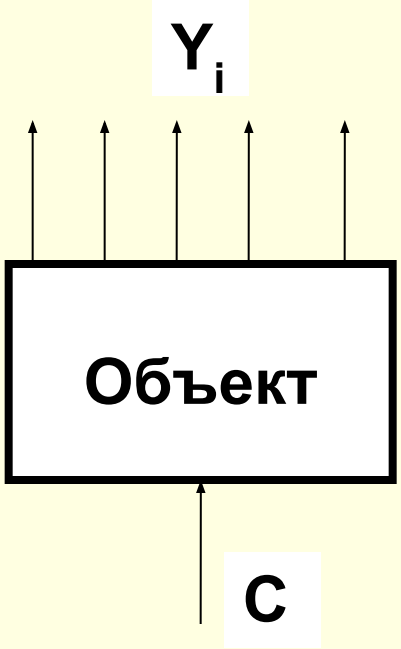
Одномерный физико-химический анализ



Многомерный физико-химический анализ



Модель многомерного физико-химического анализа



C – матрица концентраций

Y - матрица средних значений параметров

Σ - матрица дисперсий-ковариаций параметров

Предмет многомерного физико-химического анализа – исследование взаимосвязей концентрационной матрицы, матрицы средних значений параметров и матрицы дисперсий-ковариаций параметров.

Инструментарий МФХА

- Множественная регрессия
- MANOVA
- PLSR
- PCR
- Факторный анализ и метод главных компонент
- Дискриминантный анализ
- Кластерный анализ
- Канонический корреляционный анализ

Факторный анализ свойств раствора глицина

Variable	Correlations (Gly) Casewise deletion of MD N=17							
	κ	pH	ε	ε'	ε''	ε_0	τ	ΔF
κ	1,00	-0,68	1,00	-0,98	1,00	0,96	0,99	0,98
pH	-0,68	1,00	-0,70	0,71	-0,70	-0,85	-0,73	-0,79
ε	1,00	-0,70	1,00	-0,98	1,00	0,96	1,00	0,99
ε'	-0,98	0,71	-0,98	1,00	-0,98	-0,95	-0,99	-0,98
ε''	1,00	-0,70	1,00	-0,98	1,00	0,96	1,00	0,99
ε_0	0,96	-0,85	0,96	-0,95	0,96	1,00	0,97	0,99
τ	0,99	-0,73	1,00	-0,99	1,00	0,97	1,00	0,99
ΔF	0,98	-0,79	0,99	-0,98	0,99	0,99	0,99	1,00
ρ	1,00	-0,69						
V	0,17	-0,07						
η	0,95	-0,87						

Value	Eigenvalues (Gly) Extraction: Principal components			
	Eigenvalue	% Total variance	Cumulative Eigenvalue	Cumulative %
1	9,431555	94,31555	9,431555	94,31555
2	0,509105	5,09105	9,940660	99,40660

Факторный анализ свойств раствора глицина

Variable	Factor Loadings (Varim Extraction: Principal cor (Marked loadings are >	
	Factor 1	Factor 2
κ	0,925199	0,376029
pH	-0,354814	-0,934454
ε	0,913006	0,403267
ε'	-0,891164	-0,424926
ε''	0,911010	0,408228
ε_0	0,781862	0,616687
τ	0,897354	0,439620
ΔF	0,851538	0,521381
ρ	0,915388	0,395754
η	0,764388	0,640877
Expl.Var	7,003470	2,937190
Prp.Totl	0,700347	0,293719

Химические реакции в растворе Gly-Lys

$Gly^{+} + H_2O \Leftrightarrow Gly^{\pm} + H_3O^{+}$

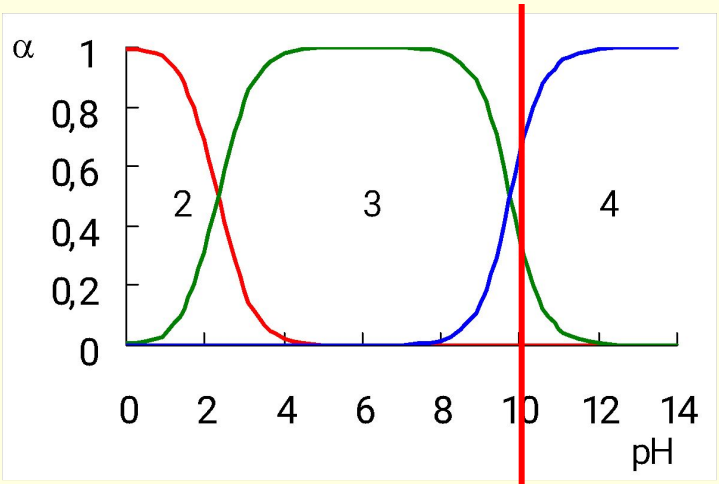
$Gly^{\pm} + OH^{-} \Leftrightarrow Gly^{-} + H_2O$

$Lys^{2+} + H_2O \Leftrightarrow Lys^{+} + H_3O^{+}$

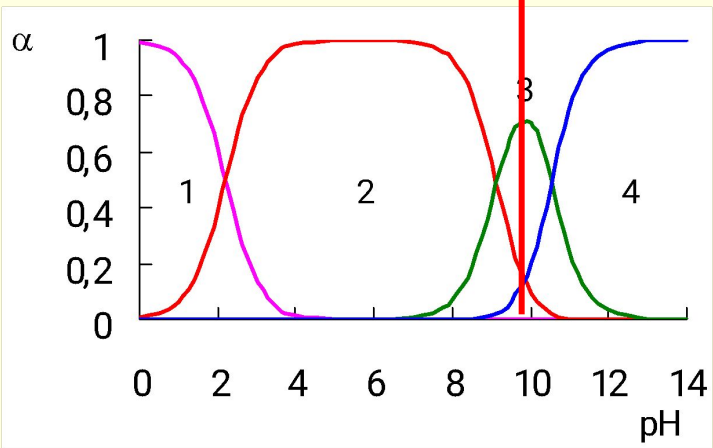
$Lys^{+} + H_2O \Leftrightarrow Lys^{\pm} + H_3O^{+}$

$Lys^{\pm} + OH^{-} \Leftrightarrow Lys^{-} + H_2O$

Диаграммы ионных форм – любимый инструмент кафедры



Gly



Lys

Что же происходит с электронейтральностью?

Еще одна реакция?

$$Gly^{\pm} + Lys^{\pm} \Leftrightarrow Gly^{-} + Lys^{+}$$

Эксперимент

Водный раствор глицина (Gly) и лизина (Lys).

Диапазон концентраций – 0.01 – 1.0 М (пять уровней).

Измерения:

- электропроводность;
- pH;
- коэффициент преломления

Дисперсионный анализ

Таблица 1. Зависимая переменная - электропроводность

Эффект	MS	f	F-критерий
[Gly]	21.04	4	561.6*
[Lys]	80.43	4	2261.3*
[Gly]x[Lys]	3.38	16	95.1*
Ошибка	0.04	25	

Дисперсионный анализ

Таблица 2. Зависимая переменная - pH

Эффект	MS	f	F-критерий
[Gly]	1.44	4	24.8*
[Lys]	22.24	4	381.8*
[Gly]x[Lys]	0.24	16	4.2*
Ошибка	0.04	25	

Дисперсионный анализ

Таблица 3. Зависимая переменная – коэффициент преломления

Эффект	MS	f	F-критерий
[Gly]	0.000319	4	163.1*
[Lys]	0.001261	4	643.9*
[Gly]x[Lys]	0.000002	16	1.1
Ошибка	0.000002	25	

Трехмерная диаграмма электропроводности раствора Gly-Lys

Регрессионный анализ

Зависимая переменная - электропроводность

$æ \cdot 10^3 = 4.0\,[Gly] + 10.7\,[Lys] + 6.2\,[Gly]\,[Lys] - 3.0\,[Gly]^2 - 6.8\,[Lys]^2$

$R^2 = 0.97;\ F = 288;\ p < 0.00001$

$$\lambda_{Gly}^{eff} = \frac{\partial æ}{\partial [Gly]} = 4.0 + 6.2\,[Lys] - 3.0\,[Gly]$$

$$\lambda_{Lys}^{eff} = \frac{\partial æ}{\partial [Lys]} = 10.7 + 6.2\,[Gly] - 6.8\,[Lys]$$

SEPATH моделирование латентной структуры

Модель ковариационной структуры

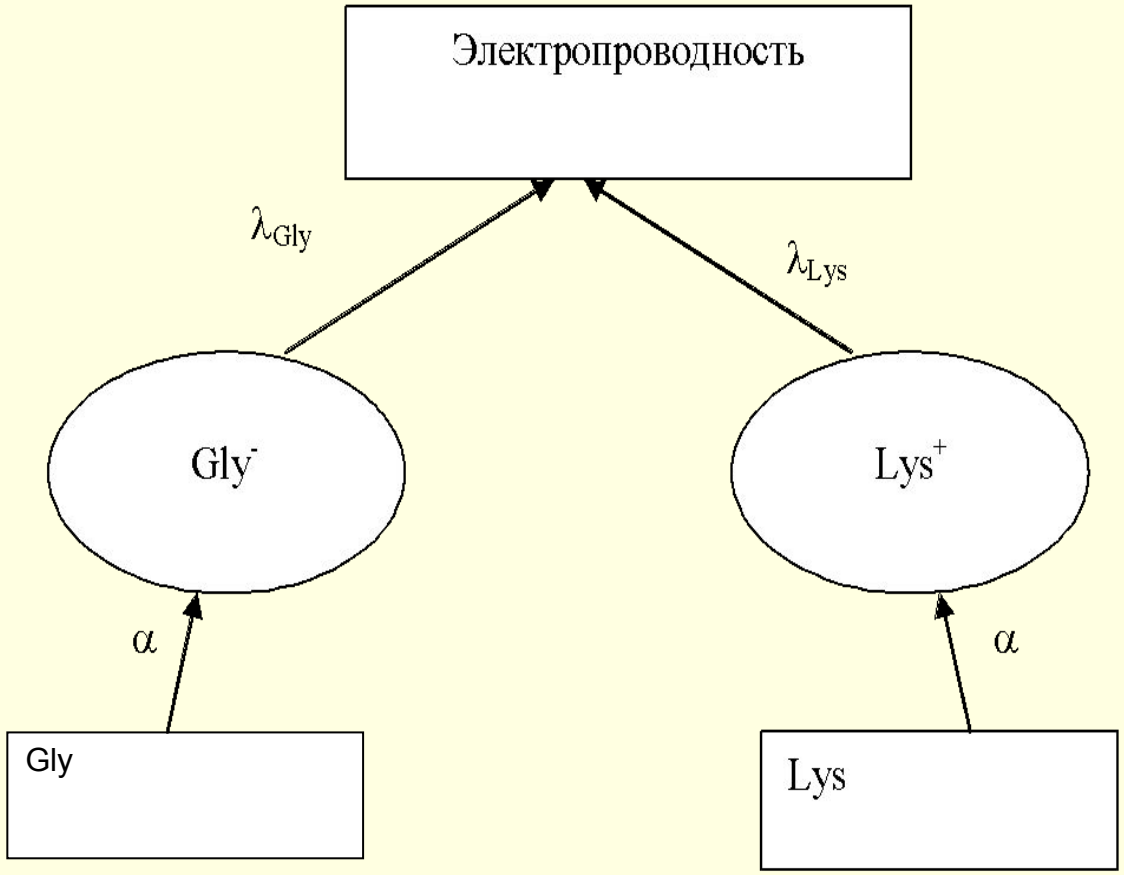
$$\boldsymbol{\Sigma}=\boldsymbol{\Sigma}(\lambda_{Gly}, \lambda_{Lys}, \alpha)$$

Классификация переменных:

Наблюдаемые:
Общая концентрация Gly
Общая концентрация Lys
Электропроводность

Латентные:
Ионная концентрация Gly^-
Ионная концентрация Lys^+

Диаграмма путей



Результаты моделирования

Диапазон концентраций 0.01 – 0.5 М

Ионная форма	Подвижность λ, Ом$^{-1}$см^{2}моль$^{-1}$	Степень ионизации α
Lys^{+}	35.9	0.35
Gly^{-}	23.8	0.35

Диапазон концентраций 0.5 – 1.0 М

Ионная форма	Подвижность λ, Ом$^{-1}$см^{2}моль$^{-1}$	Степень ионизации α
Lys^{+}	17.2	0.35
Gly^{-}	17.3	0.35

Возможности применения методологии МФХА

- Многомерный экологический мониторинг
- Мультисенсорные методы анализа («электронный нос», «электронный язык»)
- Контроль качества химических веществ (соответствие НТД)
- Контроль качества фармацевтических препаратов (соответствие ФС)
- Изучение транспорта в области межфазных границ мембрана/раствор