

Анализ вещества

Substances analysis

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-10-5-12>**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ ОДНОТИПНЫХ ВЕЩЕСТВ
С ПОМОЩЬЮ ИНТЕГРАЛЬНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ
ИЛИ МНОГОМЕРНЫХ ГРАДУИРОВОК ПРИ ВЫСОКОЙ
ВНУТРИГРУПОВОЙ СЕЛЕКТИВНОСТИ СИГНАЛОВ**

© Вячеслав Исаакович Вершинин*, Анастасия Евгеньевна Абрамова

Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского, Россия, 644077, г. Омск, пр. Мира, д. 55а;

*e-mail: vyvershinin@yandex.ru

*Статья поступила 1 июля 2022 г. Поступила после доработки 19 июля 2022 г.
Принята к публикации 27 июля 2022 г.*

Суммарное содержание (c_{Σ}) однотипных органических соединений обычно определяют, не разделяя эти соединения, а измеряя их обобщенные спектральные сигналы при одной или нескольких аналитических длинах волн. Возможность правильной оценки c_{Σ} при сильно выраженной внутригрупповой селективности сигналов ранее не проверялась. Для проверки анализировали модельные гексановые растворы, одновременно содержащие моно-, би- и трициклические арены при c_{Σ} порядка 10^{-4} моль/дм³. При фиксированной длине волны молярные коэффициенты поглощения аренов с разным числом колец различаются на 2–3 порядка величины. Сопоставляли два варианта группового анализа: 1) измерение обобщенного сигнала аренов при 260 нм с последующим вычислением результата анализа по одномерной градуировке в пересчете на нафталин или антрацен; 2) измерение обобщенных сигналов при m длинах волн в области 250–290 нм с последующим расчетом результата по обращенной многомерной градуировке. Первый способ (расчет интегрального показателя) давал большие (по модулю) систематические погрешности, иногда превышающие 100 % отн. и не снижающиеся при варьировании длины волны и природы стандартного вещества. Второй способ дает более правильные результаты, и уже при $m = 11$ погрешности группового анализа не превышали 10 %. Таким образом, при сильно выраженной внутригрупповой селективности сигналов групповой анализ можно и нужно проводить, используя обращенные многомерные градуировки. Установлено, что погрешности оценки c_{Σ} резко возрастают, если в пробе есть компоненты искомой группы, не учтенные при построении обращенной градуировки.

Ключевые слова: групповой анализ; однотипные вещества; ароматические углеводороды (арены); интегральные показатели; многомерные градуировки; внутригрупповая селективность; правильность результатов анализа.

**DETERMINATION OF THE TOTAL CONTENT OF SIMILAR SUBSTANCES
USING INTEGRATED INDICES OR MULTIVARIATE CALIBRATIONS
AT A HIGH INTRAGROUP SELECTIVITY OF SIGNALS**

© Viacheslav I. Vershinin*, Anastasija E. Abramova

F. M. Dostoevsky Omsk State University, 55a, Mira prosp., Omsk, 644077, Russia; *e-mail: vyvershinin@yandex.ru

Received July 1, 2022. Revised July 19, 2022. Accepted July 27, 2022.

The total content (c_{Σ}) of similar organic compounds is usually determined without their separation by measuring their generalized spectral signals at one or more analytical wavelengths (AW). The resulted estimates of c_{Σ} are approximately adequate if all the sensitivity coefficients of the substances (components of the desired group) are the values of the same order of magnitude. The possibility of a correct assessment of c_{Σ} with a strongly pronounced intragroup selectivity of signals has not been previously tested. Model hexane solutions of the known composition simultaneously containing mono-, bi-, and tricyclic arenes at c_{Σ} value about 10^{-4} mol/dm³ were analyzed to verify this variant of the group analysis. At a fixed wavelength, the values of molar absorptivity of arenes with different numbers of rings differ by 2–3 orders of magnitude. Two variants of group analysis were compared: 1) measurement of the generalized signal of arenes

at 260 nm with subsequent calculation of the result using univariate calibration in terms of naphthalene or anthracene; 2) measurement of generalized signals for several m wavelengths in the spectral region of 250 – 290 nm with subsequent calculation of the result using the inverted multivariate calibration. The first method (calculation of the integrated index) led to large systematic errors, sometimes exceeding 100 %rel. (in modulus) which appeared insensitive both to the wavelength and to the nature of the standard substance. The second method provided more correct results and even at $m = 11$ the errors of group analysis did not exceed 10%. Nevertheless, the errors in the estimation of c_{Σ} dramatically increased if the sample contains components (arenes) of the desired group that were not taken into account when constructing the inverted calibration. It is shown that with a strongly pronounced intragroup selectivity of signals, group analysis can and should be carried out using inverted multivariate calibrations.

Keywords: group analysis; similar substances; aromatic hydrocarbons (arenes); total (integrated) indices; multivariate calibrations; intragroup selectivity of signals; trueness of analysis.

Введение

Суммарное содержание однотипных органических соединений (c_{Σ}) часто определяют спектрометрическими методами, не разделяя эти соединения и не рассчитывая их индивидуальные концентрации. Примерами могут служить методики определения аренов в бензинах, фенолов в сточных водах, белков в биологических жидкостях, биоантиоксидантов в винах и т.п. В ходе анализа измеряют оптическую плотность (A_{Σ}) раствора пробы при некоторой аналитической длине волны (АДВ) или при нескольких разных АДВ.

Результат группового анализа рассчитывают одним из двух альтернативных способов. Обычно по растворам стандартного вещества ($X_{\text{ст}}$) строят одномерную градуировку и с ее помощью по величине A_{Σ} рассчитывают интегральный показатель (ИП, total index) [1]. В качестве $X_{\text{ст}}$ обычно используют вещество той же группы, определяемое со средней чувствительностью. При правильном выборе $X_{\text{ст}}$ величина ИП, выраженная в пересчете на $X_{\text{ст}}$ (c^*), приблизительно равна искомой величине c_{Σ} [2]. Хотя анализ реальных объектов с помощью ИП нередко дает неточные результаты [3 – 5], эти методики включены в нормативные документы (например, [6]) и широко применяются в анализе объектов окружающей среды, пищевых продуктов и биологических объектов [7 – 9].

Очень перспективен новый способ оценки c_{Σ} , основанный на применении обращенных многомерных градуировок (multivariate calibrations) [10 – 12]. Они связывают суммарное содержание компонентов искомой группы с их обобщенными аналитическими сигналами, измеренными при m разных АДВ. Этот способ обычно обеспечивает большую точность результатов, чем расчет ИП [13, 14], но требует больших затрат труда и времени на приготовление множества модельных смесей, необходимых для построения градуировки. Тем не менее этот способ все чаще применяют в анализе реальных объектов, в частности,

при определении алканов, нафтенных и аренов в бензинах по экспрессной методике [15].

Оба варианта группового анализа (ГА) были разработаны, исходя из предположения о близости спектров поглощения всех компонентов искомой группы. Однако нередко коэффициенты чувствительности при определении этих компонентов при фиксированной АДВ сильно различаются. Примером могут быть сточные воды нефтеперерабатывающих предприятий, одновременно содержащие моноциклические арены (25 – 30 % масс. от суммы всех УВ), бициклические арены (10 – 20 %), а также трициклические и полициклические арены (до 6 %) [16]. По литературным данным молярные коэффициенты поглощения (ϵ , л/(моль · см)) аренов с разным числом циклов сильно различаются. Так, в области 250 – 255 нм значения ϵ для спиртовых растворов бензола составляют $2,3 \cdot 10^2$, для дифенила — $1,4 \cdot 10^4$, для антрацена — $1,9 \cdot 10^5$ [17]. Естественно, различия проявляются и при использовании других растворителей. По нашим данным гексановые растворы моноциклических аренов при 260 нм характеризуются значениями ϵ , не превышающими $5 \cdot 10^2$, тогда как для би- и трициклических аренов эти молярные коэффициенты составляют 10^4 – 10^5 . Для индивидуальных аренов с одинаковым числом циклов значения ϵ различаются в меньшей степени (как правило, в 2 – 3 раза), причем различия статистически значимы.

Внутригрупповая селективность аналитических сигналов облегчает раздельное определение индивидуальных аренов, но затрудняет оценку их суммарного содержания. Возможность правильной оценки c_{Σ} при сильно выраженной внутригрупповой селективности ранее не исследовалась. Экспериментальная проверка этой возможности была целью данной работы. Следовало также установить, какой из вариантов ГА (расчет ИП или построение обращенных многомерных градуировок) дает более правильные результаты группового анализа при высокой внутригрупповой селективности сигналов.

Экспериментальная часть

Объекты исследования. В ходе эксперимента использовали десять индивидуальных аренов, содержащих от 1 до 3 бензольных колец (табл. 1). Их растворы в *n*-гексане готовили по точным навескам реактивов (хч) без дополнительной очистки. Модельные смеси (*n*-гексановые растворы, одновременно содержащие от 2 до 5 индивидуальных аренов) также готовили по точным навескам реактивов. В случае необходимости исходные растворы или модельные смеси разбавляли в 10 или 100 раз непосредственно перед измерением оптической плотности.

Суммарные концентрации аренов в модельных смесях составляли от 40 до 400 мкмоль/л, молярные соотношения разных аренов в единичной смеси не превышали 10:1. Как правило, моноциклические арены, слабо поглощающие в УФ-области спектра, вводили в избытке по отношению к сильно поглощающим би- и трициклическим аренам. Это соответствует составу реальных смесей аренов в природных и сточных водах.

Двенадцать таких смесей составляли обучающую выборку, их применяли для построения многомерных градуировок, а также для выбора $X_{ст}$ и АДВ. В состав этих смесей в разных сочетаниях входили 6 индивидуальных аренов (табл. 2). В состав тест-выборки входили 10 других смесей. Шесть из них дополнительно содержали арены, не входившие в состав смесей из обучающей выборки (Б, ЭБ, К, МА). Состав некоторых из этих смесей также приведен в табл. 2.

Методы исследования. Спектры поглощения всех приготовленных растворов регистрировали с использованием спектрофотометра СФ-2000 в кварцевых кюветах ($l = 1,00$ см) в диапазоне длин волн 220 – 400 нм, проводя измерения с шагом 1 нм. Раствор сравнения — чистый *n*-гексан. Значения оптических плотностей фотометрируемых растворов при выбранных АДВ входили в интервал от 0,1 до 1,0 и имели хорошую сходимость: при повторном измерении оптической плотности одного раствора $S_r < 1\%$, при повторном приготовлении растворов $S_r < 3\%$. Одно-

Таблица 1. Индивидуальные арены, использованные при проведении эксперимента

Table 1. Individual arenes used in the experiment

Число колец	Арен	Условное обозначение	Брутто-формула	Способ применения	
				Построение модели	Проверка модели
1	Бензол	Б	C_6H_6	—	+
	Толуол	Т	C_7H_8	+	+
	Этилбензол	ЭБ	C_8H_{10}	—	+
	Триметилбензол (мезитилен)	М	C_9H_{12}	+	+
	Изопропилбензол (кумол)	К	C_9H_{12}	—	+
2	Нафталин	Н	$C_{10}H_8$	+	+
	Дифенил	Д	$C_{12}H_{10}$	+	+
3	Антрацен	А	$C_{14}H_{10}$	+	+
	Фенантрен	Ф	$C_{14}H_{10}$	+	+
	9-Метилантрацен	МА	$C_{15}H_{12}$	—	+

Таблица 2. Индивидуальный состав некоторых модельных смесей

Table 2. Individual composition of some model mixtures

Тип выборки	Номер смеси	Число аренов	Концентрации отдельных аренов, мкмоль/л									C_{Σ} , мкмоль/л
			Б	Т	ЭБ	М	К	Н	Д	А	Ф	
Обучающая выборка	3	2	—	—	—	—	—	—	10	40	—	50
	5	3	—	100	—	—	—	40	—	—	10	150
	7	4	—	100	—	100	—	—	10	—	10	220
	9	4	—	100	—	100	—	20	—	20	—	240
	12	5	—	—	—	100	—	10	10	20	10	150
Тест-выборка	17	4	100	—	—	—	100	—	10	—	10	220
	19	4	—	—	100	—	100	10	10	—	—	220
	21	5	—	—	—	100	100	—	10	20	10	240
	22	5	100	100	—	100	—	20	—	20	—	340

мерные градуировки строили по 5–6 растворам индивидуальных аренов с известными концентрациями при трехкратном измерении и усреднении значений оптической плотности. Градуировочные функции вида $A = a + kC$ рассчитывали методом МНК, пользуясь программным пакетом Microsoft Excel. Параметр T (отношение максимального и минимального значений k для всех исследованных аренов при заданной АДВ) характеризует внутригрупповую селективность сигналов:

$$T = k_{\max}/k_{\min}. \quad (1)$$

Определяя арены в модельных смесях с помощью ИП, результат (c^*) выражали в пересчете на нафталин или антрацен по одномерным градуировкам, построенным при 260 нм.

Обращенные многомерные градуировки строили с помощью программного пакета Microsoft Excel:

$$c_{\Sigma i} = \sum_{j=1}^m b_j A_{ij}, \quad (2)$$

где $c_{\Sigma i}$ — суммарная концентрация аренов в i -й смеси; A_{ij} — оптическая плотность i -й смеси при j -й АДВ.

Исходными данными были значения оптической плотности смесей из обучающей выборки, измеренные при m АДВ в области 240–290 нм. Суммирование проводили по всем АДВ, их число в ходе эксперимента целенаправленно менялось от 4 до 11. Так, при $m = 4$ оптические плотности каждой смеси измеряли при 240, 255, 270 и 285 нм. Программа решает переопределенную систему из 12 линейных уравнений методом наименьших квадратов относительно регрессионных коэффициентов b_j . В литературе по хеометрике этот способ построения градуировок называют алгоритмом OLS [10]. Найденные и округленные до 4 значащих цифр значения регрессионных коэффициентов подставляли в формулу (2), получая искомую градуировку. В частности, при $m = 4$ получили градуировку

$$\begin{aligned} c^* = & -36,00A_{240} + 189,0A_{255} - \\ & -141,4A_{270} + 409,5A_{285}. \end{aligned} \quad (3)$$

Таким же образом при других наборах АДВ получали более сложные градуировки, например, включающие 6 или 11 слагаемых. Подставляя в полученные формулы значения оптических плотностей анализируемых смесей при разных АДВ, получали оценки суммарного содержания аренов (значения c^*).

Оценка погрешностей. Статистическую обработку результатов проводили по алгоритму Стьюдента ($n = 3$; $P = 0,95$). Погрешности анализа единичных смесей находили по формуле:

$$\delta c(\%) = 100(c^* - c_{\Sigma})/c_{\Sigma}. \quad (4)$$

Обобщенную погрешность группового анализа t однотипных смесей, входящих в обучающую или тест-выборку, характеризовали, как это принято в работах по хеометрике [10], параметрами RMSEC (root mean squared error of calibration) или RMSEP (root mean squared error of prediction). Обобщенные погрешности выражали в мкмоль/л, а также в % от среднего содержания аренов в наборе из t смесей. Оба параметра рассчитывали по одной и той же формуле:

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\frac{1}{t} \sum_{i=1}^t (c^* - c_{\Sigma})^2}, \quad (5)$$

но RMSEC характеризует адекватность модели применительно к смесям из обучающей выборки, а RMSEP — к смесям из тест-выборки.

Сопоставление обобщенных погрешностей для разных вариантов ГА позволяло выбрать лучший способ расчета результатов. Тот же прием использовали для подбора АДВ, выбора стандартного вещества и оптимизации числа АДВ.

Обсуждение результатов

Спектры поглощения и выбор АДВ. Зарегистрированные спектры поглощения всех исследованных аренов приблизительно соответствуют литературным данным (см. [17]) и поэтому в данной статье не приведены. Положения максимумов в спектрах поглощения разных аренов несколько различаются, но все они лежат в области длин волн 250–270 нм. В этой области отклонения от аддитивности (ΔA) для подавляющего большинства смесей были статистически незначимыми, т.е. выполнялось неравенство

$$|A_{\Sigma} - \Sigma A_i| = \Delta A < 3S. \quad (6)$$

Небольшие отклонения от аддитивности наблюдались только при очень низкой или очень высокой оптической плотности растворов, когда снижалась точность измерений.

Одномерные градуировочные графики для всех аренов строили при 250, 260 и 270 нм. Все они оказались прямолинейными ($r > 0,99$) и проходящими через начало координат. Для аренов с одинаковым числом бензольных колец угловые коэффициенты (т.е. найденные методом МНК значения k) оказались величинами одного порядка. Как и молярные коэффициенты поглощения,

Таблица 3. Характеристики одномерных градуировок вида $A = a + kC$ при 260 нм**Table 3.** Characteristics of univariate calibrations $A = a + kC$ for 260 nm

Число колец	Арен	Область линейности, моль/л	Коэффициент корреляции, r	Угловой коэффициент, k	$C_{\min}$, моль/л
1	Б	$10^{-4} - 10^{-2}$	0,993	0,0057	$3,9 \cdot 10^{-5}$
	Т	$10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$	0,999	0,0165	$3,8 \cdot 10^{-5}$
	ЭБ	$10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$	0,999	0,0176	$2,0 \cdot 10^{-5}$
	М	$10^{-4} - 8 \cdot 10^{-3}$	0,999	0,0153	$4,7 \cdot 10^{-5}$
	К	$5 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-3}$	0,994	0,0328	$2,0 \cdot 10^{-5}$
2	Н	$2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$	0,998	0,622	$1,2 \cdot 10^{-6}$
	Д	$5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$	0,999	1,721	$3,1 \cdot 10^{-7}$
3	А	$5 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-4}$	0,992	1,435	$2,5 \cdot 10^{-7}$
	Ф	$10^{-6} - 2 \cdot 10^{-5}$	0,998	3,841	$8,6 \cdot 10^{-8}$
	МА	$10^{-6} - 10^{-5}$	0,991	3,963	$1,9 \cdot 10^{-7}$

значения k сильно менялись при изменении числа колец (табл. 3). При 260 нм с наибольшей чувствительностью определяется 9-метилантрацен, с наименьшей — бензол. Параметр T при 260 нм близок к $7 \cdot 10^2$, а при 250 и 270 нм — еще выше, поэтому в дальнейшем интегральные показатели рассчитывали при $\lambda = 260$ нм. Пределы обнаружения разных аренов при этой длине волны существенно различаются. Статистическая обработка данных показала, что концентрации индивидуальных арен в их модельных растворах определяются по соответствующим одномерным градуировочным графикам с хорошей точностью ($\delta C < 5\%$; $S_r < 3\%$), причем выборочные дисперсии однородны.

Выбор стандартного вещества и определение ИП. Суммарное содержание арен в модельных смесях можно определять в пересчете на любой индивидуальный арен. Результаты анализа смесей из обучающей выборки, выраженные в пересчете на один из моноциклических арен, оказались сильно завышенными (иногда в десятки раз). В пересчете на любой из би- или трициклических арен они были, как правило, заниженными. Относительно меньшие (по модулю) систематические погрешности наблюдались при использовании в качестве $X_{\text{ст}}$ нафталина или антрацена (табл. 4), но и в этих случаях погрешности были недопустимо велики, иногда превышая 100 % по модулю.

Величина RMSEC составляла 50 – 60 % от среднего содержания арен ($c_{\Sigma\text{ср}}$). Ни изменение длины волны, ни варьирование природы стандарта не позволили снизить погрешности оценки суммарного содержания арен в виде ИП. Отметим, что суммарное содержание моноциклических арен в их смесях (в отсутствие тяжелых арен) удается определять гораздо точнее [13], так как внутригрупповая селективность сигналов в этой узкой группе слабо выражена ($T < 7$).

Таким образом, рассчитывать интегральные показатели при сильно выраженной внутригрупповой селективности сигналов не следует, этот способ группового анализа дает хорошие результаты только при сравнительно низких значениях T . Более перспективным вариантом представляется переход к использованию многоволновой спектроскопии и обращенных многомерных градуировок.

Применение обращенных многомерных градуировок. Групповой анализ модельных смесей проводили с использованием разных обращенных градуировок, построенных для 4, 6 или 11 АДВ. Все АДВ относились к одному и тому же

Таблица 4. Результаты и погрешности оценки суммарного содержания арен в модельных смесях в виде ИП в пересчете на нафталин (Н) и антрацен (А)**Table 4.** Estimates and the errors of estimates of the total content (δc) of arenes in model mixtures (c^* , total indices in terms of naphthalene and anthracene)

Номер смеси	c_{Σ} , мкмоль/л	c^* , мкмоль/л		δc , %	
		Н	А	Н	А
1	140	48,4	63,4	–65,5	–54,7
2	110	56,4	74,9	–48,7	–31,9
3	50	72,1	97,4	44,3	94,7
4	40	104,3	143,3	160,7	258,2
5	150	100,1	137,3	–33,3	–8,5
6	150	92,7	126,8	–38,2	–15,5
7	220	99,0	135,7	–55,0	–38,3
8	140	110,1	151,5	–21,4	8,2
9	240	54,5	72,1	–77,3	–70,0
10	240	115,4	159,1	–51,9	–33,7
11	240	114,9	158,4	–52,1	–34,0
12	150	122,4	169,2	–18,4	12,8
RMSEC, мкмоль/л				92,9	76,4
RMSEC, % от $c_{\Sigma\text{ср}}$				59,6	49,0

спектральному диапазону 240 – 290 нм и были размещены в нем с постоянным шагом. Обычно точность предсказания суммарных содержаний растет по мере увеличения числа АДВ, т.е. по мере усложнения математической модели [14]. Эта закономерность наблюдалась и в данном случае (табл. 5).

Из приведенных данных видно, что при $m = 4$ единичные погрешности группового анализа были примерно такими же, как при расчете ИП, а обобщенная погрешность RMSEC — немного меньше (порядка 40 % от $c_{\Sigma\text{cp}}$). При $m = 6$ единичные погрешности были существенно меньше, чем при расчете ИП, а обобщенная погрешность — порядка 27 % от $c_{\Sigma\text{cp}}$. Повышение m до 11 сильно снизило единичные погрешности (по модулю они не превышали 10 %), а обобщенная погрешность составила всего 5 % от $c_{\Sigma\text{cp}}$. Примерно такие же результаты были получены при определении суммарного содержания арен

в смесях из тест-выборки, не содержащих «посторонних» арен, т.е. соединений, не учтенных при построении модели. Таким образом, при достаточно большом объеме исходных данных (11 АДВ) применение обращенных градуировок позволяет достаточно точно определять суммарное содержание тех арен, которые были использованы при построении математической модели.

Влияние посторонних арен. Системы с сильно выраженной внутригрупповой селективностью сигналов должны быть очень чувствительны к индивидуальному составу пробы. При изучении аналитических возможностей многомерных градуировок было установлено, что присутствие в пробе компонентов искомой группы, не учтенных при построении модели («посторонних» компонентов), приводит к росту систематических погрешностей группового анализа даже при слабо выраженной внутригрупповой селективности сигналов [13]. В ходе настоящего иссле

Таблица 5. Результаты (c^*) и погрешности (δc) оценки суммарного содержания арен в модельных смесях по многомерным градуировкам при разном числе АДВ

Table 5. Estimates of the total content of arenes in model mixtures (c^*) obtained using multivariate calibrations for different number of wavelengths and the errors of estimates (δc)

Номер смеси	c_{Σ} , мкмоль/л	c^* , мкмоль/л			δc , %		
		$m = 4$	$m = 6$	$m = 11$	$m = 4$	$m = 6$	$m = 11$
1	140	87,2	145,1	144,0	-37,7	3,7	2,9
2	110	101,8	102,5	112,5	-7,5	-6,8	2,3
3	50	106,1	32,5	53,8	112,2	-35,0	7,6
4	40	71,9	57,5	37,6	79,8	43,8	-6,1
5	150	185,6	132,3	157,2	23,7	-11,8	4,8
6	150	159,9	130,1	144,0	6,6	-13,3	-4,0
7	220	150,5	155,5	229,1	-31,6	-29,3	4,2
8	140	173,4	163,3	142,5	23,9	16,6	1,8
9	240	117,6	197,1	235,7	-51,0	-17,9	-1,8
10	240	178,9	191,7	220,2	-25,5	-20,1	-8,2
11	240	181,4	244,2	246,5	-25,4	1,8	2,7
12	150	197,0	201,5	150,5	31,3	34,3	0,3
RMSEC, мкмоль/л					67,0	42,5	7,5
RMSEC, % от $c_{\Sigma\text{cp}}$					42,9	27,3	4,8

Таблица 6. Обобщенные погрешности группового анализа смесей, содержащих посторонние арены и без них, при разных способах оценки суммарного содержания арен

Table 6. Generalized errors of the group analysis of mixtures containing (or not containing) extraneous arenes obtained using different methods of estimating their total content

Тип анализируемых смесей	Пересчет на $X_{\text{ст}}$		По обращенной градуировке		
	Нафталин	Антрацен	$m = 4$	$m = 6$	$m = 11$
Обучающая выборка (без посторонних арен)	59,6	49,0	42,9	27,3	4,8
Тест-выборка (с посторонними аренами)	74,9	66,2	65,2	55,6	79,4

Примечание. Приведены значения RMSEC (для обучающей выборки) и RMSEP (для тест-выборки), выраженные в % от среднего содержания арен в соответствующих смесях.

дования этот эффект должен был проявляться еще сильнее. Для проверки в состав некоторых смесей из тест-выборки целенаправленно вводили посторонние соединения — как моно-, так и трициклические арены (см. табл. 2). Это привело к резкому росту систематических погрешностей (табл. 6) независимо от способа расчета c^* , выбора стандартного вещества или числа АДВ.

Вопрос о влиянии посторонних веществ на результаты группового анализа требует более детального изучения. Однако уже сейчас понятно, что такое влияние сильнее проявляется при использовании многомерных градуировок. Очевидно, при высокой внутригрупповой селективности сигналов следует заранее установить, какие из компонентов искомой группы доминируют в будущих объектах анализа. Именно эти соединения следует вводить в состав модельных смесей при построении многомерной градуировки. Если же установить типовой качественный состав исследуемых объектов невозможно, следует перейти к другому (менее селективному) способу измерения обобщенных сигналов или отдельному определению компонентов.

Заключение

Сопоставление результатов группового анализа модельных смесей моно-, би- и трициклических аренов позволяет сделать следующие обобщения и рекомендации.

При сильно выраженной внутригрупповой селективности сигналов ($T \approx 10^2 - 10^3$) традиционный способ спектрометрической оценки суммарного содержания однотипных соединений в виде интегрального показателя может приводить к недопустимо высоким систематическим погрешностям. Этот способ группового анализа требует нивелирования коэффициентов чувствительности.

Групповой анализ объектов с сильно выраженной внутригрупповой селективностью сигналов можно и нужно проводить, используя обращенные многомерные градуировки, построенные по результатам измерения обобщенных сигналов при достаточно большом числе АДВ. Определить суммарное содержание моно-, би- и трициклических аренов с точностью $\pm 10\%$ удастся, измеряя светопоглощение исследуемой пробы при 11 АДВ.

Для точной оценки суммарного содержания однотипных компонентов пробы в условиях внутригрупповой селективности сигналов надо, чтобы при построении обращенной многомерной градуировки смеси из обучающей выборки содержали тот же набор компонентов, что и пробы. Присутствие в пробе «посторонних» соединений, не учтенных при построении градуировки, ведет

к недопустимо большим погрешностям группового анализа независимо от числа используемых АДВ.

Эти выводы и рекомендации следует учитывать не только при спектрометрическом определении суммы аренов, но и при разработке и оптимизации других методик группового анализа, в частности, методик анализа природных и сточных вод.

Финансирование

Представленные в статье результаты получены при поддержке Омского государственного университета им. Ф. М. Достоевского в рамках проекта «Развитие методов структурно-группового анализа объектов сложного состава без разделения их компонентов».

Благодарности

Авторы благодарят д.х.н. И. В. Власову за консультации при выполнении эксперимента и полезные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Baena J. R., Valcarcel M. Total indices in analytical sciences / Trends Anal. Chem. 2003. Vol. 22. N 9. P. 641 – 646. DOI: 10.1016/S0165-9936(03)01101-4
2. Вершинин В. И. Формирование групп и выбор стандартных веществ при определении суммарных содержаний однотипных соединений в виде интегральных показателей / Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 9. С. 816 – 826. DOI: 10.7868/S0044450217090031
3. Тропынина Л. В., Карташова А. В., Жилина И. В., Романов П. В. Достоверность и информативность показателя «Фенольный индекс» / Методы оценки соответствия. 2012. № 12. С. 27 – 30.
4. Хатмуллина Р. М., Сафарова В. И., Латыпова В. З. Достоверность оценки загрязненности вод нефтяными углеводородами и фенолами с помощью интегральных показателей / Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 7. С. 545 – 551. DOI: 10.7868/S0044450218070095
5. Кленкин А. А., Павленко Л. Ф., Темердашев З. А. Некоторые методические особенности определения уровня нефтяного загрязнения водных экосистем / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 2. С. 31 – 35.
6. ГОСТ 51797–2001. Вода питьевая. Метод определения содержания нефтепродуктов. — М.: Госиздат России, 2008. — 15 с.
7. Vershinin V. I. Total indices as a tool to estimate sum content of similar analytes. Review / Talanta. 2015. Vol. 131. N 1. P. 292 – 300. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.07.102
8. Антонова Т. В., Вершинин В. И., Иванова В. А., Шилигин П. В. К вопросу о точности спектрофотометрических оценок суммарного содержания фенолов / Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 4. С. 343 – 349.
9. Цюпко Т. Г., Петракова И. С., Бриленок Н. С. и др. Определение суммарного содержания антиоксидантов методом FRAP / Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 3. С. 287 – 298.
10. Brereton R. G. Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry / Analyst. 2000. Vol. 125. N 11. P. 2125 – 2154. DOI: 10.1039/b003805i
11. Esbensen K. H. Multivariate Data Analysis — in practice. An introduction to multivariate data analysis and experimental design. 5th Edition. — Woodbridge, USA: Camo Process AS, 2004. — 588 p.

12. Власова И. В., Вершинин В. И. Спектрометрическое определение суммарного содержания однотипных аналитов с помощью обращенных многомерных градуировок / Журн. аналит. химии. 2022. Т. 77. № 11. С. 1032 – 1039. DOI: 10.31857/S0044450222110159
13. Антонова Т. В., Вершинин В. И., Власова И. В. Экстракционно-спектрометрическое определение суммарного содержания аренов в сточных водах / Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 7. С. 603 – 611. DOI: 10.31857/S0044450221070045
14. Vershinin V. I., Petrov S. V. The estimation of total petroleum hydrocarbons in waste waters by multiwave IR spectrometry with multivariate calibrations / Talanta. 2016. Vol. 148. N 1. P. 163 – 169. DOI: 10.1016/j.talanta.2015.10.076
15. Вершинин В. И., Коптева Е. В., Троицкий В. В. Определение суммарных содержаний парафинов, нафтенос и аренов по светопоглощению бензинов в ближней ИК-области / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. Т. 71. № 11. С. 10 – 15.
16. Поконова Ю. В. Нефть и нефтепродукты. — СПб.: Мир и семья, 2003. — 904 с.
17. Клар Э. Полициклические углеводороды: в 2 т. Т. 1. — М.: Химия, 1971. — 455 с.
1. Baena J. R., Valcarcel M. Total indices in analytical sciences / Trends Anal. Chem. 2003. Vol. 22. N 9. P. 641 – 646. DOI: 10.1016/S0165-9936(03)01101-4
2. Vershinin V. I. Group formation and choice of standard substances in the determination of total concentrations of similar compounds as total indices / J. Anal. Chem. 2017. Vol. 72. N 9. P. 947 – 956. DOI: 10.1134/S1061934817090131
3. Tropynina L. V., Kartashova A. V., Zhylyina I. V., Romanov P. V. Reliability and informatic content of phenolic index / Met. Otsenki Sootv. 2012. N 12. P. 27 – 30 [in Russian].
4. Khatmullina R. M., Safarova V. I., Latypova V. Z. Reliability of the assessment of water pollution by petroleum hydrocarbons and phenols using some of total indices / J. Anal. Chem. 2018. Vol. 73. N 7. P. 728 – 733. DOI: 10.1134/S1061934818070080
5. Klenkin A. A., Pavlenko L. F., Temerdashev Z. A. Some methodic aspects of estimation of oil pollution level for water ecosystems / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. N 2. P. 31 – 35 [in Russian].
6. RF State Standard GOST 51797–2001. Drinking Water. Method for Determination of Oil Products Content. — Moscow: Standartinform, 2010. — 15 p. [in Russian].
7. Vershinin V. I. Total indices as a tool to estimate sum content of similar analytes. Review / Talanta. 2015. Vol. 131. N 1. P. 292 – 300. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.07.102
8. Antonova T. V., Vershinin V. I., Ivanova V. A., Shiligin P. V. To the problem of precision spectrophotometric assessments of the total content of phenols / Analit. Kontrol'. 2012. Vol. 16. N 4. P. 343 – 349 [in Russian].
9. Tsyupko T. G., Petrakova I. S., Brilenok N. S. Determination of total content antioxidants by FRAP assay / Analit. Kontrol'. 2011. Vol. 15. N 3. P. 287 – 298 [in Russian].
10. Breerton R. G. Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry / Analyst. 2000. Vol. 125. N 11. P. 2125 – 2154. DOI: 10.1039/b003805i
11. Esbensen K. H. Multivariate Data Analysis — in practice. An introduction to multivariate data analysis and experimental design (5th Edition). — Woodbridge, USA: Camo Process AS, 2004. — 588 p.
12. Vlasova I. V., Vershinin V. I. Spectrometric determination of the total concentration of similar analytes using inverted multivariate calibrations / J. Anal. Chem. 2022. Vol. 77. N 11. P. 1419 – 1425. DOI: 10.1134/S1061934822110156
13. Antonova T. V., Vershinin V. I., Vlasova I. V. Extraction-spectrometric determination of total concentration of arenes in wastewater / J. Anal. Chem. 2021. Vol. 76. N 7. P. 815 – 823. DOI: 10.1134/S1061934821070042
14. Vershinin V. I., Petrov S. V. The estimation of total petroleum hydrocarbons in waste waters by multiwave IR spectrometry with multivariate calibrations / Talanta. 2016. Vol. 148. N 1. P. 163 – 169. DOI: 10.1016/j.talanta.2015.10.076
15. Vershinin V. I., Kopteva E. V., Troitskii V. V. Determination of total contents of paraffins, naphthenes and arenes by gasoline absorbance measuring in near infra-red region / Zavod. Lab., Diagn. Mater. 2005. Vol. 71. N 11. P. 10 – 15 [in Russian].
16. Pokonova Yu. V. Oil and oil products. — St. Petersburg: Mir i sem'ya, 2003. — 904 p. [in Russian].
17. Clar E. Polycyclic hydrocarbons. — London, New York: Academic Press, 1964. Vol. 1. — 468 p.

REFERENCES