

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-9-5-12>

## ПРИМЕНЕНИЕ ОБРАЩЕННЫХ МНОГОМЕРНЫХ ГРАДУИРОВОК ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ ФЕНОЛОВ

© Вячеслав Исаакович Вершинин\*, Любава Сергеевна Баженова

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

\*e-mail: vyvershinin@yandex.ru

*Статья поступила 13 июня 2023 г. Поступила после доработки 17 июля 2023 г.  
Принята к публикации 26 июля 2023 г.*

Суммарное содержание ( $c_{\Sigma}$ ) токсичных фенолов в водах обычно находят по методикам, включающим введение группового реагента, измерение обобщенного сигнала ( $A_{\Sigma}$ ) при выбранной длине волны и оценку  $c_{\Sigma}$  в пересчете на  $C_6H_5OH$ . Применение диазотированной сульфаниловой кислоты в качестве группового реагента позволяет находить  $c_{\Sigma}$  с погрешностями, не превышающими 30 % отн. Дальнейшее снижение погрешностей возможно при переходе к многоволновым измерениям и многомерным градуировкам, но для определения фенольных токсикантов эти приемы ранее не использовали. Для проверки этой возможности готовили модельные смеси (окрашенные водные растворы), одновременно содержащие до 5 разных фенолов при их суммарной концентрации от 15 до 70 мкмоль/л. Обобщенные сигналы измеряли при  $m$  длинах волн в УФ-области спектра через 10 минут после смешивания растворов. Обращенные многомерные градуировки строили по значениям  $A_{\Sigma}$   $n$  однотипных смесей, образующих обучающую выборку. В оптимизированных условиях ( $m = 7, n = 10$ ) систематические погрешности ( $\delta c$ ) определения суммы фенолов в смесях из тест-выборки не превышали 13 % отн., что вдвое меньше, чем при пересчете сигнала на стандартное вещество. Очевидно, многомерные градуировки целесообразно применять для обобщенной оценки фенольного загрязнения водоемов вместо вычисления интегральных показателей. Однако в тех случаях, когда пробы содержали фенолы, не учтенные при построении градуировки, наблюдался рост систематических погрешностей, доходивших до 80 % отн. (по модулю). Поэтому для использования многомерных градуировок в гидрохимическом анализе необходимы предварительное изучение качественного состава фенольных смесей в водах разного типа и учет ожидаемого состава проб при формировании обучающей выборки.

**Ключевые слова:** групповой анализ; определение фенолов; многоволновая УФ-спектрометрия; многомерные градуировки; систематические погрешности.

## APPLICATION OF INVERTED MULTIVARIATE CALIBRATIONS TO DETERMINATION OF THE TOTAL CONTENT OF PHENOLS

© Viacheslav I. Vershinin\*, Ljubava S. Bazhenova

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

*Received June 13, 2023. Revised July 17, 2023. Accepted July 26, 2023.*

The total content ( $c_{\Sigma}$ ) of toxic phenols in water is usually determined using the procedures which include the introduction of a group reagent, measurement of the generalized signal ( $A_{\Sigma}$ ) at a selected wavelength, and assessment of  $c_{\Sigma}$  in terms of  $C_6H_5OH$ . The use of diazotized sulfanilic acid (DSA) as a group reagent leads to the errors of  $c_{\Sigma}$  determination which do not exceed 30% thus ensuring more adequate estimates of  $c_{\Sigma}$  than measuring phenolic index. We suppose that further reduction of errors in group analysis would be possible with multiwavelength measurements and multivariate calibrations but these promising techniques have not been used yet for the determination of total phenol. To check up this assumption, model multicomponent colored solutions of the known composition were prepared and analyzed. These model mixtures contained simultaneously up to 5 different phenols with a total concentration ranged from 15 to 70  $\mu\text{mol/L}$ . After converting all phenols to corresponding azo-dyes their generalized signals were measured at  $m$  wavelengths in the UV region of the spectrum 10 minutes after mixing the solutions. The results of group analysis were calculated with the multivariate calibrations; the recalculation of  $A_{\Sigma}$  values to standard substance concentration we used only for comparison. The inverted multivariate calibrations

were calculated with  $A_{\Sigma}$  values of  $n$  model mixtures which formed a training set. For optimized conditions ( $m = 7, n = 10$ ) the systematic error of  $c_{\Sigma}$  prediction is less than 13 % rel., that is half of errors for total index calculation. Therefore, inverted multivariate calibrations can be rather useful to control the total content of phenolics in natural and waste waters (instead of the total indices). However, systematic errors raised sharply when the analyzed sample contained some individual phenols which were absent in samples of the training set; in such cases the errors can increase up to 80 % rel. To maximize the correctness of corresponding techniques, it is desirable to elucidate beforehand the qualitative composition of phenol mixtures in water samples under study and take it into account when the multivariate calibration is used.

**Keywords:** group analysis; determination of phenols; multiwavelength UV-spectrometry; multivariate calibrations; systematic errors.

## Введение

Природные и сточные воды содержат множество фенольных соединений, многие из которых — опасные токсиканты. По отдельности фенолы в водах определяют редко; вместо этого контролируют их суммарное содержание ( $c_{\Sigma}$ ), выражая его в виде фенольного индекса (ФИ) [1 – 3]. К сожалению, определение ФИ часто приводит к сильно (иногда на порядок) заниженным оценкам  $c_{\Sigma}$  [4 – 7]. Это объясняется пассивностью ряда фенолов в реакции с 4-аминоантипирином, внутригрупповой селективностью сигналов и неправильным выбором стандартного вещества. Хорошей альтернативой измерению ФИ является недавно разработанная методика [8], включающая перевод фенолов в азокрасители под действием другого реагента — диазотированной сульфаниловой кислоты (ДСК). После 10-минутной или 60-минутной экспозиции измеряют обобщенный сигнал фенолов ( $A_{\Sigma}$ ) при 360 нм и выражают  $A_{\Sigma}$  в пересчете на стандартное вещество ( $X_{\text{ст}}$ ), применяя одномерную градуировку. Эта методика позволяет оценить  $c_{\Sigma}$  на уровне  $10^{-6}$  –  $10^{-4}$  моль/л; погрешности анализа имеют систематический характер и при правильном выборе  $X_{\text{ст}}$  не превышают по модулю 30 % отн.

Известно, что любые оценки  $c_{\Sigma}$ , полученные путем пересчета  $A_{\Sigma}$  на стандартное вещество  $X_{\text{ст}}$ , метрологически некорректны [9, 10]. Измерение суммарного содержания однотипных аналитов в единицах другой физической величины (концен-

трации  $X_{\text{ст}}$ ) не только нарушает принцип единства измерений, но и повышает неопределенность результатов анализа. Это относится и к методике [8]. Нужны более корректные способы оценки  $c_{\Sigma}$ , не требующие пересчета на  $X_{\text{ст}}$ . В частности, можно измерять обобщенные сигналы при нескольких длинах волн, а затем находить  $c_{\Sigma}$  по обращенной многомерной градуировке [11, 12]. В последние годы этот подход успешно применялся при определении суммарных содержаний углеводов [13], углеводородов [14], антоцианинов [15] и других групп однотипных органических соединений. Для определения суммарного содержания токсичных фенолов в природных или сточных водах многомерные градуировки (МГ) ранее не использовали. Возможность точной оценки  $c_{\Sigma}$  этим способом требует экспериментальной проверки, что и было целью наших исследований. Обобщенные сигналы измеряли по методике [8], рассчитывали многомерные градуировки и оптимизировали их, а затем анализировали многокомпонентные водные растворы фенолов разного, но априорно известного состава. Применение оптимизированной методики в анализе природных и сточных вод разного типа будет рассмотрено в следующей статье.

## Экспериментальная часть

*Объекты исследования.* Использовали 8 индивидуальных фенольных соединений, содержащих от 1 до 3 гидроксильных групп (табл. 1).

**Таблица 1.** Индивидуальные фенольные соединения, использованные в ходе эксперимента

**Table 1.** Individual phenol compounds used in the experiment

Название	Обозначение	Формула	ПДК, мг/л [16]
Фенол (Phenol)	Ф (Ph)	$C_6H_5OH$	0,001
<i>m</i> -Крезол ( <i>m</i> -Cresol)	МК (MC)	$C_6H_4(CH_3)OH$	0,004
Гваякол (Guaiacol)	ГВ (G)	$C_6H_4(OCH_3)OH$	0,05
1-Нафтол (1-Naphthol)	Н1 (N1)	$C_{10}H_7OH$	0,1
Пирокатехин (Pyrocatechin)	ПК (P)	$C_6H_4(OH)_2$	0,1
Резорцин (Resorcinol)	РЗ (R)	$C_6H_4(OH)_2$	0,1
Пирогаллол (Pyrogallol)	ПГ (PG)	$C_6H_3(OH)_3$	0,1
2-Нафтол (2-Naphthol)	Н2 (N2)	$C_{10}H_7OH$	0,4

Исходные водные или водно-спиртовые растворы фенолов готовили по точным навескам реактивов (хч) без дополнительной очистки. Рабочие растворы готовили в день эксперимента, разбавляя исходные дистиллированной водой.

Модельные смеси (окрашенные многокомпонентные водные растворы) готовили, смешивая рассчитанные объемы исходных растворов разных фенолов и диазотирующие реагенты. Единичные смеси содержали от 2 до 5 индивидуальных фенолов, причем молярные соотношения разных фенолов в их смеси не превышали 10:1, а суммарные содержания фенолов ( $c_{\Sigma}$ ) находились в интервале от 15 до 70 мкмоль/л. Здесь и далее значения  $c_{\Sigma}$  указаны в конечном разбавлении, т.е. после перевода фенолов в азокрасители. Всего было приготовлено более 60 окрашенных растворов с известными значениями  $c_{\Sigma}$ . Часть смесей (обучающая выборка) использовали для построения многомерных градуировок. Эти смеси содержали Ф, Н1, ГВ и РЗ (табл. 2). Тот же качественный состав, но другие соотношения компонентов имели смеси первой тест-выборки, которые использовали для проверки и сравнения эффективности разных градуировок.

В состав смесей для формирования второй тест-выборки включали как вышеперечисленные, так и другие фенолы, а именно МК, Н2, ПК и ПГ. Смеси из третьей тест-выборки содержали только последние четыре фенола (табл. 3). Каждая тест-выборка содержала 7 смесей известного состава. Таким образом, в отличие от ряда аналогичных исследований, при проверке новой методики группового анализа сознательно использовали смеси не только того же, но и иного качественного состава, чем при формировании математической модели.

**Таблица 2.** Состав некоторых модельных смесей, использованных для формирования обучающих выборок

**Table 2.** The composition of some model mixtures used to form training sets

Номер смеси	$c_i$ , мкмоль/л				$c_{\Sigma}$ , мкмоль/л
	Ф	Н1	ГВ	РЗ	
1	15,1	—	5,0	10,0	30,1
2	—	5,0	10,0	—	15,0
3	15,1	—	—	10,0	25,1
4	—	20,0	10,0	10,0	40,0
5	15,1	15,1	25,0	—	55,2
6	15,1	10,0	5,0	15,0	45,1
7	30,2	15,0	10,0	10,0	65,2

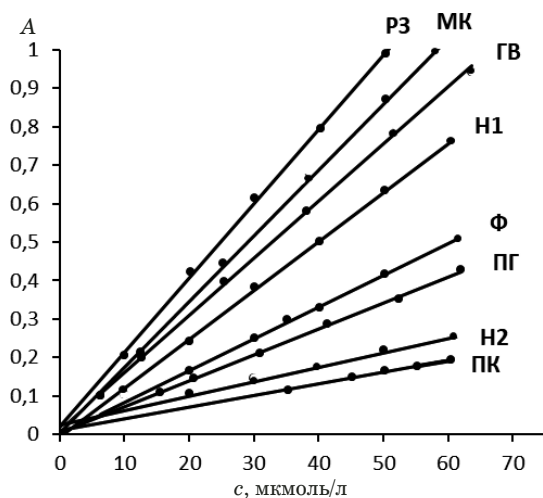
*Методика эксперимента.* Для перевода индивидуальных фенолов в азокрасители в мерную колбу объемом 50,00 см<sup>3</sup> вводили 5,0 см<sup>3</sup> 0,1 М раствора NaHCO<sub>3</sub> (для создания pH = 7,4), дистиллированную воду до 2/3 объема колбы и V, см<sup>3</sup>, рабочего раствора исследуемого фенола. Добавляли 1,0 см<sup>3</sup> раствора ДСК с концентрацией 5,0 · 10<sup>-3</sup> моль/л, приготовленного из реактива чда по методике [17], доводили объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивали. Значения V выбирали с таким расчетом, чтобы оптические плотности фотометрируемых растворов ( $A_{\Sigma}$ ) в области 350 – 410 нм входили в интервал от 0,1 до 1,0 единиц. Через  $\tau = 10$  мин после добавления ДСК спектр поглощения приготовленных растворов регистрировали с использованием спектрофотометра СФ-2000 в кварцевых кюветах ( $l = 1,00$  см), раствором сравнения служил холостой раствор. Значения  $A_{\Sigma}$  измеряли при нескольких ( $m$ ) заранее выбранных аналитических длинах волн (АДВ). Аналогичным об-

**Таблица 3.** Результаты анализа модельных смесей из разных тест-выборок

**Table 3.** Results of analysis of phenol mixtures from various test-sets

Номер тест-выборки	Номер смеси	Компоненты смеси								Введено $c_{\Sigma}$ , мкмоль/л	Найдено $c_{\Sigma}^*$ , мкмоль/л	$\delta c$ , %
		Ф	Н1	ГВ	РЗ	МК	Н2	ПК	ПГ			
1	11	–	–	+	+	–	–	–	–	15,0	14,6	–2,7
	12	+	+	–	–	–	–	–	–	25,1	25,4	1,2
	13	+	+	–	+	–	–	–	–	35,2	31,5	–10,5
2	21	+	+	+	–	+	–	+	–	50,7	57,5	13,4
	22	–	–	–	+	+	+	–	–	45,0	32,5	–27,8
	23	+	–	+	–	–	–	–	+	45,8	23,5	–48,7
3	28	–	–	–	–	+	–	+	+	55,6	13,1	–76,4
	29	–	–	–	–	+	+	–	+	45,5	18,0	–60,4
	30	–	–	–	–	–	+	+	+	67,3	16,4	–75,6

Примечание. Все смеси проанализированы с помощью одной и той же многомерной градуировки. Для каждой смеси приведены усредненные результаты трех параллельных определений.



**Рис. 1.** Одномерные градуировочные зависимости для определения индивидуальных фенолов в виде азокрасителей ( $pH = 7,4$ ,  $\tau = 10$  мин,  $\lambda = 380$  нм)

**Fig. 1.** Univariate calibrations for the determination of individual phenols as azodyes ( $pH = 7,4$ ,  $\tau = 10$  min,  $\lambda = 380$  nm)

разом готовили и фотометрировали многокомпонентные окрашенные растворы. Спектры каждого окрашенного раствора регистрировали трижды, полученные при одной и той же АДВ значения  $A_{\Sigma}$  усредняли. Обобщенные сигналы имели хорошую сходимость: при повторном измерении оптической плотности одного раствора на любой АДВ  $S_r < 1\%$ , при повторном приготовлении растворов  $S_r < 3\%$ . Более детально формирование и измерение обобщенных сигналов описаны в статье [8]. Проверку аддитивности обобщенных сигналов проводили по 3S-критерию [18].

**Построение многомерных градуировок.** Обращенные многомерные градуировки строили с помощью программного пакета Microsoft Excel, используя формулу

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

где  $c_{\Sigma_i}$  — суммарная концентрация фенолов в  $i$ -й смеси;  $A_{ij}$  — оптическая плотность  $i$ -й смеси при  $j$ -й АДВ;  $b_j$  — регрессионный коэффициент при  $j$ -й АДВ. Суммирование вели по всем АДВ, число которых в ходе эксперимента целенаправленно изменяли от 3 до 10. Использование экспериментальных данных по  $n$  смесям обучающей выборки позволяло сформировать переопределенную систему линейных уравнений, которую решали относительно коэффициентов методом МНК (алгоритм OLS [11]), применяя программный пакет Microsoft Excel. Найденные значения  $b_j$  подставляли в формулу (1), получая искомую градуировку.

ку. Так, при  $m = 7$  и  $n = 10$  получили следующую регрессию:

$$c_{\Sigma} = 115,37A_{350} + 49,13A_{360} - 12,270A_{370} - 214,2A_{380} + 114,10A_{390} - 16,476A_{400} + 39,85A_{410}. \quad (2)$$

Подстановка в полученные уравнения значений  $A_j$ , характеризующих очередную пробу, приводила к результатам ( $c_{\Sigma}^*$ ), близким к суммарному содержанию фенолов в этой пробе с учетом ее разбавления в ходе анализа. Естественно, при изменении  $m$  и/или  $n$  мы получали несколько иные градуировки и несколько другие значения  $c_{\Sigma}^*$  для тех же смесей.

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

$$\delta c(\%) = 100 \frac{c_{\Sigma}^* - c_{\Sigma}}{c_{\Sigma}}. \quad (3)$$

При повторном фотометрировании одной и той же смеси получали хорошо воспроизводимые значения  $c_{\Sigma}^*$  ( $S_r < 2\%$ ). Обобщенную погрешность анализа разных смесей, входящих в некоторую тест-выборку и проанализированных с помощью некоторой градуировки, характеризовали параметрами RMSEC и RMSEP [11], выраженными в мкмоль/л, а также в % от среднего содержания фенолов в данной выборке. Оба параметра рассчитывали по формуле:

$$RMSEP = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (c_{\Sigma_i}^* - c_{\Sigma_i})^2}. \quad (4)$$

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

Для оптимизации параметров  $m$  и  $n$  сопоставляли значения RMSEC или RMSEP, полученные с помощью разных моделей для первой тест-выборки. Учитывали также максимальные значения погрешностей анализа единичных смесей.

## Обсуждение результатов

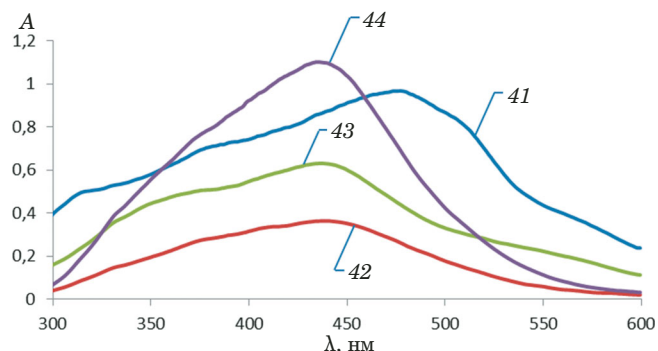
Как было установлено нашими предшественниками и подтверждено в ходе данного исследования, фенольные токсиканты в нейтральных водных растворах под действием ДСК образуют устойчивые азокрасители, хорошо поглощающие свет в ближней УФ-области спектра. Оптические плотности растворов этих азокрасителей в диа-

пазоне концентраций  $10^{-5}$  –  $10^{-4}$  моль/л прямо пропорциональны концентрации исходных фенолов (рис. 1). Молярные коэффициенты поглощения разных азокрасителей ( $\epsilon$ ) при одной и той же длине волны различаются, но в области 350 – 410 нм являются величинами одного порядка. Для использованного набора фенолов соотношение  $T = \epsilon_{\max}/\epsilon_{\min}$  не превышает 7 единиц.

Отклонения от аддитивности аналитических сигналов при выбранных АДВ в подавляющем большинстве случаев оказались статистически незначимыми, а в остальных — не превышали 5 % отн. Сравнительно невысокий уровень внутригрупповой селективности и приблизительная аддитивность сигналов обеспечивают возможность правильной оценки  $c_{\Sigma}$  в пересчете на стандартное вещество [8]. С другой стороны, указанные особенности фенолов и соответствующих им азокрасителей позволяют быстро строить многомерные линейные модели и применять их для определения суммарного содержания фенолов по спектру соответствующей смеси. Примеры спектров поглощения смесей фенолов после перевода компонентов в азокрасители показаны на рис. 2.

*Выбор оптимальной математической модели.* Чтобы выбрать математическую модель, связывающую суммарные концентрации фенолов и их обобщенные сигналы, провели две серии опытов. В первой серии регистрировали спектры поглощения семи модельных смесей из обучающей выборки в интервале от 350 до 410 нм. Обобщенные сигналы измеряли при разных АДВ, последовательно увеличивая их число от  $m = 3$  до  $m = 10$ . В полученные уравнения регрессии подставляли значения  $A_{ij}$  смесей из первой тест-выборки. Для каждой смеси рассчитывали значения  $c_{\Sigma}^*$ , находили относительные погрешности группового анализа ( $\delta c_i$ ), а затем рассчитывали обобщенную погрешность анализа этих смесей (RMSEP). Как и следовало ожидать, при фиксированном объеме обучающей выборки единичные погрешности и значения RMSEP уменьшались по мере увеличения числа АДВ. Достаточно правильные результаты (RMSEP  $\approx 10$  % от среднего содержания фенолов) получали начиная с  $m = 7$ . Дальнейшее увеличение числа АДВ не дает заметного выигрыша в точности результатов, но усложняет методику, а поэтому нецелесообразно.

Во второй серии опытов число и набор используемых АДВ не меняли ( $m = 7$ ), но варьировали параметр  $n$  от 5 до 16. Увеличение числа модельных смесей в обучающей выборке вначале приводило к снижению погрешностей группового анализа, а затем — к их росту (вероятно, вследствие накопления случайных погрешностей). Минимальное значение RMSEP, равное 7,8 % от среднего содержания фенолов в первой



**Рис. 2.** Спектры поглощения продуктов взаимодействия смесей фенолов с ДСК ( $C_{ДСК} = 100$  мкмоль/л, pH = 7,4,  $\tau = 10$  мин): 41 — Н1 + Н2 + РЗ + ГВ, 59,8 мкмоль/л; 42 — РЗ + ГВ, 15,3 мкмоль/л; 43 — Ф + Н1 + РЗ, 34,9 мкмоль/л; 44 — Ф + РЗ + ГВ, 45,4 мкмоль/л)

**Fig. 2.** Absorption spectra of phenol mixtures after their interaction with DSA ( $C_{DSA} = 100$   $\mu$ M/L, pH = 7.4,  $\tau = 10$  min): 41 — N1 + N2 + R + G, 59.8  $\mu$ M/L; 42 — R + G, 15.3  $\mu$ M/L; 43 — Ph + N1 + R, 34.9  $\mu$ M/L; 44 — Ph + R + G, 45.4  $\mu$ M/L)

тест-выборке, наблюдалось при  $n = 10$ . Для дальнейшего применения была выбрана многомерная градуировка, полученная при  $m = 7$  и  $n = 10$  (см. формулу (2)). Суммарные содержания фенолов в смесях из тест-выборки № 1 с помощью этой градуировки определяли с единичными погрешностями, не превышавшими 13 % отн. (по модулю).

Для сравнения те же смеси анализировали по методике [8], выражая результат в пересчете на лучшее стандартное вещество (1-нафтол), т.е. в виде интегрального показателя (ИП). В этом случае единичные погрешности доходили до 23 % отн., а параметр RMSEP составлял 12,8 % от среднего содержания фенолов (табл. 4, верхняя строка). Видно, что, при одинаковом качественном составе исследуемых проб и смесей из обучающей выборки переход от расчета ИП к использованию обращенной многомерной градуировки снижает погрешности определения суммы фенолов примерно вдвое. Отметим, что при определении суммы углеводов или суммы аренов переход от ИП к МГ дает еще больший выигрыш в точности [14, 19].

Очевидно, замена метрологически некорректной операции (расчета ИП) расчетом суммарного содержания фенолов с помощью обращенной МГ должна будет повысить и точность результатов анализа природных и сточных вод. Разработка соответствующих методик уже начата. Основной проблемой при этом является выбор оптимального состава обучающей выборки.

*Влияние качественного состава фенольных смесей на точность анализа.* Известно, что качественный состав градуировочных образцов должен отвечать составу анализируемых проб. Однако сформировать обучающую выборку,

**Таблица 4.** Максимальные (по модулю) и обобщенные погрешности группового анализа фенольных смесей разного состава

**Table 4.** Maximum (in modulo) and generalized errors of group analysis for phenol mixtures of different compositions

Номер тест-выборки	Максимальные значения единичных погрешностей		RMSEP, в % от $c_{\text{ср}}$	
	МГ	ИП	МГ	ИП
1	13,0	22,7	7,8	12,8
2	69,7	44,2	37,1	22,5
3	80,7	60,4	78,7	55,4

включающую все компоненты будущих проб, удастся далеко не всегда. Это возможно, например, в количественном анализе синтетических лекарственных препаратов, содержащих известные наборы компонентов, но невозможно в анализе тяжелых нефтепродуктов [11]. При раздельном определении компонентов с помощью многомерной градуировки наличие в пробе посторонних веществ, относящихся к той же группе аналитов, но не учтенных при построении этой градуировки, приводит к появлению систематических погрешностей [20]. Влияние того же фактора на результаты группового анализа трудно предсказуемо и мало изучено [19, 21]. Подобрать состав обучающей выборки для определения суммы фенолов в природных и сточных водах трудно, так как качественный состав фенольных смесей в таких водах сильно зависит от типа воды и источника ее загрязнения фенолами [22, 23].

В ходе настоящего исследования следовало установить, в какой степени будут искажаться результаты группового анализа при несовпадении состава исследуемых проб и смесей, используемых для построения упрощенной многомерной градуировки. Сравнение результатов анализа разных тест-выборок показывает (см. табл. 4), что присутствие «посторонних» фенолов существенно повышает абсолютные значения систематических погрешностей группового анализа. Это происходит как при расчете ИП, так и при использовании упрощенных МГ, причем в таких случаях использование МГ может привести к даже большему (по модулю) погрешностям, чем расчет ИП. Аналогичный вывод ранее был сделан при изучении влияния посторонних соединений на результаты определения суммы аренов [19].

Влияние «посторонних» фенолов на результаты группового анализа объясняется различиями в коэффициентах чувствительности при определении разных фенолов в форме азокрасителей (см. рис. 1). Так, МК в области 360 – 410 нм определяется с такой же или чуть большей чувстви-

тельностью, чем фенолы, входившие в состав обучающей выборки. Поэтому наличие МК в смесях из тест-выборок 2 и 3 приводило к небольшим по модулю положительным погрешностям. Напротив, фенолы, медленно реагирующие с ДСК (Н2, ПГ и ПК), при 10-минутной экспозиции определяли с меньшей чувствительностью, чем компоненты обучающей выборки, поэтому наличие этих фенолов в пробах должно приводить к получению сильно заниженных результатов, что и наблюдалось в ходе проведенного эксперимента.

## Заключение

По итогам проведенного эксперимента можно сформулировать следующие выводы и практические рекомендации.

1. Подтверждена возможность определения суммарного содержания фенолов в виде азокрасителей. Установлено, что анализ многокомпонентных водных растворов, содержащих фенолы на уровне  $10^{-5}$  моль/л, может быть проведен метрологически корректным способом, основанным на построении обращенных многомерных градуировок.

2. С помощью обращенных многомерных градуировок можно получить значительно более правильные оценки суммарного содержания фенолов, чем путем расчета соответствующего интегрального показателя. После оптимизации числа аналитических длин волн и объема обучающей выборки единичные погрешности группового анализа смесей из тест-выборки по соответствующей многомерной градуировке не превышали 13 % отн., а обобщенная погрешность анализа (RMSEP) составляла 7,8 % от среднего содержания фенолов. При этом чувствительность, прецизионность и продолжительность анализа по новой методике близки к характеристикам традиционных методик оценки суммарного содержания фенолов.

3. Основной недостаток новой методики — чувствительность результата анализа к индивидуальному составу исследуемых проб. При наличии в пробе фенолов, не учтенных при построении упрощенной многомерной градуировки, систематические погрешности группового анализа резко возрастают. В таких случаях применение ИП может оказаться предпочтительным. Особенно опасно присутствие в пробе фенолов, определяемых с намного большей или намного меньшей чувствительностью, чем фенолы, использованные для построения МГ. Поэтому в состав обучающей выборки следует включать как можно более широкие наборы фенолов, в том числе соединения, определяемые с особо высокой и особо низкой чувствительностью. Эта рекомен-

дация подтверждена экспериментально с помощью многомерной градуировки, построенной по 10 модельным смесям, включающим все 8 использованных нами фенолов: суммарные содержания фенолов в модельных смесях из всех трех тест-выборок были определены довольно точно (единичные погрешности составляли менее 15 % отн., RMSEP = 8,5 %).

4. Применение многомерных градуировок для определения суммарного содержания фенолов в сточных, а также сильно загрязненных природных водах возможно и целесообразно. Следует лишь формировать многомерные градуировки в соответствии с ожидаемым составом фенольных смесей в соответствующих водах, выявляя методом ВЭЖХ их основные компоненты, а затем включать эти фенолы в состав обучающей выборки. Таким образом, для анализа вод разного типа потребуются разные многомерные градуировки. Альтернативным направлением методических исследований является устранение внутригрупповой селективности аналитических сигналов, что может привести к созданию единой градуировки.

## Благодарности

Авторы благодарят д.х.н. И. В. Власову и к.х.н. Н. С. Бриленок за консультации при проведении эксперимента и замечания при подведении итогов работы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьева Т. В., Терлецкая А. В., Куцевская Н. Ф. Стандартные и унифицированные методы определения фенолов в природных и питьевых водах и основные направления их совершенствования / Химия и технология воды. 2007. Т. 29. № 4. С. 370 – 390.
2. ИСО 6439:1990. Качество воды. Определение фенольного числа. Спектрометрические методы с применением 4-аминоантипирина после перегонки. — М., 1990. — 12 с.
3. ASTM D1783-01(2020). Standard Test Methods for Phenolic Compounds in Water. <https://www.astm.org/d1783-01r20.html> (дата обращения 04.06.2023).
4. Goerlitz D. F., Brown E. Methods for analysis of organic substances in water. — Washington: US Geological Survey, 1984. — 40 p. DOI: 10.3133/twri05A3\_1972
5. Хатмуллина Р. М., Сафарова В. И., Магасумова Д. Т. Определение ряда фенолов в поверхностных и сточных водах методом ВЭЖХ с электрохимическим детектированием / Башкирский хим. журн. 2008. Т. 15. № 3. С. 48 – 52.
6. 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.
7. Вершинин В. И., Сафарова В. И., Антонова Т. В., Хатмуллина Р. М. Надежность показателя «фенольный индекс» / Методы оценки соответствия. 2013. № 8. С. 22 – 26.
8. Бриленок Н. С., Бахарева М. В., Вершинин В. И. УФ-спектрометрическое определение суммы фенолов с применением диазотированной сульфаниловой кислоты / Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 6. С. 446 – 454. DOI: 10.7868/S0044450218060051

9. Baena J. R., Valcarcel M. Total indices in analytical sciences / Trends Anal. Chem. 2003. Vol. 22. N 10. P. 641 – 649. DOI: 10.1016/S0165-9936(03)01101-4
10. International Vocabulary of Metrology. Basic and general concepts and associated terms (VIM). 3rd ed. JCGM 200:2008.
11. Brereton R. G. Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry / Analyst. 2000. Vol. 125. N 11. P. 2125 – 2154. DOI: 10.1039/B003805I
12. Вершинин В. И. Методологические аспекты группового анализа органических веществ / Журн. аналит. химии. 2023. Т. 78. № 2. С. 129 – 143. DOI: 10.31857/S0044450223020147
13. Rambla F. J., Garrigues S., de la Guardia M. PLS-NIR determination of total sugar, glucose, fructose and sucrose in aqueous solutions of fruit juices / Anal. Chim. Acta. 1997. Vol. 344. P. 41 – 53. DOI: 10.1016/S0003-2670(97)00032-9
14. Vershinin V. I., Petrov S. V. The estimation of total petroleum hydrocarbons content in waste water by IR spectrometry with multivariate calibrations / Talanta. 2016. Vol. 148. P. 163 – 169. DOI: 10.1016/j.talanta.2015.10.076
15. Janik L. J., Cozzolino D., Damberg R., et al. The prediction of total anthocyanin concentration in red-grape homogenates using visible-near-infrared spectroscopy and artificial neural networks / Anal. Chim. Acta. 2007. Vol. 594. N 1. P. 107 – 118. DOI: 10.1016/j.aca.2007.05.019
16. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. — М.: Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ, 2003. — 154 с.
17. Whitlock L. R., Siggia S., Smola J. E. Spectrophotometric analysis of phenols and of sulfonates by formation of an azo dye / Anal. Chem. 1972. Vol. 44. N 3. P. 532 – 536. DOI: 10.1021/ac60311a021
18. Вершинин В. И., Власова И. В., Цюпко Т. Г. Выявление отклонений от аддитивности в спектрофотометрическом анализе неразделенных смесей / Методы и объекты химического анализа. 2010. Т. 5. № 4. С. 226 – 233.
19. Вершинин В. И., Абрамова А. Е. Определение суммы однотипных веществ с помощью интегральных показателей или многомерных градуировок при высокой внутригрупповой селективности сигналов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88. № 10. С. 5 – 12. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-10-5-12
20. Esbensen K. H. Multivariate Data Analysis — in Practice. An Introduction to Multivariate Data Analysis and Experimental Design. 5<sup>th</sup> Edition. — Woodbridge: Camo Process AS, 2004. — 588 p.
21. Власова И. В., Вершинин В. И. Спектрометрическое определение суммарного содержания однотипных аналитов с помощью традиционных многомерных градуировок / Журн. аналит. химии. 2022. Т. 77. № 1. С. 20 – 27. DOI: 10.31857/S0044450222010157
22. Хатмуллина Р. М., Сафарова В. И., Латышова В. З. Достоверность оценки загрязненности вод нефтяными углеводородами и фенолами с помощью некоторых интегральных показателей / Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 7. С. 545 – 551. DOI: 10.7868/S0044450218070095
23. Боголюбын К. Г., Москалюк Е. А., Костогоров Н. М. и др. Применение интегральных показателей качества сточных вод для внутрипроизводственного эколого-аналитического контроля производства целлюлозы / Химия растительного сырья. 2021. № 2. С. 343 – 352. DOI: 10.14258/jcprm.2021027871

## REFERENCES

1. Vorob'eva T. V., Terletskaia A. V., Kushchevskaya N. F. Standard and unified methods to determine the phenols in natural and waste water and the basic ways their development / Khim. Tekhnol. Vody. 2007. Vol. 29. N 4. P. 370 – 390 [in Russian].
2. ISO 6439:1990(E). Water quality. Determination of Phenol index. 4-Aminoantipyrine spectrometric methods after distilla-

- tion. <https://cdn.standards.iteh.ai/samples/12795/21d5440a9f474ce09fd682a4c8084387/ISO-6439-1990.pdf> (accessed June 4, 2023).
- ASTM D1783–01(2020). Standard Test Methods for Phenolic Compounds in Water. <https://www.astm.org/d1783-01r20.html> (accessed June 4, 2023).
  - Goerlitz D. F., Brown E.** Methods for analysis of organic substances in water. — Washington: US Geological Survey, 1984. — 40 p. DOI: 10.3133/twri05A3\_1972
  - Khatmullina R. M., Safarova V. I., Magasumova A. T., et al.** Determination of some phenols in water by HPLC method with electrochemical detection / Bashkir. Khim. Zh. 2008. Vol. 15. N 3. P. 48 – 52 [in Russian].
  - Tropykina L. V., Kartashova A. V., Zhylina I. V., Romanov P. V.** Reliability and informatic content of phenolic index / Metody Otsenki Sootv. 2012. N 12. P. 27 – 30 [in Russian].
  - Vershinin V. I., Safarova V. I., Antonova T. V., Khatmullina R. M.** Reliability of the Assessment for indicator “phenolic index” / Metody Otsenki Sootv. 2013. N 8. P. 22 – 26 [in Russian].
  - Brilenok N. S., Bakhareva M. V., Vershinin V. I.** UV-Spectrometric Determination of Total Phenols Using Diazotized Sulfanilic Acid / J. Anal. Chem. 2018. Vol. 73. N 6. P. 551 – 559. DOI: 10.1134/S1061934818060047
  - Baena J. R., Valcarcel M.** Total indices in analytical sciences / Trends Anal. Chem. 2003. Vol. 22. N 10. P. 641 – 649. DOI: 10.1016/S0165-9936(03)01101-4
  - International Vocabulary of Metrology. Basic and general concepts and associated terms (VIM). 3rd ed. JCGM 200:2008.
  - Brereton R. G.** Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry / Analyst. 2000. Vol. 125. N 11. P. 2125 – 2154. DOI: 10.1039/B003805I
  - Vershinin V. I.** Methodological Aspects of the Group Analysis of Organic Substances / J. Anal. Chem. 2023. Vol. 78. N 2. P. 162 – 174. DOI: 10.1134/S1061934823020144
  - Rambla F. J., Garrigues S., de la Guardia M.** PLS-NIR determination of total sugar, glucose, fructose and sucrose in aqueous solutions of fruit juices / Anal. Chim. Acta. 1997. Vol. 344. P. 41 – 53. DOI: 10.1016/S0003-2670(97)00032-9
  - Vershinin V. I., Petrov S. V.** The estimation of total petroleum hydrocarbons content in waste water by IR spectrometry with multivariate calibrations / Talanta. 2016. Vol. 148. P. 163 – 169. DOI: 10.1016/j.talanta.2015.10.076
  - Janik L. J., Cozzolino D., Damberg R., et al.** The prediction of total anthocyanin concentration in red-grape homogenates using visible-near-infrared spectroscopy and artificial neural networks / Anal. Chim. Acta. 2007. Vol. 594. N 1. P. 107 – 118. DOI: 10.1016/j.aca.2007.05.019
  - Hygienic guidelines GN 2.1.5.1315-03. Maximum permissible concentrations (MPC) of chemical substances in waters. — Moscow: Russian Register of potentially dangerous chemical substances, 2003. — 154 p. [in Russian].
  - Whitlock L. R., Siggia S., Smola J. E.** Spectrophotometric analysis of phenols and of sulfonates by formation of an azo dye / Anal. Chem. 1972. Vol. 44. N 3. P. 532 – 536. DOI: 10.1021/ac60311a021
  - Vershinin V. I., Vlasova I. V., Tsytko T. G.** Exposure of deviations from additivity in the spectrophotometric analysis of un-separated mixtures / Met. Ob'ekty Khim. Anal. 2010. Vol. 5. N 4. P. 226 – 233 [in Russian].
  - Vershinin V. I., Abramova A. E.** Summary determination of similar substances with total indices or multivariate calibrations for strong intragroup selectivity of signals / Industr. Lab. Diagn. Mater. 2022. Vol. 88. N 10. P. 5 – 12 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-10-5-12
  - Esbensen K. H.** Multivariate Data Analysis — in Practice. An Introduction to Multivariate Data Analysis and Experimental Design. 5<sup>th</sup> Edition. — Woodbridge: Camo Process AS, 2004. — 588 p.
  - Vlasova I. V., Vershinin V. I.** Spectrometric Determination of the Total Concentration of Single-Type Analytes Using Conventional Multidimensional Calibrations / J. Anal. Chem. 2022. Vol. 77. N 1. P. 35 – 42. DOI: 10.1134/S1061934822010142
  - 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
  - Bogolitsyn K. G., Moskalyuk E. A., Kostogorov N. M., et al.** Application of integral quality indicators of wastewaters in production ecological and analytical control of cellulose production / Khim. Rast. Syr'ya. 2021. N 2. P. 343 – 352 [in Russian]. DOI: 10.14258/jcprm.2021027871