

УДК 543.635

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ГРУППОВОГО АНАЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

© 2023 г. В. И. Вершинин*

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского
просп. Мира, 55а, Омск, 644077 Россия

*e-mail: vyvershinin@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.07.2022 г.

После доработки 19.08.2022 г.

Принята к публикации 22.08.2022 г.

В объектах сложного состава обычно присутствуют однотипные органические соединения, молекулы которых различаются по составу и строению, но обладают общими признаками (структурными, функциональными, химико-аналитическими и др.), которые не характерны для других соединений. Суммарные содержания однотипных соединений являются показателями группового состава исследуемого объекта. Методики их определения широко применяются в контрольно-аналитических и исследовательских лабораториях. К концу XX века сложился особый вид химического анализа — *групповой анализ* (ГА). Важным частным случаем ГА предлагается считать *структурно-групповой анализ* (СГА). К сожалению, методологические и метрологические аспекты ГА и СГА недостаточно изучены. Не сложилась в этой области и общепризнанная система терминов. В статье рассмотрены терминология и история ГА, принципы формирования групп и способы оценки суммарных содержаний. Выделены нерешенные проблемы ГА. Это — неопределенность качественного состава групп, затрудняющая интерпретацию результатов группового анализа, а также внутригрупповая селективность и неаддитивность аналитических сигналов. Рассмотрены возможные пути решения этих проблем.

Ключевые слова: групповой анализ, структурно-групповой анализ, принципы формирования групп, расчеты суммарных содержаний, интегральные показатели, многомерные градуировки, неопределенность результатов анализа.

DOI: 10.31857/S0044450223020147, EDN: CDSVHS

Групповой анализ (ГА) — один из видов химического анализа. Он применяется в аналитическом контроле объектов окружающей среды, биообъектов, нефтепродуктов и пищевых продуктов, а также при исследовании состава других объектов. В ходе ГА измеряют обобщенные сигналы однотипных органических соединений, присутствующих в пробе, и рассчитывают суммарное содержание этих соединений (показатель группового состава). Интерес к ГА в последние годы возрос. Тем не менее методологические и метрологические аспекты ГА слабо изучены. Этот вид анализа не рассматривается в учебной литературе (кроме учебника [1]) и недостаточно известен многим аналитикам. В этой области не разработана даже единая терминология.

Цели настоящей статьи — предложения по терминологии ГА, обзор истории и основных вариантов ГА, выявление проблем, возникающих при разработке методик ГА, и обсуждение возможных путей их решения.

ПРЕДЛОЖЕНИЯ ПО ТЕРМИНОЛОГИИ

В общей методологии науки групповым анализом называют способ исследования сложных систем, включающий их мысленное расчленение на широкие группы компонентов [2]. Компоненты единичной группы должны иметь тождественные или близкие значения некоторых признаков (дескрипторов), отличаясь по ним от компонентов других групп. Представители частных наук (математики, психологи, социологи и др.) по-разному конкретизируют понятие “групповой анализ”. В рамках аналитической химии предлагается считать групповым анализом (*group analysis*) *совокупность методик обнаружения и/или суммарного количественного определения органических соединений, имеющих некоторые общие признаки*. Эти соединения следует считать компонентами искомой группы. Единичный объект анализа обычно содержит не все компоненты искомой группы, а наборы компонентов, присутствующих в разных объектах (пробах), могут сильно различаться.

Качественный групповой анализ — это проверка присутствия каких-либо компонентов группы без их опознания. Методики обнаружения некоторых групп органических соединений были созданы еще в XIX веке (проба Бейльштейна, реакция серебряного зеркала и др.). Теперь качественный ГА применяют редко, далее он рассматриваться не будет.

Количественный групповой анализ — это определение суммарных содержаний одной или нескольких групп однотипных соединений, входящих в состав исследуемого объекта [3]. Так, в сыворотке крови определяют суммарное содержание белков; в пищевых продуктах — суммарные содержания белков, жиров и углеводов, а в нефтепродуктах — суммарные содержания алканов, аренов, нафтен и олефинов [4]. Внутри этих широких групп выделяют более узкие совокупности однотипных соединений. Так, кроме суммарного содержания всех белков, в биообъектах дополнительно определяют суммарные содержания альбуминов и глобулинов. Внутри группы глобулиновых белков выделяют подгруппу гамма-глобулинов и т.п. Таким образом, показатели группового состава исследуемых объектов можно определять, нормировать и контролировать на разных иерархических уровнях.

В качестве показателей группового состава часто используют не суммарные содержания однотипных соединений, а их приблизительные оценки — интегральные показатели (ИП). Термин *интегральный показатель (total index)* означает приблизительную оценку суммарного содержания однотипных соединений, найденную путем пересчета их обобщенного аналитического сигнала на некоторое стандартное вещество. Примеры ИП: фенольный и углеводородный индексы, показатели ХПК и БПК, кислотное и бромное число, “общий белок” и др. [1, 5]. Как будет показано далее, измерение интегральных показателей — наиболее распространенный, но далеко не единственный способ проведения ГА.

Следует оговориться, что интегральными показателями часто называют и величины, не связанные с групповым химическим анализом. Примером могут быть интегральные показатели экологической эффективности [6].

Термин *групповой анализ* не ограничен ни природой объектов анализа, ни природой аналитов, ни природой дескрипторов. Однотипные соединения можно объединять в группы и отличать от компонентов других групп как по структурным, так и по функциональным, химико-аналитическим и другим признакам. Следует признать, что термин *групповой анализ* аналитики используют довольно редко. Более популярен термин “*структурно-групповой анализ*” (СГА, *structural group analysis*), хотя по определению он ограничен при-

родой дескрипторов (компоненты группы должны иметь близкую структуру молекул [7]). Термин СГА преимущественно используют в публикациях и нормативных документах, относящихся к изучению состава нефти и нефтепродуктов. Однако определение фракционного состава нефтепродуктов к СГА не относят [8], поскольку любая фракция содержит соединения с близкими температурами кипения, но несходной структурой молекул. В ходе группового анализа белков или гуминовых веществ группы однотипных соединений также выделяют не по структуре соответствующих молекул, а по свойствам аналитов (растворимости и/или электрофоретической подвижности) [9].

Понятия ГА и СГА многие специалисты различают [8], а другие считают синонимами [7]. Вероятно, *структурно-групповой анализ следует считать одним из видов группового анализа, его частным случаем*. Предлагается следующая дефиниция: СГА — это *определение суммарных содержаний одной или нескольких групп соединений, имеющих общие структурные признаки, входящих в состав исследуемого объекта и совместно формирующих аналитические сигналы*.

Надо отметить, что иногда термин СГА используют в более широком и даже в совершенно ином смысле, не связывая его с определением показателей группового состава. Примером могут быть исследования структуры и свойств функциональных групп ионообменников [10]. Иногда же термин СГА неоправданно сужают, сводя его к одному из способов расчета показателей группового состава, а именно к расчету доли атомов углерода, входящих во фрагменты заданного типа [2, 8].

К групповому анализу близок еще один вид анализа органических веществ, а именно *функциональный анализ (ФА, functional group analysis)*. Как указывал Ю.А. Клячко [11], в рамках ФА решают две основные задачи: 1) подтверждение предполагаемого строения некоторого соединения; 2) определение соединений известного строения в смеси продуктов органического синтеза. Основное внимание всегда уделялось первой задаче [12, 13]. Для этого опознавали функциональные группы, входящие в состав молекул синтезированного соединения, и количественно определяли их. К ГА эта задача не имеет отношения, так как объектами ГА являются не индивидуальные соединения, а их многокомпонентные смеси. Решая же вторую задачу, специалисты в области ФА разрабатывали методики определения *единичных* соединений, содержащих некоторую функциональную группу. Как правило, суммарное содержание этих соединений не определяли. Поэтому трудно согласиться с авторами, считающими ФА частью СГА [7] или отождествляющими эти виды анали-

Таблица 1. Классификация видов химического анализа по природе объектов определения [15]

Вид анализа	Объекты определения (аналиты)	Примеры	Области преимущественного применения
Изотопный	Атомы с заданными значениями заряда ядра и массового числа (изотопы)	^{137}Cs , ^{235}U	Атомная энергетика, контроль загрязнения окружающей среды, медицина, археология
Элементный	Атомы с заданными значениями заряда ядра (элементы)	Cs, Sr, U, Cr, Fe, Hg	Повсеместно
Вещественный	Атомы (ионы) элемента в заданной форме (степени окисления)	Cr(III), Fe^{2+} , сера сульфатная	Химическая технология, экомониторинг, металлургия, геология и др.
Молекулярный	Молекулы с заданной структурой	Бензол, глюкоза, этанол	Химическая технология, медицина, фармакология, экомониторинг и др.
Групповой (включая СГА)	Совокупности разных молекул с заданным набором признаков	Арены, смолы, углеводы, ПАВ, фенольные антиоксиданты	Нефтепереработка, пищевая промышленность, медицина, экологический мониторинг
Фазовый	Отдельная фаза в составе твердого вещества	Графит, кварц	Металлургия, геология, технология строительных материалов

за [14]. Вероятно, следует считать ФА особым видом молекулярного анализа, принципиально отличающимся от любых вариантов ГА.

Все изложенное выше указывает на необходимость обсуждения русскоязычной терминологии ГА и выработки рекомендаций Научного совета РАН по аналитической химии.

Не менее важно понять место ГА в общей структуре видов и методов анализа. В конце XX века сформировалась классификация видов анализа, учитывающая природу аналитов (см. учебники [14, 15]). В рамках этой классификации основные виды анализа отвечают разным уровням структурирования материи (табл. 1). Если в ходе молекулярного анализа определяют одинаковые молекулы, то в групповом – совокупности *разных* молекул, имеющих некоторые общие признаки. Таким образом, ГА принципиально отличен от молекулярного анализа. Как отдельный вид анализа, ГА имеет свой набор *методов*, оптимальных или хотя бы пригодных для измерения обобщенных сигналов неидентичных молекул. Здесь не нужны высокоселективные методы (масс-спектрометрические, ферментативные и т. п.). Подходят малоселективные методы, особенно спектрометрия в ИК-, УФ- или видимой области. Пригодны также гравиметрия, титриметрия, кондуктометрия, рефрактометрия и некоторые другие методы.

Как отдельный вид анализа, групповой анализ должен иметь собственные теоретические осно-

вы. Теория ГА только создается, но уже ясно, что ее предметами должны быть: формирование групп однотипных соединений, измерение обобщенных сигналов, расчеты суммарных содержаний, источники неопределенности результатов и способы ее снижения [5]. В рамках молекулярного анализа эти вопросы не рассматривались, так как для раздельного определения индивидуальных органических соединений они неактуальны.

ИСТОРИЯ ГРУППОВОГО АНАЛИЗА

История ГА началась с попыток изучения состава минералов и природных вод методом фракционной кристаллизации (Р. Бойль, Т. Бергман). Раствор пробы поочередно обрабатывали реагентами-осадителями, в осадок переходили смеси однотипных соединений [16]. Взвешивание этих осадков позволило бы установить групповой состав исследуемых объектов. Однако Г. Розе, К.Р. Фрезениус и другие аналитики XIX века рассматривали совместное выделение однотипных веществ (в частности, сульфидов) лишь как одну из стадий качественного элементного анализа. Суммарные содержания разных неорганических веществ или разных элементов количественно определяли очень редко. Групповой анализ изначально развивался как инструмент исследования состава многокомпонентных органических веществ. Необходимость ГА была осознана во второй половине XIX века в связи с началом

промышленной переработки нефти. Работы К. Шорлеммера, К. Энглера, Д.И. Менделеева, В.В. Марковникова, С.С. Наметкина и других химиков того времени позволили выделить и изучить множество индивидуальных углеводородов (УВ). Так, только из бензиновой фракции пенсильванской нефти были выделены десятки индивидуальных УВ, отнесенных к трем структурным группам (алканы, циклоалканы, арены). Стало понятно, что индивидуальный состав нефтепродуктов слишком сложен, а свойства индивидуальных УВ слишком близки, чтобы при переработке нефти руководствоваться данными о природе и содержании отдельных УВ. Нужно было развивать структурно-групповой анализ!

Первые методики СГА нефти и нефтепродуктов появились в начале XX века. Группы однотипных компонентов выделяли из узких фракций (дистиллятов), полученных при перегонке нефти. Одним из вариантов СГА стал так называемый SARA-анализ (Saturates, Aromatics, Resins, Asphaltenes), разработанный У. Ричардсоном в 1908 г. Для разделения указанных групп использовали различия в полярности и растворимости их компонентов [17]. Несколько ранее (1900) Д.Т. Дей предложил разделять группы УВ, учитывая различия в адсорбционных свойствах. Он пропускал дистилляты через колонки, заполненные фуллеровой землей, выделяя группы структурно-однотипных соединений, в частности ароматические УВ [16]. Со временем колоночную хроматографию стали применять не только для изучения группового состава нефтей, но и для контроля технологических процессов, связанных с получением и переработкой легких нефтепродуктов. Примером может быть стандартная методика определения группового состава бензинов методом ГЖХ [18]. Эту задачу решают и без разделения УВ, применяя экспрессные методики, основанные на регистрации и математической обработке спектра поглощения исследуемого бензина в ближней ИК-области [19].

Групповой анализ тяжелых нефтепродуктов представляет собой намного более трудную задачу. Дело в том, что тяжелые нефтепродукты содержат множество гибридных структур, одновременно включающих и бензольные кольца, и длинные цепочки метиленовых звеньев, и характерные для нафтенных пяти- или шестичленные циклы из тех же звеньев. Наличие гибридных структур мешает четкому разделению традиционных структурных групп. Поэтому еще в 1940-х годах были разработаны расчетные варианты СГА, не требующие разделения анализируемой фракции. Как правило, они были экспрессными, но не очень точными. Измеряя показатель преломления (n), плотность (d) и среднюю молекулярную массу (M), а затем подставляя результаты в заранее выведенные формулы, нефтяники вычисляли

показатели группового состава [20]. Теперь n - d - M анализ применяют редко, а для того чтобы охарактеризовать групповой состав тяжелых нефтепродуктов, вместо массовой доли тех или иных молекул рассчитывают массовые доли атомов углерода, входящих в те или иные структурные фрагменты молекул. Фрагментами могут быть бензольное кольцо, метильная или метиленовая группа и т.п. Определять содержания фрагментов можно методами ИК- или ЯМР-спектроскопии [21]. При этом не важно, в какие молекулы (обычные или гибридные) входит этот фрагмент. Найденные содержания фрагментов с близкой структурой суммируют и вычисляют доли атомов углерода, входящих в алифатические, алициклические и ароматические структуры [22]; они являются показателями структурно-группового состава тяжелых нефтепродуктов.

Групповой анализ других объектов развивался медленнее, чем анализ нефтепродуктов. Однотипные соединения в водах стали суммарно определять в 1940-х годах, а система аналитического контроля природных и сточных вод, включающая определение показателей группового состава, была сформирована лишь в 1960-х годах. Важную роль при этом сыграла деятельность Ю.Ю. Лурье [23]. Суммарные содержания кислот находили титриметрическим методом, выражая результат в моль-экв/л. Суммарные содержания легкоокисляемых органических соединений выражали в виде интегральных показателей ХПК или БПК. Разные группы токсикантов в водах определяли спектрометрическими методами [24]. Так, однотипные фенолы переводили в окрашенные соединения, применяя групповые фотометрические реагенты (обычно 4-аминоантипирин), а затем измеряли оптическую плотность раствора в видимой области. Суммарное содержание УВ находили преимущественно методом ИК-спектроскопии. Лишь в США сумму УВ в водах обычно определяли хроматографическими методами [25].

Большая группа исследователей разрабатывала методики ГА биообъектов. Еще в 1926 г. был разработан турбидиметрический метод определения суммарного содержания белков в биологических жидкостях [26], основанный на взаимодействии белков с сульфосалициловой кислотой (ССК). Простой и высокочувствительный метод ССК до сих пор применяют в практике, хотя он имеет важный недостаток: разные белки (альбумины, глобулины, липопротеины и т.п.) определяются с различной чувствительностью. В частности, чувствительность определения альбуминов вчетверо выше, чем глобулинов. Из-за внутригрупповой селективности сигналов результат ГА (показатель "общий белок") зависит от соотношения альбуминов и глобулинов, а оно непредсказуемо меняется от пробы к пробе. Со временем общий белок стали определять, ис-

пользуя менее селективные реагенты, например пирогаллоловый красный [27]. Внутригрупповая селективность сигналов, с которой аналитики впервые столкнулись при определении показателя “общий белок”, позднее была выявлена и в других вариантах ГА [28].

В конце XX века аналитики стали уделять большое внимание оценке суммарного содержания антиоксидантов (АО) в пищевых продуктах [29, 30]. Вместо суммарного содержания АО обычно определяют разные ИП, называя их показателями обобщенной антиоксидантной активности (или емкости). Исследования в этой области многочисленны и охватывают множество объектов. Так, только одна группа авторов измерила показатели антиоксидантной активности более трех тысяч пищевых продуктов [31]. Антиоксиданты в целом или отдельные группы АО (например, тиолы или флавоноиды) определяют, используя различные групповые реагенты. Особое внимание уделяется определению суммарного содержания фенольных АО в винах, чае и фруктовых соках. Разработаны стандартные методики определения отдельных групп АО, например полифенолов в чае [32]. Однако нормативные значения ИП для большинства продуктов не установлены, и в пищевых лабораториях суммарные содержания АО определяют лишь эпизодически.

Отметим, что методики ГА в XX веке разрабатывали не столько профессиональные аналитики, сколько инженеры-нефтяники, гидрохимики, биохимики, медики и специалисты по пищевой химии; каждый из них занимался лишь “своими” объектами, не выявляя общие закономерности ГА. Многие аналитики считали, что методами ГЖХ и ВЭЖХ в будущем можно будет быстро и легко определять индивидуальный состав любых сложных объектов, а потому групповой анализ развивать незачем. Однако к концу XX века число известных органических соединений настолько выросло, а свойства многих из них оказались настолько близкими, что их раздельное определение стало нецелесообразным, а иногда и невозможным (например, из-за таутомерии). Выходом стал групповой анализ. По оценкам специалистов, методики ГА составляют около 20% от общего числа методик анализа [33]. Чаще всего ГА проводят в природоохраных и клинико-диагностических лабораториях. Значимость ГА постепенно возрастает [34]. Однако замена покомпонентного анализа групповым никогда не станет полной: уникальные по свойствам вещества (суперэкоксиканты, ферменты и др.) всегда надо будет определять отдельно от их аналогов.

ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ ГРУПП

Историческое развитие ГА привело к формированию множества групп совместно определяемых соединений (табл. 2) и еще большего количества показателей группового состава. Однако индивидуальный состав большинства таких групп не регламентирован, а иногда и вовсе неизвестен (в частности, при определении АО). *Неопределенность индивидуального состава групп* является серьезной методологической проблемой. Аналитик должен знать, какие именно соединения он может, а какие — не может суммарно определять по данной методике! Судить об этом по названию группы нельзя, нередко оно носит условный характер (например, “антиоксиданты”) или не отвечает фактическому составу группы. Так, при спектрофотометрическом определении суммы фенолов в водах с применением 4-аминоантипирина обобщенный сигнал формируют далеко не все индивидуальные фенолы, зато вместе с фенолами определяются некоторые амины [35, 36]. Как правило, в нормативных документах (ГОСТы, ПДК и т.п.) подобная информация не приводится. Для выполнения анализа по готовой методике она не очень нужна, но совершенно необходима для правильной интерпретации результатов ГА. Естественно, перечень компонентов группы либо четкие правила ее формирования должны быть установлены до разработки соответствующей методики ГА.

Возможны три разных подхода к формированию групп, различающиеся по природе учитываемых дескрипторов (табл. 3).

Первый подход (учет структурных признаков) позволяет легко сформировать перечень компонентов группы. Надо только заранее установить правила отнесения компонента к той или иной группе при наличии в молекуле нескольких разных заместителей. Если один аналитик будет относить хлорфенолы к группе фенолов, другой — к группе хлорпроизводных, а третий — выделять хлорфенолы в отдельную группу, то результаты ГА окажутся несопоставимыми.

Второй подход предполагает учет потребительских свойств компонентов группы. Речь идет о признаках, связанных с применением, реакционной способностью или биологической активностью веществ. Так, для медиков важно выявить и определить сумму однотипных токсикантов или лекарственных веществ, а для технологов — вещества с близкими температурами кипения или близкими значениями растворимости.

Третий подход — это объединение компонентов в группы по их химико-аналитическим свойствам. Этот подход применяют весьма часто, поскольку соответствующую методику ГА легко разработать. В одну группу можно включить все вещества, осаждаемые некоторым реагентом при некотором значении pH (этот подход применял

Таблица 2. Традиционные группы совместно определяемых органических веществ [1]

Объекты анализа	Основные группы объектов определения
Нефть и нефтепродукты	Алканы (парафины), циклоалканы (нафтенy), арены, полиарены, олефины, смолы, асфальтены, серосодержащие соединения, кислоты, фракции по температурам кипения (бензин, керосин) и др.
Природные и сточные воды	Органические вещества, нефтепродукты (углеводороды), фенолы, ПАВ, гуминовые кислоты, взвешенные вещества и др.
Пищевые продукты	Белки, жиры, углеводы, кислоты, антиоксиданты, отдельные группы антиоксидантов (флавоноиды, тиолы и др.), экстрактивные вещества
Биообъекты	Белки, отдельные группы белков (альбумины, глобулины и т.п.), редуцирующие сахара, липиды, триглицериды, холестерин (суммарно), билирубин (суммарно), антиоксиданты и др.

Таблица 3. Основные подходы к формированию групп органических веществ

Учитываемые признаки компонентов	Примеры признаков	Примеры групп	Область преимущественного применения
Структурные	Наличие и число двойных связей, циклов и функциональных групп, разветвленность или линейность цепей	Олефины, <i>n</i> -алканы, полиарены, моносахариды, триглицериды	Систематизация веществ в науке и в образовании, СГА нефтепродуктов, геология, химическая технология, клинический анализ
Потребительские (функциональные)	Растворимость, токсичность (ПДК), температура кипения, каталитическая или лекарственная активность, теплотворная способность	Антиоксиданты, токсиканты, анальгетики, редуцирующие сахара, бензин и другие фракции нефти, ПАВ, пестициды	Аналитический контроль в промышленности, клинический анализ, безопасность жизнедеятельности, экомониторинг и др.
Химико-аналитические	Спектральные характеристики, редокс-потенциалы, характеристики удерживания, летучесть, экстрагируемость, сорбируемость и др.	Нефтепродукты, гуминовые вещества, липиды, летучие органические соединения (ЛОС)	Аналитический контроль, экомониторинг

еще Фрезениус). Можно объединить в одну группу все вещества, поглощающие свет при некоторой длине волны, независимо от строения их молекул, а затем рассчитать их суммарное содержание.

Абсолютизация какого-либо одного подхода нежелательна. Каждый из них имеет свои ограничения и недостатки. Так, вещества, однотипные в структурном отношении, нередко сильно различаются по потребительским свойствам, и данные о суммарном содержании структурно однотипных соединений оказываются невостребованными. Примером может быть группа полиаренов. Биологическая активность разных полиаренов столь различна, что в работах по канцерогенезу и экомониторингу определяют лишь некоторые (“приоритетные”) полиарены, но не сумму всех полиаренов [37]. Напротив, вещества, родствен-

ные по канцерогенной активности или токсичности, могут сильно различаться по строению и химико-аналитическим свойствам. Это ведет к систематическим погрешностям при определении суммарного содержания компонентов такой группы. Примером может быть сформированная в рамках второго подхода широкая группа антиоксидантов. Ни один из групповых реагентов не реагирует со *всеми* АО, так как строение молекул и химико-аналитические свойства разных АО сильно различаются [29, 30]. По методу ORAC в основном определяются АО, реагирующие с пероксидными радикалами (так называемые НАТ-антиоксиданты), а методы DPPH и CUPRAC чувствительны к ЕТ-антиоксидантам (сильным восстановителям) [38].

Объединение в одну группу веществ с одинаковыми химико-аналитическими свойствами без

учета строения их молекул и потребительских свойств также нежелательно. Это затрудняет интерпретацию результатов ГА. Ярким примером является определение суммарного содержания нефтепродуктов в природных водах. Группа “нефтепродукты” была сформирована именно в рамках третьего подхода. Еще в 1968 г. было принято решение считать “нефтепродуктами” сумму неполярных и малополярных УВ, растворимых в гексане и не сорбирующихся на оксиде алюминия [39, 40]. В такую группу входят и сильные токсиканты (бензол), и малотоксичные УВ (алканы). Следовательно, по величине ИП “нефтепродукты” (*hydrocarbon index*) нельзя судить о загрязнении водоема токсичными УВ, а это очень важно. Неслучайно во многих странах в последние годы отказались от определения этого ИП, заменив его определением отдельных групп УВ [41]. В частности, нужна информация о содержании наиболее опасных УВ (моноциклических аренов C_6 – C_9). Их определяют как по отдельности [42], так и суммарно [43]. Компоненты этой узкой группы имеют и сходную структуру, и близкие значения ПДК, и сходные спектры поглощения. При формировании подобных групп следует учитывать все признаки предполагаемых компонентов – и структурные, и потребительские, и химико-аналитические. Кроме того, обязательно следует учитывать ожидаемый состав исследуемых объектов.

В регламентации индивидуального состава новой группы однотипных веществ должны принимать участие не только аналитики, но и представители организаций, заинтересованных в получении результатов ГА (например, экологи или технологи). Должны участвовать и те, кто устанавливает нормативы группового состава (например, значения ПДК) или выпускает стандартные образцы. Согласованный перечень компонентов группы или правила их отбора должны быть включены в нормативные документы (ГОСТы, МВИ, ПДК) и согласованы с международными организациями (ISO, СИТАС). Примером регламентации индивидуального состава групп могут быть официальные перечни наркотиков или лекарственных средств, хотя компоненты этих групп определяют порознь. К сожалению, разобщенность специалистов в области группового анализа, а также экономические и политические факторы в настоящее время препятствуют реализации изложенной выше идеальной схемы.

Набор совместно определяемых соединений не должен зависеть от того, каким методом будет определяться их суммарное содержание (при одинаковых пределах обнаружения). Это требование отвечает общеметрولوجическому принципу единства измерений. К сожалению, определение одного и того же показателя группового состава разными методами нередко ведет к достоверно раз-

личающимся результатам, иногда в 10–20 раз [44]. Основная причина в том, что обобщенные сигналы формируют не все, а лишь некоторые компоненты искомой группы, причем сигналы разного типа создаются разными компонентами. Так, при определении нефтепродуктов ИК-спектрометрическим методом обобщенный сигнал создается в основном алканами и циклоалканами; в рамках УФ-спектрометрии такой сигнал формируют арены, а в рамках флуориметрического метода – полиарены, которых в исследуемом объекте очень мало. Чтобы исключить возможность таких расхождений, надо не только заранее определить индивидуальный состав искомой группы, используя выбранные признаки, но и проверить, все ли компоненты искомой группы будут участвовать в формировании обобщенного сигнала. Если метод, обеспечивающий такое участие, найти не удастся, придется определять компоненты этой группы порознь, как определяют ферменты, витамины и многие другие вещества. Если же подходящий метод будет найден, надо проверить, насколько различна чувствительность определения отдельных компонентов группы; аддитивны ли сигналы этих компонентов; влияют ли на обобщенный сигнал посторонние вещества и т.п. Алгоритм проверки изложен в статье [35].

СПОСОБЫ ГРУППОВОГО АНАЛИЗА. ИНТЕГРАЛЬНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ

Как уже отмечалось, исторически первым способом ГА было препаративное выделение и взвешивание искомой группы соединений. Этот способ широко применяют и сегодня. Так, чтобы определить нефтепродукты в сточных водах, их экстрагируют *n*-гексаном, а после осторожного удаления экстрагента смесь оставшихся УВ взвешивают [45]. К сожалению, подобные методики обычно являются длительными и трудоемкими.

Второй способ ГА предполагает разделение пробы вплоть до индивидуальных соединений (обычно методом ГЖХ). Затем пики всех компонентов пробы опознают, выбирают соединения искомой группы, измеряют их сигналы (площади пиков), рассчитывают содержания каждого из отобранных соединений и суммируют их. Примером являются методики экстракционно-хроматографического определения всех УВ [25] или моноциклических ароматических УВ [46] в водах. Однако такие методики длительны, трудоемки и дают избыточную информацию об индивидуальном составе пробы. Вероятно, методики этого типа лучше применять в качестве референтных – для проверки экспрессных методик ГА, не требующих разделения и опознавания компонентов группы.

Таблица 4. Некоторые интегральные показатели состава природных и сточных вод [5]

Показатель	Определяемые соединения	Способ измерения	Стандартное вещество
Фенольный индекс (<i>phenol index</i>)	Фенолы, реагирующие с 4-аминоантипирином	Вид	Простейший фенол (C_6H_5OH)
Нефтепродукты (<i>hydrocarbon index</i>)	Углеводороды (алканы, арены, нафтенy, олефины и др.)	ИК, УФ, ФЛ	Смесь Симарда, <i>n</i> -гептан и др.
АПАВ (<i>MBAS, anionic detergents</i>)	Алкилбензосульфаты и сульфозфиры, дающие экстрагируемые ассоциаты	Вид, ФЛ	Додецилсульфат натрия
КПАВ (<i>cationic detergents</i>)	Четвертичные аммониевые соединения, имидазолины и алкиламины	Вид, ФЛ	Цетилпиридиний хлорид
ХПК _{Cr} (<i>chemical oxygen demand</i>)	Соединения, реагирующие с $K_2Cr_2O_7$ в сильноокислой среде	Хроматометрия	Кислород, бифталат калия
Общая жесткость (<i>total hardness</i>)	Соли кальция, магния и других металлов, реагирующих с ЭДТА	Комплексонометрия	Ca^{2+} , CaO, $CaCO_3$
Соленость (<i>salinity</i>)	Сильные электролиты (соли)	Кондуктометрия	Стандартная смесь солей

Примечание: ФЛ – флуориметрия; УФ, ИК, ВИД – спектрометрия в УФ-, ИК- и видимой областях спектра.

Третьим способом ГА является измерение обобщенного аналитического сигнала с последующим прямым расчетом суммарного содержания компонентов группы. Таких методик немного, так как они должны соответствовать трем жестким условиям. А именно:

- обобщенный сигнал (A_{Σ}) аддитивно формируют все компоненты искомой группы;
- чувствительность определения всех компонентов искомой группы одинакова;
- величина A_{Σ} не зависит от природы и содержания посторонних веществ.

Пример методики, удовлетворяющей этим требованиям, – титриметрическое определение суммарной концентрации сильных кислот (в моль-экв/л). Другой пример: определение суммарного содержания УВ с помощью хроматографа, в колонке которого смесь разных УВ не разделяется [47]. После ввода пробы, ее испарения и отделения неуглеводородных компонентов единый пик всех УВ регистрируется пламенно-ионизационным детектором, одинаково чувствительным к любым УВ. Одномерную градуировку можно построить по любому УВ или по смеси разных УВ, это не повлияет на результат анализа.

Как уже отмечалось в начале статьи, наиболее распространенный способ ГА – это измерение интегральных показателей. Примером могут быть показатели состава природных и сточных вод, показанные в табл. 4. Более полный перечень ИП приведен в статье [33]. Для определения ИП чаще всего применяют разные варианты спектрометрии. Используют и другие инструментальные ме-

тоды, вплоть до ЯМР-спектрометрии [48]. В любом случае вначале измеряют обобщенный сигнал компонентов искомой группы (A_{Σ}) и, пользуясь заранее построенной одномерной градуировкой, рассчитывают суммарное содержание компонентов искомой группы (c^*), выраженное в пересчете на стандартное вещество ($X_{ст}$). Анализ объектов сложного состава с помощью ИП позволяет оценить суммарное содержание (c_{Σ}) компонентов группы и в тех случаях, когда их сигналы измеряются с существенно разной чувствительностью [28]. Надо лишь правильно подобрать $X_{ст}$. В качестве стандарта обычно используют один из компонентов искомой группы или смесь таких компонентов [35, 40, 49]. Если стандартное вещество $X_{ст}$ выбрано правильно, то результат анализа (c^*) окажется приблизительно равным действительной величине c_{Σ} . Так, ИП “фенольный индекс” должен быть приблизительно равен суммарному содержанию фенолов в данной пробе. На практике стандартные методики определения фенолов обычно приводят к сильно заниженным оценкам c_{Σ} [36, 50].

Следует обратить внимание на принципиальное различие между определением индивидуальных соединений и оценкой их суммарного содержания в виде ИП. В обоих случаях аналитик может измерять одни и те же сигналы (например, оптические плотности растворов), пользоваться теми же реагентами и приборами, строить такие же градуировки. Однако в метрологическом отношении результаты будут сильно различаться. Утверждение “фенольный индекс некоторой пробы равен 3 мг/л” вовсе не означает, что суммарное со-

Таблица 5. Способы нивелирования коэффициентов чувствительности при оценке суммарного содержания од- нотипных аналитов с помощью интегральных показателей [5]

Способ нивелирования	Метод анализа	Группа аналитов	Литература
Подбор группового реагента	Спектрофотометрия	Белки	[27, 52]
	Спектрофотометрия	Фенолы	[50]
Замена вспомогательного реагента	Спектрофотометрия	Антиоксиданты (полифенолы)	[53]
Введение дополнительного реагента	Спектрофотометрия	Белки	[52, 54]
	Вольтамперометрия	Тиолы	[55]
Изменение концентрационных условий	Спектротометрия в видимой области	Антиоксиданты (полифенолы)	[56]
Изменение времени экспозиции	Спектротометрия в видимой области	Белки, полифенолы	[56, 57]
Подбор длины волны	Спектрофотометрия	Фенолы	[58]
Измерение сигнала на нескольких длинах волн	ИК-спектротометрия	Углеводороды	[28, 59]
Измерение поглощения полихроматического излучения	ИК-фотометрия	Углеводороды	[60]
Измерение интегральной интенсивности сигнала	ИК-спектротометрия	Углеводороды	[61]
Переход к другому способу выражения концентраций	Рефрактометрия	Углеводы	[62]
	Спектротометрия в видимой области (FRAP)	Антиоксиданты (полифенолы)	[56]

держание фенолов в пробе составляет 3 мг/л или хотя бы приблизительно равно этой концентрации. Оно означает только то, что после обработки 4-аминоантипирином проба с неизвестным суммарным содержанием фенолов имеет такую же оптическую плотность, как раствор, содержащий 3 мг C_6H_5OH в 1 л. Таким образом, для определения одной физической величины (суммарного содержания разных фенолов) аналитик использует градуировку, построенную для определения другой величины (содержания стандартного вещества). Выражение одной физической величины в пересчете на другую метрологически некорректно, так же как оценка расстояний в часах полета или литрах затраченного бензина.

Чтобы построить “правильную” градуировку, нужны эталоны с известным суммарным содержанием именно тех компонентов искомой группы, которые есть в пробах, причем с таким же соотношением этих компонентов. Можно применять в качестве стандартного вещества смеси компонентов группы, заранее выделенные из таких же объектов, как исследуемые [51]. Этот прием снижает систематические погрешности, но не устраняет их.

Относительная погрешность группового анализа (δ_c) зависит от ряда факторов. Главный из них — *внутригрупповая селективность сигналов*; чем она сильнее выражена, тем больше предель-

ная погрешность. Чтобы получить приблизительно правильные результаты группового анализа, надо не только правильно выбрать стандартное вещество, но и нивелировать чувствительность определения разных компонентов группы; для этого аналитики разработали и проверили на практике целый ряд способов (табл. 5). Разные способы нивелирования сигналов обоснованы и сопоставлены в монографии [5].

Если качественный состав группы и коэффициенты чувствительности компонентов известны, то величину δ_c можно успешно прогнозировать. Более того, по величине ИП можно рассчитать искомое значение c_x (в интервальной форме) [63]. Однако интервальные оценки суммарных содержаний учитывают лишь внутригрупповую селективность сигналов и выбор стандартного вещества. Другими источниками погрешностей могут быть ошибки при формировании группы, неправильный выбор способа измерений, неаддитивность сигналов, потери аналитов в ходе пробоподготовки, влияние посторонних веществ и т.д. Как правило, для методик, основанных на измерении ИП, единичные погрешности ГА не превышают 50 отн. %. При неудачном выборе способа измерений и использовании неподходящих стандартных веществ эти погрешности могут достигать до 500% [40], особенно при сильно выраженной внутригрупповой селективности сиг-

налов. Возникает вопрос, можно ли вообще применять столь неточные показатели состава, как ИП. Ответ зависит от цели применения. Для мониторинга или оценки степени очистки сточных вод можно использовать любые ИП, так как значения c^* в пробах, отобранных в разное время из одного и того же водоема и проанализированных по одной и той же методике, приблизительно пропорциональны действительным значениям c_Σ . По меняющимся значениям ИП можно судить о динамике изменений группового состава объекта. Можно использовать неточные ИП и для скрининга. Но такие ИП нельзя сопоставлять с нормативами группового состава! Предложенные гигиенистами предельно допустимые значения показателей группового состава вызывают резкую критику специалистов [64–66]. Применение ИП в аналитическом контроле качества продукции промышленных предприятий также нежелательно.

Несмотря на метрологическую некорректность и невысокую точность результатов, получаемых с помощью ИП, этот способ группового анализа имеет свои достоинства: экспрессность, простота и прецизионность методик, возможность оценки c_Σ без разделения и опознания компонентов пробы. Имеет значение и то, что с помощью ИП уже собран большой объем данных по групповому составу разных объектов. Система интегральных показателей должна быть существенно улучшена, но отказываться от нее не следует.

ПРИМЕНЕНИЕ МНОГОМЕРНЫХ ГРАДУИРОВОК

Недостатки ИП как инструмента группового анализа привлекли внимание аналитиков к альтернативным способам оценки суммарных содержаний. Новые методики ГА не должны уступать известным по прецизионности, чувствительности и экспрессности, но они должны быть гораздо более правильными. Должны быть устранены субъективность и метрологическая некорректность, характерные для применения интегральных показателей. Этим требованиям соответствует сравнительно новый способ оценки суммарных содержаний, а именно *применение многомерных градуировок*. Аналитические возможности многомерных градуировок как инструмента ГА еще недостаточно изучены.

Исходными данными обычно являются оптические плотности раствора пробы, одновременно измеренные при разных аналитических длинах волн (АДВ) в УФ- или ближней ИК-области [67]. По этим данным рассчитывают математические модели (регрессии), связывающие концентрации аналитов (c_i или c_Σ) и результаты исходных изме-

рений [68]. Начиная с 1980-х годов, эти модели рассчитывают, применяя хемометрические алгоритмы и компьютерные программы [69, 70]. Чаше всего с помощью многомерных градуировок компоненты исследуемого объекта определяют раздельно, однако на рубеже XX и XXI веков многомерные градуировки стали применять и для определения суммарного содержания однотипных органических соединений. Для этого пригодны многомерные линейные градуировки двух типов, прямые и обращенные.

Прямые (“традиционные”) градуировки соответствуют общей формуле

$$(A_\Sigma)_j = \sum k_{ij}c_i, \quad (1)$$

где $(A_\Sigma)_j$ — обобщенный сигнал присутствующих в пробе аналитов искомой группы при j -ой АДВ, k_{ij} — коэффициент поглощения i -го аналита при j -ой длине волны, c_i — концентрация i -го аналита. Коэффициенты поглощения аналитов при всех АДВ заранее определяют по однокомпонентным модельным растворам или по стандартным смесям известного состава. Значения c_i для очередной пробы находят, решая переопределенную систему линейных уравнений типа (1) с помощью подходящих хемометрических алгоритмов, а затем суммируют найденные значения c_i . Примером может быть УФ-спектрометрическое определение суммарного содержания аренов в интервале значений c_Σ от 0.1 до 0.5 мг/л [71]. Суммирование найденных c_i привело к довольно точным оценкам c_Σ ; относительная погрешность не превышала 5 отн. %. Данный вариант ГА является простым и метрологически корректным, но он применим лишь к сравнительно простым смесям с известным качественным составом. Число АДВ должно превышать число аналитов в пробе, а сигналы компонентов должны быть аддитивны.

В более сложных случаях рекомендуется использовать *обращенные многомерные градуировки*. Они отвечают общей формуле

$$c_\Sigma = \sum b_j(A_\Sigma)_j. \quad (2)$$

Здесь b_j — регрессионный коэффициент для j -ой АДВ. Значения b_j заранее находят по спектрам модельных смесей известного состава, образующих обучающую выборку. Для расчета c_Σ часто используют хемометрический алгоритм PLS, реализуемый с помощью программы “Unscrambler” [70]. Можно применять и другие алгоритмы, реализуемые с помощью более простых и доступных программ. Примеры методик ГА, основанных на применении обращенных градуировок, представлены в табл. 6. При построении обращенных градуировок число АДВ может быть меньше числа однотипных аналитов, имеющих в пробе. При аддитивном светопоглощении компонентов искомой группы и достаточно большом объеме обу-

Таблица 6. Примеры определения суммарных содержаний (c_{Σ}) однотипных аналитов с помощью обращенных многомерных градуировок

Группа аналитов	Диапазоны значений c_{Σ}	Объект анализа	Область спектра	Алгоритм	δc , отн. %	Литература
Углеводы	10–200 мг/мл	Фруктовые соки	БИК	PLS	<3	[72]
Таннины	До 1 мг/мл	Красные вина	БИК	PLS	?	[73]
Парафины, нафтенy, арены	40–50% 40–65% 1.5–11%	Бензиновые фракции нефти	БИК	PLS	<2 <3 <5	[74]
Полифенолы	15–25 мг/л	Чай	БИК	PLS	?	[75]
Углеводороды	10–100 мг/л	Сточные воды	ИК	МЛР PLS	<8 <6	[76]
Арены	До 50 мг/л	Сточные воды	УФ	OLS	<20	[43]
Тяжелые металлы	10–20 мкмоль/л	Модельные растворы	ВИД	OLS	<6	[77]
Антоцианины	<1%	Красные вина	БИК	PLS, нейронные сети	?	[78]

чающей выборки применение обращенных градуировок дает весьма точные результаты ГА. При неаддитивном светопоглощении точность результатов ниже, тем не менее анализ возможен и в этом случае [77].

Несомненно, вариант группового анализа, основанный на применении обращенных многомерных градуировок, является очень перспективным. Он имеет два важных преимущества по сравнению с использованием ИП. Во-первых, результат ГА выражают в метрологически корректной форме, без пересчета на содержание произвольно выбранного стандартного вещества. Во-вторых, использование множества стандартных смесей и проведение измерений при многих длинах волн способствуют повышению прецизионности и правильности группового анализа. Если в обучающую выборку включили достаточное число градуировочных смесей, а их состав близок к составу исследуемого объекта, то погрешности группового анализа окажутся намного ниже (при прочих равных условиях), чем при использовании ИП. Систематические погрешности ГА с применением обращенных градуировок обычно не превышают 10%. Формировать обращенные многомерные градуировки можно так, чтобы учесть влияние потерь при экстракции и влияние посторонних веществ [76].

НЕРЕШЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ГРУППОВОГО АНАЛИЗА

Обзор литературы показывает, что групповой анализ объектов сложного состава является самостоятельным видом химического анализа, имеет собственные теоретические основы, свой набор применяемых методов анализа и целый ряд нерешенных проблем.

Рассмотрение методологических и метрологических аспектов группового анализа позволяет выделить три основные проблемы. А именно:

1. Неопределенность индивидуального состава групп однотипных (совместно определяемых) органических соединений

Такая неопределенность затрудняет разработку методик ГА и интерпретацию результатов анализа. Способом решения проблемы может стать *официальная регламентация состава групп*. А именно: должны быть проведены специальные исследования, и по их результатам установлены перечни наиболее распространенных однотипных соединений, входящих в ту или иную группу. Вместо перечней могут быть указаны четкие критерии отнесения индивидуальных соединений к той или иной группе. Информация об индивидуальном составе групп должна не только учитываться при разработке методик группового анализа, но и указываться в нормативных документах (ГОСТы, МВИ, ПДК и т.п.). Методики ГА должны быть составлены так, чтобы все компоненты искомой группы, присутствующие в единичной пробе, участвовали в формировании обобщенного аналитического сигнала. В этом случае и при исключении других источников неопределенности (влияние посторонних веществ и т.п.) результаты ГА одних и тех же объектов не должны зависеть от выбора методики, что важно для сопоставления результатов анализа и достижения единства измерений.

2. Внутригрупповая селективность сигналов

В отличие от неопределенности индивидуального состава групп, внутригрупповая селективность сигналов искажает результаты анализа не во всех вариантах ГА, а только при определении интегральных показателей состава. В настоящее время такие показатели являются основным инструментом ГА, и проблема внутригрупповой селективности сигналов весьма актуальна. Способом ее решения является нивелирование чувствительности определения компонентов группы. Нивелирование обычно достигается путем выбора оптимального способа или оптимальных условий измерения обобщенных сигналов. При невозможности нивелирования сигналов выходом может быть переход к применению обращенных многомерных градуировок. Другой выход — суммирование концентраций компонентов группы после их хроматографического разделения и опознания.

3. Неаддитивность сигналов

Этот фактор также приводит к систематическим погрешностям ГА. Проблема неаддитивности сигналов актуальна при любом способе проведения ГА. К сожалению, источники неаддитивности сигналов недостаточно изучены. Обычно считают, что источником является химическое взаимодействие аналитов, однако значимые отклонения от аддитивности иногда наблюдаются и в тех случаях, когда компоненты искомой группы друг с другом не реагируют. Снизить отклонения от аддитивности можно путем перехода к другим условиям измерения сигналов или изменения концентрационных условий. При невозможности устранения отклонений от аддитивности следует применять обращенные многомерные градуировки или суммировать концентрации компонентов после их разделения.

Для успешного решения этих и ряда других проблем группового анализа необходимо расширение исследований в этой области аналитической химии. Следует увеличить выпуск и расширить ассортимент стандартных образцов группового состава. Принципы, возможности и способы группового анализа должны войти в программу профессиональной подготовки аналитиков. Знакомить студентов с этим видом химического анализа следует и в рамках базового курса “Аналитическая химия”.

Автор благодарит акад. Ю.А. Золотова за ценные советы при обсуждении плана данной статьи и д.х.н. И.В. Власову за полезные замечания при обсуждении текста.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Будников Г.К., Вершинин В.И., Евтюгин Г.А., Карцова Л.А., Лебедев А.Т., Мазур Д.М., Майстренко В.Н., Проскурнин М.А., Пупышев А.А., Шеховцова Т.Н., Шпигун О.А., Яшкин С.Н. Методы и достижения современной аналитической химии / Под ред. Вершинина В.И. Санкт-Петербург: Лань, 2020. 588 с.
2. Геологический словарь. В 2-х тт. / Под ред. Паффенгольца Л.Н. М.: Недра, 1973. Т. 1. 487 с.
3. Вершинин В.И. Органических веществ анализ / Большая российская энциклопедия. Т. 24. М.: БРЭ, 2014. С. 351.
4. Новиков А.А., Кухмазова А.Р. Групповой состав нефтей Западной Сибири // Инновации и инвестиции. 2018. № 11. С. 277.
5. Вершинин В.И. Определение суммарного содержания однотипных веществ (теория интегральных показателей). Омск: Изд-во ОмГУ, 2016. 288 с.
6. Анашкин О.С., Рохлин Н.М. Интегральные показатели экономической эффективности при формировании сырьевой базы углеводородов России // Недропользование XXI век. 2015. № 7. С. 130.
7. Колоколов Б.Н. Органических веществ анализ / Химическая энциклопедия / Под ред. Кнунянца И.Л. Т. 3. М.: Изд-во “Советская энциклопедия”, 1990. С. 401.
8. Спейт Дж. Анализ нефти. Справочник. СПб.: ЦОП “Профессия”, 2012. С. 290.
9. Остерман Л.А. Методы исследования белков и нуклеиновых кислот: электрофорез и ультрацентрифугирование (практическое пособие). М.: Наука, 1981. 288 с.
10. Нечаева Л.С., Бутырская Е.В., Шапошник В.А., Семенов В.Ф. Структурно-групповой анализ карбоксильного катионообменника // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. № 2. С. 208.
11. Клячко Ю.А. Функциональный анализ (химический) / Большая советская энциклопедия. В 30-ти тт. Т. 28. М.: Изд-во “Советская энциклопедия”, 1978. 682 с.
12. Сиггиа С., Ханна Дж. Г. Количественный анализ по функциональным группам. М.: Химия, 1983. 672 с.
13. Мазор Л. Методы органического анализа. М.: Мир, 1986. 584 с.
14. Основы аналитической химии. Учебник для вузов. В 2-х кн. / Под редакцией Золотова Ю.А. 3-е издание. Кн. 1. Общие вопросы и методы разделения. М.: Высшая школа, 2004. С. 10.
15. Вершинин В.И., Власова И.В., Никифорова И.А. Аналитическая химия. Учебник. 3-е издание. М.: Лань, 2019. С. 16.
16. Сабадвари Ф., Робинсон А. История аналитической химии. М.: Мир, 1984. 303 с.
17. Чемоданов А.Е., Вахин А.В., Ситнов С.А., Феоктистов Д.А. Групповой состав нефти и методы его изучения. Казань: Казанский федеральный университет, 2018. 21 с.
18. ASTM D.5134-98. Standard test method for detailed analysis of petroleum naphthas through *n*-Nonane by

- capillary gas chromatography. Annual book of ASTM Standards. USA. 1998.
19. Вершинин В.И., Контева Е.В., Троицкий В.В. Определение суммарных содержаний парафинов, нафтенных и аренов по светопоглощению бензинов в ближней ИК-области // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2005. Т. 71. № 11. С. 10.
 20. Ван-Несс К., Ван-Вестен Х. Состав масляных фракций нефти и их анализ Пер. с англ. М.: Изд-во ИЛ, 1954. 466 с.
 21. Speight J.G. Handbook of Petroleum Product Analysis. 2nd Ed. Hoboken: John Wiley & Sons Inc., 2015. 345 p.
 22. Солиенко О.В., Полещук О.Х., Огородников В.Д., Резвухин А.И. Применение ИК-спектроскопии для определения доли "ароматических" атомов углерода в тяжелых нефтяных фракциях // Нефтехимия. 1984. Т. 24. № 1. С. 137.
 23. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Лурье Ю.Ю. М.: Химия, 1973. 376 с.
 24. Лейте В. Определение органических загрязнений питьевых, природных и сточных вод. Пер. с нем. М.: Химия, 1975. 200 с.
 25. Analysis of petroleum hydrocarbons in environmental media. Total petroleum hydrocarbon criteria working group series. V. 1 / Ed. Weisman W. Amherst Sci. Publ., 1998. 98 p.
 26. Kingsbury F.B., Clark C.P., Williams G., Post A.L. The rapid determination of albumin in urine // J. Lab. Clin. Med. 1926. № 11. P. 981.
 27. Zaia D.A.M., Marques F.R., Zaia C.T. Spectrophotometric determination of total proteins in blood plasma: A comparative study among dye-binding methods // Braz. Arch. Biol. Technol. 2005. V. 48. № 3. P. 385.
 28. Vershinin V.I. Total indices as a tool to estimate sum content of similar analytes. Review // Talanta. 2015. V. 131. № 1. P. 293.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.07.102>
 29. Будников Г.К., Зиятдинова Г.К. Антиоксиданты как объекты биоаналитической химии // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60. № 7. С. 678. (Budnikov G.K., Ziyadinova G.K. Antioxidants as analytes in analytical chemistry // J. Anal. Chem. 2005. V. 60. № 7. P. 600.)
<https://doi.org/10.1007/s10809-005-0146-2>
 30. Apak R., Güçlü K., Demirata B., Özyürek M., Çelik S.E., Bektaşoğlu B., Berker K., Özyurt D. Comparative evaluation of various total antioxidant capacity assays applied to compounds // Molecules. 2007. № 12. P. 1496.
 31. Carlsen M.H., Halvorsen B.L., Holte K., Behn S.K., Dragland S., Sampson L. The total antioxidant content of more than 3100 foods, beverages, spices, herbs and supplements used worldwide // Nutr. J. Online. 2010. V. 9. № 3.
<https://doi.org/10.1186/1475-2891-9-3>
 32. ISO 14502-1:2005. Determination of substances characteristic of green and black tea. Part 1: Content of total polyphenols in tea. Colorimetric method using Folin-Ciocalteu reagent. 2005. 10 p.
 33. Baena J.R., Valcarcel M. Total indices in analytical sciences // Trends Anal. Chem. 2003. V. 22. № 9. P. 641.
[https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(03\)01101-4](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)01101-4)
 34. Золотов Ю.А. Определение интегральных показателей как задача аналитической химии // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 7. С. 677.
 35. 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. (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. V. 72. № 9. P. 947.)
<https://doi.org/10.1134/S1061934817090131>
 36. 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. (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. V. 73. 2018. № 7. P. 728.)
<https://doi.org/10.1134/S1061934818070080>
 37. Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 288 с.
 38. Apak R., Güçlü K., Özyurek M., Karademir S.E. Novel total antioxidant capacity index for dietary polyphenols and vitamins C and E, using their cupric ion reducing capability in the presence of neocuproine: CUPRAC method // J. Agric. Food Chem. 2004. V. 52. № 26. P. 7970.
<https://doi.org/10.1021/jf048741x>
 39. Лурье Ю.Ю. О методах определения нефтепродуктов в сточных и природных водах. Памятная записка о симпозиуме стран — членов СЭВ "Методы определения нефти и нефтепродуктов" / Применение сорбции и ионного обмена при анализе вод. М., 1974. 40 с.
 40. Кленкин А.А., Павленко Л.Ф., Темердашев З.А. Некоторые методические особенности определения уровня нефтяного загрязнения водных экосистем // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 2. С. 31–35.
 41. Леоненко И.И., Антонович В.П., Андрианов А.М., Безлуцкая И.В., Цымбалюк К.К. Методы определения нефтепродуктов в водах и других объектах окружающей среды (обзор) // Методы и объекты хим. анализа. 2010. Т. 5. № 2. С. 58.
 42. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. СПб: Анатолия, 2000. 250 с.
 43. Антонова Т.В., Вершинин В.И., Власова И.В. УФ-спектрометрическое определение суммарного содержания аренов в сточных водах // Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. С. 603. (Antonova T.V., Vershinin V.I., Vlasova I.V. UV-spectrometric determination of total concentration of arenes in wastewaters // J. Anal. Chem. 2021. V.76. № 7. P. 728.)
<https://doi.org/10.1134/S1061934821070042>
 44. Немировская И.А., Аникиев В.В., Теобальд Н., Раве А. Идентификация нефтяных углеводородов в морской среде при использовании различных методов

- анализа // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 4. С. 392.
45. EPA method 1664. Revision A. *n*-Hexane extractable material and silica gel treated *n*-hexane extractable material by extraction and gravimetry. EPA-821-R-98-002, 1999. 28 p.
 46. Вершинин В.И., Усова С.В. Экстракционно-хроматографическое определение суммарного содержания моноциклических аренов C_6-C_9 в сточных водах // Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 3. С. 244. (Vershinin V.I., Usova S.V. Extraction–chromatographic determination of the total concentration of monocyclic arenes C_6-C_9 in wastewater // J. Anal. Chem. 2021. V. 76. № 3. P. 337.
<https://doi.org/10.1134/S1061934821010159>
<https://doi.org/10.31857/S0044450221010151>
 47. Чуйкин А.Ф. Способ определения суммарного содержания нефтепродуктов в воде. Патент РФ № 2354965. Опубликовано 10.05.2009.
 48. Monakhova Y.B., Kuballa T., Lachenmeier D.W. Rapid determination of total thujone in absinthe using 1H NMR spectroscopy // Int. J. Spectrosc. 2011. Article 171684.
<https://doi.org/10.1155/2011/171684>
 49. Nenadis N., Lazaridou O., Tsimidou M.Z. Use of reference compounds in antioxidant activity assessment // J. Agric. Food Chem. 2007. V. 55. № 14. P. 5452.
 50. 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.
 51. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в природных и очищенных сточных водах методом колоночной хроматографии. ПНД Ф 14.1:2.62-96. М.: Изд-во стандартов, 2004. 13 с.
 52. Пупкова В.И., Прасолова Л.М. Определение белка в моче и спинномозговой жидкости. Кольцово: Вектор Бест, 2007. 43 с.
<http://www.zavlab.ru/files/pdf/belok.pdf> (28.08.2022).
 53. Berker K.I., Guçlu K., Tor I., Apak R. Comparative evaluation of Fe(III) reducing power-based antioxidant capacity assays in the presence of phenanthroline, bathophenanthroline, tripyridyltriazine, and ferricyanide reagents // Talanta. 2007. V. 72. № 3. P. 1157.
 54. Orsonneau J.L., Douet P., Massoubre C., Lustenberger P., Bernard S. An improved pyrogallol red-molybdate method for determining total urinary protein // Clin. Chem. 1989. V. 35. № 11. P. 2233.
 55. Стась И.Е., Лейтес Е.А., Шипунов Б.П., Лыкова М.И. Определение суммарного содержания тиолов методом инверсионной вольтамперометрии // Химия растительного сырья. 1997. Т. 1. № 3. С. 35.
 56. Цюпко Т.Г., Петракова И.В., Бриленок Н.В., Николаева Н.А., Чупрынина Д.А., Темердашев З.А., Вершинин В.И. Определение суммарного содержания антиоксидантов методом FRAP // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 3. С. 287.
 57. Шетникович К.А., Ованесов Е.Н., Овчинников И.М. Определение общего белка в моче — возможности, особенности и приборная часть // Лаборатория. 2007. № 4. С. 1.
 58. Антонова Т.В., Вершинин В.И., Видимкина Ю.В. Патент РФ № 255 33322. Способ определения суммарного содержания фенолов в природных и сточных водах. Опубликовано 20.11.2014 // Б. и. 2014. № 24.
 59. Усова С.В., Федорова М.А., Петров С.В., Вершинин В.И. Многоволновая ИК-спектрометрия как способ оценки суммарного содержания углеводов // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. № 1. С. 69.
 60. Федорова М.А., Усова С.В., Вершинин В.И. Точность ИК-спектрометрического определения суммарного содержания углеводов при разных способах измерения аналитического сигнала // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18. № 1. С. 91.
 61. Шагидуллин Р.Р., Аввакумова Л.В., Дорошкина Г.М., Селянина С.Г. / Определение нефтепродуктов в водах на основе ИК-Фурье спектрального комплекса и измерения интегральных интенсивностей полос поглощения // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 3. С. 250.
 62. Видимкина Ю.И., Казакова О.А., Вершинин В.И. Рефрактометрическое определение суммарного содержания углеводов в пересчете на сахарозу // Вестник Омского госуниверситета. 2013. № 2. С. 108.
 63. Вершинин В.И., Исаченко Н.А., Бриленок Н.С. Методология анализа неразделенных смесей. Интервальные оценки суммарного содержания однотипных аналитов // Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71. № 4. С. 369. (Vershinin V.I., Isachenko N.A., Brilenok N.S. Methodology of analysis of unseparated mixtures: Interval estimates of the total concentrations of similar analytes // J. Anal. Chem. 2016. V. 71. № 4. P. 351.)
<https://doi.org/10/1134/S1061934816040080>
 64. Дедков Ю.М. Современные проблемы аналитической химии сточных вод // Рос. хим. журн. 2002. Т. XLVI. № 4. С. 11.
 65. Тропынина Л.В., Карташова А.В., Жилина И.В., Романов П.В. Достоверность и информативность показателя “фенольный индекс” // Методы оценки соответствия. 2012. № 12. С. 20.
 66. Гагарина О.В. Оценка и нормирование качества природных вод: критерии, методы, существующие проблемы. Ижевск: Изд-во “Удмуртский университет”, 2012. 199 с.
 67. Берштейн И.Я., Каминский Ю.А. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1986. 200 с.
 68. Родионова О.Е., Померанцев А.Л. Хемометрика: достижения и перспективы // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 4. С. 302.
<https://doi.org/10.1070/RC2006v075n04ABEH003599>
 69. Brereton R.G. Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry // Analyst. 2000. V. 125. № 11. P. 2125.
 70. Esbensen K.H. Multivariate Data Analysis — In Practice. An Introduction to Multivariate Data Analysis and Experimental Design. 5th Ed. Woodbridge: Camo Process AS, 2004. 588 p.
 71. 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. (Vlasova I.V., Vershinin V.I. Spectrometric determination of the total concentration of similar analytes using conventional multidimensional calibrations / J. Anal. Chem. 2022. V. 77. № 1. P. 35.) <https://doi.org/10.1134/S1061934822010142>
72. 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. V. 344. P. 41.
73. Cozzolino D., Kwiatkowski M.J., Parker M., Cynkar W.U., Damberg R.G., Gishen M., Herderich M.J. Prediction of phenolic compounds in red wine fermentations by visible and near infrared spectroscopy // Anal. Chim. Acta. 2004. V. 513. № 1. P. 73.
74. Вершинин В.И., Контева Е.В., Троцкий В.В. Определение суммарных содержаний парафинов, нафтен и аренов по светопоглощению бензинов в ближней ИК-области // Заводск. лаборатория. 2005. Т. 71. № 11. С. 10.
75. Quansheng C., Jiewen Z., Muhua L. Determination of total polyphenols content in green tea using FT-NIR spectroscopy and different PLS algorithms // Pharm. Biomed. Anal. 2008. V. 46. № 3. P. 568.
76. Vershinin V.I., Petrov S.V. The estimation of total petroleum hydrocarbons in waste waters by multiwave IR spectrometry with multivariate calibrations // Talanta. 2016. V. 148. P. 163.
77. Власова И.В., Вершинин В.И. Спектрометрическое определение суммарного содержания одностипных аналитов с помощью обращенных многомерных градуировок // Журн. аналит. химии. 2022. Т. 77. № 11. С. 1032.
78. Janik L.J., Cozzolino D., Damberg R., Cynkar W., Gishen M. The prediction of total anthocyanin concentration in red-grape homogenates using visible-near-infrared spectroscopy and artificial neural networks // Anal. Chim. Acta. 2007. V. 594. № 1. P. 107. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.05.019>