

УДК 543.422

ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОМЕРНЫХ АБСОРБЦИОННЫХ АНАЛИТИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ БЕНЗИНОВ В СРЕДНЕМ ИК-ДИАПАЗОНЕ

© 2019 г. В. Н. Бочаров¹, А. А. Ганеев^{2, 3}, И. О. Конюшенко¹, В. М. Немец^{1, *}, С. А. Пеганов¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет
198504 Россия, Санкт-Петербург, Петродворцовый район, Университетский просп., 26

²Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет
19850 Россия, Санкт-Петербург, Петродворцовый район, ул. Ульяновская, 1

³Институт токсикологии Федерального медико-биологического агентства (ФГБУН ИТФМБА России)
192019 Россия, Санкт-Петербург, ул. Бехтерева, 1

*E-mail: nemec_ym@mail.ru

Поступила в редакцию 15.09.2017 г.

После доработки 14.06.2018 г.

Принята к публикации 14.06.2018 г.

С целью оценки возможностей измерения в условиях вариаций относительной концентрации основных компонентов бензинов исследовано поглощение ими электромагнитного излучения в среднем ИК-диапазоне; приведены результаты измерения оптической плотности бензинов с варьруемыми концентрациями компонентов с использованием Фурье-спектроскопии. Показано, что использование многомерных разностных спектров бензинов является наиболее эффективным и информативным вариантом выполнения измерений. Показана высокая чувствительность разностных спектров к изменениям состава и концентраций основных компонентов бензинов.

Ключевые слова: бензин, оптическая абсорбция, чувствительность, разностный спектр.

DOI: 10.1134/S004445021902004X

Развитие методов аналитической спектроскопии продуктов нефтехимических производств является одной из актуальных научно-технических задач в области, связанной с методами оптического спектрального контроля детонационных характеристик органического топлива, в частности бензинов, на основе ИК-спектроскопии [1–3]. Такой подход, не являясь альтернативным моторному методу (наиболее метрологически состоятельному), обеспечивает возможности развития методов экспресс-исследований нефтепродуктов, в частности бензинов, что составляет принципиально новый этап в технологии контроля детонационных параметров топлив [2]. Так, октановое число можно оценивать по спектральным характеристикам бензина, что в сочетании с хемометрическими подходами к обработке результатов спектроскопических измерений позволяет сопоставлять его значение с поглощением при одной или нескольких длинах волн [2, 3].

Основные проблемы, решаемые в настоящее время с помощью ИК-спектроскопии, включают исследования применимости метода для контроля состава бензинов, определение оптимальных диапазонов измерения их спектров, разработку

оптических спектральных приборов, адаптированных к исследованию бензинов, а также исследования адекватности используемых градуировочных характеристик для спектрометров. Последнее связано с необходимостью учета сложности и многокомпонентности реальных бензинов, поскольку в их состав входят сотни различных химических соединений (разновидностей углеводородов), каждый из которых оказывает определенное влияние на детонационную характеристику топлива. В связи с этим для решения поставленной задачи не могут быть применены традиционные аналитические приемы, основанные на определении точного химического состава бензина и последующем расчете по этим данным его детонационных характеристик. Это обусловлено очевидными проблемами, связанными с установлением точного химического состава и возникающей при этом параллельной задачи определения детонационных характеристик всех химических компонентов, входящих в состав бензина, с учетом их взаимного влияния. Все это определяет целесообразность применения спектральных методов использованием ИК-спектров в ближнем, среднем и дальнем ИК-диапазонах, не связанных

с нахождением точного химического состава бензина [4, 5].

Как правило, методики экспресс-исследования бензинов основаны на спектроскопических измерениях в ближней ИК-области [6–8]. Средний ИК-диапазон применяют при исследовании дизельных топлив и технических масел (контроль содержания компонентов, загрязнений и присадок [5]). При этом подавляющее число работ, посвященных исследованию нефти и нефтепродуктов, в частности, по ИК-спектрам поглощения, связано с методами идентификации и определения содержания индивидуальных углеводородов [9, 10].

Перспективными для экспресс-контроля октановых характеристик бензинов являются портативные спектрометрические приборы – октанометры. Их работа основана на спектроскопических измерениях в ближнем ИК-диапазоне с последующим привлечением методов хемометрики для обработки результатов измерений, как правило, невысокой мерности (см., например, [3, 9, 11–14]). В ряде работ [15–17] показана возможность решения задач классификации бензинов по маркам по результатам измерений в ближней ИК-области. Объективно использование этого диапазона спектра не является оптимальным, поскольку не всегда обеспечивает необходимый уровень чувствительности измерений из-за невысокой интенсивности поглощения компонентами бензина в этом диапазоне и слабо выраженных особенностях спектров бензинов с близкими значениями октановых чисел в ближнем ИК-диапазоне. Эти факторы ограничивают возможности применения метода для решения задач октанометрии и классификации. В первом случае не всегда удовлетворительной оказывается точность измерений, во втором – недостаточен уровень достоверности. Решение этих задач можно связать с мероприятиями, способными обеспечить увеличение поглощения бензинами и улучшение разрешения их спектров в среднем ИК-диапазоне.

Цель работы состояла в исследовании возможностей многомерного измерения поглощения ИК-излучения бензинами в среднем ИК-диапазоне, обеспечивающем более высокую информативность при работе с многомерным аналитическим сигналом.

ТЕОРИЯ

Основные определения:

Многомерный аналитический сигнал, многомерный спектр – набор значений оптических плотностей, определенных для серии волновых чисел.

Разностный спектр – разность двух сопоставляемых спектров или разность одного спектра из

рассматриваемой совокупности и опорного спектра. Опорный спектр выбирают близким спектрам рассматриваемой совокупности. Например, спектр среднего арифметического по этой совокупности.

Спектр шума – среднее квадратичное отклонение оптической плотности нескольких проб одного и того же образца бензина.

Средний спектр двух бензинов:

$$f_{cp}(\bar{\nu}) = \frac{1}{n_1} \sum_{i=1}^{n_1} f_i(\bar{\nu}),$$

$$\Phi_{cp}(\bar{\nu}) = \frac{1}{n_2} \sum_{i=1}^{n_2} \Phi_i(\bar{\nu}),$$

где $f_{cp}(\bar{\nu})$ – для одного бензина и $\Phi_{cp}(\bar{\nu})$ – для другого, $f_i(\bar{\nu})$ и $\Phi_i(\bar{\nu})$ – единичные спектры, n_1 и n_2 – число зарегистрированных спектров соответственно для первого и второго объектов, а $\bar{\nu}$ – волновое число.

Разностный спектр $\Delta(\bar{\nu})$ двух средних спектров равен:

$$\Delta(\bar{\nu}) = |f_{cp}(\bar{\nu}) - \Phi_{cp}(\bar{\nu})|.$$

Очевидно, что если выбранные объекты окажутся идентичными по компонентному составу, условиям подготовки и проведения измерений, то разностный спектр будет соответствовать зашумленной нулевой линии.

Для установления статистической значимости различия двух средних спектров используют критерий Стьюдента. Для этого вычисляют t -статистику $t(\bar{\nu})$ с $n_1 + n_2 - 2$ степенями свободы для каждого волнового числа:

$$t(\bar{\nu}) = \frac{f_{cp}(\bar{\nu}) - \Phi_{cp}(\bar{\nu})}{s(\bar{\nu}) \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}. \quad (1)$$

Здесь $s^2(\bar{\nu})$ – **спектр оценки дисперсии** измененных значений оптической плотности при разных волновых числах:

$$s^2(\bar{\nu}) = \frac{\sum (f_i(\bar{\nu}) - f_{cp}(\bar{\nu}))^2 + \sum (\Phi_i(\bar{\nu}) - \Phi_{cp}(\bar{\nu}))^2}{n_1 + n_2 - 2}.$$

В предположении нормальности случайного разброса спектров одного объекта и выбора нуль-гипотезы, предполагающей равенство средних спектров разных объектов, распределение величины $t(\bar{\nu})$ можно описать распределением Стьюдента с $\nu = n_1 + n_2 - 2$ степенями свободы. Тогда задают доверительную вероятность, например $P = 95\%$, и далее вычисляют границы доверитель-

ного интервала $\pm t_{\text{дов},v}(\bar{v})$ по таблицам [18] или с помощью подходящей функции из математического пакета MATLAB®. Таким образом, обусловленная случайностью выборки вероятность наблюдения некоторого значения разности средних спектров, выходящего за пределы доверительного интервала

$$-t_{\text{дов},v}(\bar{v})s(\bar{v})\sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}} < \Delta(\bar{v}) < t_{\text{дов},v}(\bar{v})s(\bar{v})\sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}, \quad (2)$$

должна составить 5%. Это отклонение признается статистически значимым, а нуль-гипотеза – неверной, т.е. различие средних спектров существенно и не обусловлено фактором случайности при формировании двух сравниваемых выборок.

Из выражения (1) также следует, что в его правой части записано отношение разности средних спектров бензинов к спектру шума. Иными словами, выражение (1) иллюстрирует связь полезной составляющей измеряемого сигнала с уровнем шума, которая может быть использована для оценки минимальной разности спектров (ее нижней границы), которую еще можно измерить в конкретных выбранных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые объекты – основные технологические компоненты бензинов при различных относительных концентрациях, в том числе: метилтрет-бутиловый эфир (МТБЭ), изопентан, ароматические углеводороды, изомеризат и безбензольный катализат. Измеряемые спектры смесей сопоставляли со спектрами товарных бензинов путем нахождения разностных спектров. Образцы смесей и бензинов были любезно предоставлены Киришским НПЗ (Ленинградская область). Образцы всех объектов, исключая время пробоподготовки и проведения измерений, сохраняли при 0–2°C, измерения проводили при температуре $19 \pm 1^\circ\text{C}$.

Аппаратура. Спектры регистрировали в среднем ИК-диапазоне на Фурье-спектрометре Nicolet 6700, Thermo Scientific с детектором DTGS, работающим без охлаждения (рабочий диапазон 7000–400 cm^{-1}). Для работы в средней ИК-области использовали делитель из КВг. Спектры регистрировали с разрешением не хуже 0.2 cm^{-1} . Шаг измерений составлял 2 точки внутри установленного разрешения. Точность по волновому числу – не более 0.01 cm^{-1} . Число реплик обеспечило возможность пренебрежения спектроскопической составляющей случайной погрешности измерений.

Выбор оптимальной толщины поглощающего слоя осуществляли с целью обеспечения максимально возможного линейного динамического диапазона при выполнении измерений. Предварительные исследования поглощения слоев бензинов различной толщины проводили, используя кюветы с окнами из КВг. Оптический слой варьировали в диапазоне от 20 мкм до 1 мм. При этом для каждого объекта использовали индивидуальный шприц. После каждого измерения кювету промывали ацетоном и высушивали. Все измерения проводили при комнатной контролируемой температуре. В случае повышенной влажности спектрометр прокачивали осушенным воздухом с помощью генератора сухого воздуха Lab Gas Generator. Исследования показали, что к оптимальным можно отнести кюветы толщиной 72 и 180 мкм, поскольку в этих условиях отсутствуют “зашкаливающие” молекулярные полосы и спектр в целом достаточно интенсивен.

Подготовка спектрометра и предварительная обработка спектров. Для обеспечения высокой информативности спектров бензинов выполняли особую подготовку спектрометра и проводили предварительную обработку спектров. Первое необходимо в связи с тем, что в состав земной атмосферы, помимо прочего, входят также пары воды и CO_2 . Эти два вещества имеют заметный колебательно-вращательный спектр в средней ИК-области: для CO_2 в области 2250–2400 и 630–720 cm^{-1} , для паров воды 3400–4000 и 1300–2000 cm^{-1} . Особенно заметно влияет на дальнейшую обработку используемых спектров “водная” область 1300–2000 cm^{-1} . Чтобы минимизировать влияние этого фактора прибор продували осушенным воздухом, добиваясь значительного уменьшения содержания паров воды и CO_2 и плавного изменения их значительно уменьшенных концентраций.

Предварительная обработка спектров состояла в следующем. После продувки регистрировали спектр пропускания T_0' пустого кюветного отделения. Далее ставили кювету с образцом и выполняли серию измерений $T_1 \dots T_n$, затем кювету извлекали и регистрировали спектр пропускания T_0'' . При обработке результатов измерений находили логарифмы отношений $f_1 = \lg(T_0'/T_1)$ и $f_2 = \lg(T_0''/T_1)$, формировали суммарный спектр $f = \alpha f_1 + (1 - \alpha)f_2$ и подбором линейного коэффициента α достигали видимого минимума размаха пиков. При такой операции спектр вещества не изменяется, а спектр воды нивелируется.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разрешение спектров и оценка их сходимости. Переход от ближнего ИК-диапазона к среднему изменяет условия формирования аналитического

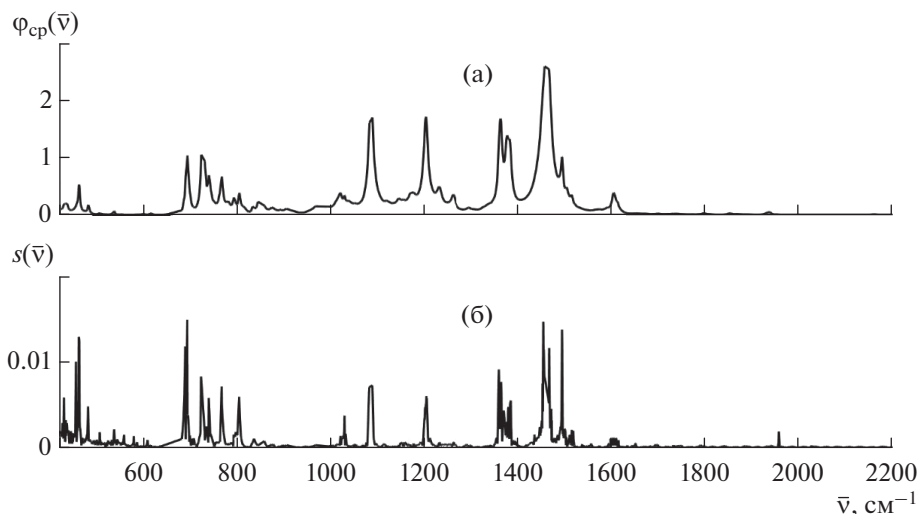


Рис. 1. Спектр автомобильного бензина марки АИ95 в среднем ИК-диапазоне: (а) – средний спектр; (б) – среднее квадратичное отклонение.

сигнала и, следовательно, обеспечения его информативности. Одним из результатов явилось существенное улучшение разрешения спектра. Спектроскопическая погрешность не создает значимого вклада в погрешность измерения многомерного абсорбционного спектрального аналитического сигнала. Влияние смены пробы на сходимость измерений оценивали, исследуя отклонения единичного спектра от среднего, полученного по пяти пробам образца исследуемого бензина. Пример в координатах оптическая плотность—волновое число приведен на рис. 1. Как видно, случайное относительное рассеяние значений оптической плотности для среднего спектра (а) и его среднее квадратичное отклонения (б) не превышает 0.01.

Разностные спектры, используемые в качестве аналитического сигнала, позволяют в максимальной степени устранить негативное влияние шумовой составляющей спектров и тем самым эффективно повлиять на чувствительность измерений. Разностный спектр формировали путем вычитания одного спектра из другого. На рис. 2а приведен разностный спектр образцов товарного бензина и этого же бензина с добавкой 4.7% МТБЭ (бензин с увеличенным октановым числом). Как видно, разностный спектр является также многомерным аналитическим сигналом. Его отношение к спектру шума позволяет, как отмечалось выше, оценить чувствительность спектроскопических измерений. Поскольку разностный спектр регистрируется уверенно, во всех случаях отмечается их высокая специфичность. На рис. 2а (спектр 4) приведен спектр шума, который находили следующим образом. От образца одного бензина отбирали три пробы и для каждой регистрировали спектры. По зарегистрированным

трем спектрам формировали три разностных спектра, которые и являются спектрами шумов. Аналогичную процедуру проводили и для других образцов бензинов.

Как видно из рис. 2а, интенсивность спектра шумов не превышает ~1% от интенсивности спектров образцов и ~10% от интенсивности разностного спектра. Это видно из рис. 2б, на котором эти спектры (3 и 4) совмещены. На рис. 3 представлен тот же набор спектров, что и на рис. 2а, но для другой комбинации компонентов смеси. Как видно из рис. 3, в этом случае разностный спектр заметно отличается от предыдущего и уровень интенсивности спектра шума также не превышает ~10% от интенсивности разностного спектра.

На рис. 4 представлены спектры *t*-статистик для различных смесей бензиновых компонентов. Как видно, с одной стороны, имеется большое сходство спектров *t*-статистик для различных наборов компонентов, поскольку все смеси в целом представляют собой однородные по составу объекты. С другой стороны, они позволяют указать для каждой смеси наиболее оптимальные для измерений фрагменты спектра. Формирование такого спектра может быть использовано как прием, позволяющий оптимизировать выбор участка спектра для одномерных (или маломерных) измерений. Спектры в целом наглядно иллюстрируют возможность простой и быстрой оценки степени соответствия контролируемого бензина тому или иному стандарту. Кроме того, с их помощью могут быть выбраны несколько волновых чисел для решения конкретной задачи с использованием аналитического сигнала с ограниченной мерностью. Из рис. 4 также следует, что при оптимальном выборе рабочего диапазона волновых чисел

значение t -статистики может достигать значения, равного 100 и более. Неоптимальный выбор диапазона волновых чисел может привести к десятикратному снижению значения t -статистики. Ее значение, соответствующее минимальному разностному спектру, который еще можно зарегистрировать в соответствии с указанными выше условиями ($P = 0.95$), равно 2.3. Возможно, этот факт может быть полезным при решении задачи создания простых одномерных высокочувствительных приборов для контроля октанового числа автомобильных бензинов.

Влияние вариаций состава и относительных концентраций компонентов компаунда на разностные спектры. В процессе компаундирования компонентов при производстве бензинов по разным причинам возможны неконтролируемые вариации состава

компонентов и их относительных концентраций. Совокупность таких причин включает вариации состава нефти, продуктом переработки которой могут быть те или иные компоненты сложного молекулярного состава, входящие в состав бензинов, условия технологического процесса производства этих компонентов, нестабильность потоков компонентов, погрешности показаний расходомеров и др.

Очевидно, что это может приводить к изменениям в аналитическом спектре компаунда с соответствующими последствиями для измеряемого значения октанового числа. В рассматриваемом случае это может приводить к изменениям в разностных спектрах. Следовательно, на этапе компаундирования могут формироваться погрешности, приводящие к отклонению реального окта-

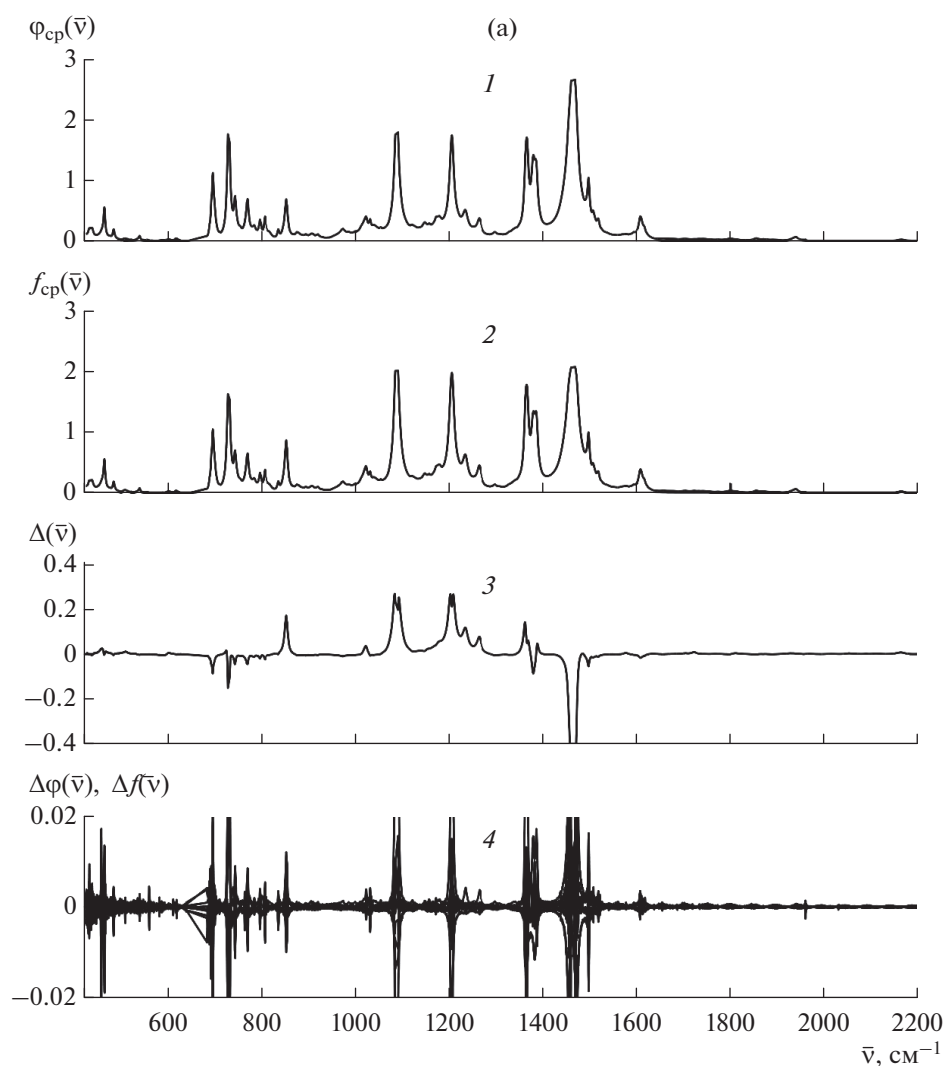


Рис. 2. Средние ИК-спектры: (а): 1 – товарный бензин марки АИ95, 2 – бензин с повышенным октановым числом, 3 – их разностный спектр, 4 – шум спектров; (б): 1 – $\varphi_{cp}(\bar{\nu})$ и 2 – $f_{cp}(\bar{\nu})$, 3 – то же, но спектры 3 и 4 совмещены на одном рисунке.

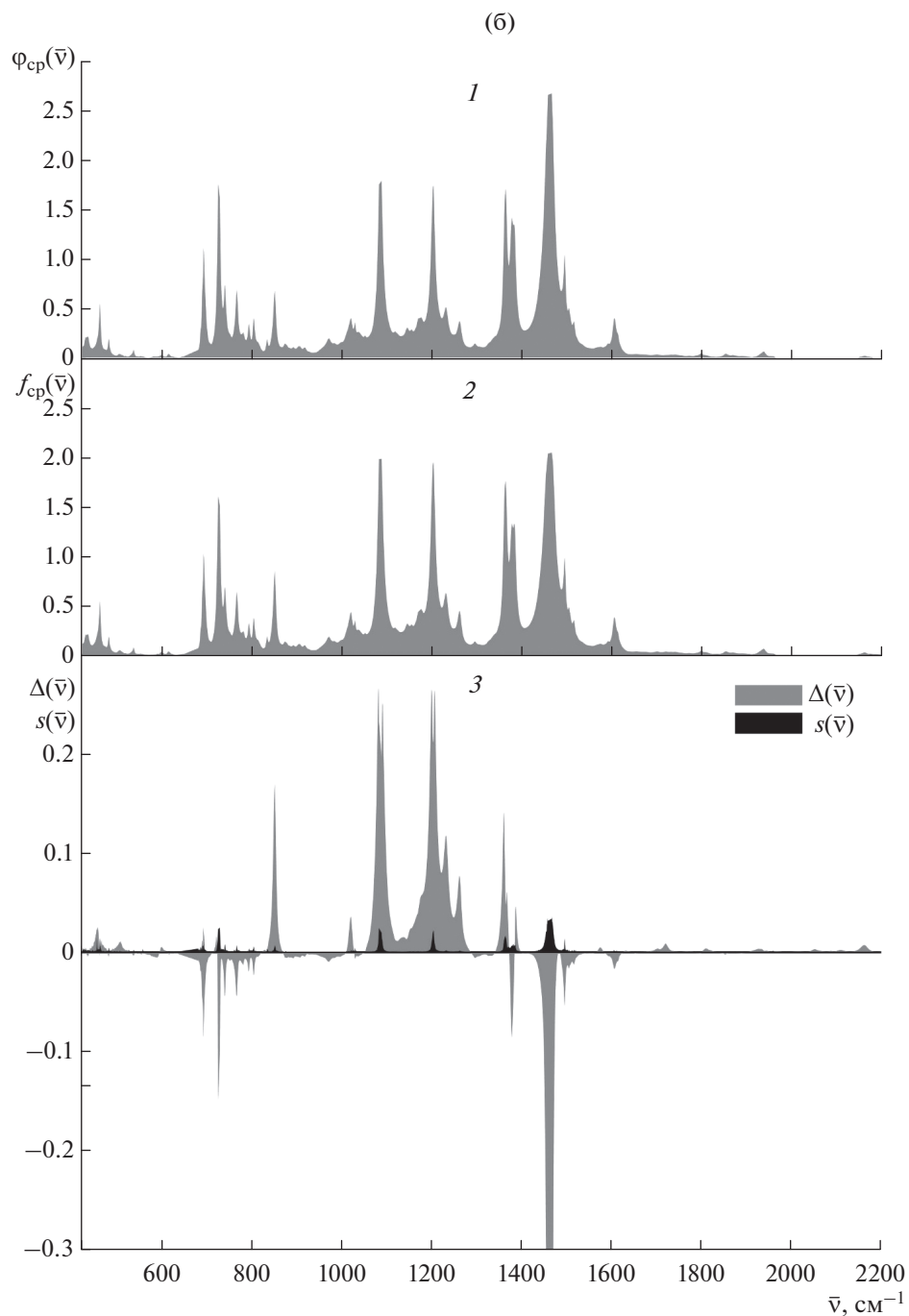


Рис. 2. Окончание.

нового числа компаунда от расчетного значения. Причиной этого может быть неадекватность градуировочных характеристик октанометров, используемых для предварительного контроля октанового числа компаунда, полученных по аттестованным моторным методом образцам готовых бензинов (фактически товарных). Строго говоря, градуировочные характеристики должны стро-

иться по некорректированным образцам компаундов, поскольку именно их октановые числа измеряет октанометр. (К сожалению, анализ научной литературы и патентов не дает четкого указания на то, по каким бензинам строят градуировочные характеристики и каковы требования к ним). В связи с этим исследование возможных влияний такого рода на разностные спектры в

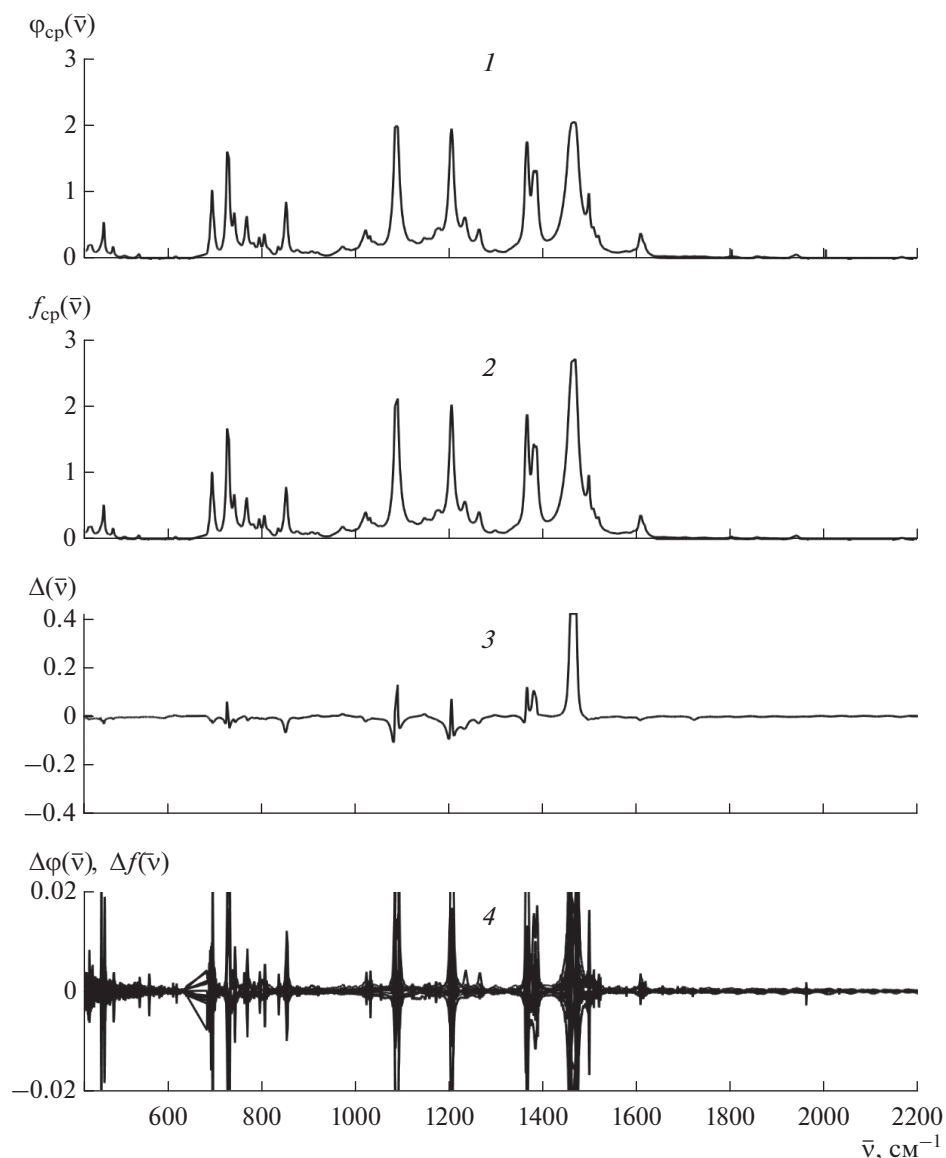


Рис. 3. Средние ИК-спектры: 1 – смесь с увеличенным октановым числом, 2 – смесь с уменьшенной долей ароматических углеводородов, 3 – их разностный спектр, 4 – шум спектров.

условиях применения ИК-спектрометрии (в нашем случае среднего диапазона) представляется полезным.

Ниже приведены результаты исследований, в которых предполагали, что в состав компаунда без значимых погрешностей входит высокооктановый компонент (в нашем случае МТБЭ), поскольку его, во-первых, как правило, покупает предприятие и он является достаточно дорогостоящим. Во-вторых, продукт сопровождается необходимыми документами, характеризующими степень его чистоты. По совокупности этих факторов процедура его расходования достаточно жестко контролируется на технологической линии. Исследовали зависимость разностного спек-

тра бензина АИ95 и спектра бензина АИ95 с добавкой того или иного технологического компонента или смесей компонентов от изменения концентрации МТБЭ для конкретного значения волнового числа $\bar{\nu} = 852.2 \text{ см}^{-1}$. Это значение волнового числа выбрано потому, что оно, как следует из рис. 4, соответствует примерно одинаковой и значимой чувствительности измерения разностных спектров для всех выбранных для иллюстрации объектов. Для увеличения октанового числа смеси использовали добавку эфира. Для снижения октанового числа исходного бензина вводили добавки смеси компонентов низкооктановой составляющей, не содержащей МТБЭ. На рис. 5 приведены результаты измерений разност-

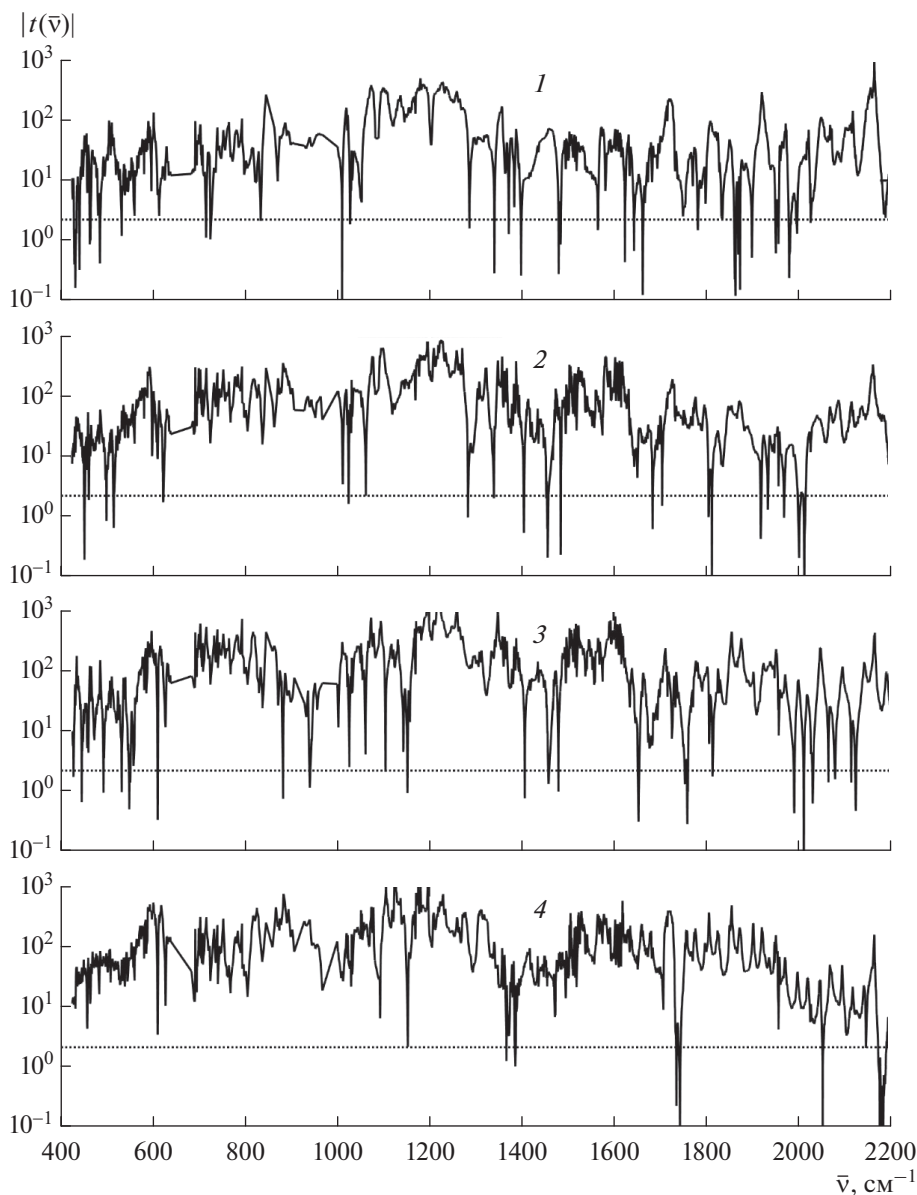


Рис. 4. Спектр значений t -статистики при нуль-гипотезе, предполагающей равенство средних спектров двух образцов бензина, и границу 95%-ного доверительного интервала: 1 – бензин + 4.7% МТБЭ, 2 – бензин + 6.8% изомеризат + 3.4% МТБЭ, 3 – бензин + 22.5% безбензолный катализатор, 4 – бензин + 4.9% изопентан.

ной оптической плотности исходного бензина (октановое число 95.4) и его смесей с добавками основных технологических компонентов с варьируемыми концентрациями, объемные доли которых известны. Как видно, полное изменение оптической плотности составляет ~ 0.45 , а зависимость $\Delta D - \Delta c_{\text{МТБЭ}}$ отягощена значимым, значительно превышающим погрешность результатов измерений, рассеянием на фоне увеличения оптической плотности с ростом изменения объемной доли МТБЭ. Имеет место и неоднозначность результатов измерений. В технологическом процессе производства бензинов такой эффект может сформиро-

ваться при наличии неконтролируемых вариаций условий процесса компаундирования. Это, в свою очередь, и может приводить к заметным отклонениям измеренного значения октанового числа от расчетного, а также к значимым погрешностям в результатах спектроскопического определения октанового числа из-за неадекватности условий градуировки (если набор аттестованных стандартных образцов не репрезентативен и содержит откорректированные образцы).

Таким образом, исследования, проведенные на достаточно представительном материале (120 объектов и около 800 измеренных спектров),

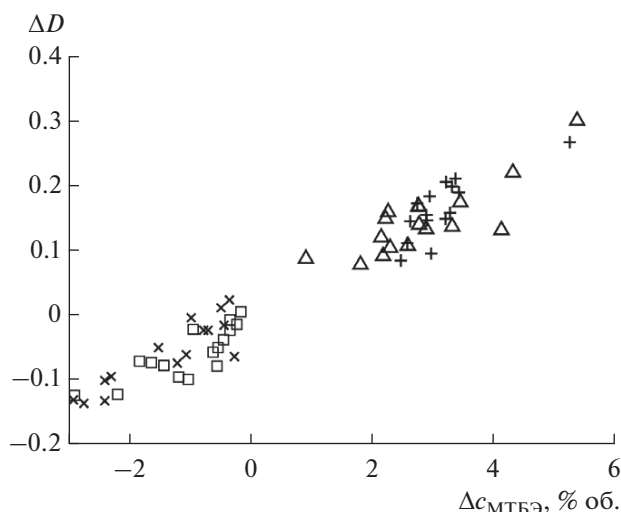


Рис. 5. Зависимость изменения оптической плотности при $\bar{\nu} = 852.2 \text{ см}^{-1}$ от изменения доли МТБЭ для смесей всех групп: (+) – смеси с увеличенным октановым числом, (Δ) – смеси с уменьшенной долей ароматических углеводородов, (\times) – смеси с увеличенной долей ароматических углеводородов, (\square) – смеси с увеличенной концентрацией серы.

позволяют отметить высокую чувствительность многомерных разностных спектров смесей компонентов бензинов в среднем ИК-диапазоне как к колебаниям их компонентного состава, так и к изменениям концентраций отдельных компонентов, что может быть использовано в абсорбционных спектральных октанометрах.

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ “Геомодель”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kelli J.J., Berlow C.H., Jinguji T.M., Callis J.B. Prediction of gasoline octane numbers from near-infrared spectral features in the range 660–1215 nm // *Anal. Chem.* 1989. V. 61. № 4. P. 313.
2. Kelli J.J., Callis J.B. Nondestructive analytical procedure for simultaneous estimation of the major classes of hydrocarbon constituents of finished gasolines // *Anal. Chem.* 1990. V. 62. № 4. P. 1444.
3. Королев В.Н., Маругин А.В., Цареградский В.Б. Метод определения детонационных характеристик нефтепродуктов на основе регрессионного анализа спектров поглощения в ближнем инфракрасном диапазоне // *Журн. техн. физики.* 2000. Т. 70. № 9. С. 83.
4. Занозина И.И. Ускоренный мониторинг нефтяного сырья // *Нефтепереработка и нефтехимия.* 2006. № 12. С. 21.
5. Borin A., Poppi R.J. Application of mid infrared spectroscopy and iPLS for the quantification of contaminants in lubricating oil // *Vibr. Spectrosc.* 2005. V. 37. № 1. P. 27.
6. Hoeil Chung and Min-Sik Ku. Comparison of Near-Infrared, Infrared, and Raman Spectroscopy for the Analysis of Heavy Petroleum Products // *Appl. Spectrosc.* 2000. V. 54. № 2. P. 239.
7. Пурэвсүрэн С., Суняев Р.З., Сафиева Р.З., Абанина Е.Н., Филатов В.М., Балабин Р.М. Экспресс-анализ состава и физико-химических свойств нефтяных систем методом БИК-спектроскопии // *Нефтепереработка и нефтехимия.* 2004. № 3. С. 18.
8. Balabin R.M., Safieva R.Z. Capabilities of near infrared spectroscopy for determination of petroleum macromolecule content in aromatic solutions // *J. Near Infrared Spectrosc.* 2007. V. 15. № 6. P. 343.
9. Иванова Л.В., Сафиева Р.З., Кошелев В.Н. ИК-спектрометрия в анализе нефти и нефтепродуктов // *Вестн. Башкирского ун-та.* 2008. Т. 13. № 4. С. 869.
10. ASTM D5845-01 (2016). Стандартный метод определения МТБЭ, ЭТБЭ, ТАМЭ, ДИПЭ, метанола, этанола и третбутанола в бензине с помощью ИК-спектроскопии.
11. Bohács Gy, Ovádi Z., Salgó A. Prediction of Gasoline Properties with near Infrared Spectroscopy // *J. Near Infrared Spectrosc.* 1998. V. 6. № 1. P. 341.
12. Balabin R.M., Safieva R.Z., Lomakina E.L. Comparison of linear and nonlinear calibration models based on near infrared (NIR) spectroscopy data for gasoline properties prediction // *Chemomet. Intell. Lab. Syst.* 2007. V. 88. № 2. P. 183.
13. Balabin R.M., Safieva R.Z., Lomakina E.J. Gasoline classification using near infrared (NIR) spectroscopy data: Comparison of multivariate techniques // *Anal. Chim. Acta.* 2010. V. 671. № 1–2. P. 27.
14. Власова И.В., Вершинин В.И., Шелпакова А.С. Хемометрические алгоритмы в спектрофотометрическом анализе неразделенных смесей органических веществ // *Вестн. ОмГУ.* 2010. № 2. С. 14.
15. Борисов В.Б., Немец В.М., Полянский М.Н., Соловьев А.А. Возможность применения многомерного статистического анализа спектров в лазерно-флуоресцентном исследовании смесей органических соединений // *Аналитика и контроль.* 2000. Т. 4. № 2. С. 151.
16. Берцев В.В., Борисов В.Б., Немец В.М., Скворцов Д.С., Соловьев В.А. О возможности применения метода главных компонент в аналитической абсорбционной спектроскопии // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов.* 2002. Т. 8. № 12. С. 12.
17. Борисов В.Б., Вержбицкий И.А., Колюшенко И.О., Киселев А.М., Немец В.М., Варшавский О.М. О возможности применения спектрально-кинетической лазерной флуоресцентной спектроскопии для оперативной и недорогой идентификации нефтепродуктов // *Тр. 8-го Петербург. межд. форума ТЭК. Санкт-Петербург, 8–10 апреля 2008.* С. 253.
18. Худсон Д. Статистика для физиков. Лекции по теории вероятностей и элементарной статистике. Второе доп. издание / Пер. с англ. т. 2. Грушина В.Ф. М.: МИР, 1970. 296 с. (Hudson D.J. *Statistics. Lectures on elementary statistics and probability.* Geneva, 1964. 116 p.)