

УДК 543.422

ОБ ЭКСПРЕСС-КОНТРОЛЕ ОКТАНОВОГО ЧИСЛА БЕНЗИНОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ИК-ОКТАНОМЕТРА

© 2019 г. В. Н. Бочаров^а, А. А. Ганеев^б, И. О. Конюшенко^а, В. М. Немец^{а, *}, С. А. Пеганов^а

^аСанкт-Петербургский государственный университет, физический факультет
198504 Россия, Санкт-Петербург, Петродворцовый район, ул. Ульяновская, 1

^бСанкт-Петербургский государственный университет, химический факультет
198504 Россия, Санкт-Петербург, Петродворцовый район, Университетский просп., 26

*e-mail: nemec_vt@mail.ru

Поступила в редакцию 03.04.2018 г.

После доработки 26.07.2018 г.

Принята к публикации 09.03.2019 г.

Рассмотрена проблема применения октанометров для экспресс-контроля октанового числа компаундов в производстве товарных бензинов и указаны формирующие ее факторы. Исследованы спектры погрешностей многомерного абсорбционного спектрального аналитического сигнала товарных бензинов и компаундов их отдельных фракций (компонентов) при измерениях в среднем ИК-диапазоне. Оценено влияние изменения в компаунде доли основных составляющих (ароматические углеводороды, безбензольный катализат, изомеризат, метил-*трет*-бутиловый эфир и изопентан) на спектры товарных бензинов. Использованы многомерные измерения абсорбции света бензинами в широком спектральном диапазоне, а также разностные спектры. Показано, что шумовые спектры не формируют ограничений при спектроскопических измерениях, в то время как неконтролируемые вариации условий технологического процесса могут формировать значимые отклонения в спектрах оптической плотности, приводящие к проблемам использования градуировочных характеристик, построенных по образцам товарных бензинов.

Ключевые слова: ИК-спектроскопия, оптическая абсорбция, разностный спектр, спектр шума, октановое число.

DOI: 10.1134/S0044450219090160

Технология производства высокооктановых бензинов состоит в смешивании потоков их технологических составляющих с последующей аттестацией полученной смеси (компаунда) либо моторным – ОЧМ (ГОСТ 511), либо исследовательским – ОЧИ (ГОСТ 8226) методом измерения октанового числа (ОЧ) на соответствие плановой (расчетной) марке товарного бензина. Если степень соответствия укладывается в требуемый стандарт, то компаунд аттестуют на эту марку товарного бензина по октановому числу. Расчет проводят с учетом детонационных характеристик (известных) технологических составляющих бензина и их расхода (объемных скоростей).

Практика производства бензинов показывает, что довольно часто измеренное значение октанового числа при аттестации компаунда значительно отличается от его расчетного значения. В связи с этим для обеспечения необходимой кондиции полученного компаунда применяют корректировку его октанового числа в ту или иную сторону с последующей повторной проверкой октанового

числа моторным методом. По понятным причинам введение такой схемы контроля октанового числа компаунда и его аттестации в систему технологического процесса производства бензина нереально. Следовательно, необходим регулярный экспрессный контроль октанового числа компаунда, предваряющий аттестационные измерения его значения. Наряду с малой продолжительностью измерений, совокупность требований к методу такого контроля включает простоту, невысокую стоимость аппаратуры и процедуры измерений, а также высокий эксплуатационный ресурс аппаратуры.

К настоящему времени разработаны и используются несколько групп приборов-октанометров, удовлетворяющих указанным выше требованиям. Каждая группа октанометров базируется на измерении определенной физической или физико-химической характеристики бензинов, изменение которой в той или иной степени коррелирует с изменением октанового числа бензина. В их число входят диэлектрическая или магнитная проница-

емость, химические реакции, время удерживания на хроматограмме, коэффициент поглощения света бензином, скорость распространения ультразвуковых волн в нем и др. Наиболее полно возможности и ограничения существующих в настоящее время экспресс-октанометров различных групп рассмотрены в работах [1, 2].

Одной из наиболее известных и широко используемых является группа октанометров, основанных на оптических абсорбционно-спектральных измерениях с использованием спектров ближнего ИК-диапазона. Возможности и ограничения октанометров этой группы рассмотрены в работах [1–7]). Ближний ИК-диапазон спектра ранее использован нами в методиках классификации бензинов [8–10].

Схемы октанометров различных групп практически совпадают независимо от природы аналитического сигнала и включают непосредственно датчик, формирующий аналитический сигнал той или иной природы, и блок обработки, преобразующий его в значение октанового числа.

Метрологическое обеспечение работы октанометров (установление связи значения аналитического сигнала бензина со значением его октанового числа) осуществляется путем построения градуировочной характеристики по образцам товарных бензинов, аттестованных моторным методом.

Проблема применения октанометров состоит в том, что независимо от природы аналитического сигнала нередки случаи, когда результат аттестации компаунда и расчетное значение октанового числа бензина могут различаться на величину до одной-двух единиц. Последствия этого очевидны.

Ниже представлен алгоритм процедуры аттестации компаундов, из которого видно, на каком этапе проявляется ее погрешность:

- 1) Отбирают пробу компаунда.
- 2) Измеряют октанометром значение октанового числа $ОЧ_1$ пробы компаунда с использованием построенной градуировочной характеристики.
- 3) Сопоставляют $ОЧ_1$ с результатом расчета октанового числа $ОЧ_2$ компаунда. Находят разность $\pm (ОЧ_2 - ОЧ_1)$.
- 4) Корректируют октановое число, в результате чего должно получиться октановое число $ОЧ_3$, равное расчетному $ОЧ_2$.
- 5) Проводят аттестацию скорректированного компаунда моторным методом. Получают значение октанового числа $ОЧ_4$, которое должно совпасть с $ОЧ_3$.
- 6) Сопоставляют величины $ОЧ_3$ и $ОЧ_4$. Нередки случаи, когда значение величины $A = |ОЧ_4 - ОЧ_3|$

может принимать недопустимые для технологии производства бензинов значения.

Серьезность описанной проблемы дала толчок исследованиям возможных причин ее формирования. Основные направления и результаты исследований рассмотрены в работе [1]. Они базировались на недостаточно обоснованном утверждении о том, что проблема формируется на этапе физических или физико-химических измерений. В качестве главного фактора рассматривали недостаточно высокие чувствительность и селективность измерений. Для улучшения этих характеристик использовали различные приемы, в том числе и создание комплексных средств измерений, включающих в едином блоке несколько измерительных устройств с аналитическими сигналами различной физической природы. Главным итогом исследований и разработок такого рода явилось отсутствие значимого позитивного результата.

Цель настоящей работы состоит в исследовании возможных причин (в частности, уровня чувствительности и селективности измерений) наблюдаемых расхождений при использовании оптических абсорбционно-спектральных октанометров. Исследования проведены с помощью Фурье-спектрометра в среднем ИК-диапазоне.

ТЕОРИЯ

Выделяются два основных фактора, которые в принципе могут привести к значимым расхождениям измеренных и расчетных значений октанового числа компаундов при условии наличия предварительного контроля. Во-первых, это — недостаточно высокая чувствительность спектроскопических измерений в ближнем ИК-диапазоне. Во-вторых, возможная неадекватность градуировочной характеристики.

Чувствительность и селективность измерений. Наиболее сильно на чувствительность измерений влияют интенсивность поглощения света бензином в аналитической зоне спектра, разрешение аналитического спектра молекул, а также степень оптимизации рабочего диапазона аналитического спектра.

Интенсивность поглощения. В существующих моделях октанометров, работающих в ИК-диапазоне, измерения проводят в ближнем ИК-диапазоне. Поглощение бензинов в этой области спектра довольно слабое, следовательно, измерения проводят в не оптимальных условиях. Использование этого диапазона — дань ранее сложившейся традиции, сформировавшейся во времена, когда спектрометры, работающие в областях спектра с более эффективным поглощением бензинов (например, средний ИК-диапазон), были малодоступными. В последние годы такие спектрометры

стали доступными, и появилась возможность проводить измерения в среднем ИК-диапазоне, что обеспечивает определенный резерв для повышения чувствительности измерений.

Разрешение спектров. В целом информативность оптических спектров и, в частности, их чувствительность, тем выше, чем сильнее выражены особенности молекулярных спектров компонентов компаунда. Измерения в ближнем ИК-диапазоне проводят практически по “гладкому спектру” из-за сильного перекрывания молекулярных спектров компонентов. В связи с этим более эффективно в плане повышения чувствительности использование для аналитических измерений среднего ИК-диапазона спектра.

Ширина аналитического спектра. В существующих разработках оптических октанометров используют узкий интервал длин волн, а в некоторых случаях – несколько таких узких спектральных диапазонов. В принципе, чем шире используемый для измерений спектральный диапазон и чем больше точек на шкале длин волн использовано для измерений, тем выше информативность спектра, в том числе и его чувствительность. Иными словами, чем выше мерность аналитического сигнала, тем выше его информативность. Собственно, с этим связана тенденция использования многомерных измерений аналитического сигнала. Таким образом, многомерные измерения еще один резерв повышения чувствительности измерений.

Основные составляющие погрешности результата определения октанового числа компаундов.

1) Погрешность сходимости результатов спектроскопических измерений.

2) Погрешность построения градуировочной характеристики, включающей спектроскопическую составляющую и составляющую, связанную с моторными измерениями при аттестации образцов товарных бензинов в качестве стандартных.

3) Возможная неадекватность градуировочной характеристики. Последняя фактически строится по образцам товарных бензинов, полученных при реализации полного технологического цикла, в том числе и с корректировкой при необходимости октанового числа компаунда, приводящей к появлению дополнительных статистических связей в его компонентном составе. Полученная таким образом градуировочная характеристика, используемая для измерения октанового числа компаундов, не учитывает этих дополнительных связей и, следовательно, градуировочные характеристики, полученные на товарных бензинах, могут быть неадекватны решаемой задаче. В итоге, может сформироваться систематическая погрешность в определении октанового числа.

4) Погрешности, связанные с наличием неконтролируемых вариаций условий компаундирования. В этом плане могут иметь место несколько факторов, ответственных за формирование погрешностей. Прежде всего, это вариации составов сложных технологических фракций, потоки которых поступают с того или иного участка нефтепереработки предприятия. При этом варьироваться могут как состав фракций, так и относительная концентрация составляющих их компонентов. Причиной вариаций такого рода может быть, прежде всего, изменение состава нефти, поступающей на переработку. Кроме того, определенный вклад может внести и нестабильность параметров технологического процесса переработки нефти, а также погрешности средств измерения, обеспечивающих контроль параметров технологического процесса производства технологических компонентов (температура, параметры потоков и др.). Формируемая в этих условиях погрешность может иметь как случайный, так и систематический характер (в последнем случае – обоих знаков). Это зависит от того, каков временной интервал между двумя соседними измерениями.

Очевидно, что такие вариации условий градуировочная характеристика не учитывает, поскольку она построена по образцам товарных бензинов, октановое число которых варьируется в некотором довольно узком диапазоне. Следовательно, такой октанометр будет показывать правильный результат только тогда, когда вариации относительных концентраций компонентов низкооктановой составляющей компаунда не превышают определенного значения. Как только октановое число компаунда выйдет за пределы градуировочной характеристики, его показания будут неопределенными (или неправильными). Избежать такой ситуации можно при условии получения адекватной градуировочной характеристики. Рассмотрение этого вопроса не входит в задачу настоящего исследования.

Погрешности результатов измерения спектров светопоглощения товарных бензинов и их смесей с технологическими компонентами. Случайную составляющую погрешности измерения оптической плотности исследуемых объектов определяли сопоставлением средних спектров поглощения для компаунда и товарного бензина – $(f_k^{cp}(k))$ и $f_{ТБ}^{cp}(k)$ – с соответствующими спектрами шумов.

В качестве аналитического сигнала использовали разностные спектры. В данном случае речь идет о разности $\Delta(k)$ средних спектров исследуемого компаунда $f_k^{cp}(k)$ и товарного бензина $f_{ТБ}^{cp}(k)$, условно принятого за стандарт:

$$\Delta(k) = \left| f_K^{\text{cp}}(k) - f_{\text{ТБ}}^{\text{cp}}(k) \right|.$$

Спектр оценки дисперсии измеренных значений оптической плотности при разных волновых числах $s^2(k)$ находится следующим образом:

$$s^2(k) = \frac{\sum_{i=1}^{n_{\text{ТБ}}} (f_{i,\text{ТБ}}(k) - f_{\text{ТБ}}^{\text{cp}}(k))^2 + \sum_{i=1}^{n_{\text{К}}} (f_{i,\text{К}}(k) - f_{\text{К}}^{\text{cp}}(k))^2}{n_{\text{ТБ}} + n_{\text{К}} - 2}.$$

При использовании разностных спектров статистическую значимость шумов целесообразно оценивать на основе критерия Стьюдента. Для этого вычисляют спектр t -критерия $t(k)$ с $n_{\text{ТБ}} + n_{\text{К}} - 2$ степенями свободы для каждого волнового числа:

$$t(k) = \frac{f_{\text{К}}^{\text{cp}}(k) - f_{\text{ТБ}}^{\text{cp}}(k)}{s(k) \sqrt{\frac{1}{n_{\text{ТБ}}} + \frac{1}{n_{\text{К}}}}}. \quad (1)$$

В предположении нормальности случайного разброса спектров одного объекта и выбора нуль-гипотезы, предполагающей равенство средних спектров разных объектов, значения величины $t(k)$ будут иметь распределение Стьюдента с $\nu = n_{\text{ТБ}} + n_{\text{К}} - 2$ степенями свободы. Тогда при доверительной вероятности $p_{\text{дов}}$ на уровне, например, 95% можно вычислить границы доверительного интервала $\pm t_{\text{дов},\nu}(k)$, по таблицам [11] или с помощью подходящей функции из математического пакета MATLAB®, которые будут определять тот факт, что обусловленная случайностью выборки вероятность наблюдения некоторого значения разности средних спектров, выходящего за пределы доверительного интервала, составляет 5%. Это отклонение признают статистически значимым, а нуль-гипотезу неверной, т.е. различие средних спектров считают существенным и не обусловленным рассеянием результатов при формировании двух рассматриваемых выборок.

Из выражения (1) также следует, что в правой части записано отношение разности средних спектров бензинов к абсолютному спектру шума. Иными словами, уравнение (1) иллюстрирует связь полезной составляющей измеряемого сигнала с уровнем шума и, следовательно, может быть использовано для оценки минимальной разности спектров, которую еще можно измерить в конкретных выбранных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали 26 образцов товарных бензинов и 76 образцов – специально приготовленных сме-

сей товарных бензинов и дозированных количеств одного или нескольких технологических компонентов (изомеризат – ИЗМ; метил-трет-бутиловый эфир – МТБЭ; безбензольный катализат – БК; изопентан – ИЗП). Все образцы, включая время подготовки и проведения измерений, содержали при температуре 0–2°C. Измерения проводили при температуре 19 ± 1°C.

Исследования в среднем ИК-диапазоне проводили на Фурье-спектрометре Nicolet 6700, Thermo Scientific. Прибор снабжен детектором DTGS, работающим без охлаждения. Возможна запись спектров в диапазоне 7000–400 см⁻¹. Для работы в средней ИК-области используют светоделитель из КВг. Прибор позволяет получать спектры с разрешением до 0.2 см⁻¹. Шаг измерений может быть установлен в 2 точки внутри установленного разрешения. Точность по волновому числу – не более 0.01 см⁻¹.

Для обеспечения максимального линейного динамического диапазона при измерении аналитического сигнала абсорбции света предварительно исследовали возможность использования слоев различной толщины (различная толщина кюветы с исследуемыми объектами). Оптимальными являются кюветы толщиной 72 и 180 мкм, так как при этом, с одной стороны, нет “зашкаливающих” молекулярных полос, а с другой стороны, спектр в целом достаточно интенсивен.

Поскольку в состав земной атмосферы, помимо прочего, входят пары воды и углекислый газ, для минимизации влияния их спектров прибор продували осушенным воздухом, добиваясь значительного уменьшения содержания паров воды и СО₂ и плавного изменения их значительно уменьшенных концентраций.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сопоставлены спектры проб одного и того же товарного бензина (ТБ), отобранных в разные дни и исследовано влияние добавок технологических компонентов в товарные бензины на их спектры при различных составах и концентрациях добавок. В частности, получены спектры смесей следующих групп:

- 1) Товарные бензины с добавкой одного из технологических компонентов: ТБ + БК, ТБ + МТБЭ и ТБ + ИЗП.
- 2) ТБ + МТБЭ + ИЗМ.
- 3) ТБ + 3.0% МТБЭ, ТБ + 3.4% МТБЭ, ТБ + 3.6% МТБЭ, ТБ + 4.7% МТБЭ.

Исследования показали, что спектры разностного шума по своей интенсивности не превышает 0.01 от интенсивности первичных спектров исследуемых объектов и 0.1 от интенсивности разностного спектра всех перечисленных выше ис-

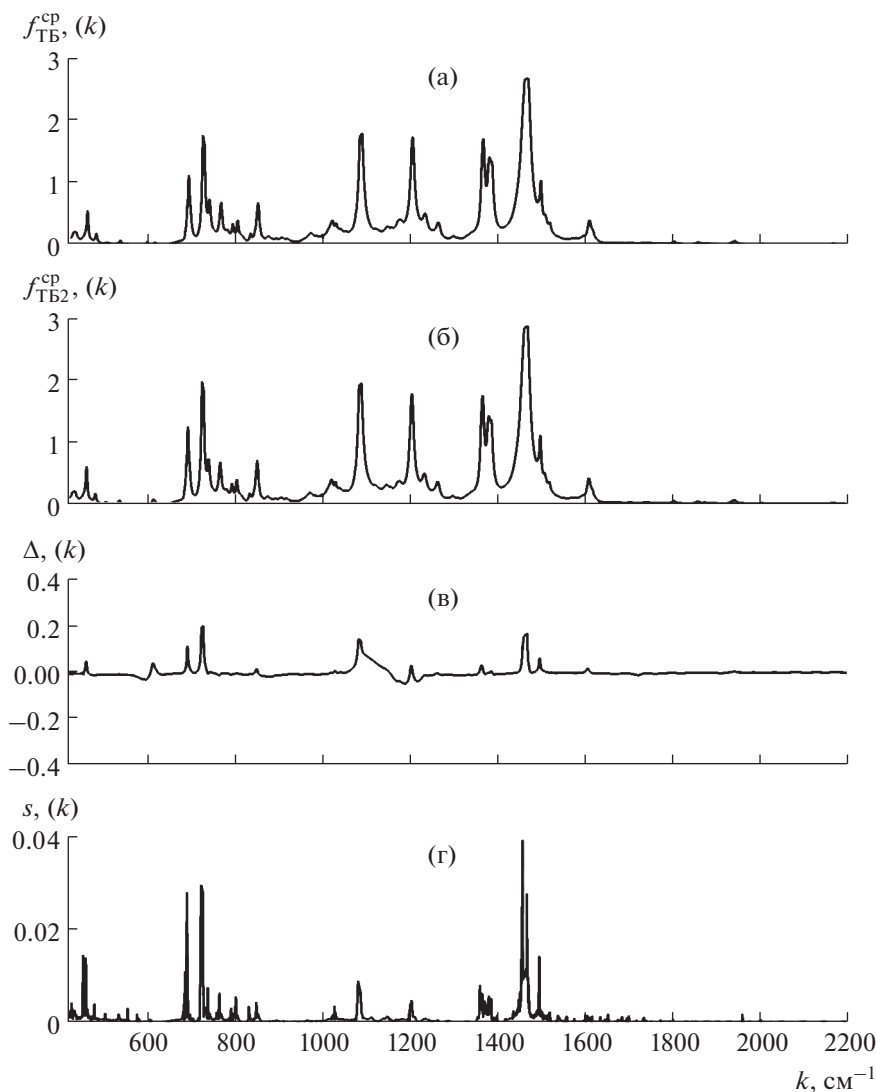


Рис. 1. Средние спектры объектов: (а) – товарный бензин (дата отбора 02.11.2016), (б) – товарный бензин (дата отбора 08.11.2016), (в) – их разностный спектр, (г) – спектр шумов при регистрации спектров (а) и (б).

следуемых объектов. Это говорит о высоких точностных характеристиках (низкая случайная погрешность) измерений – на уровне 1 отн. % для любых реально возможных вариаций состава компаундов. Это позволяет их уверенно контролировать, что, в свою очередь, важно при решении задачи построения адекватной градуировочной характеристики.

Разностный спектр является также многомерным аналитическим сигналом, отношение которого к спектру шума позволяет, как отмечалось выше, оценивать минимальное значение аналитического сигнала (разность спектров), которое можно измерить в заданных условиях. Во всех разностных спектрах отмечается высокая специфичность.

На рис. 1 представлены средние спектры для пяти проб каждого из двух образцов товарного бензина, отобранных в разные дни (рис. 1а, 1б), их разностный спектр (рис. 1в) и спектр разностного шума (рис. 1г). Из рис. 1 видно, что спектр шума не дает значимого вклада в спектры образцов товарных бензинов, а вариации спектра шума при пробоотборе и при смене образцов незначимы.

Рис. 2 иллюстрирует влияние добавок технологических компонентов в товарные бензины на разностные спектры бензинов при различных составах и концентрациях добавок. Представлены отношения разностных спектров к спектру его выборочной дисперсии. Во всех случаях приведены его значения для разных волновых чисел при нуль-гипотезе, предполагающей равенство сред-

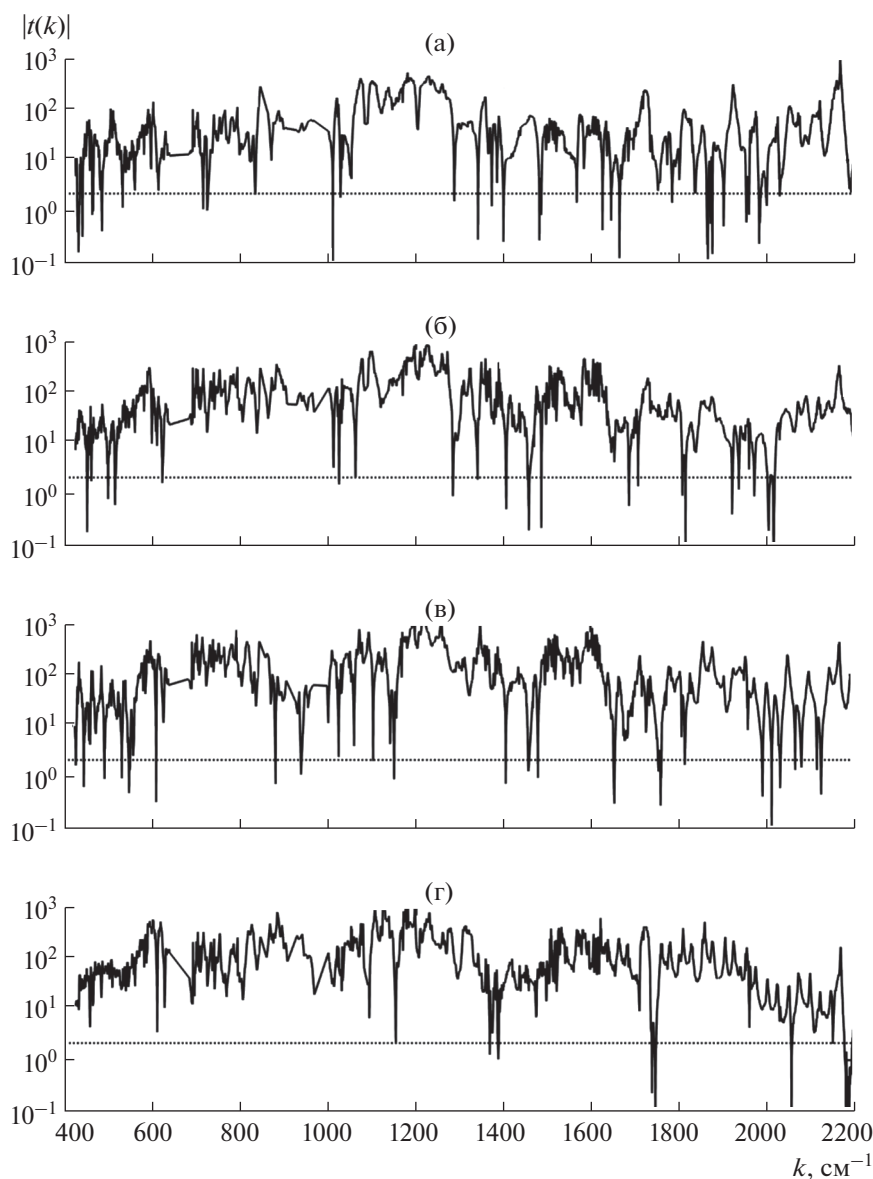


Рис. 2. Спектр значений t -критерия (—) при нуль-гипотезе, предполагающей равенство средних спектров двух объектов и граница (⋯) 95%-ного доверительного интервала. Значения выше границы являются статистически значимыми. Сравнимые спектры проб товарного бензина и смесей: (а) – 95.3% ТБ и 4.7% МТБЭ, (б) – 89.8% ТБ, 6.8% ИЗМ и 3.4% МТБЭ, (в) – 77.5% ТБ и 22.5% БК, (г) – 95.1% ТБ и 4.9% ИЗП.

них спектров двух объектов при 95%-ной границе (жирная прямая линия, параллельная оси абсцисс) доверительного интервала. Значения, расположенные выше указанной границы, являются статистически значимыми. С одной стороны, имеется большое сходство спектров t -критерия для различных наборов компонентов. Это понятно, поскольку все смеси в целом представляют собой однородные по составу объекты с большим запасом по уровню информационного сигнала. С другой стороны, для каждой смеси можно указать наиболее “чувствительные” для измерений фрагменты спектра. Таким образом, формирова-

ние такого спектра можно рассматривать как прием, позволяющий оптимизировать выбор фрагмента спектра для одномерных (или низкой мерности) измерений.

Спектры в целом наглядно иллюстрируют возможность простой и быстрой оценки степени соответствия контролируемого бензина тому или иному стандарту. Кроме того, с их помощью можно выбрать несколько волновых чисел для решения той или иной задачи с использованием аналитического сигнала с ограниченной размерностью. Из рис. 2 также следует, что при оптимальном выборе рабочего диапазона волновых чисел значение

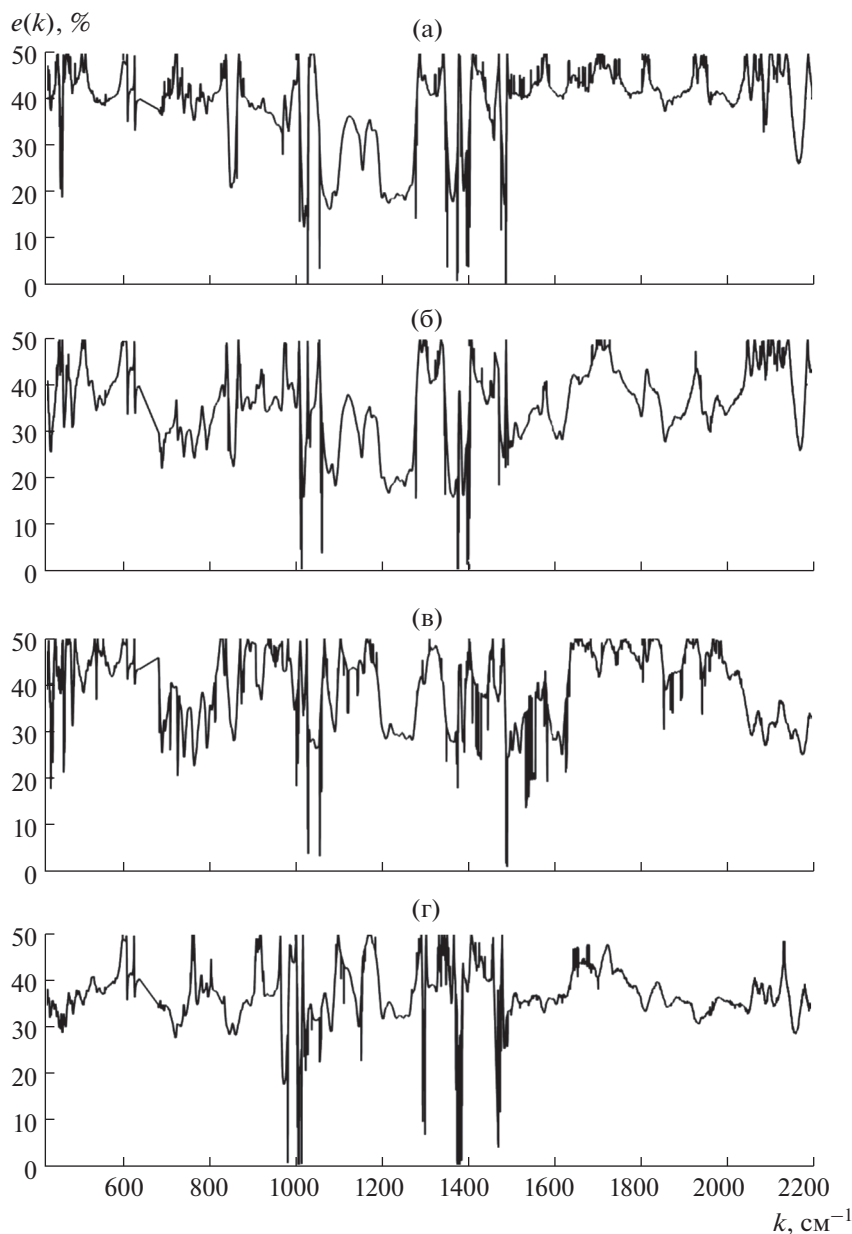


Рис. 3. Вероятность ошибки парной классификации ТБ и его смесей с различными технологическими компонентами: (а) – 95.3% ТБ и 4.7% МТБЭ, (б) – 89.8% ТБ, 6.8% ИЗМ и 3.4% МТБЭ, (в) – 77.5% ТБ и 22.5% БК, (г) – 95.1% ТБ и 4.9% ИЗП.

t -критерия может достигать значения, равного 100 и более. Неоптимальный выбор диапазона волновых чисел может привести к десятикратному снижению чувствительности. Значение t -критерия, соответствующее минимальному разностному спектру, который еще можно зарегистрировать в соответствии с указанными выше условиями (95%-ная доверительная вероятность), равно 2.3 (см. рис. 2, “жирная” черта).

Такая информация может быть полезной при решении задачи создания простых одномерных

высокочувствительных приборов для контроля октанового числа автомобильных бензинов.

Учитывая большой запас по интенсивности аналитического сигнала (см. рис. 2), можно полагать, что причиной нерегулярно наблюдаемой anomalously высокой погрешности определения октанового числа компаундов (значимых различий измеренных и расчетных значений октанового числа) не может быть недостаточная чувствительность спектроскопических измерений.

На рис. 3 показана зависимость вероятности ошибки (получения неправильного ответа), что

важно при классификации товарных топлив, от волнового числа. Приведены расчетные вероятности ошибки парной классификации систем “товарный бензин—технологические компоненты (и их смеси)”. Это позволит при классификации объектов правильно выбрать волновое число, при котором значение вероятности ошибки будет наименьшим. Из рис. 3 следует также, что для рассмотренных объектов спектры вероятности ошибки их классификации существенных отличий не имеют.

Проведенные исследования позволяют отметить большой запас устойчивости величины информационного сигнала в среднем ИК-диапазоне как к колебаниям компонентного состава бензинов, так и к концентрационным изменениям их отдельных компонентов. Во-первых, это свидетельствует о том, что причиной различия измеренного и расчетного значений октанового числа компаунда не может быть недостаточная чувствительность измерений и, во-вторых, определяет целесообразность использования среднего ИК-диапазона спектра для измерений при определении октанового числа компаундов.

* * *

Таким образом, можно полагать, что причиной нерегулярно наблюдающихся значимых расхождений расчетного и измеренного моторным методом значений октанового числа при использовании оптической абсорбционной спектрометрии в ИК-диапазоне, является неадекватность градуировочной характеристики. Устранить связанные с этим погрешности можно путем построения градуировочной характеристики не по аттестованным образцам товарных бензинов, а по компонентам низкооктановой составляющей (это, по-видимому, наиболее эффективный путь). Кроме того, представляется необходимой выработка условий и правил отбора проб компаундов для аттестации их в качестве стандартных образцов предприятия.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мачулин Л.В.* Дис. ... канд техн. наук. М.: ФГБОУ ВО Рос. гос. ун-т нефти и газа (национальный ис-

следовательский университет) имени И.М. Губкина, 2017. 141 с.

2. *Подъячева К.И., Тузова В.В., Гарипов И.И., Дезорцев С.В.* К определению октановых чисел нефтепродуктов // Башкирский химический журнал. 2013. Т. 20. № 2. С. 99.
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. *Власова И.В., Вершинин В.И., Шелпакова А.С.* Хемометрические алгоритмы в спектрофотометрическом анализе неразделенных смесей органических веществ // Вестник ОмГУ. 2010. № 2. С. 14.
5. *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.
6. *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.
7. *Balabin R.M., Safieva R.M., 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.
8. *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.
9. *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. 68. № 12. С. 12.
10. *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 Петерб. межд. форума ТЭК. Санкт-Петербург, 8–10 апреля 2008. С. 253.
11. *Худсон Д.* Статистика для физиков. Лекции по теории вероятностей и элементарной статистике. Второе доп. издание. Т. 2. Пер. с англ. Грушина В.Ф. М.: Мир, 1970. 296 с. (*Hudson D.J. Statistics. Lectures on Elementary Statistics and Probability. Geneva, 1964. 116 p.*)