

## Спектрофотометрический анализ катализаторов с применением хемометрического алгоритма PLS

Т.Ю. Железнова<sup>1\*</sup>, И.В. Власова<sup>1</sup>, А.В. Шилова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Российская Федерация, 644077, г. Омск, пр. Мира, 55а

<sup>2</sup>Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Российская Федерация, 644040, г. Омск, Нефтезаводская, 54

\*Адрес для переписки: Железнова Татьяна Юрьевна, E-mail: local.terminal.002@gmail.com

Поступила в редакцию 15 июля 2015 г., после исправлений – 19 октября 2015 г.

**Введение.** Многие переходные металлы, входящие в состав катализаторов, способны образовывать окрашенные комплексы, и спектрофотометрия могла бы стать удобным и недорогим методом оценки их содержания. Но из-за сильного перекрытия спектров такие методики практически не применяют в анализе катализаторов. Расширить возможности спектрофотометрии можно за счет перехода к многоволновому варианту анализа в сочетании с хемометрической обработкой спектров. Цель работы – показать возможность применения спектрофотометрии в сочетании с методом проекции на латентные структуры (PLS) для определения металлов в нанесенных катализаторах по реакциям комплексообразования с неселективным реагентом 4-(2 пиридилазо)резорцином (ПАР). Объекты анализа – Pd-Ga катализаторы на основе оксида алюминия и сибунита, а также модельная сухая смесь состава PdO-Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Эксперимент. Катализаторы и сухие модельные смеси, содержащие один или несколько металлов, разлагали в кислотах; полученные растворы анализировали методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП), а также спектрофотометрическим методом до и после прибавления к ним реагента ПАР. **Результаты.** Показана возможность раздельного спектрофотометрического определения 1-4 металлов, как по собственному поглощению, так и с использованием ПАР. В случае определения нескольких металлов обработку спектральной информации вели методом PLS. PLS-градуировка построена по спектрам поглощения растворов реальных проб катализаторов с использованием данных о содержании компонентов, полученных методом АЭС-ИСП. Такой подход позволил учесть влияние матрицы и определять в катализаторах металлы с погрешностями 1-5 % отн. и относительным стандартным отклонением от 0.01 до 0.06, что сопоставимо по точности с методом АЭС-ИСП.

**Ключевые слова:** спектрофотометрический анализ, метод проекции на латентные структуры, катализаторы.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2015, vol. 19, no. 4, pp. 363-372  
DOI: 10.15826/analitika.2015.19.4.004

## Analysis of catalysts by spectrophotometry with partial least-squares method

T.Iu. Zheleznova<sup>1\*</sup>, I.V. Vlasova<sup>1</sup>, A.V. Shilova<sup>2</sup>

Omsk State University named after F.M. Dostoevskii (OmSU), ul. Mira, 55, Omsk, 644077, Russian Federation

Institute of Hydrocarbon Processing, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IHCР, SB RAS), ul. Neftzavodskaja, 54, Omsk, 644040, Russian Federation

\*Corresponding author: Tat'iana Iu. Zheleznova, E-mail: local.terminal.002@gmail.com

Submitted 15 July 2015, received in revised form 19 October 2015

**Introduction.** Many transition metals that make up catalysts are capable of forming colored complexes, and spectrophotometry could be a convenient and inexpensive method to estimate their content. However, such techniques are not widely applied in the analysis of catalysts because of the strong overlapping spectra. Multi wave analysis in combination with the chemometric treatment of the spectra can extend the capabilities of the spectrophotometry. **The purpose** of the experiment reported here was to show the possibility of

applying spectrophotometry in combination with the partial least-squares method (PLS) to determine metals in catalysts by reactions of complex formations. It was proposed to use a non-selective reagent 4 (2 pyridylazo) resorcinol (PAR). **Experimental Procedures.** Catalysts and dry model mixtures containing one or more metals were decomposed by acids. Spectra of the resulting solutions and spectra of the solutions after adding the above mentioned PAR reagent were recorded. The resulting solutions were also analyzed using the reference method of atomic emission spectroscopy (AES). **Results.** The possibility to separately determine from 1 to 4 metals by spectrophotometry both on their own absorption in the UV region and using PAR reagent was shown. In the case of determination of several metals the partial least-squares method (PLS) was utilized for processing the spectral information. To construct the PLS-calibration for the first time, the absorption spectra of the real samples of catalysts in combination with data obtained by atomic emission spectroscopy method (AES) was used. This approach allowed considering the influence of the matrix and quantifying metals in catalysts with errors of 1–5%, and with the relative standard deviation of 0.01 to 0.06, which is comparable in accuracy to the AES method.

**Key words:** spectrophotometric analysis, the partial least-squares method, catalysts.

## Введение

Реакции комплексообразования находят применение в анализе различных природных и производственных объектов – руд, сплавов, а также катализаторов [1-4]. В качестве активных компонентов в катализаторах выступают обычно переходные металлы, которые сравнительно легко образуют комплексные соединения с различными неорганическими и органическими реагентами, при этом в большинстве случаев реакция сопровождается изменением окраски раствора. Поэтому удобным методом оценки содержания металлов мог бы стать простой и недорогой, но при этом довольно точный и чувствительный метод спектрофотометрии [3, 5-7]. Однако на практике для анализа катализаторов данный метод применяется редко вследствие малой избирательности существующих реагентов и проблем, связанных с перекрыванием спектров поглощения компонентов. Немногочисленные работы посвящены, в основном, определению одного компонента в составе катализаторов [8-11]. Для анализа катализаторов более сложного состава, содержащих два и более активных компонента, применяют другие методы, среди которых наиболее распространенными являются атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП), атомно-абсорбционная спектрометрия с пламенной или электротермической атомизацией, рентгено-флуоресцентный анализ, а также нейтронно-активационный анализ. Данные методы обладают довольно хорошими метрологическими характеристиками и позволяют одновременно определять несколько десятков элементов [13-17]. Однако высокая стоимость используемого оборудования ограничивает широкое внедрение методов. Поэтому на сегодняшний день по-прежнему существует потребность в разработке более доступных и вместе с тем экспрессных и точных методик одновременного определения нескольких элементов. Альтернативой атомному спектральному анализу может стать многоволновая спектрофотометрия в сочетании с математической обработкой измерений методами многомерной калибровки, например методом проекции на латентные структуры (PLS). Вести определение аналитов можно как по их собственному

поглощению, так и по поглощению образующихся в ходе реакции комплексных соединений. В ряде работ показано, что такой подход позволяет успешно анализировать смеси различного качественного и количественного состава без разделения аналитов, даже при полном наложении спектров поглощения компонентов смеси [18-24].

Цель настоящей работы – показать возможность применения спектрофотометрии, в том числе в сочетании с методом PLS, для определения металлов в нанесенных катализаторах по реакциям комплексообразования. В качестве реагента предложено использовать 4-(2 пиридилазо)резорцин (ПАР), который образует поглощающие в видимой области спектра комплексы со многими металлами, входящими в состав катализаторов: Pd(II), Ga(III), Al(III), Zr(IV) и др. [25]. Информации об использовании спектрофотометрии в сочетании с методом PLS для анализа катализаторов или смесей идентичного состава в известной нам литературе нет, таким образом, полученные результаты могут служить хорошим дополнением к уже существующим данным по анализу объектов подобного типа.

## Экспериментальная часть

Объектами исследования были палладий-галлиевые катализаторы жидкофазного гидрирования ацетилена в этилен на разных носителях – сибуните (синтетический пористый углерод-углеродный композитный материал) и оксиде алюминия, содержащие один (Pd или Ga) или два активных компонента. Их составы указаны в табл. 1. Еще один объект – модельная сухая смесь, по составу идентичная палладий-ренийевому катализатору  $\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$ , используемому для одностадийного получения пропилена из этилена. Смесь готовили из специально подготовленных сухих веществ  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  и стандартного раствора  $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ . Массовые доли компонентов в модельной смеси были такими же, как в катализаторе, а именно, %:  $\text{ZrO}_2$  – 84.76; Re – 5.00;  $\text{SO}_4^{2-}$  – 3.02;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 2.50 и Pd – 1.00.

Разложение палладий-галлиевых катализаторов на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  проводили в среде серной кислоты, разбавленной дистиллированной водой

Таблица 1

Состав палладий-галлиевых катализаторов, % мас.

Тип катализатора	Металл	1-й образец	2-й образец	3-й образец
Pd-Ga/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (сибунит)	Pd	0.80	1.00	1.20
	Ga	0.26	0.33	0.39
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (сибунит)	Pd	1.00		
Ga/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (сибунит)	Ga	0.33		

в соотношении 1 : 2, при нагревании, с последующим добавлением в растворы, содержащие палладий, по 1 см<sup>3</sup> HCl (конц.) и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Катализаторы на основе сибунита растворяли в смеси кислот, содержащей 15 см<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> (1 : 3) и 8 см<sup>3</sup> HClO<sub>4</sub> (~70 % мас.), при нагревании до полного разложения катализатора. Полученные растворы после охлаждения переносили в мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup> и доводили до метки бидистиллированной водой. Разложение сухой модельной смеси PdO-Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> проводили в среде концентрированных кислот HF и HNO<sub>3</sub> по методике [26, стр. 66]. Сухой остаток растворяли в HCl (1 : 1), и доводили бидистиллированной водой до метки в колбе вместимостью 50 см<sup>3</sup>. Во всех случаях для разложения использовали три-пять точных навесок массой порядка 0.1 г.

Содержание металлов в полученных растворах определяли методами спектрофотометрии и АЭС-ИСП. Анализ методом АЭС-ИСП выполняли на спектрометре Varian 710-ES фирмы Agilent Technologies, оснащенный горелкой для аксиального наблюдения плазмы. При выборе оптимальных условий анализа исследовали влияние основных операционных параметров (мощность плазмы, скорость пробподающего потока аргона, скорость плазмообразующего потока аргона, скорость подачи пробы) на интенсивность наиболее чувствительных и свободных от наложения эмиссионных линий определяемых элементов: Al I 394.401 нм, Zr II 339.198 нм, Re II 221.427 нм, Pd II 229.651 нм и Ga I 294.363 нм. Исследования по выбору оптимальных операционных условий выполняли на растворах аналитов с концентрацией 1 мг/дм<sup>3</sup> в среде 1 % HNO<sub>3</sub>. В качестве оптимальных, используя рекомендации производителя приборов, были выбраны операционные условия, при которых достигалось максимальное значение отношения интенсивности спектральной линии I<sub>л</sub> к интенсивности близлежащего фона I<sub>ф</sub> (I<sub>л</sub>/I<sub>ф</sub>), а именно:

- для определения металлов в модельной смеси PdO-Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> задавали мощность плазмы 1.0 кВт; скорость плазмообразующего потока аргона 13.5 дм<sup>3</sup>/мин; скорость аксиального потока аргона 1.5 дм<sup>3</sup>/мин; давление в распылительной камере (скорость пробподающего потока аргона) 240 кПа; время измерения сигнала 10 с;
- для определения Ga в катализаторах Ga/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga/Сибунит задавали мощность плазмы 0.9 кВт; скорость плазмообразующего потока аргона 12.0

дм<sup>3</sup>/мин; остальные параметры аналогичны вышеуказанным;

- для определения Pd в катализаторах Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/Сибунит, а также для определения Pd и Ga в катализаторах Pd-Ga/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pd-Ga/Сибунит задавали мощность плазмы 1.1 кВт; скорость плазмообразующего потока аргона 13.5 дм<sup>3</sup>/мин; остальные параметры аналогичны вышеуказанным.

Для приготовления серии многоэлементных градуировочных растворов в мерные колбы вместимостью 25 см<sup>3</sup> помещали аликвоты стандартных растворов определяемых элементов, полученных из соответствующих ГСО состава растворов, с расчетом, чтобы их конечная концентрация составляла от 0.2 до 20 мг/дм<sup>3</sup> (в данном диапазоне концентраций наблюдается линейная зависимость интенсивности аналитической линии от концентрации для всех определяемых элементов). Для анализа модельной смеси PdO-Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> готовили серию градуировочных растворов, содержащих Al, Zr, Re и Pd (здесь и далее заряды ионов опущены), для анализа катализаторов Pd-Ga/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pd-Ga/Сибунит – серию градуировочных растворов, содержащих Pd и Ga. В каждый из растворов добавляли аликвоту холостого раствора так, чтобы кислотность калибровочных растворов соответствовала кислотности растворов проб. Перед измерением интенсивности эмиссии растворы, полученные после кислотного разложения катализаторов и сухой модельной смеси, разбавляли таким образом, чтобы концентрация определяемых элементов в конечном растворе не превышала 20 мг/дм<sup>3</sup>.

Методом АЭС-ИСП также были проанализированы модельные растворы, представляющие собой растворы отдельных металлов и смеси растворов солей металлов, содержащие два (Pd и Ga) и четыре компонента (Pd, Al, Zr, Re) соответственно. Соотношение металлов в модельных растворах было таким же, как в изучаемых объектах (номинальные смеси) или варьировалось на 10–40 % от номинального в большую и меньшую сторону. Модельные растворы концентрации порядка  $n \cdot 10^{-6}$ – $10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> готовили в день проведения эксперимента путем разбавления исходных растворов. Исходные растворы солей металлов Al, Zr и Re готовили по точным навескам из соответствующих реактивов квалификации «х.ч.» (AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub>) растворением в дистиллированной воде или с добавлением концентрированной кислоты (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Раствор палладия был приготовлен

растворением в концентрированной азотной кислоте палладиевой черни, полученной из хлорида палладия PdCl<sub>2</sub> («ч.»). Раствор соли галлия получали растворением металлического галлия в концентрированной HNO<sub>3</sub>.

Относительные погрешности определения металлов в модельных растворах (0.5-20 мг/дм<sup>3</sup>) не превышали 5 % отн., относительное стандартное отклонение при трех параллельных определениях – не более 0.09. Относительные погрешности определения элементов в исследуемых растворах проб не превышали 5 % отн., относительное стандартное отклонение при трех параллельных определениях – не более 0.06.

При выполнении спектрофотометрического (СФ) анализа аликвоты полученных растворов разбавляли в мерных колбах объемом 50 см<sup>3</sup> с добавлением ацетатного буферного раствора (рН = 5.2). Для получения комплексов металлов к аликвоте исследуемого раствора, помимо буфера, добавляли аликвоту раствора ПАР (в случае катализаторов на основе сибунита концентрацию ПАР создавали равной 60 мкмоль/дм<sup>3</sup>, в случае сухой модельной смеси и модельных растворов смесей металлов – 80 мкмоль/дм<sup>3</sup>). Выбор рН был сделан, исходя из литературных и экспериментальных данных – в указанных условиях отмечается высокая

чувствительность определения металлов в виде их комплексов с ПАР.

Регистрацию спектров собственного поглощения полученных растворов в УФ-области, а также спектров поглощения в видимой области после добавления в растворы ПАР проводили на спектрофотометре СФ-2000 в кварцевых кюветках толщиной l = 1.0 см в диапазоне 200-350 нм с шагом 0.2 нм и в области 350-650 нм с шагом 1.0 нм.

Содержание металлов в однокомпонентных катализаторах рассчитывали методом одноволновой спектрофотометрии по заранее построенному градуировочному графику. Расчет содержаний металлов в катализаторах, содержащих два активных компонента, а также в сухой модельной смеси вели с использованием данных широкого спектрального диапазона методом проекции на латентные структуры (PLS). Все вычисления выполняли с помощью пакета программ UNSCRAMBLER CLIENT 9.8. При построении PLS-градуировок для анализа сухой модельной смеси использовали спектры поглощения растворов модельных смесей металлов. Для анализа палладий-галлиевых катализаторов строили PLS-градуировку по спектрам растворов образцов катализаторов, в которые добавляли переменные объемы чистых растворов солей Pd и Ga.

Построенные PLS-градуировки проверяли по растворам тестовых смесей, при этом для каждого металла рассчитывали параметр RMSEP (Root Mean Squared Error of Prediction), характеризующий усредненные абсолютные погрешности:

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (\bar{y} - y)^2}{n}} \quad (1)$$

где  $(\bar{y} - y)$  – разность между найденной и истинной концентрацией металла,  $n$  – число тестовых смесей.

Правильность определения компонентов в модельной сухой смеси оценивали по величине относительной погрешности

$$\delta = \frac{(\bar{a} - a)}{a} \cdot 100\% \quad (2)$$

где  $\bar{a}$  – найденное,  $a$  – истинное содержание компонента в смеси (% мас.).

## Результаты и их обсуждение

**Анализ палладий-галлиевых катализаторов, содержащих один активный компонент.** Спектрофотометрический анализ катализаторов, содержащих один активный компонент, Pd или Ga, не представляет собой сложной аналитической задачи и может быть выполнен в варианте одноволновой спектрофотометрии. На рис. 1 представлены спектры поглощения растворов индивидуальных солей Pd и Ga, спектры поглощения комплексов металлов Pd-ПАР, Ga-ПАР. В зависимости от типа носителя определение можно

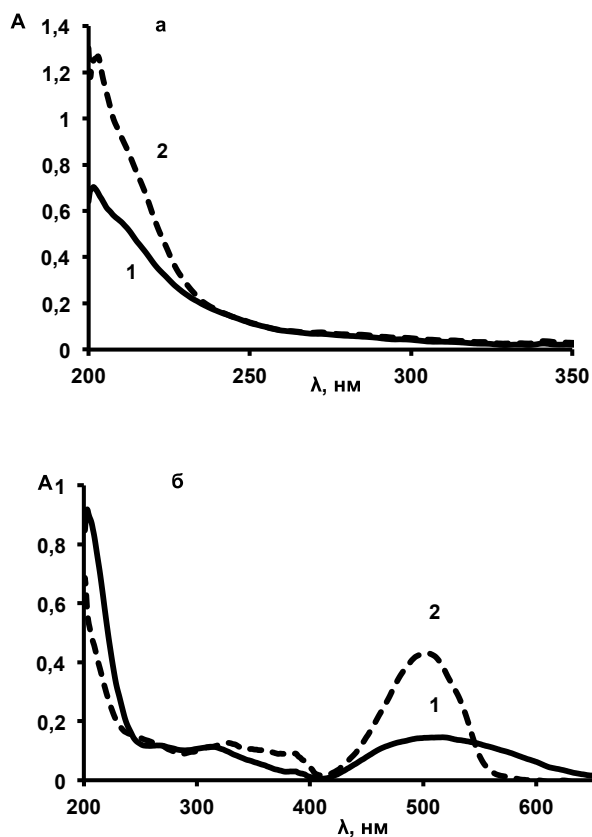


Рис. 1. Спектры поглощения индивидуальных растворов Pd и Ga (а) и их комплексов с ПАР (б) при рН = 5.2: 1 – Pd, 2 – Ga.  $C_{Pd} = 0.80 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{Ga} = 0.40 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{ПАР} = 6.00 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>

Таблица 2

Концентрационные диапазоны линейности, уравнения градуировочных графиков и квадраты коэффициентов корреляции

Образец	Определяемый элемент	Длина волны, нм	Диапазон линейности, $\cdot 10^5$ моль/дм <sup>3</sup>	Уравнение	$R^2$
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd	235	0.2 ÷ 10.0	$A = 0.0981C + 0.0338$	0.9984
Ga/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ga	235	0.2 ÷ 10.0	$A = 0.0274C + 0.0541$	0.9651
Pd/сибунит	Pd	520	0.2 ÷ 3.0	$A = 0.1463C + 0.0699$	0.9966
Ga/сибунит	Ga	500	0.2 ÷ 2.0	$A = 0.8137C + 0.0892$	0.9998

вести либо по собственному поглощению металла, либо по поглощению его комплекса с ПАР. Первый вариант применим для анализа катализаторов на основе оксида алюминия. Это связано с тем, что алюминий также образует комплекс с ПАР, следовательно, будет мешать определению Pd и Ga. Для анализа катализаторов на основе сибунита можно использовать оба варианта, в качестве примера в работе приведены результаты анализа по второму варианту. Содержание металлов определяли по предварительно построенным градуировочным графикам зависимости оптической плотности  $A$  от концентрации металла  $C$ . Диапазон линейности, аналитические длины волн и уравнения графиков, а также квадраты коэффициентов корреляции  $R^2$  приведены в табл. 2. Результаты спектрофотометрического определения металлов в исследуемых катализаторах представлены в табл. 3. Для сравнения анализ тех же образцов выполнен методом АЭС-ИСП. Полученные данные свидетельствуют о том, что спектрофотометрический метод позволяет проводить анализ катализаторов Me/сибунит и Me/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с той же точностью, что и методом АЭС-ИСП. Достоверных различий между результатами АЭС-ИСП и СФ-определения выявлено не было ( $t_{\text{экс}} = 2.20$ ,  $t_{\text{табл}} = 2.23$  для  $\alpha = 0.05$ ,  $df = 10$ ). Простое, недорогое оборудование (поглощение в видимой области можно измерять и с помощью фотоколориметров), быстрота измерения аналитического сигнала при единичной длине волны делает такой вариант анализа катализаторов экспрессным и более дешевым по сравнению с АЭС-ИСП.

**Анализ палладий-галлиевых катализаторов, содержащих 2 активных компонента.** Как видно из рис. 1, спектры поглощения индивидуальных растворов солей Pd и Ga и их комплексов с ПАР перекрываются во всем спектральном диапазоне, поэтому для анализа катализаторов, содержащих два активных компонента, был применен метод многоволновой спектрофотометрии в сочетании с методом PLS 2.

Построение многомерной PLS-градуировки заключается в установлении ковариации между экспериментальными исходными данными  $X$  (матрица предикторов) и переменными  $Y$  (матрица откликов), значения которых необходимо в будущем предсказывать, и как можно точнее [27]. Програм-

ма проводит одновременную декомпозицию матриц  $X$  и  $Y$  алгоритмом NIPALS (Non-linear Iterative Partial Least Squares), достигая их максимальной ковариации. В том случае, когда имеется несколько откликов  $Y$  (несколько компонентов), можно построить две градуировки – PLS 1 и PLS 2 [28]. На практике метод PLS 1 используют с целью вычисления содержания одного компонента в присутствии других. Метод PLS 2 позволяет построить общую градуировку и таким образом вести определение всех интересующих компонентов.

Применительно к спектрофотометрии  $X$  – это матрица оптических плотностей растворов смесей, выступающих как обучающие, а  $Y$  – это матрица концентраций компонентов в этих смесях. Число строк в обеих матрицах равно количеству смесей  $n$ . Число столбцов в матрице  $X$  соответствует числу длин волн, а в матрице  $Y$  числу компонентов. В качестве обучающих используют либо модельные растворы смесей определяемых компонентов, либо растворы реальных образцов с разным соотношением компонентов. Второй вариант предпочтительнее, т.к. позволяет учесть влияние матричных эффектов. Содержание компонентов в реальных образцах предварительно может быть установлено любым подходящим методом [29].

В настоящей работе с целью учета влияния матрицы в качестве обучающих использовали растворы, полученные после разложения катализаторов (1 % Pd–0.33 % Ga на основе сибунита или оксида алюминия), с добавлением переменных объемов чистых растворов солей Pd и Ga. Согласно рекомендациям, связывающим оптимальные объемы обучающих выборок с числом определяемых компонентов [22], были приготовлены по пять

Таблица 3

Результаты анализа катализаторов, содержащих один активный металл, методами СФ и АЭС-ИСП

Катализатор	Найденное содержание компонента, % мас.	
	СФ	АЭС-ИСП
Pd/сибунит	1.00 ± 0.03	1.02 ± 0.04
Ga/сибунит	0.37 ± 0.01	0.35 ± 0.04
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.91 ± 0.04	0.92 ± 0.02
Ga/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.31 ± 0.01	0.30 ± 0.02

Таблица 4

Результаты анализа катализаторов, содержащих Pd и Ga (% мас.), полученные методами СФ-PLS и АЭС-ИСП ( $t_{\text{табл}} = 2.23$ ,  $F_{\text{табл}} = 19.3$ ,  $\alpha = 0.05$ )

Тип катализатора	№ образца	Металл	СФ-PLS	АЭС-ИСП	$F_{\text{экс}}$	$t_{\text{экс}}$
Pd-Ga /сибунит	1	Pd	0.78 ± 0.03	0.83 ± 0.06	3.2	1.5
		Ga	0.29 ± 0.01	0.28 ± 0.03	1.2	1.8
	2	Pd	1.04 ± 0.03	1.01 ± 0.03	4.7	1.4
		Ga	0.37 ± 0.02	0.37 ± 0.06	1.5	0.08
	3	Pd	1.19 ± 0.04	1.17 ± 0.09	2.3	0.57
		Ga	0.37 ± 0.01	0.34 ± 0.12	8.1	1.2
Pd-Ga/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	Pd	0.84 ± 0.04	0.83 ± 0.04	14.0	0.67
		Ga	0.25 ± 0.01	0.26 ± 0.02	12.8	0.51
	2	Pd	1.01 ± 0.03	1.01 ± 0.02	18.4	0.05
		Ga	0.32 ± 0.01	0.33 ± 0.01	8.2	1.7
	3	Pd	1.18 ± 0.03	1.16 ± 0.05	6.4	1.2
		Ga	0.36 ± 0.02	0.37 ± 0.03	8.4	0.21

растворов для катализаторов на разных носителях. При построении градуировок использовали максимально возможное для выборки такого объема число главных компонент (ГК) – 3, и оптимизировали спектральные диапазоны. В градуировке, предназначенной для анализа катализаторов на основе оксида алюминия, использовали собственное поглощение металлов в области 230–260 нм. Для катализаторов на основе сибунита использовали поглощение комплексов палладия и галлия с ПАВ в области 350–600 нм и 480–600 нм соответственно. Концентрации металлов в обучающих и тестовых растворах варьировали от  $0.35 \cdot 10^{-5}$  до  $1.20 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>. Построенные градуировки объясняли не менее 94–98 % дисперсий данных предикторов и откликов. Проверка градуировок показала, что оба металла удается определять с относительными погрешностями порядка 3–5 % отн. Величина  $RMSEP$  составляла  $0.02 \cdot 10^5$  моль/дм<sup>3</sup> для Pd и  $0.01 \cdot 10^5$  моль/дм<sup>3</sup> для Ga, независимо от типа носителя.

Затем по построенным градуировкам были проанализированы по три образца катализаторов на основе сибунита и оксида алюминия с разными содержаниями металлов. Те же образцы были проанализированы и методом АЭС-ИСП (табл. 4). Сравнение результатов, полученных двумя мето-

дами, по критериям Стьюдента и Фишера показало, что значимых различий в сходимости и средних значениях нет. Таким образом, построенные по растворам реальных образцов PLS-градуировки позволяют проводить СФ-определение компонентов в катализаторах с точностью, не уступающей методу АЭС-ИСП.

В табл. 5 приведены метрологические характеристики предложенных спектрофотометрических методик определения металлов в палладий-галлиевых катализаторах. Данные методики характеризуются величиной относительной погрешности на уровне 5 % отн. и относительным стандартным отклонением  $S_r$ , не превышающим 0.06.

**Анализ сухой модельной смеси.** Интересно было оценить возможность спектрофотометрии в сочетании с методом PLS для анализа образцов более сложного состава, или когда, например, требуется определять как активные компоненты, так и компоненты, входящие в основу катализатора. Для этого была использована специально приготовленная модельная смесь, имитирующая состав палладий-ренийевого катализатора. На рис. 2 приведены спектры растворов рения (в виде перренат-иона) и комплексов исследованных металлов с ПАВ в среде ацетатного буферного раствора. Концентрации всех ионов соответствуют их содержанию в модель-

Таблица 5

Метрологические характеристики предложенных СФ-методик анализа палладий-галлиевых катализаторов

Тип катализатора	Число аналитов	Вариант спектрофотометрии	Me	Диапазон содержания, % мас.	$\delta$ , %	$S_r$
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	Одноволновая, расчет по градуировочному графику	Pd	0.70–1.50	1.8	0.06
Ga/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Ga	0.22–0.47	1.8	0.05
Pd/сибунит			Pd	0.20–1.20	1.9	0.05
Ga/сибунит			Ga	0.12–0.57	5.7	0.01
Pd-Ga/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	Многоволновая, расчет по PLS-градуировкам	Pd	0.70–1.40	2.6	0.05
Pd-Ga/сибунит			Ga	0.21–0.47	3.3	0.06
			Pd	0.60–1.50	5.0	0.04
			Ga	0.22–0.55	7.0	0.05

Таблица 6

Условия построения PLS-градуировок для каждого компонента и значения *RMSEP*

Компонент	Диапазон концентраций в растворах, $10^5$ моль/дм <sup>3</sup>	Спектральный диапазон, нм	Число ГК	<i>RMSEP</i> , $10^5$ моль/дм <sup>3</sup>
Zr	10.00 ÷ 15.50	300–500	8	0.55
Al	0.65 ÷ 1.30	300–500	5	0.11
Pd	0.10 ÷ 0.25	450–550	7	0.01
Re	0.13 ÷ 0.55	235–500	8	0.02

Таблица 7

Результаты анализа сухой модельной смеси состава  $\text{PdO-Re}_2\text{O}_7 / \text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$  методами СФ-PLS и АЭС-ИСП

Компонент	Найдено компонента, % мас. (n = 3, P = 0,95)		Относительная погрешность, %		$F_{\text{табл}} = 19.0$	$t_{\text{табл}} = 2.78$
	СФ-PLS	АЭС-ИСП	СФ-PLS	АЭС-ИСП	$F_{\text{эксп}}$	$t_{\text{эксп}}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$2.41 \pm 0.16$	$2.42 \pm 0.33$	-3.8	-3.5	4.3	0.18
Pd	$1.04 \pm 0.17$	$0.94 \pm 0.04$	3.9	-5.5	18.1	0.04
Re	$4.82 \pm 1.21$	$4.90 \pm 0.54$	-3.6	-2.1	5.0	0.06
$\text{ZrO}_2$	$84.0 \pm 9.4$	$82.5 \pm 3.6$	-0.9	-2.7	6.9	0.57

ной смеси. Как видно, особенность исследуемой смеси заключается, во-первых, в том, что спектры комплексов металлов не только сильно перекрываются, но и являются подобными в области 400–600 нм. Во-вторых, вклад отдельных компонентов в общее поглощение смеси сильно различается, в ней присутствуют микрокомпоненты Pd и Re, чей вклад в оптическую плотность минимален, и макрокомпонент Zr, его вклад в общее поглощение смеси оказывается наибольшим, так как концентрация Zr на один-два порядка выше концентраций остальных компонентов. Ранее методом многоволновой спектрофотометрии в сочетании с алгоритмом PLS 2 мы решали аналогичные задачи, но отдельно для смесей веществ, в которых либо присутствовали макро- и микрокомпоненты [23], либо компоненты имели подобные спектры, но их вклады в поглощение смеси были сопоставимы [24]. В данном случае предстояло решить более сложную аналитическую задачу, а именно, проанализировать смесь,

где отмечается как подобие спектров, так и присутствие макро- и микрокомпонентов.

При построении PLS-градуировок варьировали объем обучающей выборки и число ГК. Вначале обучающая выборка, согласно рекомендациям по анализу смесей веществ с подобными спектрами [24], была сформирована из 19 смесей. Построенная градуировочная модель при числе ГК = 11 позволяла определять с погрешностями не более 5 % отн. только два компонента – Zr и Al. Что касается Re и Pd, то погрешности их определения оказались более 20 % отн. Присутствие микрокомпонентов наряду с подобием спектров потребовало увеличения объема обучающей выборки, точность определения Re и Pd удалось повысить, используя выборку из 24 смесей. При этом дополнительно для каждого металла был подобран спектральный диапазон и число ГК. Условия построения PLS-градуировок, при которых удается определять компоненты в модельных растворах смесей с наименьшими значениями *RMSEP*, представлены в табл. 6. Определение Al и Zr можно проводить в одном спектральном диапазоне, но число ГК для каждого компонента требуется разное. Для определения Pd и Re необходимо использовать более узкую спектральную область, соответствующую их максимальному поглощению. Проверка построенных PLS-градуировок с помощью тестовых растворов смесей показала, что все компоненты удается определять с погрешностью, не превышающей 6 % отн., что сопоставимо с результатами анализа тех же растворов методом АЭС-ИСП.

Затем по построенным PLS-градуировкам был выполнен анализ растворов, полученных после разложения сухой модельной смеси. Для сравнения те же растворы были проанализированы методом АЭС-ИСП. Полученные данные (в пересчете

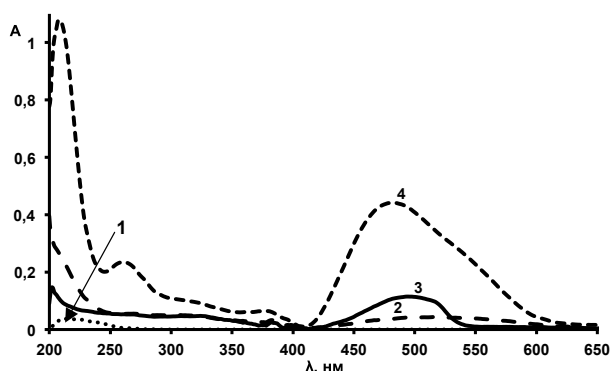


Рис. 2. Спектры поглощения  $\text{Re(VII)}$  и комплексов Me-ПААР: 1 –  $\text{Re(VII)}$ , 2 – Pd-ПААР, 3 – Al-ПААР, 4 – Zr-ПААР.  $C_{\text{ReO}_4} = 0.6 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{\text{Al}} = 0.8 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{\text{Pd}} = 0.2 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{\text{Zr}} = 12.0 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>

на сухую смесь) приведены в табл. 7. Как видно, оба метода позволяют примерно с одинаковой точностью проводить анализ модельной смеси. Спектрофотометрический анализ после построения PLS-градуировки оказывается достаточно простым и быстрым, при этом одновременно можно определять содержания как макро-, так и микрокомпонентов.

## Заключение

Спектрофотометрический метод может быть успешно применен в анализе катализаторов. В зависимости от состава катализаторов и поставленных задач можно применять одноволновую спектрофотометрию или многоволновую, в сочетании с методом PLS 2. Второй вариант метода может быть использован как для определения активных компонентов, так и металлов, входящих в основу катализатора. В зависимости от числа определяемых компонентов, PLS-градуировки могут быть построены за один-два рабочих дня. Затем их можно использовать в течение длительного времени в рутинном анализе однотипных образцов, тем самым сокращая стоимость единичного анализа на этапе измерения аналитического сигнала, что является альтернативой методу АЭС-ИСП. Но, как и любую другую градуировку в спектрофотометрическом анализе, для образцов иного состава надо будет строить новую PLS-градуировку.

## Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ (проект № 2235) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант Г-003р).

## Acknowledgements

*The work was supported by the Ministry of Education (project number 2235) and the Russian Foundation for Basic Research (grant Mr. 003r).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения / Ф. Умланд [и др.]. М.: Мир, 1975. 531 с.
2. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии: пер. с англ. М.: Мир, 1979. 376 с.
3. Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. М.: «Высшая школа», 1962. 510 с.
4. Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. М.: Мир, 1978. 241 с.
5. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 501 с.
6. Пешкова В.М., Громова М.И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. М.: «Высшая школа», 1976. 280 с.
7. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 432 с.

8. Физико-химические и каталитические свойства нанокристаллических гетерогенных катализаторов состава Pd(Rh)/ZrO<sub>2</sub>(TiO<sub>2</sub>), приготовленных в суб- и сверхкритической воде / А.А. Галкин [и др.] // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42, № 5. С. 305-308.
9. Экспресс-методика определения дисперсности палладия в алюмопалладиевых катализаторах химическим методом / Н.Б. Шитова [и др.] // Зав. лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72, № 8. С. 33-36.
10. Spectrophotometric Determination of Palladium by the Colouration with 2-(2-Quinolylazo)-5-diethylaminobenzoic Acid / Zhangjie Huang [et al.] // Bull. Korean Chem. Soc. 2005. V. 26, № 10. P. 1623-1626.
11. Swetha M., Raveendra Reddy P., Krishna Reddy V. Direct, derivative spectrophotometric determination of micro amounts of Palladium (II) by 5-bromo salicylaldehyde isonicotinoyl hydrazone (5-BrSAINH) // Adv. Appl. Sci. Res. 2013. V. 4, № 2. P. 298-304.
12. Серегин А.Н., Кириченко А.С. Рециклинг автомобильных катализаторов // Вторичные металлы. 2013. № 1. С. 44-49.
13. Чудинов Э.Г. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой. Итоги науки и техники. Сер. Аналитическая химия. М.: ВИНТИ, 1990. Т. 2. 253 с.
14. Маншилин В.И., Винокурова Е.К., Капельюшный С.А. Определение массовой доли Pt, Pd, Re в пробах отработанного катализатора методом атомно-эмиссионной спектрофотометрии с индуктивно-связанной плазмой // Методы и объекты химического анализа. 2009. Т. 4, № 1. С. 97-100.
15. Другов Ю.С., Родин А.А. Пробоподготовка в экологическом анализе. Практическое руководство. Санкт-Петербург. 2002. 755 с.
16. Определение платиновых металлов в отработанных автомобильных катализаторах: способы подготовки образцов / С.Г. Бесталь [и др.] // Методы и объекты химического анализа. 2012. Т. 7, № 4. С. 160-163.
17. Определение платины и палладия в отработанных катализаторах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой после вскрытия пробы высокотемпературным сплавлением / Т.М. Малютина [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75, № 1. С. 4-7.
18. Simultaneous spectrophotometric determination of drugs in pharmaceutical preparations using multiple linear regression and partial least-squares regression, calibration and prediction methods / R.D. Bautista [et al.] // Talanta. 1996. V. 43, № 12. P. 2107-2115.
19. Simultaneous determination of iron, cobalt, nickel and copper by UV-visible spectrophotometry with multivariate calibration / A.M. Garcia Rodriguez [et al.] // Talanta. 1998. V. 47. P. 463-470.
20. Niazi A., Yazdanipour A. Simultaneous spectrophotometric determination of cobalt, copper and nickel using 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol by chemometrics methods // Chinese Chemical Letters. 2008. V. 19. P. 860-864.
21. Application of partial least-squares regression to the resolution of highly correlated spectra. Simultaneous spectrofluorimetric determination of Al<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup> and In<sup>3+</sup> / M. Blanco [et al.] // Talanta. 1996. V. 43, № 9. P. 1489-1496.
22. Власова И.В., Шелпакова А.С., Вершинин В.И. Спектрофотометрический анализ неразделенных смесей с применением метода PLS: оптимизация объема обучающей выборки // Заводская лаборатория. 2011. Т. 77, № 4. С. 19-22.



23. Власова И.В., Бурюкина П.А. Спектрофотометрический анализ смесей, содержащих макро- и микрокомпоненты, с применением метода PLS // Вестник ОмГУ. 2012. № 2. С. 127-131.
24. Бурюкина П.А., Власова И.В., Спиридонова К.А. Применение хемометрических алгоритмов в спектрофотометрическом анализе смесей аналитов с подобными спектрами поглощения // Аналитика и контроль. 2013. Т.17, № 3. С. 333-338.
25. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М.: Наука, 1982. 230 с.
26. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. М: Химия, 1984. 182 с.
27. Хосдкульдсон А. ПЛС – регрессия и ковариация // [Электронный ресурс]: <http://www.chemometrics.ru/materials/articles/> (дата обращения 10.11.2014).
28. Померанцев А.Л. Калибровка (Градуировка) // [Электронный ресурс]: <http://www.chemometrics.ru/materials/textbooks/calibration/> (дата обращения 12.11.2014).
29. Вершинин В.И., Коптева Е.В., Троицкий В.В. Определение структурно-группового анализа бензинов по их светопоглощению в ближней ИК-области // Заводская лаборатория. 2005. Т. 71, № 11. С.10-15.

## REFERENCES

1. Umland F., Iansen A., Tirig D., eds. *Kompleksnye soedineniia v analiticheskoi khimii. Teoriia i praktika primeneniia* [Complex compounds in analytical chemistry. Theory and Practice]. Moscow, Mir Publ., 1975. 531 p. (in Russian).
2. Inczedy J. *Analytical applications of complex equilibria*. Budapest, Akademiai Kiado, 1976. 376 p. (Russ. ed.: Intsedila. *Primenenie kompleksov v analiticheskoi khimii*. Moscow, Mir Publ., 1979. 376 p.).
3. Babko A.K., Piatnitskii I.V. *Kolichestvennyi analiz* [Quantitative analysis]. Moscow, «Vysshiaia shkola» Publ., 1962. 510 p. (in Russian).
4. Anderson D. *Struktura metallicheskih katalizatorov* [Structure of metal catalysts]. Moscow, Mir Publ., 1978. 241 p. (in Russian).
5. Marchenko Z. *Fotometricheskoe opredelenie elementov* [Photometric determination of elements]. Moscow, Mir Publ., 1971. 501 p. (in Russian).
6. Peshkova V.M., Gromova M.I. *Metody absorbtionnoi spektroskopii v analiticheskoi khimii* [Absorption spectroscopy methods in analytical chemistry]. Moscow, «Vysshiaia shkola» Publ., 1976. 280 p. (in Russian).
7. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. *Prakticheskoe rukovodstvo po fotometricheskim metodam analiza* [Practical guide to photometric methods of analysis]. Leningrad, Khimiia Publ., 1986. 432 p. (in Russian).
8. Galkin A.A., Turakulova A.O., Kuznetsova N.N., Lunin V.V. [Physicochemical and catalytic properties of nanocrystalline heterogeneous catalysts Pd (Rh) / ZrO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>), prepared in sub- and supercritical water]. *Vestnik Moskovskogo Universiteta* [Moscow University Bulletin], 2001, vol. 42, no. 5, pp. 305-308 (in Russian).
9. Shitova N.B., Petrunia L.A., Smolikov M.D., Tsyru'nikov P.G. [Rapid chemical method of determining dispersion of palladium in catalysts]. *Zavodskaiia laboratoriia. Diagnostika materialov* [Factory laboratory. Diagnostics of materials], 2006, vol. 72, no. 8, pp. 33-36 (in Russian).
10. Zhangjie Huang, Qunyan Wei, Xiangjun Yang, Qiufen Hu, Jing Chen, Guangyu Yang. [Spectrophotometric Determination of Palladium by the Colouration with 2-(2-Quinolylazo)-5-diethylaminobenzoic Acid]. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2005, vol. 26, no. 10, pp. 1623-1626. doi: 10.5012/bkcs.2005.26.10.1623
11. Swetha M., Raveendra Reddy P., Krishna Reddy V. [Direct, derivative spectrophotometric determination of micro amounts of Palladium (II) by 5-bromo salicylaldehyde isonocotinoyl hydrazone (5-BrSAINH)]. *Adv. Appl. Sci. Res.*, 2013, vol. 4, no. 2, pp. 298-304.
12. Seregin A.N., Kirichenko A.S. [Recycling automobile catalysts]. *Vtorichnye metally* [Secondary metals], 2013, no. 1, pp. 44-49 (in Russian).
13. Chudinov E.G. *Atomno-emissionnyi analiz s induktsionnoi plazmoi. Itogi nauki i tekhniki. Ser. Analiticheskaiia khimii* [Atomic emission analysis with induction plasma. Results of science and technology. Ser. Analytical Chemistry]. Moscow, VINITI Publ., 1990, vol. 2. 253 p. (in Russian).
14. Manshilin V.I., Vinokurova E.K., Kapeliushnyi S.A. [Determination of Pt, Pd, Re in samples of dead-catalyst by atomic emission spectrophotometry with inductively coupled plasma]. *Metody i ob'ekty khimicheskogo analiza* [Methods and objects of chemical analysis], 2009, vol. 4, no. 1, pp. 97-100 (in Russian).
15. Drugov Iu.S., Rodin A.A. *Probopodgotovka v ekologicheskoi analize. Prakticheskoe rukovodstvo* [Sample preparation in environmental analysis. Practical guide]. Sankt-Peterburg, 2002. 755 p. (in Russian).
16. Bestal' S.G., Iurchenko O.I., Kvashina O.L., Bryleva E.Iu., Shevtsov N.I., Chernozhuk T.V. [Determination of platinum metals in spent automotive catalysts: methods of samples preparation]. *Metody i ob'ekty khimicheskogo analiza* [Methods and objects of chemical analysis], 2012, vol. 7, no. 4, pp. 160-163 (in Russian).
17. Maliutina T.M., Alekseeva T.Iu., D'iachkova A.V., Kudriavtseva G.S., Berliner L.D., Karpov Iu.A. [Determination of platinum and palladium in spent catalysts by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma after high-temperature fusion opening of the sample]. *Zavodskaiia laboratoriia. Diagnostika materialov* [Factory laboratory. Diagnostics of materials], 2009, vol. 75, no. 1, pp. 4-7 (in Russian).
18. Bautista R.D., Aberhturi F.J., Jimknez A.I., Jimhez F. [Simultaneous spectrophotometric determination of drugs in pharmaceutical preparations using multiple linear regression and partial least-squares regression, calibration and prediction methods]. *Talanta*, 1996, vol. 43, no. 12, pp. 2107-2115. doi:10.1016/S0039-9140(96)01997-2
19. Garcia Rodriguez A.M., Garcia de Torres A., Cano Pavaon J.M., Bosch Ojeda C. [Simultaneous determination of iron, cobalt, nickel and copper by UV-visible spectrophotometry with multivariate calibration]. *Talanta*, 1998, vol. 47, pp. 463-470. doi: 10.1016/S0039-9140(98)00157-X
20. Niazi A., Yazdanipour A. [Simultaneous spectrophotometric determination of cobalt, copper and nickel using 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol by chemometrics methods]. *Chinese Chemical Letters*, 2008, vol. 19, pp. 860-864. doi:10.1016/j.cclet.2008.04.047
21. Blanco M., Coello J., Gonzalez F., Iturriaga H., Maspocho S., Puigdomenech A.R. [Application of partial least-squares regression to the resolution of highly correlated spectra. Simultaneous spectrofluorimetric determination of Al<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup> and In<sup>3+</sup>]. *Talanta*, 1996, vol. 43, no. 9, pp. 1489-1496. doi:10.1016/j.cclet.2008.04.047
22. Vlasova I.V., Shelpakova A.S., Vershinin V.I. [Spectrophotometric analysis of unseparated mixtures using PLS method: optimization of learning sample]. *Zavodskaiia laboratoriia* [Factory Laboratory], 2011, vol. 77, no. 4, pp. 19-22 (in Russian).

23. Vlasova I.V., Buriukina P.A. [Spectrophotometric analysis of mixtures containing macro- and microcomponents using PLS method]. *Vestnik Omskogo Universiteta* [Herald of Omsk University], 2012, no. 2, pp. 127-131 (in Russian).
24. Buriukina P.A., Vlasova I.V., Spiridonova K.A. [Application of chemometric algorithms in spectrophotometric analysis of analytes mixtures with similar absorption spectra]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2013, vol. 17, no. 3, pp. 333-338 (in Russian).
25. Ivanov V.M. *Geterotsiklicheskie azotsoderzhashchie azosodineniia* [Heterocyclic nitrogen-containing compounds]. Moscow, Nauka Publ., 1982. 230 p. (in Russian).
26. Bok R. *Metody razlozheniia v analiticheskoi khimii* [Decomposition methods in analytical chemistry]. Moscow, Khimiia Publ., 1984. 182 p. (in Russian).
27. Khosdkul'dson A. [PLC – regression and covariance]. Available at: <http://www.chemometrics.ru/materials/articles/> (in Russian).
28. Pomerantsev A.L. [Calibration]. Available at: <http://www.chemometrics.ru/materials/textbooks/calibration/> (in Russian).
29. Vershinin V.I., Kopteva E.V., Troitskii V.V. [Determination of structural-group composition of gasoline using their light absorption in the near-infrared region]. *Zavodskaiia Laboratoriia* [Factory Laboratory], 2005, vol. 71, no. 11, pp. 10-15 (in Russian).