

## Применение метода инфракрасной спектроскопии в сочетании с хемометрическими алгоритмами для установления наличия в составе битумных продуктов блок-сополимера стирола с бутадиеном

**Е.С. Огородникова**

*Экспертно-криминалистическая служба – региональный филиал Центрального экспертно-криминалистического таможенного управления г. Санкт-Петербург, Российская Федерация, 195256, г. Санкт-Петербург, ул. Софьи Ковалевской, 12А*

*\*Адрес для переписки: Огородникова Екатерина Сергеевна, E-mail: kat.ogo@mail.ru*

Поступила в редакцию 15 сентября 2023 г., после доработки – 01 декабря 2-23 г.

В настоящее время для улучшения эксплуатационных характеристик асфальтобетонных покрытий широкое распространение получило применение полимерно-битумных вяжущих (ПБВ), в том числе содержащих сополимер стирола с бутадиеном (СБС). Ввиду низкого содержания полимера в составе ПБВ, качественное обнаружение полимера в составе нефтяного битума является непростой исследовательской задачей. Существующие методы обнаружения полимера в нефтяном битуме основаны на сложной многоступенчатой экстракции или на измерении условной характеристической вязкости полимера в анализируемом ПБВ. Данные методы являются трудоемкими и времязатратными, требуют применения ряда специфических органических растворителей и стандартных образцов. В данной работе рассмотрена возможность использования инфракрасной спектроскопии (ИКС) нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с последующей обработкой спектров с применением хемометрических алгоритмов при исследовании ПБВ, содержащих СБС. Проиллюстрировано применение метода главных компонент (РСА, МГК), а также метода одноклассовой классификации – метода формального независимого моделирования аналогий классов (DD-SIMCA). Применение ИКС в сочетании с хемометрическими методами обработки данных значительно облегчает и ускоряет такую исследовательскую задачу, как установление наличия СБС в битумных продуктах. Цель данной работы состояла в решении классификационной задачи при исследовании битумных продуктов, а именно отнесение / не отнесение битумного продукта к ПБВ с СБС.

**Ключевые слова:** полимерно-битумные вяжущие, сополимеры стирола с бутадиеном, инфракрасная спектроскопия, НПВО, метод главных компонент, метод формального независимого моделирования аналогий классов

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2023, vol. 27, no. 4, pp. 267-275

DOI: 10.15826/analitika.2023.27.4.008

## Application of infrared spectroscopy in combination with chemometric algorithms for determining the presence of styrene-butadiene block copolymer in bitumen products

**E.S. Ogorodnikova**

*Expert-Criminalistic Service – Regional Branch of the Central Expert-Criminalistic Customs Administration of Saint Petersburg*

*12A Sophia Kovalevskaya Str., Saint Petersburg, 195256, Russian Federation*

*\*Corresponding author: Ekaterina S. Ogorodnikova, E-mail: kat.ogo@mail.ru*

Submitted 15 September 2023, received in revised form 01 December 2023

At present polymer-bitumen binders (PBB), including those containing styrene-butadiene copolymer (SBC), are widely used for improving the performance of asphalt concrete coverings. Qualitative detection

of the polymer in the petroleum bitumen composition is a difficult research task owing to the low content of the polymer in the PBB composition. Existing methods for determining the polymer in petroleum bitumen are based on a complex multi-stage extraction or on measuring the specific characteristic viscosity of the polymer in the analyzed PBB. These methods are time-consuming and labor-intensive, and require application of a number of specific organic solvents and reference standards. The present work considers the possibility of applying infrared spectroscopy of disturbed total internal reflection (ATR) with subsequent processing of spectra using chemometric algorithms in the study of PBB containing SBC. Application of the principal component analysis (PCA), as well as one-class classification method, the method of soft independent modeling of class analogy (DD-SIMCA), is illustrated. The use of infrared spectroscopy in combination with chemometric data processing methods greatly simplifies and accelerates the research task of detection SBS in bitumen products. The objective of this work was to solve the classification and identification problem in the course of studying bitumen products, i.e. attributing/non-attributing a bitumen product to PBB with SBS.

**Keywords:** polymer-bitumen binders, styrene-butadiene copolymers, infrared spectroscopy, ATR, principal component analysis, PCA, formal independent modeling of class analogy, DD-SIMCA

## ВВЕДЕНИЕ

Одна из основных причин преждевременного разрушения дорожных, мостовых и аэродромных покрытий заключается в качестве дорожных битумов - битумы не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к ним как климатическими условиями, так и условиями эксплуатации покрытий [1]. В мире проводили и проводят многочисленные исследования, направленные на повышение качества битума до требуемого уровня [2]. Наиболее распространенным и перспективным направлением является модификация нефтяного битума полимерными добавками и получение полимерно-битумных вяжущих (ПБВ).

ПБВ обеспечивают улучшение эластопластических и рабочих характеристик покрытий при высоких и низких температурах, повышенное сопротивление усталости материала, улучшение когезии и адгезии с наполнителями, повышенное сопротивление старению [3]. Качественное ПБВ в составе асфальтобетонного покрытия позволяет существенно снизить затраты на эксплуатацию и ремонт дорог за счет увеличения интервала пластичности, долговечности и деформационной устойчивости асфальтобетонного покрытия [2].

В качестве полимера, значительно повышающего качество ПБВ, широкое распространение получили блок-сополимеры бутадиена со стиролом (СБС), так как они позволяют получить пространственную эластичную сетку в битуме благодаря способности их макромолекул к специфическим взаимодействиям, хорошей совместимости с битумами и невысокой молекулярной массе [1].

При значительно усовершенствованных эксплуатационных свойствах ПБВ (по сравнению с нефтяными битумами дорожными) их органолептические и основные физико-химические характеристики отличаются незначительно. В связи с этим отнесение битумного продукта к ПБВ является непростой исследовательской задачей.

Для определения принадлежности битумных продуктов к ПБВ необходимо установить наличие в их составе полимера, в частности СБС.

В настоящее время известен метод определения содержания блок-сополимера типа СБС в ПБВ,

сущность которого заключается в сопоставлении концентрационной зависимости условной характеристической вязкости полимера в анализируемом ПБВ с аналогичной зависимостью для ПБВ известного состава [4]. Для применения данного метода необходимо иметь образец нефтяного битума, использованного при приготовлении исследуемого ПБВ, что не всегда является возможным.

Также известен метод сложной многоступенчатой экстракции, основанный на экстрагировании нефтяного битума из состава ПБВ с выделением полимера и дальнейшим его изучением методом ИК-спектроскопии и/или хромато-масс-спектрометрическим методом с использованием пиролитической приставки [4, 5]. Данный метод имеет ряд недостатков: он является трудоемким и времязатратным, ввиду малого содержания полимера в составе ПБВ отмыть полимер полностью от битума не удастся, необходимо дорогостоящее лабораторное оборудование и широкий спектр растворителей.

Среди разнообразных методов изучения строения органических и неорганических соединений, в том числе нефтяного происхождения, важное место занимает метод инфракрасной спектроскопии (ИКС), основанный на поглощении, отражении и рассеивании энергии инфракрасного излучения при прохождении через вещество. Метод ИКС является универсальным физико-химическим методом, который находит широкое применение при анализе качества нефтепродуктов (соответствие нефтепродукта предъявляемому качеству, распознавание примесей, определение концентрации присадок), а также при выполнении исследовательских работ, связанных с определением фракционного состава, группового химического и структурно-группового состава нефти и нефтепродуктов, определения показателя ароматизированности и др. [6, 7]

Безусловные преимущества ИКС способствуют активному ее использованию при исследовании битумных продуктов, в том числе ПБВ. Анализ современных публикаций, посвященных использованию ИКС для исследования нефтяных битумов и ПБВ, показывает, что применение ИКС позволяет исследовать природу и особенности взаимодействия между компонентами модифицирующих добавок

различной природы и в разных концентрациях и матрицей нефтяных битумов, также определить изменения в структурно-групповом составе ПБВ и оценить распределение полимера в объеме битума [8-11].

Известен метод определения количественного содержания полимера в составе ПБВ с применением ИКС, применимый только для ПБВ, содержащих в качестве модифицирующей добавки СБС. Для использования данного метода необходимо иметь подтвержденную информацию о происхождении и составе объекта исследования [12, 13].

Оперативное и достоверное отличие ПБВ с СБС от иных битумных продуктов является актуальной исследовательской задачей, поскольку в настоящее время стандартизированные методы решения отсутствуют.

Перспективным подходом к установлению наличия/отсутствия СБС в битумных продуктах является получение инфракрасных спектров (ИК-спектров) ПБВ с СБС и нефтяных битумов методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с последующей их хемометрической обработкой.

Цель данной работы состояла в решении классификационной задачи при исследовании битумных продуктов, а именно отнесение / не отнесение битумного продукта к ПБВ с СБС.

Для этого необходимо построение хемометрической модели на представительном наборе образцов битумных продуктов с известным составом. После построения хемометрического алгоритма обработки данных рутинный анализ битумных продуктов существенно упрощается, также значительно сокращается время проведения исследований.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Образцы и пробоподготовка

Объектами исследования являлись пробы нефтяного битума (21 образец) и пробы ПБВ, содержащего в своем составе СБС (20 образцов).

Пробоподготовка битумных продуктов включала в себя осторожное нагревание пробы при перемешивании для предотвращения локального перегрева до состояния, при котором пробу можно было тщательно гомогенизировать. Температуру нагревания пробы подбирали таким образом, чтобы она не была более чем на 110 °С больше, чем ожидаемая температура размягчения битумного продукта. Пробу нагревали в суховоздушном стерилизаторе не более 60 мин, избегая попадания в нее пузырьков воздуха [14].

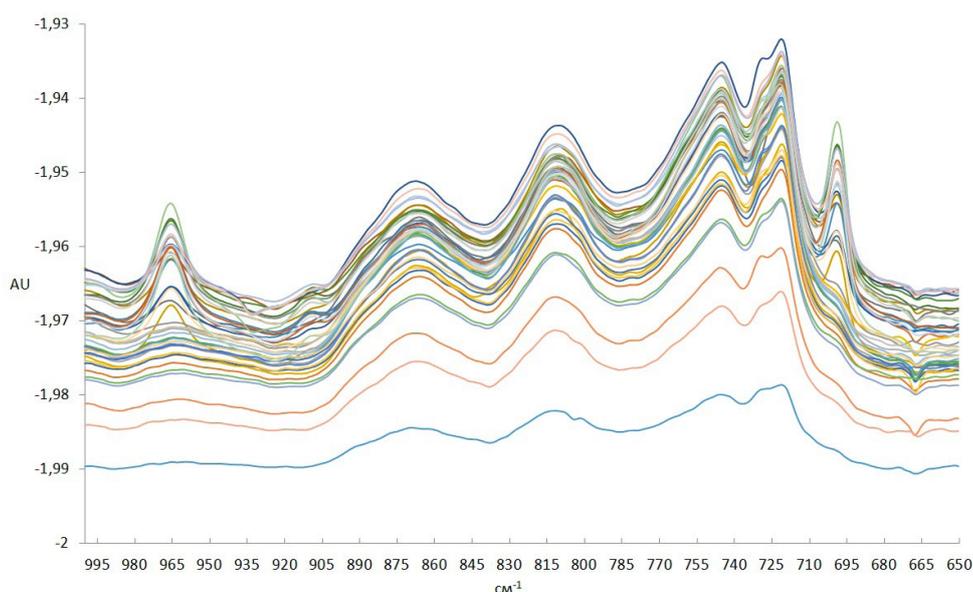
### Измерения

ИК-спектры объектов регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Spectrum Two фирмы PerkinElmer (США) с приставкой НПВО с отражающим алмазным кристаллом в диапазоне  $4000\text{ см}^{-1}$ – $650\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $4\text{ см}^{-1}$  и количеством сканов – 4.

### Предварительная обработка спектров

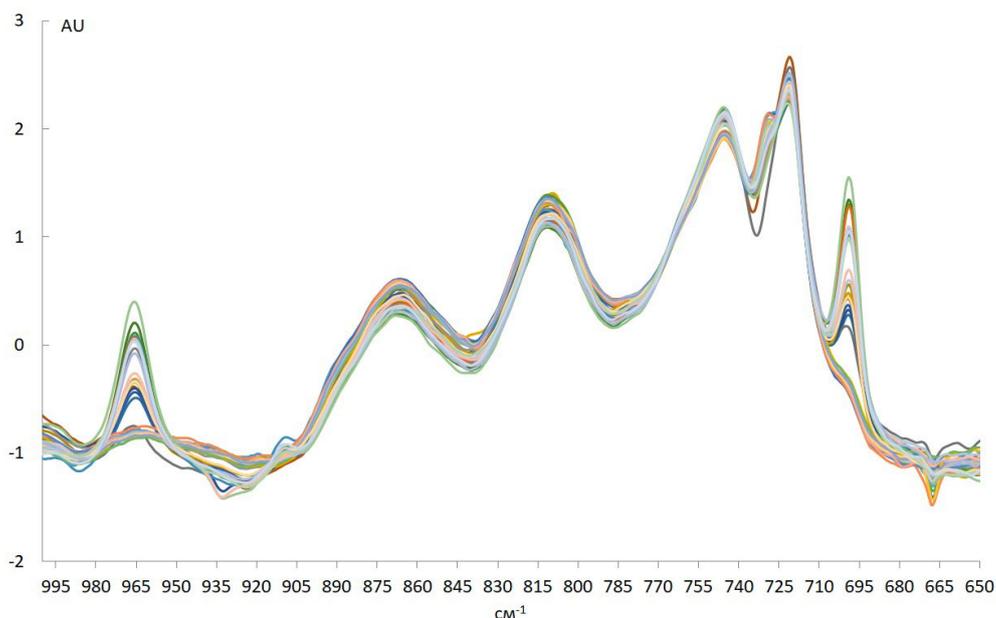
Исходные ИК-спектры были подвергнуты предварительной обработке, которая на первом этапе включала в себя переход от регистрируемых в НПВО значений отражения к значениям поглощения (оптической плотности), поскольку именно оптическая плотность линейно связана с концентрацией вещества. Оптическую плотность вычисляли как взятый с обратным знаком десятичный логарифм коэффициента пропускания [15].

Анализ ИК-спектров показал наличие эффектов искажения спектральных данных из-за смещения и наклона базовой линии (рис. 1). Данный факт



**Рис. 1.** ИК-спектры объектов исследования в значениях оптической плотности

**Fig. 1.** IR spectra of samples in optical density values



**Рис. 2.** ИК-спектры объектов исследования в значениях оптической плотности после SNV коррекции  
**Fig. 2.** IR spectra of samples in optical density values after standard normal variate correction

может быть объяснен влиянием способа измерения спектров. Для нивелирования данного влияния была использована коррекция методом стандартной нормализации переменных (Standard Normal Variate, SNV-коррекция). Метод SNV-коррекции заключается в вычитании среднего значения из каждого спектра и деления каждого значения сигнала на стандартное отклонение необработанного спектра. Такое преобразование позволяет скорректировать влияние базовой линии и выровнять экспериментальные данные [16] (рис. 2).

Как видно на рис. 1 и 2 у образцов ПБВ с СБС имеются интенсивные пики при  $699\text{ см}^{-1}$  и  $968\text{ см}^{-1}$ , при том, что у образцов нефтяного битума, в составе которого отсутствует СБС, пики при  $699\text{ см}^{-1}$  и  $968\text{ см}^{-1}$  отсутствуют.

Для улучшения точности описания построенных хемометрических моделей последним этапом предварительной обработки экспериментальных данных было их центрирование. Применение центрирования необходимо для того, чтобы учесть отсутствие свободного члена в модели метода главных компонент (МГК). Процедура центрирования заключается в вычитании из каждого столбца данных (спектрального отклика на одной длине волны) среднего значения по всем образцам обучающего набора на данной длине волны [17].

### Методы статистического анализа

Статистическую обработку полученных спектров проводили с использованием шаблонов Excel [18]. Для оценки полученных результатов были применены метод главных компонент (МГК, Principal Component Analysis, PCA) и модифицированный метод формального независимого моделирования

аналогии классов (Soft Independent Modeling of Class Analogy, DD-SIMCA). Для построения валидационного набора использовали процедуру прокрустовой кросс-валидации в общедоступном web-приложении «Procrustes cross-validation (PCA based)» [19].

### Метод главных компонент

Метод главных компонент (МГК) – базовый подход, применяемый в хемометрике для решения разнообразных задач [15, 19 - 21].

Суть МГК – это существенное понижение размерности данных, путем использования новых формальных переменных, являющихся линейной комбинацией исходных переменных [19]. В результате происходит переход от большого количества переменных к новому представлению, размерность которого значительно меньше.

С помощью этих новых переменных матрица переменных разлагается на произведение двух матриц: матрицу счетов и матрицу нагрузок, с прибавлением также матрицы ошибок. Матрица счетов дает нам проекции исходных образцов на подпространство главных компонент. Матрица нагрузок – это матрица перехода из исходного пространства переменных в пространство главных компонент [15, 19].

В общем случае, если структура данных такова, что в них имеются какие-то специфические кластеры, обычно это видно при исследовании проекций, построенных для первых нескольких компонент. Поэтому, при исследовании данных МГК, особое внимание уделяется графикам счетов и нагрузок. Они несут в себе информацию, полезную для понимания того, как устроены данные. График счетов используют для анализа взаимоотношения объектов. На графике счетов каждый образец изображается

в координатах обозначаемых *главных компонент*. График нагрузок применяют для исследования роли переменных. Анализируя его аналогично графику счетов, можно понять, какие переменные связаны, а какие независимы. Совместное исследование парных графиков счетов и нагрузок также может дать дополнительную информацию об анализируемых данных [15, 19].

### Метод одноклассовой классификации

Метод формального независимого моделирования аналогии классов (метод SIMCA) является методом одноклассовой классификации, который основан на МГК. В основе метода DD-SIMCA лежит предположение о том, что все объекты в одном классе имеют сходные свойства, но и обладают индивидуальными особенностями. При построении классификационной модели необходимо учитывать только сходство, отбрасывая особенности как шум [15, 21].

Цель метода DD-SIMCA – построить такой классификатор, по которому любой новый образец либо принимается как принадлежащий целевому классу, либо отвергается.

Основные шаги построения модели DD-SIMCA:

1. Определение целевого класса.
2. Разделение набора на обучающий и тестовый набор. Для построения классификационной модели целевой класс необходимо разделить на 2 набора, каждый из которых является достаточно представительным. Первый набор, называемый обучающим, используют для моделирования. Второй набор, называемый тестовым, служит только для проверки модели. Построенную модель применяют к данным из тестового набора, и полученные результаты сравнивают с проверочными значениями.
3. Построение модели (области принятия решений).
4. Валидация и оптимизация – проверка правильности принятия решений относительно новых образцов.
5. Оценка качества модели – оценивание чувствительности и специфичности.

Чувствительность рассчитывают как число образцов целевого класса правильно классифицированных моделью, отнесенное к общему числу образцов целевого класса.

Специфичность вычисляют как число образцов альтернативного класса правильно отнесенного моделью к посторонним образцам, относительно общего числа посторонних образцов. Обычно чувствительность и специфичность выражают в процентах [22].

Применение метода DD-SIMCA иллюстрируют с помощью графиков «принятия решений». Графики «принятия решений» содержат границу области принятия решений (зеленая кривая), а также границу выбросов (красная кривая). Каждый образец на графике представлен в виде точки, цвет которой определяется статусом образца: зеленые

круги – образцы, классифицированные моделью как принадлежащие к целевому классу; красные квадраты – образцы, классифицированные моделью как «посторонние»; оранжевые ромбы – экстремальные образцы, не принятые в целевой класс [22].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одними из характеристичных полос поглощения ИК-спектров СБС являются полоса в области  $699\text{ см}^{-1}$ , характерная для полистирола, соответствующая внеплоскостным деформационным колебаниям С-С ароматического кольца, и полоса  $968\text{ см}^{-1}$ , характерная для полибутадиена, соответствующая внеплоскостным деформационным колебаниям С-Н транс-диенов [17, 23] (рис. 2).

На основании вышеизложенного для дальнейшего использования хемометрических методов анализа ИК-спектров битумных продуктов был выбран спектральный диапазон от  $1000\text{ см}^{-1}$  до  $650\text{ см}^{-1}$  с шагом  $1\text{ см}^{-1}$ . В результате каждый образец описывали с помощью 351 переменной. В итоге, матрица образцов целевого класса имеет размерность  $[20 \times 351]$ , матрица образцов альтернативного класса имеет размерность  $[21 \times 351]$ , и новый набор имеет размерность  $[4 \times 351]$ .

Первоначально спектрометрические данные исследованных групп битумных продуктов были изучены методом главных компонент (МГК) [15, 20, 21]. На основании проведенного анализа можно видеть, что точки, являющиеся

отражением исследованных образцов, разделились на 2 класса, что соответствует двум исследуемым группам объектов – ПБВ с СБС и нефтяной битум (рис. 3).

Как видно на рис. 3, точки, соответствующие разным группам объектов, не перекрываются и находятся в разных областях модели относительно первой и второй главных компонент (далее – ГК).

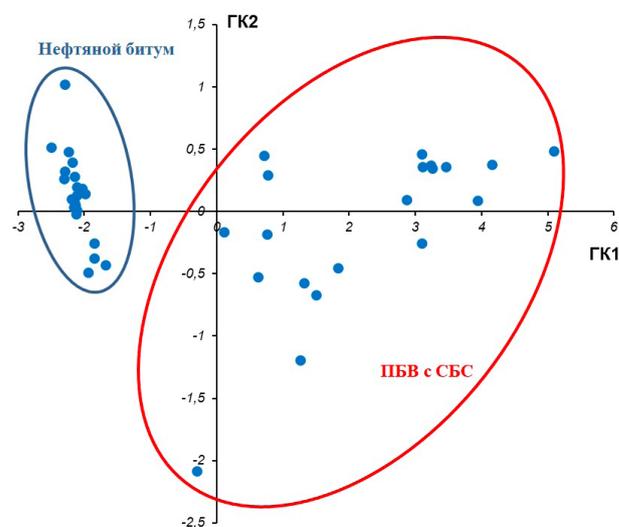
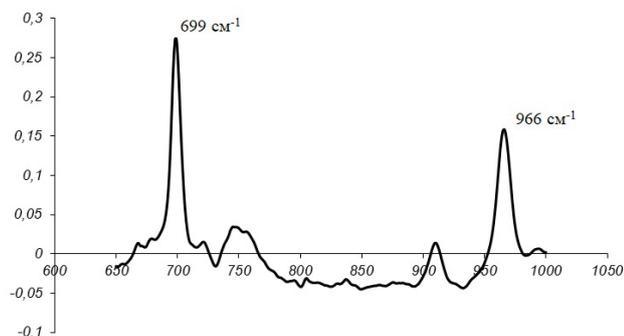


Рис. 3. График МГК-счетов исследуемых объектов  
Fig. 3. PCA scores plot of samples



**Рис. 4.** График нагрузок для первой главной компоненты  
**Fig. 4.** Loading plot for the first principal component

Это свидетельствует о достоверных различиях между ними.

Распределение образцов в координатном пространстве ГК показывает, что образцы нефтяного битума локализованы в зоне отрицательных значений, в то время как образцы ПБВ с СБС находятся в зоне положительных значений (за исключением одного образца).

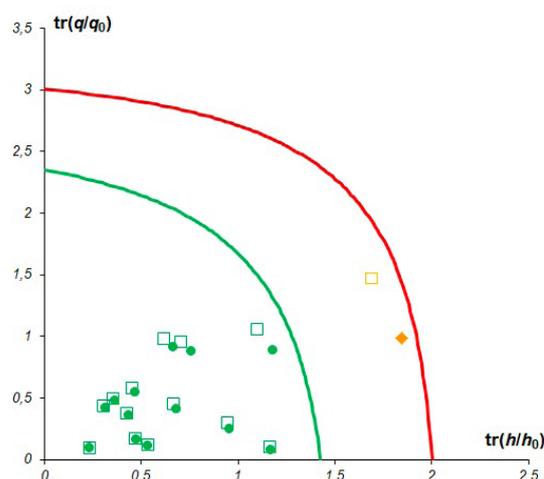
Оценка полученных результатов показала, что первая ГК описывает отличия между нефтяным битумом и ПБВ с СБС, при этом объясненная дисперсия составляет 90 %.

График нагрузок для первой ГК выявил характерные спектральные пики, которые отвечают за разделение объектов на группы – при длине волны 966 см<sup>-1</sup> и 699 см<sup>-1</sup> (рис.4). Данные частоты соответствуют характеристическим полосам поглощения ИК-спектров для полистирола – 699 см<sup>-1</sup> и для полибутадиена – 966 см<sup>-1</sup>.

Следующий этап работы заключался в выборе хемометрического алгоритма и непосредственном многомерном моделировании ИК-спектров. С учетом специфики задачи было принято решение использовать метод формального независимого моделирования аналогии классов (DD-SIMCA) [15, 20, 21].

Для анализа методом DD-SIMCA использовали те же данные, что и для МГК. В качестве целевого класса была выбрана группа образцов ПБВ с СБС. Образцы целевого класса были разделены на обучающий (14 образцов) и тестовый (6 образцов) наборы данных.

Была построена SIMCA модель, с помощью которой в дальнейшем будет проводиться изучение «новых» образцов. В результате построения модели было установлено, что так же, как и в МГК модели, классы не перекрываются между собой, что подтверждает достоверность различия между ними. Оптимальное число главных компонент для данной модели составило ГК = 1. Так как обучающий набор достаточно короткий, то для валидации модели использовали метод прокрустовой кросс-валидации [24], с помощью которого был построен так называемый pcv-набор образцов целевого класса.

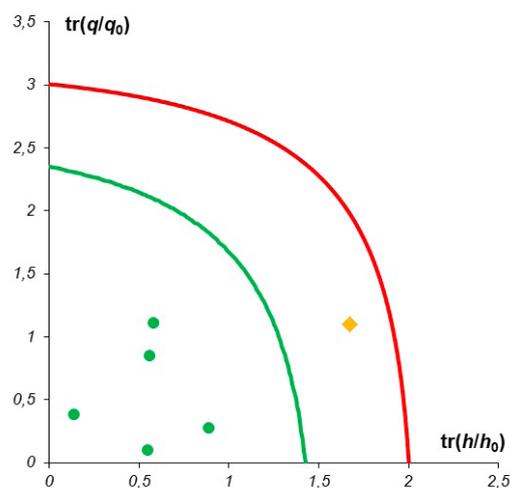


**Рис. 5.** График принадлежности образцов целевому классу, полученный для обучающего и pcv- наборов

**Fig. 5.** Plot of attribution of samples to the target class obtained for the training and pcv- sets

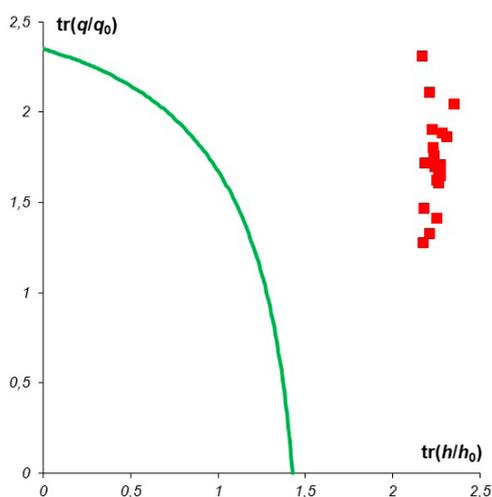
Результаты классификации представлены на рис. 5 и 6. На графиках представлены все образцы из обучающего, pcv- (рис. 5) и тестового (рис. 6) наборов, а также граница принятия гипотезы (зеленая кривая) и граница выбросов (красная кривая). Образцы, обозначенные зелеными кругами и зелеными квадратами – это образцы, правильно классифицированные как принадлежащие целевому классу. Оранжевые ромбы и квадраты на графике – это экстремальные образцы, не принятые в целевой класс. Анализ полученных данных свидетельствует о высоком качестве построенной модели: выбросы отсутствуют, чувствительность на обучающем наборе составляет 93%, в результате прокрустовой кросс-валидации – 93%, на тестовом – 83%.

Результаты классификации образцов, принадлежащих к альтернативному классу, в данном



**Рис. 6.** График принадлежности образцов целевому классу, полученный для тестового набора

**Fig. 6.** Plot of attribution of samples to the target class obtained for the test set

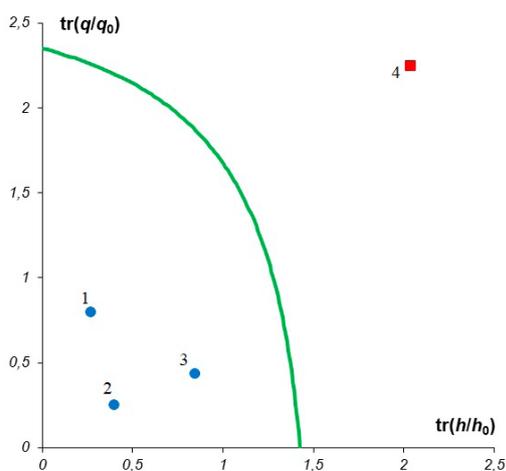


**Рис. 7.** График принятия образцов к целевому классу (ПБВ с СБС), полученный для набора образцов, не принадлежащих к целевому классу (нефтяной битум)

**Fig. 7.** Plot of ascription of samples to the target class (PBB with SBS) obtained for the non-target class samples (petroleum bitumen)

случае – к нефтяному битуму, представлены на рис. 7. Как видно из графика, все образцы, которые правильно классифицированы моделью как «посторонние» находятся вне области принятия гипотезы и отображаются в виде красных квадратов. Таким образом, класс нефтяной битум был правильно классифицирован построенной моделью как посторонний по отношению к целевому классу ПБВ с СБС. При этом выбросов нет, специфичность составляет 100%.

Практические возможности использования созданной классификационной модели были проверены на четырех реальных объектах («новые» образцы). В результате все «новые» образцы были



**Рис. 8.** График принятия образцов к целевому классу (ПБВ с СБС), полученный для набора новых образцов

**Fig. 8.** Plot of ascription of samples to the target class (PBB with SBS) obtained the for new samples' set

правильно классифицированы с использованием построенной модели. Так, образцы №№ 1 – 3 отнесены к целевому классу ПБВ с СБС, а образец №4 – к альтернативному классу нефтяной битум (рис.8).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что инфракрасная спектроскопия в сочетании с хемометрическими алгоритмами позволяет определить наличие в составе битумных продуктов блок-сополимера бутадиена со стиролом и отнести их к полимерно-битумным вяжущим, содержащим СБС. В будущем, пополнение обучающего набора образцами ПБВ с СБС позволит более надежно относить изучаемые образцы к целевому классу.

Построенная хемометрическая модель DD-SIMCA позволяет эффективно и оперативно определить наличие / отсутствие в составе битумных продуктов блок-сополимера бутадиена со стиролом и отнести или не отнести их к ПБВ с СБС, избегая при этом рутинных и времязатратных экспериментов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает особую благодарность за оказанную помощь при написании настоящей статьи главному научному сотруднику ФИЦ Химической физики РАН доктору физико-математических наук Родионовой Оксане Евгеньевне.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The author is especially grateful to Chief Scientist of the Federal Research Center for Chemical Physics RAS Doctor of Physical and Mathematical Sciences Rodionova Oxana Yevgenievna for help in writing this article.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Полимерно-битумные вяжущие материалы на основе СБС для дорожного строительства //Обзорная информация, выпуск 4-2002// Информационный центр по автомобильным дорогам. [Электронный ресурс]: <https://files.stroyinf.ru/Data1/56/56236/index.htm> (дата обращения 02.03.2023).
2. Гохман Л.М. Битумы, полимерно-битумные вяжущие, асфальтобетон, полимерасфальтобетон. Учебно-методическое пособие. М.: ЗАО «ЭКОН-ИНФОРМ», 2008. 117 с.
3. Поконова Ю.В. Нефтяные остатки. СПб.: РИКОН, 2008. 219 с.
4. ОДМД Методы контроля состава полимерно-битумных вяжущих на основе СБС, полимерасфальтобетонных смесей и полимерасфальтобетона (для опытного применения). М., 2003. 30 с.
5. ГОСТ 12801-98. Материалы на основе органических вяжущих для дорожного и аэродромного строительства. Методы испытаний. М., 1999. 67 с.
6. Иванова Л.В., Сафиева Р.З. Кошелев В.Н. ИК-спектрометрия в анализе нефти и нефтепродуктов // Вестник Башкирского университета. 2008. Т.13, № 4. С. 869-874.

7. Применение ИК-спектроскопии в исследовании нефтей / Л.В. Иванова [и др.] // Труды Российского Государственного Университета нефти и газа имени И.М. Губкина. 2010. № 2. С. 76-80.
8. Степанович Ю.А., Шрубок А.О. Применение ИК-спектроскопии для определения стабильности полимерно-битумных вяжущих // Материалы III Международного научно-технического и инвестиционного форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке, Минск, 2020. С. 26-29.
9. Ястремский Д.А. Исследование битумного вяжущего со стабилизирующими добавками методами инфракрасной спектроскопии и рентгеноспектрального анализа // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2020. № 11. С. 24-31.
10. Исследование особенностей взаимодействия битумов с полимерами / Д.А. Аюпов [и др.] // Известия КазГАСУ. 2011. № 1. С. 140-146.
11. Изучение битумно-полимерных вяжущих, модифицированных смесевыми термоэластопластиками, методом ИК-спектроскопии / Д.Б. Макаров [и др.] // Известия КГАСУ. 2015. № 4. С. 280-286.
12. ПНСТ 860-2023 Дороги автомобильные общего пользования. Материалы вяжущие нефтяные битумные. Метод определения количества полимера с использованием инфракрасного спектра. М., 2023. 12 с.
13. Рожков И.М. Определение количества полимера в битумных вяжущих с применением ИК-спектроскопии. Цели, задачи, перспективы применения. [Электронный ресурс]: <https://www.probitum.pro/upload/reports/8653ba3716b74c0420d05c12c82a2aa9.pdf> (дата обращения 15.11.2023).
14. ГОСТ 32183-2013. Материалы битуминозные полутвердые. Определение плотности пикнометром. М., 2019. 12 с.
15. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Практическое руководство: пер. с англ. М.: МИР, 1965. 216 с.
16. Спектральная предварительная обработка рамановских данных для количественного анализа [Электронный ресурс]: <https://www.czl.ru/blog/raman-spectroscopy/spectral-preprocessing-for-raman-quantitative-analysis.html> (дата обращения 23.03.2023).
17. Померанцев А.Л. Метод главных компонент (PCA) [Электронный ресурс]: <https://rscs.chemometrics.ru/old/Tutorials/pca.htm#Ch1.1> (дата обращения 24.04.2023).
18. Померанцев А.Л. Хемометрика в Excel. Томск: Изд-во ТПУ, 2014. 434 с.
19. Procrustes cross-validation (PCA based) [Электронный ресурс]: <https://mda.tools/pcvrca/> (дата обращения 12.10.2023).
20. Родионова О.Е., Померанцев А.Л. Хемометрика: достижения и перспективы // Успехи химии, 2006. Т. 75, № 4. С. 302-317
21. Родионова О.Е. Интервальные методы обработки многоканальных экспериментов: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.01. М., 2008. 273 с.
22. Померанцев А.Л. Классификация [Электронный ресурс]: <https://rscs.chemometrics.ru/old/Tutorials/classification.htm#Ch3.4> (дата обращения 24.05.2023).
23. Инфракрасная спектроскопия полимеров: пер. с нем./ И. Дехант [и др.]. М.: Химия, 1976. 472 с.
24. Pomerantsev A.L., Rodionova O.Ye. Procrustes Cross-Validation of short datasets in PCA context // Talanta. 2021. V. 226. Article 122104.

## REFERENCES

1. Polimerno-bitumnye viazhushchie materialy na osnove SBS dlia dorozhnogo stroitel'stva Obzornaia informatsiia, vypusk 4-2002, Informatsionnyi tsentr po avtomobil'nym dorogam [Polymer-bitumen binding materials based on SBS for road construction Overview information, issue 4-2002, Information Center for Motor Roads]. Available at: <https://files.stroyinf.ru/Data1/56/56236/index.htm> (accessed 02 March 2023) (in Russian).
2. Gokhman L.M. Bitumy, polimerno-bitumnye viazhushchie, asfal'tobeton, polimerasfal'tobeton. Uchebno-metodicheskoe posobie [Bitumen, polymer-bitumen binders, asphalt concrete, polymerasphaltobeton. Educational and methodological manual.]. Moscow, ZAO «EKON-INFORM», 2008. 117 p. (in Russian).
3. Pokonova Iu.V. Neftiane ostatki [Petroleum residue]. Saint Petersburg, RIKON, 2008. 219 p. (in Russian).
4. ODMD Metody kontrolya sostava polimerno-bitumnykh viazhushchikh na osnove SBS, polimerasfal'tobetonnykh smesei i polimerasfal'tobeton (dlia opytnogo primeneniia) [Industry road methodological document. Methods for monitoring the composition of polymer-bitumen binders based on SBS, polymerasphaltobetic mixtures and polymerasphaltobeton (for experimental use)]. Moscow, 2003. 30 p. (in Russian)
5. GOST 12801-98. Materialy na osnove organicheskikh viazhushchikh dlia dorozhnogo i aerodromnogo stroitel'stva. Metody ispytaniia [State Standard 12801-98. Materials based on organic binders for road and airfield construction. Test methods]. Moscow, Standartinform Publ., 1999. 67 p. (in Russian).
6. Ivanova L.V., Safieva R.Z. Koshelev V.N. [IR spectrometry in the analysis of oil and petroleum products]. Vestnik Bashkirskogo universiteta [Bulletin of Bashkir University], 2008, vol. 13, no. 4, pp. 869-874. (in Russian).
7. Ivanova L.V., Koshelev V.N., Burov E.A., Stokolos O.A. Primenenie [IR Spectrometry in Oil Study]. Trudy Rossiiskogo Gosudarstvennogo Universiteta nefii i gaza imeni I.M. Gubkina [Proceedings of the Gubkin Russian State University of Oil and Gas], 2010, no 2, pp. 76-80 (in Russian).
8. Stepanovich Ju.A., Shrubok A.O. [Use of IR spectroscopy to determine the stability of polymer-bitumen binders]. Materialy III Mezhdunarodnogo nauchno-tehnicheskogo i investitsionnogo foruma po himicheskim tehnologijam i neftegazopererabotke [Materials of the III International Scientific, Technical and Investment Forum on Chemical Technologies and Oil and Gas Processing], Minsk, 2020, pp. 26-29 (in Russian).
9. Jastremskij D.A. [Research of bituminous binder with stabilizing additives by infrared spectroscopy and x-ray spectral analysis]. Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova [Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov], 2020, no. 11, pp. 24-31. doi: 10.34031/2071-7318-2020-5-11-24-31 (in Russian).
10. Ajupov D.A., Potapova L.I., Murafa A.V., Fahrutdinova V.H., Hakimullin Ju.N., Hozin V.G. [Investigation of the interaction of bitumen with polymers]. Izvestiia KazGASU [Izvestiya KSUAE], 2011, no. 1, pp. 140-146 (in Russian).
11. Makarov D.B., Jagund Je.M., Ajupov D.A., Murafa A.V., Fashutdinov K.A., Hozin V.G., Jahin R.G. [Study of bitumen-polymer binders modified with mixed thermoelastoplasts by IR spectroscopy] Izvestiia KazGASU [Izvestiya KSUAE], 2015, no. 4, pp. 280-286 (in Russian).
12. ПНСТ 860-2023. Дороги автомобильные общего пользования. Материалы вяжущие нефтяные битумные. Метод определения количества полимера с использованием инфракрасного спектра. [Preliminary State Standard 860-2023. Public roads. Petroleum bitumen astringent materials. Method for determining

- the amount of polymer using the infrared spectrum]. Moscow, Standartinform Publ., 2023. 12 p. (in Russian).
13. Rozhkov I.M. Opredelenie kolichestva polimera v bitumnykh vjazhushchih s primeneniem IK-spektrometrii. Celi, zadachi, perspektivy primeneniya. Available at: <https://www.probitum.pro/upload/reports/8653ba3716b74c0420d05c12c82a2aa9.pdf> (accessed 15 November 2023) (in Russian).
  14. GOST 32183-2013. *Materialy bituminoznye polutverdye. Opredelenie plotnosti piknometrom. [State Standard 32183-2013. Bituminous semi-solid materials. Determination of density by a pycnometer]*. Moscow, Standartinform Publ., 2019. 12 p. (in Russian)
  15. Nakanishi K. *Infrared absorption spectroscopy. Practical*. Totyo, Nankodo company limited, 1962. 216 p. (Russ. Ed.: Nakanishi K. *Infrakrasnye spektry i stroenie organicheskikh soedinenii. Prakticheskoe rukovodstvo*. Moscow, MIR Publ., 1965. 216 p.).
  16. Spektral'naiia predvaritel'naia obrabotka ramanovskikh dannyykh dlia kolichestvennogo analiza [Spectral pretreatment of Raman data for quantitative analysis]. Available at: <https://www.czl.ru/blog/raman-spectroscopy/spectral-pre-processing-for-raman-quantitative-analysis.html> (accessed 23 March 2023) (in Russian).
  17. Pomerantsev A.L. *Khemometrika v Excel [Chemometrics in Excel]*. Tomsk, Publishing house TPU, 2014. 434 p. (in Russian).
  18. Procrustes cross-validation (PCA based) Available at: <https://mda.tools/pcv/pcv/> (accessed 12 October 2023).
  19. Pomerantsev A.L. Metod glavnykh komponent (PCA) [Principal component analysis (PCA)]. Available at: <https://rcs.chemometrics.ru/old/Tutorials/pca.htm#Ch1.1> (accessed 24 April 2023) (in Russian).
  20. Rodionova O.E., Pomerantsev A.L. [Chemometrics: Achievements and Perspectives]. *Russ. Chem. Rev.*, 2006, vol. 75, no. 4, pp. 271-287. (in Russian).
  21. Rodionova O.E. *Interval'nye metod obrabotki mnogokanal'nykh eksperimentov [Interval method of processing multichannel experiments. Dr rhys. and math. sci. diss.]*. Moscow, 2008. 272 p. (in Russian).
  22. Pomerantsev A.L. Klassifikatsiia [Classification]. Available at: <https://rcs.chemometrics.ru/old/Tutorials/classification.htm#Ch3.4> (accessed 24 May 2023) (in Russian).
  23. Dechant J., Danz R., Kimmer W., Schmolke R. *Ultra-rotspektroskopische untersuchungen an polymeren*. Berlin, Verlag, 1972. 472 p. (Russ. Ed.: Dekhant I., Dants R., Kimmer V., Shmol'ke R. *Infrakrasnaia spektroskopiiia polimerov*. Moscow, Khimiia Publ., 1976. 472 p.).
  24. Pomerantsev A.L., Rodionova O.Ye. Procrustes Cross-Validation of short datasets in PCA context, *Talanta*, 2021, vol. 226, article 122104. doi:10.1016/j.talanta.2021.122104