

Экспертные исследования сополимеров этилена методом ИК-спектроскопии с использованием хемометрических алгоритмов

***С.И. Азаренко¹, И.О. Кузнецов²**

¹Экспертно-криминалистическая служба – региональный филиал Центрального экспертно-криминалистического таможенного управления г. Москва, Российская Федерация, 125130, г. Москва, ул. Клары Цеткин, 29 А

Экспертно-криминалистическая служба – региональный филиал Центрального экспертно-криминалистического таможенного управления г. Брянск, Российская Федерация, 241050, г. Брянск, ул. Фокина, 156

²Экспертно-криминалистическая служба – региональный филиал Центрального экспертно-криминалистического таможенного управления г. Москва, Российская Федерация, 125130, г. Москва, ул. Клары Цеткин, 29 А

*Адрес для переписки: Азаренко Светлана Ивановна, E-mail: Swetlana_1041996@mail.ru

Поступила в редакцию 18 сентября 2023 г., после доработки – 03 ноября 2023 г.

Статья посвящена разработке методики по разделению полиэтиленов низкой плотности, линейных полиэтиленов низкой плотности, массовая доля олефинового звена у которых составляет не более 5 %, сополимеров этилена с альфа-олефинами с массовой долей последних более 5 %, но менее 50 %, а также определению вида альфа-олефинового звена и его содержания в данных товарах.

В связи с тем, что существующая методика по определению вида олефинового звена и его содержания не всегда позволяет определить вид, количество сомономерного олефинового звена спектроскопическим методом в сополимерах этилена, то приходится исследовать такие товары на ЯМР – спектрометрах, дорогостоящих приборах, исследования на которых являются трудоемкими и занимают достаточно много времени.

Для сокращения сроков проведения таможенных экспертиз, позволяющих проверить достоверность декларирования полимеров этилена, была разработана методика, позволяющая разделять полиэтилен низкой плотности (LDPE), линейный полиэтилен низкой плотности (LLDPE) (сополимеры этилена с бутеном, гексеном, октеном с массовой долей олефина менее 5 %), сополимеры этилена с пропиленом, сополимеры этилена с пропиленом и диеном (EPDM), сополимеры этилена с олефинами: бутеном, гексеном, октеном с массовой долей последних более 5 %, но менее 50 %, а также определять вид олефинового звена и его содержание в данных сополимерах, в основу которой легло сочетание методов инфракрасной спектроскопии и хемометрики.

Сущность данной методики заключается в возможности обработки полученных спектральных данных с использованием хемометрических алгоритмов: независимого моделирования классов, дискриминантного анализа проекций на латентные структуры, дискриминантного анализа с помощью регрессии на латентные структуры.

Ключевые слова: полиэтилен, сополимер этилен-альфа-олефиновый, ИК-спектроскопия, хемометрика.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2023, vol. 27, no. 4, pp. 285-291

DOI: 10.15826/analitika.2023.27.4.010

Expert studies of ethylene copolymers by IR-spectroscopy using chemometric algorithms

*** S.I. Azarenko¹, I.O. Kuznetsov²**

¹Bryansk regional branch of Central Expert-Criminalistic Customs Administration
156 Fokina Str., Bryansk, 241050, Russian Federation

²Moscow regional branch of Central Expert-Criminalistic Customs Administration
5 Clara Zetkin Str., Moscow, 125130, Russian Federation

*Corresponding author: Svetlana I. Azarenko, E-mail: Swetlana_1041996@mail.ru

Submitted 18 September 2023, received in revised form 03 November 2023

The article is devoted to the development of a technique for separation of low-density polyethylene, linear low-density polyethylene with the mass fraction of olefin link not exceeding 5 %, copolymers of ethylene with alpha-olefins containing more than 5 % but less than 50 % of the latter, as well as determining type of the alpha-olefin unit and its content in these products.

Since the existing technique for determining type of the olefin unit and its content does not always allow determining the type and amount of the co-monomer olefin unit in ethylene copolymers using the spectroscopy method, it is necessary to analyze such products on NMR spectrometers, expensive instruments, measurements on which are laborious and take considerable time.

A technique based on a combination of infrared spectroscopy and chemometrics was developed in order to reduce the time for customs examinations for verifying reliability of the declaration of ethylene polymers. This technique allows separating low-density polyethylene (LDPE), linear low-density polyethylene (LLDPE) (copolymers of ethylene with butene, hexene, octene with the mass fraction of olefin below 5 %), copolymers of ethylene with propylene, copolymers of ethylene with propylene and diene (EPDM), copolymers of ethylene with olefins: butene, hexene, octene with the mass fraction of the latter above 5 %, but below 50 %, as well as to determine type of the olefin unit and its content in these copolymers.

The essence of this technique lies in the possibility of processing the obtained spectral data using chemometric algorithms: independent modeling of classes, discriminant analysis of projections on latent structures, discriminant analysis using regression on latent structures.

Keywords: polyethylene, ethylene-alpha-olefin copolymer, IR-spectroscopy, chemometrics.

ВВЕДЕНИЕ

Анализ экспертных исследований, проведенных в Экспертно-криминалистических службах-региональных филиалах Центрального экспертно-криминалистического таможенного управления г. Брянск и г. Москва, свидетельствует о том, что среди полимеров, импортируемых в Российскую Федерацию, значительное количество приходится на полиэтилены и сополимеры этилена с альфа-олефинами в гранулированной форме. Это связано с тем, что вышеуказанные товары широко применяются для изготовления полиолефиновых плёнок, используемых в пищевой и других отраслях промышленности в качестве упаковочного материала. Такие плёнки получили широкое распространение в связи с их экологичностью, способностью выдерживать высокие температуры и механические нагрузки [1, 2].

Товары, пересекающие границу Российской Федерации, подлежат декларированию в соответствии с Единой Товарной номенклатурой внешнеэкономической деятельности Евразийского экономического союза (ЕТН ВЭД ЕАЭС), международной основой которой являются Гармонизированная система описания и кодирования товаров Всемирной таможенной организации и единая Товарная номенклатура внешнеэкономической деятельности Содружества Независимых Государств [3], и сополимеры этилен-альфа-олефиновые с массовой долей олефина менее или более 5% - не исключение.

Проверка правильности заявленного декларантом кода товара в соответствии с ЕТН ВЭД ЕАЭС осуществляется таможенными органами. Достоверность заявленного декларантом кода товара должностные лица таможенных органов определяют путем сопоставления характеристик

декларируемого товара с характеристиками для таких товаров, указанными в ЕТН ВЭД ЕАЭС.

При возникновении ситуации, когда для определения характеристик, показателей перевозимого товара требуются специальные, научные знания и использование дорогостоящего оборудования, требующего умений, навыков и знаний для работы на нем, таможенный орган назначает проведение таможенной экспертизы, т.е. проведение исследования товаров.

При назначении таможенной экспертизы по проведению исследования сополимеров этилена с альфа-олефинами одной из задач, поставленной таможенным органом на разрешение эксперту, является определение плотности сополимера, установление вида и содержания альфа-олефинового звена, так как именно эти показатели (характеристики) позволяют определить правильность декларирования (кодирования) данных товаров [3]. Плотность сополимеров определяют по ГОСТ 15139 [4]. Вид олефина и его содержание эксперты устанавливают методами инфракрасной (ИК) спектроскопии [5] и методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [6]. В связи с тем, что ИК-спектры сополимеров этилена с гексеном и октеном очень похожи, т.е. волновые числа, характеризующие мономерные звенья октена и гексена очень близки, то методика, описанная в [5], не всегда позволяет определить вид и количество сомономерного олефинового звена спектроскопическим методом в сополимерах этилена. В этом случае данные показатели определяют на ЯМР-спектрометрах, которые являются дорогостоящими приборами, а исследования с их использованием более трудоемкими, требующими большего количества времени по сравнению с исследованиями на ИК-спектрометрах. В связи с указанными недостатками метода ЯМР, для решения

стоящих перед экспертом задач необходимо совершенствование способов исследования и обработки данных, получаемых методом ИК-спектроскопии.

В статье изложены результаты практической работы по исследованию полиэтиленов низкой плотности, линейных полиэтиленов низкой плотности (сополимеров этилена с бутеном, гексеном, октенем) массовая доля олефинового звена у которых составляет не более 5 %, сополимеров этилена с альфа-олефинами (бутеном, гексеном, октенем) с массовой долей последних более 5 %, но менее 50 %, сополимеров этилена с пропиленом и сополимеров этилена с пропиленом и диеном методом ИК-спектроскопии с обработкой полученных данных хемометрическими методами. В данной работе исследованы все основные классы сополимеров этилена, поступающие для проведения таможенных экспертиз, вероятность поступления других сополимеров этилена небольшая, в связи с чем применение дискриминантного метода классификации оправдано. Цель данной работы заключается в разработке методики по разделению полимеров этилена на основные классы, определению в них вида олефинового звена и его содержания методом инфракрасной спектроскопии с применением хемометрических алгоритмов для дальнейшего использования ее в экспертной практике.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пробоподготовку образцов в гранулированной форме и регистрацию их ИК-спектров проводили двумя способами.

Первый способ

Общее количество исследуемых образцов составило двести пятьдесят семь штук: полиэтилен низкой плотности – 36 образцов, этилен с пропиленом – 32 образца, этилен с пропиленом и диеном – 15 образцов, линейный полиэтилен низкой плотности: этилен с бутеном – 42 образца, этилен с гексеном – 72 образца, этилен с октенем – 60 образцов.

Пробоподготовка заключалась в прессовании гранул с помощью ручного пресса. Спектры таблеток получали на ИК-Фурье спектрометре «Nicolet 6700» фирмы «THERMO Fisher» с использованием приставки НПВО с алмазным кристаллом в диапазоне $4000 - 600 \text{ см}^{-1}$ с количеством сканирований - 16 и разрешением - 4 см^{-1} .

Спектр каждого образца получали три раза для того, чтобы обучающий набор был более универсальным, так как ИК спектры отражения одного и того же образца не получаются идентичными. После регистрации ИК-спектров проводили их обработку: спектры формировали в координатах «оптическая плотность - волновое число» и проводили автоматическую коррекцию базовой линии.

Далее ИК-спектры преобразовывали в табличную форму путем сохранения их в формате CVS и

дальнейшего открытия файлов при помощи MS Office в программе Excel, в которой спектры приобрели вид таблицы, содержащей значения длины волны и соответствующей ей оптической плотности. Все полученные спектры собирали в общий документ программы Excel, в котором затем производили удаление его не информативных областей, которые не содержат полосы, определяющие вид сомономерного звена этилена.

Далее числовые массивы данных – оптическая плотность в двух диапазонах: $2000 - 652 \text{ см}^{-1}$ и $3099 - 2503 \text{ см}^{-1}$ с шагом в 2 см^{-1} обрабатывали с использованием моделей дискриминантного анализа с помощью регрессии на латентные структуры (PLS-DA3+, PLS-DA2) [7, 8].

Второй способ

Общее количество исследуемых образцов составило сто шесть штук: этилен с бутеном – 66 образцов, этилен с гексеном – 33 образца, этилен с октенем – 7 образцов.

Пробоподготовка заключалась в приготовлении из гранул образцов тонких ровных однородных плёнок по методу, описанному в [5], ИК-спектры пропускания которых получали на инфракрасном Фурье-спектрометре «Nicolet 6700» фирмы «THERMO Fisher» в диапазоне $4500 - 500 \text{ см}^{-1}$ с количеством сканирований - 32 и разрешением - 1 см^{-1} . Далее полученные спектры пропускания обрабатывали - формировали в координатах «пропускание – волновое число» и преобразовывали в табличную форму путем сохранения ИК-спектров в формате CVS и дальнейшего открытия файлов при помощи MS Office в программе Excel [9].

Все полученные спектры собирали в общий документ программы Excel.

Затем из массива данных общей таблицы Excel, полученной в результате вышеописанных преобразований, выбрали три диапазона: $950 - 760 \text{ см}^{-1}$, $1389 - 1350 \text{ см}^{-1}$, $4350 - 4300 \text{ см}^{-1}$, которые являются информативными для данных образцов, так как в них находятся полосы поглощения, отвечающие за вид олефинового звена и его содержание [5], а остальные области спектров удалили.

В результате вышеописанных действий три выбранных диапазона ИК-спектров каждого из образцов преобразованы в удобную для дальнейшего построения хемометрических моделей числовую форму.

Далее числовой массив данных – значения «пропускания - волновое число» в диапазоне $950 - 760 \text{ см}^{-1}$, отвечающем за вид мономерного олефинового звена, обрабатывали с использованием модели формального независимого моделирования аналогий классов (SIMCA) [10], а числовые массивы данных в диапазонах $1389 - 1350 \text{ см}^{-1}$ и $4350 - 4300 \text{ см}^{-1}$, отвечающих за количество олефина в сополимерах – с использованием регрессии на основе проекций на латентные структуры (PLS-regression) [7 - 9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты моделирования для образцов, исследованных первым способом

При построении модели PLS-DA3+ использовали шесть классов этиленовых полимеров: сополимеры этилена с пропиленом (propene), сополимеры этилена с пропиленом и диеном (EPDM), полиэтилен низкой плотности (LDPE), сополимеры этилена с бутеном (butene), этилена с гексеном (hexene) и этилена с октеном (octene) - линейные полиэтилены низкой плотности.

Обучающий набор для целевого класса включал в себя 218 представителей полиэтиленов, проверочный - 39. В обоих случаях классовая принадлежность образцов была определена методом ЯМР – спектроскопии по [6].

Оценку качества проводили по таким параметрам, как чувствительность, специфичность и эффективность.

Установлено, что оптимальное число латентных переменных как для строгой (Hard), так и нестрогой (Soft) классификаций составляет 9 компонент.

Полученная математическая модель хорошо справляется с делением на шесть основных классов (см. рис. 1, 2). Чувствительность модели PLS-DA3+ по строгой (Hard) классификации составляет 69 %, специфичность – 94 %, эффективность – 81 %, по нестрогой (Soft) классификации – 95 %, 85 % и 90 % соответственно. Однако модель не всегда позволяет разделить сополимеры этилена с гексеном от сополимеров этилена с октеном, это обусловлено тем, что их спектры очень похожи. В таком случае модель относит образец либо одновременно к двум классам: сополимеру этилена с гексеном и с октеном, либо по строгой классификации относит его к одному классу (например: сополимеру этилена

с гексеном), по нестрогой - ко другому (например: сополимеру этилена с октеном).

Для решения этой проблемы - разделения сополимеров этилена с гексеном и сополимеров этилена с октеном, была построена модель PLS-DA2 для двух классов. Чувствительность модели PLS-DA2 по строгой (Hard) классификации составляет 94 %, специфичность – 94 %, эффективность – 94 %, по нестрогой (Soft) классификации - 96 %, 95 % и 96 % соответственно. Данная модель позволяет установить классовую принадлежность сополимеров этилена с гексеном и сополимеров этилена с октеном, поскольку в ней учитываются только те латентные переменные, которые определяют конкретно мономерные звенья гексена и октена.

Две разработанные модели по классификации полиэтиленов работают с достаточно высокими показателями чувствительности и специфичности, что позволяет установить классовую принадлежность образца с высокой достоверностью.

Результаты моделирования для образцов, исследованных вторым способом

При построении моделей SIMCA в качестве образцов использовали три класса сополимеров: этилен с бутеном, этилен с гексеном и этилен с октеном.

Для проверки работоспособности SIMCA на выбранных образцах, было построено две модели SIMCA, в которых в качестве целевых были выбраны классы сополимеров этилена с бутеном и гексеном.

Правильность разработанной методики проверяли на образцах этилен-альфа-олефиновых сополимеров, поступивших на исследование, у которых вид олефинового звена и его содержание было предварительно определено методом ЯМР-спектроскопии по [6].

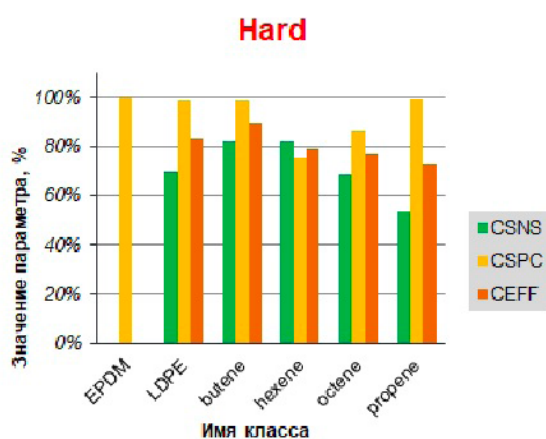


Рис. 1. Качество разделения сополимеров этилена на шесть основных классов по строгой классификации (Hard) CSNS – чувствительность, CSPC – специфичность, CEFF – эффективность

Fig. 1. Discrimination of ethylene copolymers into six main classes according to hard classification (Hard) CSNS – sensitivity, CSPC – specificity, CEFF – efficiency

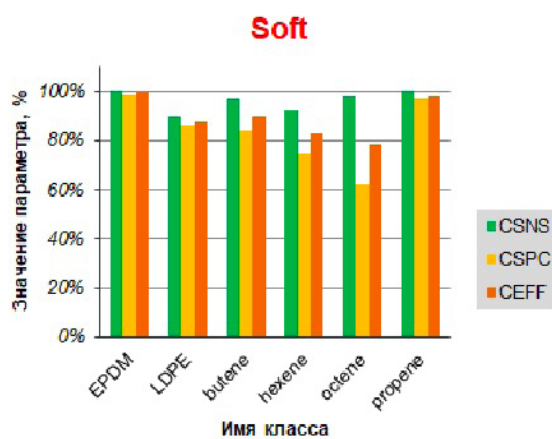


Рис. 2. Качество разделения сополимеров этилена на шесть основных классов по нестрогой классификации (Soft) CSNS – чувствительность, CSPC – специфичность, CEFF – эффективность

Fig. 2. Discrimination of ethylene copolymers into six main classes according to soft classification (Soft) CSNS – sensitivity, CSPC – specificity, CEFF – efficiency

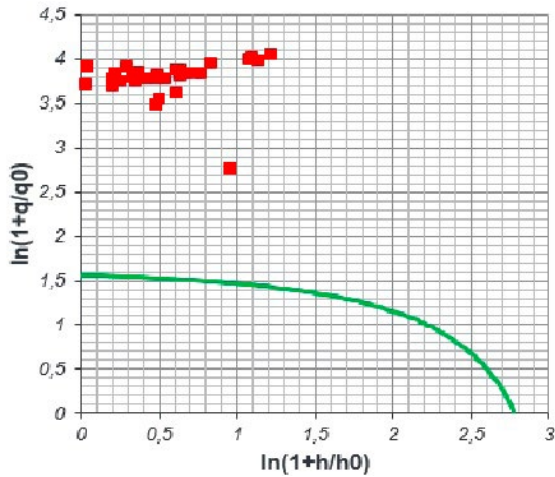


Рис. 3. Модель SIMCA для разделения сополимеров этилена с бутеном (целевой класс, не показан) и сополимеров этилена с гексеном (красные квадраты) Зеленая кривая – граница области принятия

Fig. 3. SIMCA model for separation of ethylene-butene copolymers (target class, not shown) and ethylene-hexene copolymers (red squares) Green curve delineates the acceptance area

Первая модель SIMCA: целевой класс – сополимеры этилена с бутеном; обучающий набор составил 49 образцов, проверочный – 17 образцов. В данной модели уже на второй компоненте достигается хороший результат. Значение чувствительности на второй компоненте в обучающем наборе составляет 96 %, выбросы отсутствуют. Начиная с шестнадцатой компоненты чувствительность данного набора составляет 100 %. Чувствительность проверочного набора составляет 100 % уже с первой компоненты (см. рис. 3, 4). Специфичность для сополимеров этилена с гексеном, октеном составляет 100 %, что

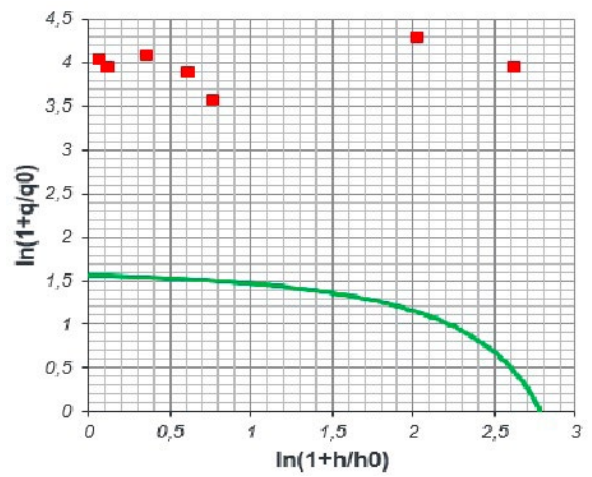


Рис. 4. Модель SIMCA для разделения сополимеров этилена с бутеном (целевой класс, не показан) и сополимеров этилена с октеном (красные квадраты) Зеленая кривая – граница области принятия

Fig. 4. SIMCA model for separation of ethylene-butene copolymers (target class, not shown) and ethylene-octene copolymers (red squares) Green curve delineates the acceptance area

свидетельствует о правильном разделении классов сополимеров по видам олефинового звена.

Вторая модель SIMCA: целевой класс – сополимеры этилена с гексеном; обучающий набор составил 24 образца, проверочный – 9 образцов. В данной модели также достаточно для достижения хорошего результата использовать две компоненты. Значение чувствительности на второй компоненте в обучающем наборе составляет 96 %, выбросы отсутствуют. Начиная с шестой компоненты (за исключением восьмой) чувствительность данного набора составляет 100 %. Чувствительность тестового

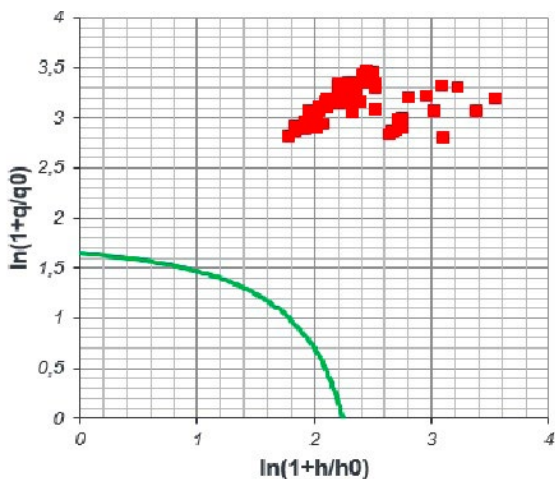


Рис. 5. Модель SIMCA для разделения сополимеров этилена с гексеном (целевой класс, не показан) и сополимеров этилена с бутеном (красные квадраты) Зеленая кривая – граница области принятия

Fig. 5. SIMCA model for separation of ethylene-hexene copolymers (target class, not shown) and ethylene-butene copolymers (red squares) Green curve delineates the acceptance area

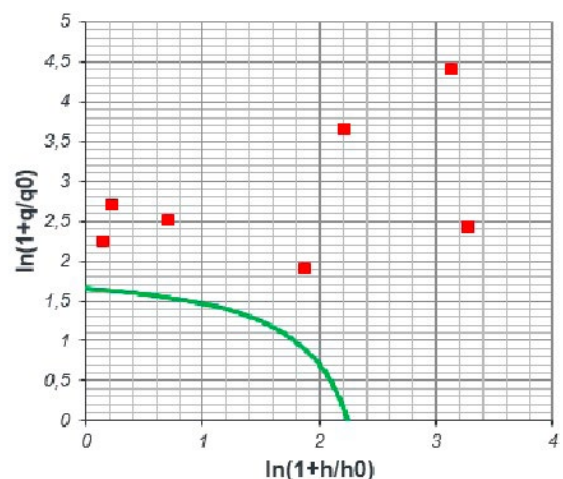


Рис. 6. Модель SIMCA для разделения сополимеров этилена с гексеном (целевой класс, не показан) и сополимеров этилена с октеном (красные квадраты) Зеленая кривая – граница области принятия

Fig. 6. SIMCA model for separation of ethylene-hexene copolymers (target class, not shown) and ethylene-octene copolymers (red squares) Green curve delineates the acceptance area

набора составляет 100 % уже с первой компонентой. Специфичность для сополимеров этилена с бутеном составляет 100 % с первой компоненты, а сополимеров этилена с октеном - 86 % на первой компоненте и 100 % начиная со второй (рис. 5, 6).

Следовательно, ИК-спектроскопический метод исследования сополимеров этилена в сочетании с хемометрическим алгоритмом SIMCA позволяют разделять сополимеры этилена по видам мономерного олефинового звена с высокой (100 %) достоверностью.

Количественное определение альфа-олефинового звена (бутена, гексена, октена) в сополимерах этилена проводили с использованием PLS модели [11]. Для этого традиционным способом - методом ЯМР-спектроскопии в образцах определяли содержание альфа-олефинового звена. Полученные данные использовали для обучающего набора из семидесяти шести ИК-спектров и для проверочного набора из двадцати восьми ИК-спектров. На рис.7 представлены полученные зависимости предсказанных моделью значений от измеренных. Видно, что они хорошо описываются линейными функциями – коэффициент корреляции для проверочного набора на второй компоненте составляет – 0.90, а для обучающего – 0.84, среднеквадратичная ошибка градуировки составляет 0.583, предсказания – 0.402.

В результате построения PLS-модели установлено, что содержание альфа-олефинового звена, вычисленного традиционным способом, имеет хорошую сходимость с предсказанными PLS моделью значениями (Таблица).

Установлено, что построенные модели: PLS-DA3+, PLS-DA2, SIMCA и PLS, позволяют с использованием минимального количества времени достаточно точно определять классовую принадлежность сополимеров

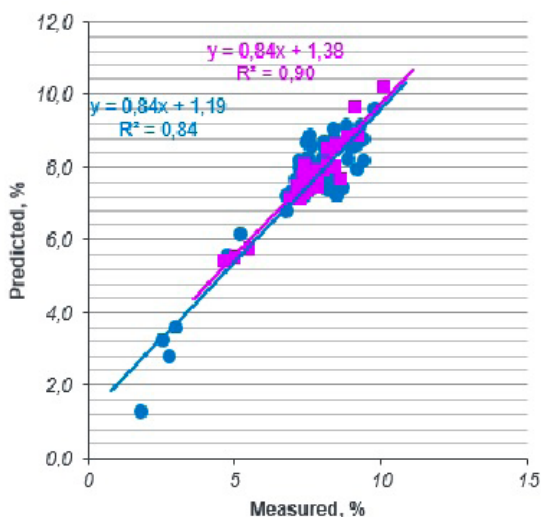


Рис. 7. PLS модель. График «измерено-предсказано» для обучающего (синие точки) и проверочного (фиолетовые квадраты) наборов

Fig. 7. PLS model. “Measured-predicted” plot for training (blue dots) and test (magenta dots) sets

Таблица

Установленное и предсказанное (PLS) содержание альфа-олефинового мономерного звена в проверочных образцах

Table

Measured and predicted (PLS) content of alpha-olefin monomeric unit in test samples

№ образца	Торговая марка	Вид олефинового звена	Массовая доля олефина, %	
			Установленное	Предсказанное
1	ENABLE TM	гексен	7.4	8.1
2	SABIC	бутен	7.3	7.3
3	SABIC	бутен	7.7	8.0
4	ENABLE TM	гексен	8.2	8.1
5	DOWLEX NG	октен	8.5	8.6
6	EXCEED	гексен	5.0	5.5
7	EXCEED	гексен	9.2	8.9
8	SABIC	бутен	8.6	7.7
9	SABIC	бутен	9.1	9.7
10	DOWLEX NG	октен	10.1	10.2
11	ENABLE TM	гексен	7.5	8.0
12	ENABLE	гексен	8.4	8.0
13	SABIC	бутен	7.2	7.1
14	EXCEED	гексен	4.6	5.4
15	EXCEED TM	гексен	5.5	5.8
16	EXCEED TM	гексен	8.8	8.9
17	SABIC	бутен	7.8	7.5
18	SABIC	бутен	7.8	7.6
19	SABIC	бутен	8.4	8.0
20	SABIC	бутен	7.6	7.9
21	SABIC	бутен	8.0	8.0
22	SABIC	бутен	7.5	7.4
23	SABIC	бутен	6.9	7.2
24	EXCEED TM	гексен	8.2	8.5
25	SABIC	бутен	7.4	7.9
26	SABIC	бутен	7.1	7.5
27	SABIC	бутен	7.3	7.7
28	SABIC	бутен	7.7	7.8

этилена с олефинами, достоверно определять вид олефинового звена и его содержание в этиленовых сополимерах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного эксперимента были сконструированы устойчивые работоспособные классификационные модели PLS-DA3+ и PLS-DA2 для разделения следующих видов полимеров этилена: полиэтилена низкой плотности, линейных полиэтиленов низкой плотности (сополимеров этилена и бутена, сополимеров этилена и гексена, сополимеров этилена и октена), сополимеров этилена с пропиленом, сополимеров этилена с пропиленом и диеном, этилен-альфа-олефиновых сополимеров: этилена с бутеном, этилена с гексеном, этилена с октеном. Также сконструированы две модели SIMCA,

позволяющие установить относится ли образец к сополимеру этилена с бутеном или сополимеру этилена с гексеном, и модель PLS, позволяющая определять содержание альфа-олефинового звена (бутена, гексена, октена) в полимерах этилена.

Таким образом, результаты исследований показали, что метод инфракрасной спектроскопии в комплексе с хемометрическими алгоритмами анализа спектров может применяться для решения экспертных задач на высоком качественном уровне в более короткие сроки по установлению классовой принадлежности сополимеров этилена с олефинами, вида альфа-олефинового звена и его содержания в них.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают искреннюю благодарность за помощь в подготовке настоящей работы доктору физико-математических наук, главному научному сотруднику Института химической физики им. Н.Н. Семенова Российской Академии наук Алексею Леонидовичу Померанцеву и доктору физико-математических наук, главному научному сотруднику Института химической физики им. Н.Н. Семенова Российской Академии наук Оксане Евгеньевне Родионовой.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors express their sincere gratitude for the help in preparing this work to Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Principal Researcher of the Institute of Chemical Physics named after N.N. Semenov of the Russian Academy of Sciences Aleksey L. Pomerantsev and Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Principal Researcher of the Institute of Chemical Physics named after N.N. Semenov of the Russian Academy of Sciences Oksana E. Rodionova.

ЛИТЕРАТУРА

1. Заиков Г.Е. Полимерные пленки. Технологии производства, деструкция и стабилизация, применение, рециклинг. СПб.: Профессия, 2010. 352 с.
2. Гуль В.Е., Беязцкая О.Н. Пленочные полимерные материалы для упаковки пищевых продуктов. М.: Пищ. пром-сть, 1968. 278 с.
3. [Электронный ресурс]: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_215315/ (дата обращения 05.06.2023).
4. ГОСТ 15139-69. Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы). М., 1969. 18 с.
5. Методика идентификации полиэтиленов и сополимеров этилена с алкенами-1 и определения содержания сомономерных звеньев в сополимерах этилена с алкенами-1 методом ИК-Фурье-спектроскопии. М.: ЦЭКТУ ФТС России, 2021. 45 с.
6. ASTM D 5017-96 (2009). Standard Test Method for Determination of Linear Low Density Polyethylene (LLDPE) Composition by Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance. 2009. 7 p.

7. Родионова О.Е., Померанцев А.Л. Хемометрика: достижения и перспективы // Успехи химии. 2006. Т. 75, № 4. С. 302-321.
8. Pomerantsev A.L., Rodionova O. Y. Multiclass partial least squares discriminant analysis: Taking the right way - A critical tutorial // J. Chemometrics. 2018. V. 32, № 8. Article 3030.
9. Померанцев А.Л. Хемометрика в Excel. Томск: Изд-во ТПУ, 2014. 435 с.
10. Pomerantsev A.L., Rodionova O. Y. Concept and role of extreme objects in PCA/SIMCA // J. Chemometrics. 2014. V. 28, № 5. P. 429-438.
11. Родионова О.Е., Померанцев А.Л. Обнаружение выбросов в проекции-Моделирование на основе // Ж. аналит. химии. 2020. Т. 92. С. 2656-2664.

REFERENCES

1. Zaikov G.E. *Polymernye plenki. Tekhnologii proizvodstva, destrukttsiia i stabilizatsiia, primenenie, retsikling* [Polymer films. Production technologies, destruction stabilization, application, recycling]. St. Petersburg, Professii Publ., 2010. 352 p. (in Russian).
2. Gul' V. E., Beliatskaia O. N. *Plenochnye polimernye materialy dlia upakovki pishchevykh produktov* [Film polymer materials for food packaging]. Moscow, Pishch. prom-str Publ., 1968. 278 p. (in Russian).
3. Available at: www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_215315/ (accessed 5 June 2023).
4. GOST 15139-69. *Plastmassy. Metody opredeleniia plotnosti (ob'emnoi massy)* [State Standard 15139-69. Plastics. Methods for determining density (bulk mass)]. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1969. 18 p. (in Russian).
5. Nikolotov A.S., Kandeev K.V., Tulumbasova M.V., Pastukhov M.O., Petrochenko O.A. *Metodika identifikatsii polietilenov i sopolimerov etilena s alkenami-1 i opredeleniia soderzhaniia somonomernykh zven'ev v sopolimerakh etilena s alkenami-1 metodom IK-Fur'e-spektrometrii* [Method for identification of polyethylenes and copolymers of ethylene with alkenes-1 and determination of the content of comonomer units in copolymers of ethylene with alkenes-1 by FT-IR spectrometry]. Moscow, TsKTU FTS Rossii Publ., 2021. 45 p. (in Russian, unpublished).
6. ASTM D 5017-96 (2009). *Standard Test Method for Determination of Linear Low Density Polyethylene (LLDPE) Composition by Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance*. 2009. 7p.
7. Rodionova O. Y., Pomerantsev A.L. [Chemometrics: Achievements and Prospects]. *Russ. Chem. Rev.*, 2006, vol. 75, no. 4, pp. 302-321. doi: 10.1070/RC2006v075n04ABEH003599 (in Russian).
8. Pomerantsev A.L., Rodionova O. Y. Multiclass partial least squares discriminant analysis: Taking the right way - A critical tutorial. *J. Chemometrics*, 2018, vol. 32, no. 8, article 3030. doi: 10.1002/cem.3030.
9. Pomerantsev A.L. *Khemosmetrika v Excel* [Chemometrics in Excel]. Tomsk, Publishing house TPU, 2014. 435 p. (in Russian).
10. Pomerantsev A.L., Rodionova O.Ye. Concept and role of extreme objects in PCA/SIMCA. *J. Chemometrics*, 2014, vol. 28, no. 5, pp. 429-438. doi: 10.1002/cem.2506.
11. Rodionova O.Ye., Pomerantsev A.L. [Detection of Outliers in Projection-Based Modeling]. *J. analit. khimii* [J. analyt. chem.], 2020, vol. 92, pp. 2656-2664. doi: 10.1021/acs.analchem.9b04611 (in Russian).