

# ИНТЕРВАЛЬНЫЙ ПОДХОД ПРИ РЕШЕНИИ ЗАДАЧ КИНЕТИКИ ПРОСТЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ\*

В. М. БЕЛОВ, В. А. СУХАНОВ, Е. В. ЛАГУТКИНА  
*Алтайский государственный технический университет*

Прямая и обратная задачи химической кинетики для реакций первого порядка рассмотрены как интервальные задачи обработки экспериментальных данных. Предложены и проверены на примерах элементарные интервальные алгоритмы их решения.

Обзор литературы показывает, что в основу интервального оценивания параметров эмпирических зависимостей рядом авторов положена работа Л. В. Канторовича [1], в которой проведена постановка задачи определения возможных границ параметров  $x_k$  известной функциональной зависимости в форме

$$y_i - \delta \leq \sum_{k=1}^n c_{ik} x_k \leq y_i + \delta, \quad i = \overline{1, m}.$$

Решение этой задачи автор [1] предложил искать, используя методы линейного программирования.

В этом случае интервальная оценка представляет собой совокупность минимального и максимального значений параметра модели, для которых (при заданных характеристиках погрешности измерений) еще не нарушается соответствующая им система неравенств, характеризующая степень совпадения расчета с измерениями [2–7].

До настоящего времени среди интервальных методов оценивания параметров физико-химических моделей серьезное развитие получил лишь метод [3–14], сочетающий принцип выравнивания по П. Л. Чебышеву с методологией Л. В. Канторовича и успешно примененный в задачах обработки данных кинетических измерений (благодаря указанным публикациям в литературе появился термин “нестатистический подход”).

При математической интерпретации геохимических данных близкие подходы развивал И. К. Карпов, подробно рассмотревший задачу выпуклого программирования с ограничениями в исходной геологической информации [15–19]. Г. А. Коковин и В. А. Титов [2, 20–22] показали перспективность применения алгоритмов нестатистического (интервального) оценивания к задачам поиска констант равновесия в ситуациях, когда в качестве погрешностей взяты предельно возможные ошибки измерений.

Первые работы по приложению нестатистических интервальных методов (будем их так называть) в аналитической химии опубликовали Г. И. Рузайкин [23] и авторы настоящей статьи [24–29].

---

\*© В. М. Белов, В. А. Суханов, Е. В. Лагуткина, 1997

Среди работ, имеющих отношение к нестатистическому оцениванию параметров эмпирических зависимостей, дополнительно выделим работы А. П. Воцинина [30, 31].

## 1. Определение констант скорости необратимых реакций первого порядка

В химической кинетике обобщенное стехиометрическое уравнение необратимой реакции первого порядка обычно записывают в виде [32, 33]



где  $A$  — исходное вещество,  $B_j$  — продукты химической реакции,  $a$  и  $b_j$  — стехиометрические коэффициенты. Зависимость концентрации вещества  $A$  от времени определяют решением задачи Коши для обыкновенных дифференциальных уравнений типа [32, 33]

$$d[A]/dt = -K^*[A], \quad [A](t_0) = [A]_0, \quad (2)$$

где  $K^*$  — константа скорости необратимой реакции первого порядка,  $[A]$  — концентрация вещества  $A$ .

### 1.1. Постановка интервальной задачи

Константу скорости необратимой химической реакции, согласно задаче (2), будем искать по формуле [32, 33]

$$K^* = (\ln([A]_0/[A]_i))/(t_i - t_0), \quad (3)$$

где  $[A]_0, [A]_i$  — соответственно концентрации вещества  $A$  при  $t = t_0$  и более позднем моменте времени  $t_i$ . Через  $A^*(i)$  и  $T^*(i)$  обозначим истинные значения концентрации вещества  $A$  и времени  $t$  при  $i$ -м измерении. Для нашей задачи интервальная модель обработки измерений задается следующими соотношениями:

$$T(i) - \varepsilon_1 \leq T^*(i) \leq T(i) + \varepsilon_1, \quad (4)$$

$$A(i) - \varepsilon_2 \leq A^*(i) \leq A(i) + \varepsilon_2, \quad (5)$$

$$A(0) = A^*(0), \quad T(0) = T^*(0), \quad i \in \overline{1, N}. \quad (6)$$

В формулах (4)–(6) через  $A(i)$  и  $T(i)$ ,  $i \in \overline{1, N}$  обозначены экспериментальные значения концентрации  $[A]$  и времени  $t$  при  $i$ -м измерении. Общее число проведенных измерений обозначено через  $N$ .

### 1.2. Решение интервальной задачи

Используя формулу (3) и введенные выше обозначения, получим

$$K^* = (\ln(A^*(0)/A^*(i)))/(T^*(i) - T^*(0)), \quad i \in \overline{1, N}. \quad (7)$$

Из формул (4)–(7) имеем

$$\frac{\ln(A(0)/(A(i) + \varepsilon_2))}{T(i) - T(0) + \varepsilon_1} \leq K^* \leq \frac{\ln(A(0)/(A(i) - \varepsilon_2))}{T(i) - T(0) - \varepsilon_1}. \quad (8)$$

Введем обозначения:

$$K^+(i) = (\ln(A(0)/(A(i) - \varepsilon_2)))/(T(i) - T(0) - \varepsilon_1), \quad (9)$$

$$K^-(i) = (\ln(A(0)/(A(i) + \varepsilon_2)))/(T(i) - T(0) + \varepsilon_1), \quad (10)$$

$$K^- = \max_{1 \leq i \leq N} K^-(i), \quad K^+ = \min_{1 \leq i \leq N} K^+(i), \quad (11)$$

Тогда выражение (8) можно переписать в виде

$$K^-(i) \leq K \leq K^+(i), \quad i \in \overline{1, N}. \quad (12)$$

Из соотношений (11), (12) следует, что должно выполняться неравенство

$$K^- \leq K^* \leq K^+ \iff K^* \in [K^-, K^+]. \quad (13)$$

Формула (13) означает, что даже простейшие гипотезы о поведении ошибки измерений (4)–(6) позволяют получить интервальную оценку константы скорости.

Множество вещественных чисел отрезка  $[K^-, K^+]$ , следуя работе [33], назовем множеством неопределенности неизвестной константы скорости  $K^*$ . Центр тяжести этого множества примем в качестве оценки неизвестного нам значения константы скорости реакции. Таким образом,

$$K = (K^- + K^+)/2. \quad (14)$$

Из (13), (14) имеем

$$|K - K^*| \leq \varepsilon \quad \text{для } \varepsilon = 0.5 \cdot (K^+ - K^-). \quad (15)$$

Число  $\varepsilon$  оценивает сверху погрешность, с которой определяем константу скорости одно-сторонней химической реакции  $K^*$ . При обработке результатов реального эксперимента возможна ситуация, когда получится соотношение  $K^- > K^+$ . Это означает, что неверно оценены значения ошибок  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  измерения величин  $T^*(i)$  и  $A^*(i)$ .

### 1.3. Алгоритмическое обеспечение

Для алгоритмизации расчетной методики примем следующие обозначения:

$$S(i) = K(1) + K(2) + \dots + K(i-1) + K(i), \quad (16)$$

где  $K(i) = [\ln(A(0)/A(i))]/[T(i) - T(0)]$ ;

$$P^+(i) = \min_{1 \leq j \leq i} K^+(j), \quad P^-(i) = \max_{1 \leq j \leq i} K^-(j) \quad i \in \overline{1, N}. \quad (17)$$

Из (16), (17) получаем соотношения

$$P^+(0) = 0, \quad P^-(0) = 0, \quad S(0) = 0, \quad (18)$$

$$S(i) = S(i-1) + K(i),$$

$$P^+(i) = \min\{P^+(i-1), K^+(i)\}, \quad (19)$$

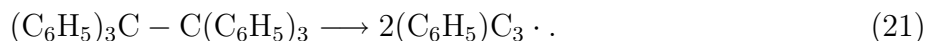
$$P^-(i) = \max\{P^-(i-1), K^-(i)\}, \quad i \in \overline{1, N}.$$

$$K_{\text{ср}} = S(N)/N, \quad K^+ = P^+(N), \quad K^- = P^-(N), \quad K = (K^+ + K^-)/2. \quad (20)$$

С использованием формул (16)–(20) легко построить пошаговый алгоритм решения интервальной задачи.

## 1.4. Пример вычислений

В качестве примера вычислений была взята реакция распада гексафенилэтана на два свободных радикала [33, 34]:



В табл. 1 представлена исходная информация по кинетике реакции (21).

Таблица 1. Разложение гексафенилэтана при 0 °С в смеси 95 % толуола и 5 % анилина

$t$ , мин	0	0.50	1.05	2.20	3.65	5.5	7.85	9.45	14.75
Концентрация $[A]$ гексафенилэтана, моль/л	0.1000	0.0934	0.0867	0.0733	0.0600	0.0465	0.0334	0.0265	0.0134
$i$	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Результаты вычислений по интервальной методике (метод центра неопределенности) для реакции распада приведены в табл. 2, в которой

$$T^-(i) = T(i) - \varepsilon_1, \quad T^+(i) = T(i) + \varepsilon_1, \quad (22)$$

$$A^-(i) = A(i) - \varepsilon_2, \quad A^+(i) = A(i) + \varepsilon_2, \quad (23)$$

$$T^-(0) = T^+(0) = T(0), \quad A^-(0) = A^+(0) = A(0), \quad (24)$$

$$K(i) = [\ln(A(0)/A(i))]/[T(i) - T(0)], \quad i \in \overline{1, N}. \quad (25)$$

Из табл. 2 видно, что  $K^- > K^+$  при  $\varepsilon_1 = 0.005$  и  $\varepsilon_2 = 0.00005$ , а также при  $\varepsilon_1 = 0.005$  и  $\varepsilon_2 = 0.0001$ . Следовательно, принятые в этих случаях предположения относительно ошибок определения времени и концентрации не соответствуют реальности. Далее в приведенных в табл. 2 данных такого противоречия не обнаружено.

## 2. Одновременное оценивание константы скорости необратимой реакции первого порядка и начальной концентрации реагента

### 2.1. Постановка интервальной задачи

Рассмотрим ту же реакцию распада гексафенилэтана, что и в разделе 1, со стехиометрическим уравнением, задаваемым выражением (1). Дифференциальное уравнение, отражающее связь концентрации вещества  $A$  и времени протекания реакции, соответствует задаче (2).

Решение (2) относительно концентрации вещества  $A$  имеет вид

$$[A](t) = [A]_0 \exp(-K(t - t_0)), \quad t \geq t_0. \quad (26)$$

Таблица 2. Оценка константы скорости реакции разложения гексафенилэтана

$i$	Время			Концентрация			Константы скорости реакции		
	$T^-(i)$	$T(i)$	$T^+(i)$	$A^-(i)$	$A(i)$	$A^+(i)$	$K^-(i)$	$K(i)$	$K^+(i)$
$\varepsilon_1 = 0.005, \quad \varepsilon_2 = 0.00005$									
0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	—	—	—
1	0.495	0.50	0.505	0.09335	0.0934	0.09345	0.13415	0.13656	0.13902
2	1.045	1.05	1.055	0.08665	0.0867	0.08675	0.13473	0.13592	0.13712
3	2.195	2.20	2.205	0.07325	0.0733	0.07335	0.14056	0.14119	0.14182
4	3.645	3.65	3.655	0.05995	0.0600	0.06005	0.13953	0.13995	0.14037
5	5.495	5.50	5.505	0.04645	0.0465	0.04655	0.13890	0.13922	0.13954
6	7.845	7.85	7.855	0.03335	0.0334	0.03345	0.13942	0.13970	0.13998
7	9.445	9.45	9.455	0.02645	0.0265	0.02655	0.14026	0.14053	0.14081
8	14.745	14.75	14.755	0.01335	0.0134	0.01345	0.13597	0.13627	0.13657
							$K^- = 0.14056$	$K_{cp} = 0.13867$ $K = 0.13856$	$K^+ = 0.13657$
$\varepsilon_1 = 0.005, \quad \varepsilon_2 = 0.0001$									
0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	—	—	—
1	0.495	0.50	0.505	0.0933	0.0934	0.0935	0.1331	0.1366	0.1401
2	1.045	1.05	1.055	0.0866	0.0867	0.0868	0.1342	0.1359	0.1377
3	2.195	2.20	2.205	0.0732	0.0733	0.0734	0.1403	0.1412	0.1421
4	3.645	3.65	3.655	0.0599	0.0600	0.0601	0.1393	0.1400	0.1406
5	5.495	5.50	5.505	0.0464	0.0465	0.0466	0.1387	0.1392	0.1397
6	7.845	7.85	7.855	0.0333	0.0334	0.0335	0.1392	0.1397	0.1402
7	9.445	9.45	9.455	0.0264	0.0265	0.0266	0.1401	0.1405	0.1410
8	14.745	14.75	14.755	0.0133	0.0134	0.0135	0.1357	0.1363	0.1368
							$K^- = 0.1403$	$K_{cp} = 0.1387$ $K = 0.1385$	$K^+ = 0.1368$
$\varepsilon_1 = 0.005, \quad \varepsilon_2 = 0.0005$									
0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	—	—	—
1	0.495	0.50	0.505	0.0929	0.0934	0.0939	0.1246	0.1366	0.1488
2	1.045	1.05	1.055	0.0862	0.0867	0.0872	0.1298	0.1359	0.1421
3	2.195	2.20	2.205	0.0728	0.0733	0.0738	0.1378	0.1412	0.1446
4	3.645	3.65	3.655	0.0595	0.0600	0.0605	0.1375	0.1400	0.1424
5	5.495	5.50	5.505	0.0460	0.0465	0.0470	0.1372	0.1392	0.1413
6	7.845	7.85	7.855	0.0329	0.0334	0.0339	0.1377	0.1397	0.1417
7	9.445	9.45	9.455	0.0260	0.0265	0.0270	0.1385	0.1405	0.1426
8	14.745	14.75	14.755	0.0129	0.0134	0.0139	0.1337	0.1363	0.1389
							$K^- = 0.1385$	$K_{cp} = 0.1387$ $K = 0.1387$	$K^+ = 0.1389$
$\varepsilon_1 = 0, \quad \varepsilon_2 = 0.0005$									
0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	—	—	—
1	0.50	0.50	0.50	0.0929	0.0934	0.0939	0.1259	0.1366	0.1473
2	1.05	1.05	1.05	0.0862	0.0867	0.0872	0.1304	0.1359	0.1414
3	2.20	2.20	2.20	0.0728	0.0733	0.0738	0.1381	0.1412	0.1443
4	3.65	3.65	3.65	0.0595	0.0600	0.0605	0.1377	0.1400	0.1422
5	5.50	5.50	5.50	0.0460	0.0465	0.0470	0.1373	0.1392	0.1412
6	7.85	7.85	7.85	0.0329	0.0334	0.0339	0.1378	0.1397	0.1416
7	9.45	9.45	9.45	0.0260	0.0265	0.0270	0.1386	0.1405	0.1426
8	14.75	14.75	14.75	0.0129	0.0134	0.0139	0.1338	0.1363	0.1388
							$K^- = 0.1386$	$K_{cp} = 0.1387$ $K = 0.1387$	$K^+ = 0.1388$
$\varepsilon_1 = 0, \quad \varepsilon_2 = 0.001$									
0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	—	—	—
1	0.50	0.50	0.50	0.0924	0.0934	0.0944	0.1153	0.1366	0.1581
2	1.05	1.05	1.05	0.0857	0.0867	0.0877	0.1250	0.1359	0.1470
3	2.20	2.20	2.20	0.0723	0.0733	0.0743	0.1350	0.1412	0.1474
4	3.65	3.65	3.65	0.0590	0.0600	0.0610	0.1354	0.1400	0.1446

Нам известны концентрации вещества  $A$  с точностью  $\varepsilon_2$  в измеряемые с точностью  $\varepsilon_1$  моменты времени  $T^*(i)$ . Начало временного отсчета  $T^*(0)$  предполагается известным абсолютно точно ( $T^*(0) = T(0)$ ). Цель обработки имеющихся массивов (чисел  $A(i)$  и  $T(i)$ ,  $i \in \overline{1, N}$ ) эмпирической информации — получение интервальной оценки константы скорости  $K$  ( $K_- \leq K \leq K^+$ ) и начальной концентрации реагента  $A$  ( $A0^- \leq [A]_0 \leq A0^+$ ).

## 2.2. Решение интервальной задачи

Из формулы (26) следует справедливость соотношения

$$[A](\tau_2)/[A](\tau_1) = \exp(-K(\tau_2 - \tau_1)), \quad \tau_2 > \tau_1 > t_0, \quad (27)$$

откуда можно получить

$$K = [\ln([A](\tau_2)/[A](\tau_1))]/(\tau_2 - \tau_1), \quad \tau_2 > \tau_1 > t_0. \quad (28)$$

Преобразуя (28), получаем неравенство

$$\frac{\ln((A(j) - \varepsilon_2)/(A(i) + \varepsilon_2))}{T(j) - T(i) + 2\varepsilon_1} \leq K \leq \frac{\ln((A(j) + \varepsilon_2)/(A(i) - \varepsilon_2))}{T(j) - T(i) - 2\varepsilon_1}, \quad (29)$$

где  $i \in \overline{1, N-1}$ ,  $j \geq i+1$ . Положим

$$K^+(i, j) = [\ln((A(j) + \varepsilon_2)/(A(i) - \varepsilon_2))]/(T(j) - T(i) - 2\varepsilon_1), \quad (30)$$

$$K^-(i, j) = [\ln((A(j) - \varepsilon_2)/(A(i) + \varepsilon_2))]/(T(j) - T(i) + 2\varepsilon_1), \quad (31)$$

где  $i \in \overline{1, N-1}$ ,  $j \geq i+1$ . Соотношение (29) с учетом (30) и (31) принимает вид

$$K^-(i, j) \leq K \leq K^+(i, j), \quad i \in \overline{1, N-1}, \quad j \in \overline{i+1, N}. \quad (32)$$

Введем обозначения

$$K^+ = \min_{1 \leq i < N} \min_{1+i \leq j \leq N} K^+(i, j), \quad K^- = \max_{1 \leq i < N} \max_{1+i \leq j \leq N} K^-(i, j). \quad (33)$$

Из формул (32), (33) вытекает неравенство

$$K^- \leq K \leq K^+.$$

Используя соотношение (26), получаем формулу

$$[A]_0 = [A](t)/\exp(-K(t - t_0)), \quad (34)$$

поэтому

$$[A](t)/\exp(-K^-(t - t_0)) \leq [A]_0 \leq [A](t)/\exp(-K^+(t - t_0)).$$

Следовательно,

$$\frac{A(i) - \varepsilon_2}{\exp(K^-(T(i) - T(0) - \varepsilon_1))} \leq [A]_0 \leq \frac{A(i) + \varepsilon_2}{\exp(K^+(T(i) - T(0) + \varepsilon_1))}, \quad i \in \overline{1, N}.$$

Введем обозначения

$$A0^-(i) = (A(i) - \varepsilon_2) / \exp(K^-(T(i) - T(0) - \varepsilon_1)), \quad i \in \overline{1, N}, \quad (35)$$

$$A0^+(i) = (A(i) + \varepsilon_2) / \exp(K^+(T(i) - T(0) + \varepsilon_1)), \quad i \in \overline{1, N}, \quad (36)$$

с учетом которых получим систему неравенств

$$A0^-(i) \leq [A]_0 \leq A0^+(i), \quad i \in \overline{1, N}. \quad (37)$$

Обозначим через  $A0^+$  и  $A0^-$  величины:

$$A0^+ = \min_{1 \leq i \leq N} A0^+(i), \quad A0^- = \max_{1 \leq i \leq N} A0^-(i). \quad (38)$$

Из соотношений (37), (38) вытекают неравенства

$$A0^- \leq [A]_0 \leq A0^+. \quad (39)$$

Формулы (29)–(39) приводят к реализации интервального подхода применительно к задаче одновременного оценивания константы скорости и начальной концентрации реагента в необратимой реакции первого порядка, по которым достаточно легко построить пошаговый алгоритм.

## Список литературы

- [1] КАНТОРОВИЧ Л. В. О некоторых новых подходах к вычислительным методам и обработке наблюдений. *Сиб. мат. журн.* **3**, №5, 1962, 701–709.
- [2] КОКОВИН Г. А. и ДР. Некоторые методологические вопросы математической обработки экспериментальных данных по исследованию равновесий. В *“Матем. в химической термодинамике”*, Новосибирск, 1980, 50–58.
- [3] СПИВАК С. И., ШМЕЛЕВ А. С. Методологические аспекты определения физико-химических параметров по экспериментальным данным. *Там же*, 84–91.
- [4] СПИВАК С. И. и ДР. Планирование методами математического программирования экспериментов для уточнения параметров кинетических моделей. *Кинетика-2. Тез. докл. II Всесоюз. конф. по кинетике катал. реакций*, **3**, ИК СО АН СССР, Новосибирск, 1975, 36–42.
- [5] СПИВАК С. И. и ДР. Методы построения кинетических стационарных реакций. *Химическая промышленность* №3, 1979, 33–36.
- [6] СПИВАК С. И. О неединственном решении задач восстановления констант химической кинетики и констант химических равновесий. В *“Матем. проблемы химической термодинамики”*, Наука, Новосибирск, 1980, 63–72.
- [7] СПИВАК С. И. *Информативность эксперимента и проблема неединственности решения обратных задач химической кинетики: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук.* Черноголовка, 1984.

- [8] Слинько М. Г. О критериях определения параметров кинетических моделей. *Кинетика и катализ* **13**, №6, 1972, 1570–1578.
- [9] Спивак С. И., Тимошенко В. И. Применение метода выравнивания по П. Л. Чебышеву при построении кинетической модели сложной химической реакции. *Докл. АН СССР* **192**, №3, 1970, 580–582.
- [10] Асадуллин Р. М., Спивак С. И. О критериях определения констант фазовых равновесий. *Журн. физ. химии* **54**, №4, 1980, 890–893.
- [11] Ицкович И. А., Спивак С. И. Анализ применения методов линейного программирования при построении кинетической модели сложной химической реакции. В *“Управляемые системы”*, вып. 4–5, Наука, Новосибирск, 1970, 142–147.
- [12] Спивак С. И. и др. Оценка значимости влияния измерения на кинетическую модель химической реакции. В *“Матем. проблемы химии, часть 2”*, ВЦ СО АН СССР, Новосибирск, 1973, 3–9.
- [13] Болдырев В. И., Спивак С. И. Чебышевские приближения для кинетической модели с дробно-линейной зависимостью от параметров. *Там же*, 58–65.
- [14] Андрушкевич М. М. и др. Кинетика процесса окислительного дегидрирования *n*-бутиленов на хромкальцийникельфосфатном катализаторе. *Кинетика и катализ* **11**, №6, 1970, 1419–1425.
- [15] Карпов И. К. и др. Расчет на ЭВМ необратимой эволюции геохимических систем методами оптимального программирования. *Геохимия* №4, 1973, 603–611.
- [16] Карпов И. К. и др. *Термодинамика природных мультисистем с ограничивающими условиями*. Наука, Новосибирск, 1976.
- [17] Карпов И. К. и др. *Моделирование природного минералообразования на ЭВМ*. Недра, М., 1976.
- [18] Карпов И. К. *Теоретические основы физико-химического моделирования природных процессов минералообразования на ЭВМ: Автореф. дис. ... докт. геол.-минер. наук*. Иркутск, 1978.
- [19] Карпов И. К. *Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии*. Наука, Новосибирск, 1981.
- [20] Титов В. А., Коковин Г. А. К вопросу о выборе целевой функции при обработке экспериментальных данных по давлению насыщенного пара. В *“Матем. проблемы химии, часть 2”*, ВЦ СО АН СССР, Новосибирск, 1975, 25–34.
- [21] Титов В. А. *Анализ некоторых физико-химических равновесий с помощью статистического метода измерения давления пара. Автореф. дис. ... канд. хим. наук*. Новосибирск, 1980.
- [22] Титова Е. Ф., Коковин Г. А. О применении нестатистического подхода к нелинейным обратным задачам. В *“Матем. методы химической термодинамики”*, Наука, Новосибирск, 1982, 170–177.



- [23] РУЗАЙКИН Г. И. Метод построения по экспериментальным данным сглаженной кривой с контролем за выбором для нее погрешности. В *“Матем. методы и ЭВМ в аналит. химии: Тез. докл. Всесоюз. конф.”*, Наука, М., 1986, 54.
- [24] БЕЛОВ В. М., СУХАНОВ В. А., УНГЕР Ф. Г. *Метод центра неопределенности при расчете линейных градуировочных графиков и метрологических характеристик результатов химического анализа*. Препр. Ин-та химии нефти, ТНЦ СО АН СССР, №59, Томск, 1989.
- [25] БЕЛОВ В. М. и ДР. Оценивание параметров линейных физико-химических зависимостей прямоугольником метода центра неопределенности. *Изв. вузов. Физика* №8, 1991, 35–45.
- [26] БЕЛОВ В. М. и ДР. Методическое и метрологическое обеспечение рентгенофазового анализа нефтяных асфальтенов на степень кристалличности. *Изв. вузов. Химия и хим. технология* **36**, №5, 1993, 46–50.
- [27] БЕЛОВ В. М. и ДР. Статистический и нестатистический анализ градуировочных зависимостей в инверсионной вольтамперометрии тяжелых металлов. *Там же*, №11, 1993, 47–50.
- [28] БЕЛОВ В. М., СУХАНОВ В. А., РЫБАЛЬЧЕНКО Т. А. Оценивание параметров линейных физико-химических зависимостей эллипсом в методе центра неопределенности. *Там же*, **38**, №6, 1995, 42–46.
- [29] БЕЛОВ В. М., СУХАНОВ В. А., УНГЕР Ф. Г. *Теоретические и прикладные аспекты метода центра неопределенности*. Наука, Новосибирск, 1995.
- [30] ВОЩИНИН А. П., СОТИРОВ Г. Р. *Оптимизация в условиях неопределенности*. Изд. МЭИ (СССР), Техника (НБР), М.–София, 1989, 224 с.
- [31] ВОЩИНИН А. П. и ДР. Метод анализа данных при интервальной нестатистической ошибке. *Завод. лаборатория* **56**, №7, 1990, 76–81.
- [32] БЕЛОВ В. М., СУХАНОВА В. А., АЛЕКСАНДРОВА С. Я. *Определение констант скорости простых химических реакций методом центра неопределенности*. Томск, 1988, Деп. в ОНИИТЭХИМ 17.06.88, №728-хп 88.
- [33] ЭМАНУЭЛЬ Н. М., КНОРРЕ Д. Г. *Курс химической кинетики*. Высш. шк., М., 1984.