

ДОСТОВЕРНОСТЬ КОМПЬЮТЕРНОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ БЕНЗИНОВ

О.В.Соколова, Н.Б.Ильичева*, В.И.Вершинин
Омский государственный университет
644077, Омск, пр.Мира, 55
*Омский нефтеперерабатывающий завод
644077, Омск, ОАО "Сибнефть"

Поступила в редакцию 18 июля 2000 г.

На примере качественного газохроматографического анализа бензинов рассмотрены достоверность результатов, получаемых с применением известных информационно-поисковых систем, а также воспроизводимость и селективность характеристик удерживания индивидуальных углеводородов. Предложен способ оптимизации, позволяющий существенно снизить вероятность ошибок при опознании углеводородов по характеристикам удерживания.

Соколова Ольга Владимировна - аспирантка Омского государственного университета, кафедра аналитической химии и химии нефти.

Область научных интересов - достоверность компьютерной хроматографической идентификации.

Ильичева Нина Борисовна - инженер центральной лаборатории ОАО «Сибнефть-Омский НПЗ».

Область научных интересов - хроматографический анализ нефтепродуктов.

Вершинин Вячеслав Исаакович - заведующий кафедрой аналитической химии и химии нефти ОмГУ, доктор химических наук, заслуженный работник высшей школы РФ.

Область научных интересов - математические методы в аналитической химии, теория идентификации, методика преподавания аналитической химии.

Автор более 200 печатных работ.

Хроматографическая идентификация обычно включает проверку совпадения пиков на хроматограмме пробы с пиками предполагаемых компонентов (X) на эталонной хроматограмме. Если t - характеристика удерживания проверяемого пика пробы, t_x - характеристика X при тех же условиях разделения, а d - заданный пользователем критерий, то при $|t_x - t| < d$ делается вывод о возможном присутствии X в пробе. Этот прием реализуется, в частности, в информационно-поисковых системах (ИПС) для качественного анализа реальных объектов [1]. Возможность расшифровки определяется наличием базы данных (БД) по характеристикам удерживания индивидуальных веществ - предполагаемых компонентов пробы. Компьютерный качественный анализ смесей с очень сложным и непредсказуемым составом (объекты окружающей среды и т. п.) целесообразен на стадии предварительного отбора

"подозреваемых" и должен включать использование других поисковых признаков (например, в комбинированных методах) [2]. Если же набор возможных компонентов пробы априорно известен и ограничен, а их эталонные характеристики удерживания не совпадают между собой и могут быть уточнены непосредственно в аналитической лаборатории, то надежность опознания существенно повышается. В этом случае результаты компьютерной идентификации принимают в качестве окончательных. Примером может быть качественный газохроматографический анализ бензинов по методике [3]. Аналогичные методики применяют и в анализе других объектов.

К сожалению, достоверность идентификации редко оценивают количественно, хотя при использовании вероятностных алгоритмов такая оценка вполне возможна [4]. Соответствующие

алгоритмы предложены и для качественного хроматографического анализа [5]. Они применимы, поскольку любая характеристика удерживания t (время, объем, индекс Ковача и др.) является результатом измерения - случайной величиной, варьирующей при повторном вводе пробы вследствие непредсказуемых колебаний давления, температуры и других факторов. Воспроизводимость характеристик удерживания является важнейшим фактором, влияющим на достоверность идентификации [6]. Последняя зависит также от селективности t_r , от выбора критерия d , от полноты используемой локальной базы данных (ЛБД) и от других факторов [7]. Воспроизводимость и селективность характеристик удерживания для каждой конкретной методики должны быть исследованы заранее.

В данной работе вероятностные алгоритмы использованы для оценки достоверности компьютерной хроматографической идентификации индивидуальных углеводородов в бензинах. Для расшифровки хроматограмм применяли известные ("фирменные") ИПС.

Состав бензинов определяли (до C_9 включительно) в режиме программирования температуры по методике [3] на хроматографе Perkin-Elmer AutoSystem XL с автоматическим вводом пробы. Методика детально описана в нашей работе [8]. Для всех пиков абсолютные времена удерживания (t) фиксировались с точностью до 0,001 мин, а линейные индексы удерживания по Ковачу (I) - с точностью до 0,1 единицы. Отнесение пиков на хроматограммах вели параллельно с помощью двух ИПС: из пакета программ *TurboChrom Navigator* и из пакета *Pianoec* фирмы *Solutions*; компьютер - Pentium-100. Статистические характеристики выборок при многократном повторении анализов рассчитывали, пользуясь стандартными программами.

Идентификация основывалась на сопоставлении времен (*TurboChrom*) или индексов (*Pianoec*) удерживания, значения критерия d в обоих слу-

чаях задавались пользователем. Локальная БД, входящая в состав программы *Pianoec*, включает эталонные индексы удерживания более 200 углеводородов известного строения. В их число входят практически все возможные компоненты прямогонных бензинов до C_9 и некоторые более тяжелые. ИПС *TurboChrom* работает с ЛБД, создаваемой самим пользователем с применением индивидуальных веществ и стандартных образцов бензина. В эту ЛБД были включены времена удерживания 78 основных компонентов прямогонных бензинов, вплоть до C_9 . Эталонные характеристики удерживания периодически уточнялись непосредственно для данной колонки, данного прибора и данного режима разделения в ходе анализа бензинов с известным индивидуальным составом (по ASTM 5134); ввиду дрейфа требовалась незначительная коррекция значений t_r .

Оценка воспроизводимости

Применению вероятностных алгоритмов в методе ГЖХ мешает недостаточная изученность воспроизводимости характеристик удерживания. В литературе очень мало данных по статистическому распределению случайных погрешностей этих характеристик и их соотношению для разных пиков одной хроматограммы, а без этих данных оценить достоверность компьютерной идентификации нельзя. Поэтому в первой серии опытов в одинаковых условиях были получены и обработаны 18 хроматограмм одной и той же пробы (прямогонный гидроочищенный бензин, фракция нк-180). Из 167 пиков, имеющих на каждой хроматограмме, для статистических расчетов были отобраны хорошо разрешенные пики, имеющие гауссовскую форму, относящиеся к различным участкам хроматограммы и однозначно идентифицируемые компьютером. Данные по 5 пикам показаны в табл. 1. Соответствующие углеводороды имеют от 6 до 8 атомов С, а их содержания в бензине попадают в интервал 0,2 - 2,0 %.

Таблица 1

Воспроизводимость абсолютных времен удерживания при повторном вводе пробы

Компонент	t_r	Значения t ($t_{\min} + t_{\max}$)	S	W, %	Нормальность выборки
2-метилпентан	15,76	15,60 + 15,75	0,053	0,34	+
2,4-диметилпентан	21,12	20,91 + 21,10	0,065	0,31	+
Диметилциклопентан	25,63	25,50 + 25,70	0,068	0,26	+
Этилбензол	46,99	46,83 + 46,99	0,052	0,11	+
1,2-диметилбензол	50,54	50,40 + 50,55	0,049	0,10	+

S - выборочное стандартное отклонение параметра t для $n = 18$; W - коэффициент вариации.

Статистическая проверка показала, что при повторном вводе пробы абсолютные (а также относительные) времена удерживания варьируют приблизительно в соответствии с законом нормального распределения; для подавляющего большинства пиков коэффициенты асимметрии и эксцесса не превышают своих критических значений. Для индексов удерживания нормальное распределение наблюдалось лишь как исключение. Это соответствует данным [9].

Из табл. 1 видно, что современная хроматографическая аппаратура дает высокую воспроизводимость характеристик удерживания даже при работе в режиме программирования температуры, что и позволяет вести компьютерную идентификацию. Абсолютные времена удерживания всех компонентов воспроизводились на уровне коэффициента вариации (W), не превышающего $0,4\%$ ¹. Стандартные отклонения (S), выраженные в минутах, оказались практически одинаковыми для разных пиков, а соответствующие дисперсии были статистически однородны. Относительные значения погрешностей снижались при переходе к более тяжелым компонентам.

Попарно взятые значения t в серии однотипных хроматограмм для любых пиков оказались закоррелированными ($r = 0,98+0,99$), т.е. при переходе от одной хроматограммы к другой наблюдался согласованный (детерминированный) сдвиг всех пиков. Поэтому переход к относительным характеристикам удерживания должен был уменьшать влияние случайных погрешностей, что и было подтверждено в эксперименте: для индексов удерживания $W < 0,1\%$. Это делает идентификацию по индексам удерживания предпочтительной.

Во второй серии опытов сопоставляли хроматограммы 25 проб однотипных бензинов, произведенных на одной и той же установке в разное время (в течение нескольких месяцев). Хроматограммы отличались друг от друга сильнее, чем в предыдущей серии, но пики, отнесенные компьютером к одному и тому же X , обнаруживались на большинстве (от 18 до 25) хроматограмм. Значения t для таких пиков при обработке серии хроматограмм варьировали, но параметры S и W были примерно такими же, как при повторном анализе одной пробы. Однако статистическое распределение значений t при анализе разных проб для многих пиков не отвечало закону нормального распределения. Нарушение нормаль-

ности можно объяснить неслучайным характером отбора вариант. Так, например, 3-метилоктан был опознан компьютером только в 18 случаях из 25. В остальных пробах 3-метилоктан либо действительно отсутствовал (что маловероятно ввиду однотипности проб), либо его пик компьютер приписывал другому веществу. Искусственное исключение части вариант из исходной (нормально распределенной) выборки должно приводить к асимметрии и/или эксцессу, что и наблюдалось для ряда компонентов [8]. Если же искусственного ограничения выборки не происходило, то, по нашим данным, нормальный характер распределения вариант обычно сохранялся.

Таким образом, вероятностные алгоритмы, созданные в расчете на нормальное распределение характеристик удерживания, применимы для тех ИПС, которые используют в качестве поисковых признаков абсолютные или относительные времена удерживания и при этом не пропускают действительно присутствующих компонентов. Применимость указанных алгоритмов к оценке ИПС, использующих индексы Ковача, нуждается в дополнительной проверке.

Близость значений S для разных компонентов бензина позволяет оценить стандартное отклонение генеральной совокупности данных. Для времен удерживания $\sigma = \bar{S} = 0,057$ мин. Эта величина, в целом характеризующая методику, использовалась в дальнейших расчетах.

Оценка селективности характеристик удерживания

Селективность значений t_x определяется значениями Δ - разностями соседних значений t_x в ранжированной ЛБД. Обозначим как Δ_1 и Δ_2 расстояния от пика X до соседних пиков (слева и справа) на идеальной хроматограмме, содержащей все компоненты ЛБД. Значения Δ_1 и Δ_2 для обеих ЛБД были выражены в минутах, а затем и в "сигмах", с учетом ранее найденного значения σ . Из табл. 2 видно, что соседние компоненты в ранжированной ЛБД TurboChrom отличаются по времени удерживания в среднем на 0,6 минут (> 10 "сигм"). Малые ($\Delta < 3\sigma$) различия между соседними значениями t_x составляли примерно 20% от общего числа веществ в этой ЛБД. Точные совпадения по t_x («межэталонные наложения») в ЛБД не выявлены, минимальное значение D составляет $1,5\sigma$.

В более полной ЛБД PIANOEU характеристики

¹ Для сравнения: на хроматографе ЛХМ-8МД с интегратором И-02 при вводе пробы вручную те же характеристики углеводородов варьировали гораздо сильнее, в изотермическом режиме $0,7\% < W < 3,1\%$.

соседних веществ отличаются меньше, чем в ЛБД TurboChrom (для сопоставимости брали тот же диапазон соединений, вплоть до C_6 , и переводили значения индексов во времена удерживания). Полученные значения t_x различаются в среднем

на 0,3 минуты, т.е. на 5,5 "сигм". Малые различия ($\Delta < 3\sigma$) наблюдались в 32 % случаев, а точное совпадение времен удерживания двух разных веществ было выявлено только в 3 случаях (2 %).

Таблица 2
Времена удерживания некоторых углеводородов в ЛБД TurboChrom

Номер в ЛБД	Название	$T_{\text{мин}}, ^\circ\text{C}$	t_x , мин	Δ , мин	Δ/σ
11	н-гексан	78,6	18,163	2,208	38,7
12	2,2-диметилпентан	78,9	20,371		
13	метилциклопентан	79,5	20,647		
14	2,4-диметилпентан	79,5	20,975		
15	бензол	81,0	23,031	0,276	4,8
				0,328	5,8
				2,056	36,1

Так как вероятностью случайного сдвига какого-либо пика на 3 и более "сигм" при нормальном распределении можно пренебречь, то при правильном выборе критериев совпадения для обеих ИПС "опознание" отсутствующего в пробе вещества за счет сдвига пика другого компонента пробы должно быть довольно редким событием. Времена (или индексы) удерживания углеводородов при данной воспроизводимости их измерения и в пределах ограниченного перечня "возможно присутствующих" компонентов пробы являются весьма селективными поисковыми признаками. Для сравнения укажем, что селективность поисковых признаков в спектральном анализе может быть существенно хуже [10].

Если использовать рассмотренные ЛБД для расшифровки хроматограмм, полученных на приборе с худшей воспроизводимостью характеристик удерживания (например, на приборе ЛХМ-8МД), то все значения Δ при их выражении в "сигмах" окажутся намного ниже. Вероятность ложных идентификаций в этом случае существенно повысится. Тот же эффект должен наблюдаться при переходе к качественному анализу проб более сложного состава, например крекинг-бензинов. Тогда в ЛБД придется дополнительно включать все возможные компоненты соответствующих проб, это приведет к уменьшению среднего расстояния между значениями t_x и межэталонным наложениям. Надежность идентификации в этом случае также снизится, несмотря на высокую воспроизводимостью характеристик удерживания.

Оценка вероятности идентификационных ошибок

При расшифровке хроматограмм возможны две разные ошибки:

а) при слишком больших значениях d/σ и малых Δ компьютер может принять за X (при его отсутствии в пробе) пик другого компонента пробы (Y). Априорная вероятность ложной идентификации X далее обозначается символом α :

б) при слишком низких значениях d/σ и больших Δ можно не опознать действительно присутствующий X ввиду небольшого случайного сдвига его пика. Вероятность такого "пропуска сигнала" обозначим символом β .

По мере увеличения d величина α должна расти, а β снижаться. Вероятности обеих ошибок зависят и от селективности t_x (в основном от Δ_1 и Δ_2). При нормальном распределении t эти вероятности можно оценить по приближенным формулам [5.11]:

$$\alpha = 1 - \Phi_0[(\Delta_1 - d)/\sigma] + \Phi_0[(\Delta_2 - d)/\sigma]; \quad d < \Delta_1; \quad d < \Delta_2. \quad (1)$$

$$\beta = 1 - 2\Phi_0(d/\sigma). \quad (2)$$

где Φ_0 - функция Лапласа. Формулы выведены в рамках модели, включающей ограничения:

а) пики хроматограммы имеют гауссовскую форму и хорошо разрешены;

б) характеристика положения пика на хроматограмме пробы (t) - нормально распределенная случайная величина, соответствующие значения s приблизительно одинаковы для всех пиков;

в) в БД имеются не совпадающие между собой значения t_x для всех предполагаемых компонен-

тов пробы, точно измеренные в тех же условиях, в которых ведется анализ. Математическое ожидание величины t для любого X совпадает с константой t_x .

Естественно, ввиду этих ограничений можно оценить лишь нижний предел действительной вероятности ошибок. Однако, как следует из предыдущих разделов, методика анализа бензинов приблизительно соответствует данной модели, что и позволяет применять формулы (1), (2).

В ходе расчетов учитывали используемые в каждой ИПС критерии совпадения. Критерий d при работе с программой *Piapoei* одинаков для всех симметричных пиков и равен 0.5 (или, в некоторых случаях, 0.6) в шкале индексов Ковача. После перевода в единицы t этот критерий для разных пиков пробы оказывается несколько различным (на уровне 0.03-0.07 мин), но всегда является величиной того же порядка, что и s . В системе *TurboChrom* по умолчанию установлен критерий $d = 0.03 t_x$, т.е. вещество опознается, если различие между t и t_x не превышает 3%. Для разных компонентов пробы численная величина d различна: от 0.3 до 1.5 мин, но во всех случа-

ях она намного больше, чем s , и сопоставима с величиной Δ .

Расчеты вероятностей проводили для 6 компонентов пробы (табл.3) и повторяли по разным хроматограммам. Расчеты показывают, что применение весьма строгих критериев совпадения ($d = 0.5 t$) в ИПС *Piapoei* делает ложную идентификацию маловероятной (значения α не превышают 0.05), но вероятность неопознания присутствующего компонента довольно велика (β доходит до 0.6). Это указывает на неверный выбор критерия, величина d явно занижена. Аналогичные расчеты были проведены и для ИПС *TurboChrom*. Вероятность пропуска сигнала в этом случае оказалась исчезающе малой (для всех пиков $\beta < 0.001$), зато вероятность ложных идентификаций - недопустимо большой: для подавляющего большинства пиков $\alpha = 1$, поскольку $d > \Delta$. Очевиден неудачный выбор критерия, величина $d = 0.03t$ слишком велика, что должно приводить к неоднозначному отнесению пиков, а оно допустимо только при последующем использовании дополнительных поисковых признаков.

Таблица 3

Расчет вероятности идентификационных ошибок при использовании ЛБД *Piapoei* (при $d = 0,5t$)

№ пика	X	t , мин	t_x , мин	Δ_1 , мин	Δ_2 , мин	d , мин	α	β
6	2,2-диметилбутан	13.597	13.587	0.787	1.003	0.0310	0	0.32
9	2-метилпентан	15.697	15.694	0.265	0.102	0.0315	0.044	0.54
35	2,3-диметилгексан	36.393	36.409	0.780	0.175	0.0615	0.014	0.23
49	1,2-диметилциклогексан	40.727	40.719	0.241	0.567	0.0615	0.002	0.23
68	1,2,4-триметилциклогексан	47.312	47.305	0.373	0.290	0.0575	0	0.21
76	3-метилоктан	49.637	49.613	0.184	0.284	0.0515	0	0.27

Нули в столбцах вероятностей ставятся, если α или β меньше 0.01.

Таким образом, при вышеуказанных режимах расшифровки желаемая надежность качественного анализа бензинов не достигается ни в той, ни в другой ИПС.

Оптимизация работы ИПС

Методику расшифровки хроматограмм с помощью ИПС *TurboChrom Navigator* оптимизировали, проводя качественный анализ при разных значениях критерия d , а именно 0.5%, 1.5%, 3.0% и 6.0% от соответствующих t_x . В табл.4 указано, сколько веществ удовлетворяют критерию $|t_x - t| < d$ при отнесении некоторых пиков на реальной хроматограмме прямогонного бензина (аналогичные данные получены по всем пикам пробы). При $d = 0,005 t_x$ "окно совпадений" оказалось

слишком узким и примерно в 10% случаев пик не опознавался. При $d = 0,015 t_x$ и более широких окнах таких случаев не было. С другой стороны, увеличение d приводит к тому, что один и тот же пик на хроматограмме пробы можно приписать разным веществам. Неоднозначность отнесения заметна для наиболее тяжелых компонентов пробы (табл.4), так как абсолютная величина d для них больше.

Неоднозначность отнесения пиков на практике маскируется тем, что из нескольких веществ, удовлетворяющих критерию, соответствующая ИПС выбирает то, у которого абсолютная величина разности $(t - t_x)$ минимальна. Только это название и выдается на печать, т.е. каждому пику пробы ставится в соответствие ближайший пик на

хроматограмме стандартного бензина. Однако при случайном варьировании характеристик удерживания нет гарантии, что такой пик будет соответствовать реально присутствующему ком-

поненту. Действительно, иногда при больших d система TurboChrom выдает сомнительные результаты: один и тот же пик пробы при повторном ее вводе приписывается разным веществам.

Таблица 4

Число веществ в ЛБД TurboChrom, отвечающих критерию d при его варьировании

№ пика	t , мин	$d=0,005 t$	$d=0,015 t$	$d=0,03 t$	$d=0,06 t$	$d=3\sigma$
7	13,63	1	1	1	1	1
10	15,75	0	1	3	3	1
38	36,60	0	2	6	12	1
68	47,31	1	4	9	19	1
76	49,63	2	3	9	18	2

Оптимизацию критерия d можно вести не только описанным выше эмпирическим методом, но и теоретически. Ранее математически было доказано, что при достаточной селективности, когда соседние соединения в ЛБД различаются по t_r на 6-8 "сигм" и более, постоянный эмпирический критерий $d=3\sigma$ обеспечивает одновременное снижение вероятности обеих идентификационных ошибок до пренебрежимо малого уровня [11]. Приведенные выше данные по селек-

тивности характеристик удерживания индивидуальных углеводородов позволили нам предполагать, что в ИПС TurboChrom применение трехсигмового критерия обеспечит необходимую надежность идентификации. Действительно, при опознании большинства пиков трехсигмовый критерий обеспечил пренебрежимо малую вероятность обеих ошибок (табл.5), а следовательно - правильное и однозначное отнесение пиков (табл.4).

Таблица 5

Оценка достоверности идентификации некоторых углеводородов при использовании разных критериев совпадения пиков (ЛБД TurboChrom)

№ пика	t , мин	X	Значения α и β при разных d					
			$0,005 t$		$0,030 t$		$d=3\sigma$	
			α	β	α	β	α	β
7	13,63	2,2-диметилбутан	0	0,18	0	0	0	0
10	15,75	2-метилпентан	0	0,12	1	0	0	0
38	36,60	2-метилгептан	1	0	1	0	0,38	0
68	47,31	1,2,4-триметил циклогексан	0,07	0	1	0	0	0
76	49,63	3-метилоктан	1	0	1	0	1	0

Нули в столбцах вероятностей ставятся, если α или β меньше 0.01.

Такой подход не обеспечивает желаемых результатов лишь в тех немногих случаях, когда для опознаваемого X величина Δ_t (или Δ_r) меньше 3σ . При недостаточной селективности характеристик удерживания ложные идентификации происходят при любых критериях совпадений. Примером может быть опознание 3-метилоктана, характеристики удерживания которого при данной методике разделения углеводородов весьма близки к характеристикам 3-этилгептана. Идентификация неоднозначна при любых критериях (табл.4, пик 76). Именно в таких случаях следует привлекать дополнительные поисковые призна-

ки либо повторять анализ пробы в других условиях.

Подводя итоги проведенного исследования, отметим следующее:

1. Воспроизводимость характеристик удерживания при качественном анализе бензинов на современной хроматографической аппаратуре весьма высока даже в режиме программирования температуры, что делает возможной надежную компьютерную идентификацию углеводородов.

2. Селективность удерживания индивидуальных углеводородов в соответствующих базах данных в большинстве случаев также достаточна для

надежной идентификации.

3. Известные компьютерные системы расщифровки хроматограмм могут не обеспечить требуемую достоверность идентификации, если используются произвольные (неоптимальные) критерии совпадения пиков.

4. При обнаружении большинства углеводородов оптимизация критериев совпадения методами теории вероятностей позволяет снизить до допустимого уровня вероятность обеих идентифи-

кационных ошибок одновременно. Надежность компьютерного качественного анализа при этом существенно повышается.

Работа выполнена при поддержке Минобра РФ (финансирование 2000 г. по единому заказ-наряду). Авторы благодарят проф. В.А. Топчия и доц. И.И. Медведовскую за обсуждение результатов, а студ. Матвейчеву О.Н. за участие в выполнении эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вигдергауз М.С., Колосова Е.А., Курбатова С.В. // Зав. лаборатория. 1993. № 6. С. 7-10.
2. Другов Ю.С., Родин А.А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы. Практическое руководство. СПб.: Теза, 1999. 622 с.
3. ASTM D 5134. Standard Test Method for Detailed Analysis of Petroleum Naphthas through n-Nonane by Capillary Chromatography.
4. Вершинин В.И. // Ж.аналит.химии. 2000. Т.55, № 5. С.468-477.
5. Топчий В.И., Вершинин В.И. // Омский научный вестник. 2000. № 1. С.34-37.
6. Гоишон Ж., Гийемен К. Количественная газовая хроматография для лабораторных анализов и промышленного контроля. Т.2. М.: Мир, 1991. 375 с.
7. Вигдергауз М.С. и др. Качественный газохроматографический анализ. М., Наука, 1978. 244 с.
8. Соколова О.В., Ильичева Н.Б., Медведовская И.И., Вершинин В.И. // Вестник ОмГУ. 2000. № 2. С.32-34.
9. Вигдергауз М.С., Петрова Е.Н., Шатских С.Я. // Ж.аналит.химии. 1989. Т.44, № 4. С.712-720.
10. Вершинин В.И., Овечкин А.Б., Теплицкая Т.А. // Ж.аналит.химии. 1982. Т.37, №7. С.1255-1262.
11. Вершинин В.И., Топчий В.А., Медведовская И.И. // Ж.аналит.химии. 2000. Т.55, №11 (в печати).

* * * * *