

УДК 543.544

ОБ ОДНОМ КЛАССЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ СИГНАЛОВ
И ЕГО ПРИМЕНЕНИИ В ХРОМАТОГРАФИИ

В.Л.Авдоницев

Хроматограф – прибор для измерения количественного и качественного состава смесей. Принцип работы прибора основан на методе проявительной колоночной хроматографии [1], включающем разделение анализируемой смеси на компоненты, поочередное измерение содержания компонентов детектором и одновременное получение сигнала в виде электрического напряжения, пропорционального концентрации компонентов.

Одним из параметров, определяющих качество хроматографической системы – прибора, является разрешающая способность, которая характеризует возможность идентификации и количественного определения компонентов смеси с близкими физико-химическими свойствами. Как правило, повышение разрешающей способности хроматографа осуществляется путем технических (как, например, в капиллярной хроматографии) или методических усовершенствований.

В данной статье предлагается математическая постановка задачи повышения разрешающей способности хроматографа. В достаточно общих предположениях о виде хроматографических сигналов рассматривается класс преобразований, редуцирующих сигналы к δ -импульсу и сохраняющих (с удовлетворительной для практики точностью) основные метрологические параметры. Описываемый метод похож на метод редукции к идеальному прибору [2], который основан на построении регуляризованного приближения, связанного с фильтром Винера-Колмогорова [3]. Хроматографический сигнал, подлежащий оценке, представляется в виде свертки положительной функции, носитель которой есть расширяющееся во времени множество, с δ -импульсом определенной амплитуды.

В первой (основной) части статьи решение задачи ищется в частотной области. С помощью преобразования Фурье выходной сигнал хроматографа отображается в последовательность значений, зависящих от частоты, что позволяет перейти от выражений в свертках к алгебраическим соотношениям. Преобразование Фурье использовалось и ранее для оценки параметров хроматографических сигналов [4,5], но было ориентировано лишь на сигналы гауссовой формы. Обобщение метода на сигналы произвольной формы позволяет провести оценку параметров хроматографических сигналов практически в любой ситуации. Предварительно на этапе градуировки прибора осуществляется запоминание формы одиночного сигнала (отклика системы на определенный компонент). Во второй части статьи строится временной аналог соответствующего преобразователя.

Другие известные методы оценки параметров хроматографических сигналов можно условно разделить на две группы: геометрические и модельные. Геометрические методы опираются на определение с помощью порогового устройства начал и концов информативных участков спектра с последующей оценкой параметров полезных сигналов по экстремальным точкам. Модельные методы включают в себя выбор аналитической зависимости для функции отклика и аппроксимацию с ее помощью информативных участков спектра методом наименьших квадратов.

Геометрические методы наиболее просты в реализации, но в сложных случаях допускают значительные погрешности измерений. Модельные методы характеризуются резким увеличением времени реализации с возрастанием числа определяемых параметров. Более подробные сведения об используемых в хроматографии методах оценки хроматографических сигналов можно найти в [6].

Описание оцениваемых сигналов. Информативный сигнал (пик), подлежащий оценке в хроматографии, представляется положительной функцией с конечным носителем, имеющей две точки перегиба и максимум между ними.

На рис. I изображена аддитивная смесь хроматографического сигнала $g(t)$ с фоновым сигналом $\eta(t)$. Здесь t_H, t_K - вре-

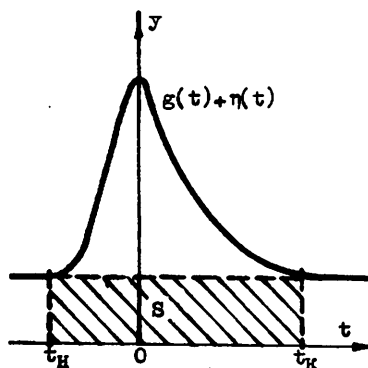


Рис. I

мена начала и конца пика; S — площадь фонового сигнала детектора, регистрирующего газ-носитель, в потоке которого исследуемая смесь проходит хроматографическую систему. Несколько идеализированным примером сигнала может служить, например, функция Гаусса.

Очевидно, что функция $g(t)$ допускает преобразование Фурье. Значение $g(t)$ в каждый момент времени пропорционально мгновенной концентрации компонентов смеси. Поэтому общая концентрация компонентов может определяться [6] как:

$$C = \mu \left(\int_{t_H}^{t_K} (g(t) + \eta(t)) dt - S \right),$$

где μ — коэффициент пропорциональности.

Существуют разнообразные методы определения коэффициента пропорциональности. Он может вычисляться предварительно на этапе градуировки прибора (метод абсолютной калибровки) или непосредственно при анализе (метод внутренней нормализации). Например, в методе внутренней нормализации концентрацию i -го компонента в анализируемой смеси C_i (%) находят по формуле:

$$C_i = (f_i P_i / \sum_{i=1}^n f_i P_i) \cdot 100,$$

где P_i — нормируемый параметр хроматографического пика (площадь, высота в максимуме), f_i — нормировочный множитель. В частном случае, когда $f_i = 1$,

$$\mu_i = (1 / \sum_{i=1}^n P_i) \cdot 100.$$

Сигнал $g(t)$ характеризуется также положением максимума или временем выхода пика t^B :

$$t^B = \arg \max_{t_H \leq t \leq t_K} g(t).$$

Известно [6], что ширина пика есть линейная функция его положения или времени выхода, поэтому с течением времени форма сигнала искажается, что достаточно хорошо описывается соотношением:

$$g_i(t) = \frac{1}{K_i} g\left(\frac{t - t_i^B}{K_i}\right),$$

где $K_i = At_i^B + B$, A и B - постоянные, t_i^B - время выхода i -го компонента. Отсюда следует, что $K_{i+1} \geq K_i$ при $t_{i+1}^B > t_i^B$.

Выходной сигнал хроматографа может быть представлен следующим образом:

$$y(t) = \sum_{i=1}^N A_i g_i(t) + \eta(t) + \xi(t) = \sum_{i=1}^N \frac{A_i}{K_i} g\left(\frac{t - t_i^B}{K_i}\right) + \eta(t) + \xi(t), \quad (1)$$

где $\eta(t)$ - фоновый сигнал детектора, регистрирующий поток газ-носителя, который обычно аппроксимируется линейной функцией, $\xi(t)$ - шум, возникающий из-за нестабильной работы электронных блоков, A_i - амплитудный параметр i -го компонента (см. [7, стр. II]).

Задача оценки хроматографических сигналов сводится к определению количества пиков, их амплитуд $\{A_i\}$ или площади и времени выхода t_i^B .

Описание класса преобразований в частотной области. Преобразование Фурье функции $g(t)$ имеет вид [8]:

$$G(\omega) = F\{g(t)\} = \int_{-\infty}^{\infty} g(t) \exp(-2\pi j \omega t) dt. \quad (2)$$

Если ввести функцию $G^*(\omega) = G(\alpha\omega)$, $\alpha \in (0, \infty)$, то, как известно [9],

$$F^{-1}\{G^*(\omega)\} = \frac{1}{\alpha} g\left(\frac{t}{\alpha}\right) \quad (3)$$

с сохранением площади и времени выхода пика.

Рис. 2 иллюстрирует свойство (3) для различных α , где кривые 2 и 3 построены по кривой 1 со значениями $\alpha = 0,5$ и $0,25$ соответственно. Исходный асимметричный пик (кривая 1) взят из работы [10]. Он описывается следующим образом:

$$y(t) = A \exp\left\{-\ln 2 \left[\ln\left(1 + \frac{2b(t-t^0)}{\Delta x_{1/2}}\right) / b\right]^2\right\}, \quad (4)$$

где $\Delta x_{1/2}$ - параметр, характеризующий полуширину пика.

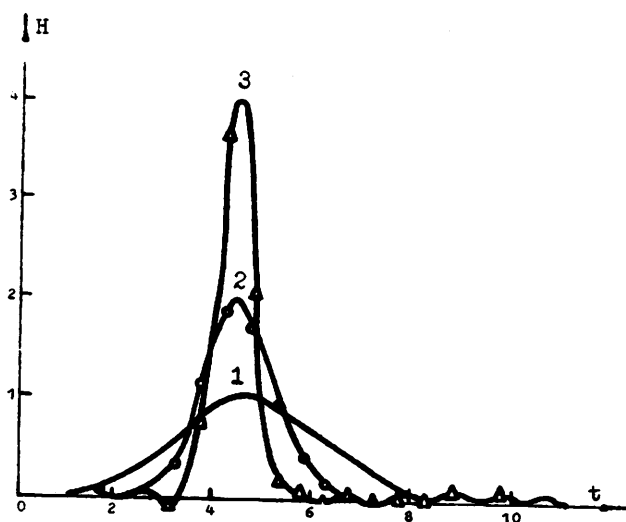


Рис. 2

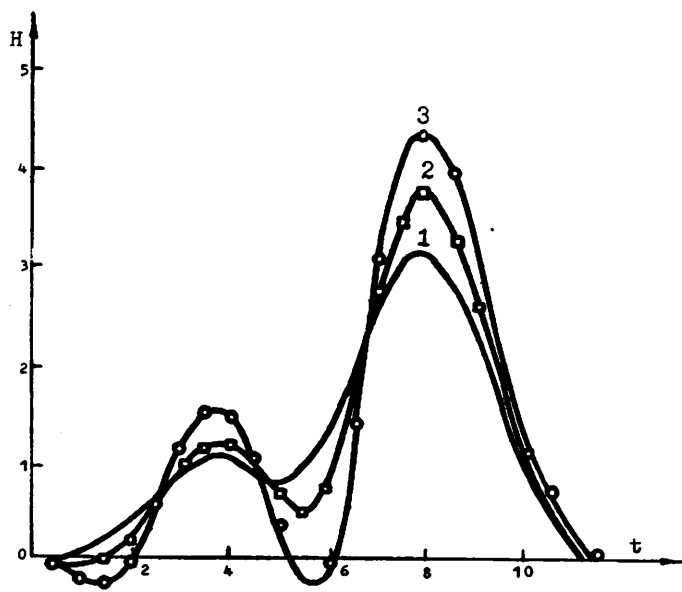


Рис. 3

Из-за ограниченности сигнала $g(t)$ при $\alpha \rightarrow 0$ он преобразуется в δ -импульс, а при $\alpha \rightarrow \infty$ - в константу, численно равную площади сигнала $g(t)$.

Задача оценки хроматографического сигнала в частотной области сводится к определению параметров $\{A_i\}$, которые являются коэффициентами в разложении по базисным функциям $\exp(-2\pi j\omega t_1^B)$, умноженным на функцию формы $G(K_1\omega)$, т.е. необходимо определить $\{A_i\}$, $\{t_1^B\}$ из соотношения:

$$F\{y(t)\} = \sum_{i=1}^N A_i \exp(-2\pi j\omega t_1^B) G(K_1\omega) + F\{\eta(t) + \xi(t)\}.$$

Предлагается, не решая этой задачи, преобразовать сигнал $y(t)$ к виду с лучшими измерительными (селективными) свойствами. Преобразование сигнала значительно повышает разрешающую способность в особо трудных случаях. При этом точность измерения основных параметров не ухудшается, поскольку в определенных пределах качеством сигнала можно управлять без существенных погрешностей в метрологии.

Математическим описанием такого преобразования является следующее уравнение относительно неизвестной функции $y_\alpha(t)$ в частотной области:

$$G(\omega)F\{y_\alpha(t)\} = G(\alpha\omega)F\{y(t)\}, \quad \alpha \in (0, \infty), \quad (5)$$

где $y_\alpha(t)$ - выходной сигнал преобразователя; $y(t)$ - выходной сигнал хроматографа, определяемый соотношением (1); α - управляемый параметр качества, который задается оператором.

Равенство (5) корректно определено только в той полосе частот, где $G(\omega)$ и $G(\alpha\omega)$ отличны от нуля.

Получим выражение для $y_\alpha(t)$ в случае отсутствия фоновых сигналов, шумовой составляющей и одинаковой ширины пиков ($K_1 = 1$). Подставляя в (5) выражение для $y(t)$ из соотношения (1), имеем:

$$G(\omega)F\{y_\alpha(t)\} = G(\alpha\omega)G(\omega) \left(\sum_{i=1}^N A_i \exp(-2\pi j\omega t_1^B) \right),$$

и, следовательно,

$$y_\alpha(t) = \sum_{i=1}^N \frac{A_i}{\alpha} \varepsilon\left(\frac{t-t_1^B}{\alpha}\right). \quad (6)$$

Анализ выражения (6) показывает, что при $\alpha < 1$ происходит обострение (повышается селективность) сигналов, при $\alpha > 1$ амплитуды сигналов уменьшаются.

Рис.3 иллюстрирует подход к построению решения (5) для суммы двух сигналов, задаваемых выражением (4) с разными амплитудами (кривая 1). Кривые 2 и 3 иллюстрируют эффект обострения при значениях $\alpha = 0,5$ и $0,25$ соответственно. Проанализируем предельное поведение решения. При $\alpha \rightarrow 0$ $G(\alpha\omega) \rightarrow 1$ и, следовательно, $y_\alpha(t)$ сходится к набору δ -импульсов. При $\alpha \rightarrow \infty$ $G(\alpha\omega) \rightarrow 0$ и, следовательно, $y_\alpha(t) \rightarrow \Sigma A_1$, т.е. сходится к константе для любого t . Основываясь на предельном поведении $G(\alpha\omega)$, можно показать, что если фоновый сигнал имеет частотную характеристику, сосредоточенную в окрестности нуля, то, при предельном переходе (когда $\alpha \rightarrow \infty$) найдется такое α , при котором информативная часть сигнала уже преобразуется в постоянную, а фоновый сигнал еще незначительно искажен. Это дает возможность строить оценку фонового сигнала, если исследователю известно, что начальные и конечные точки рассматриваемого участка принадлежат фону. Последнее требование необходимо для оценки константы смещения, численно равной ΣA_1 .

Для решения уравнения (5) в общем случае предлагается воспользоваться известным методом факторизации [3], который применяется при построении оптимального фильтра Винера-Колмогорова.

Как известно, факторизация сталкивается с определенными сложностями на этапе реализации, поэтому, следуя [4], предлагается для обеспечения корректности математической операции деления ввести обрезание частоты на уровне 40 дБ и осуществить фильтрацию данных в частотной области с использованием сглаживающего ядра Фейера. Тогда приближение к решению (5) представляется в виде:

$$\tilde{y}_\alpha(t) = F^{-1}\{U_\alpha(\omega)F\{y(t)\}\}, \quad \alpha \in (0, \infty); \quad (7)$$

где ядро преобразования $U_\alpha(\omega)$ определяется как

$$U_\alpha(\omega) = \begin{cases} G(\alpha\omega)/G(\omega) & \text{при } \|G(\omega)\| \geq .01, \\ 0 & \text{при } \|G(\omega)\| < .01. \end{cases} \quad (8)$$

Здесь $\|G(\omega)\|$ - спектральная плотность мощности сигнала $g(t)$.

Воспользовавшись выражением (1) для сигнала, охарактеризуем основные элементы, определяющие поведение решения в частотной области. Для этого преобразуем решение к виду:

$$F\{y_{\alpha}(t)\} = \sum_{i=1}^N A_i G(\alpha\omega) \exp(-2\pi j\omega t_i^B) + F\{\eta(t) + \xi(t)\} \frac{G(\alpha\omega)}{G(\omega)} + \\ + \frac{G(\alpha\omega)}{G(\omega)} \left(\sum_{i=1}^N A_i [G(\kappa_i\omega) - G(\omega)] \exp(-2\pi j\omega t_i^B) \right). \quad (9)$$

Первый член правой части равенства (9) представляет основной управляемый параметром α элемент, характеризующий селективность выхода преобразователя. Второе слагаемое правой части описывает изменения шумовой составляющей и фона. Последний член правой части характеризует погрешности, вносимые в решение изменением ширины сигналов во времени.

Все вышесказанное о предельном поведении $y_{\alpha}(t)$ в простом случае справедливо и для общего решения. Основные погрешности метода решения связаны с обрезанием высокочастотной составляющей (см. (8)). Во временной области они выражены в виде паразитных затухающих осцилляций на концах сигнала. Этот эффект, получивший в технике название эффекта Гиббса, может быть сведен к минимуму с помощью специальных сглаживающих ядер (см., например, [4]).

Приведенный метод решения не оптимален из-за отсутствия в алгоритме расчета обратной связи. В этом направлении автором была предпринята попытка построения временного аналога указанного преобразователя (подробнее см. ниже).

Числовая реализация и эксперимент. Основой программной реализации описанной выше схемы является алгоритм быстрого преобразования Фурье [II] в модификации с прореживанием по времени.

Сглаживающее ядро $G(\alpha\omega)$ рассчитывалось с помощью усреднения по простейшей схеме, т.е., например, для $\alpha = 0.5$:

$$G(\alpha\omega_i) = \begin{cases} G(\omega_{i/2}) & \text{для } i \text{ четного;} \\ (G(\omega_{(i-1)/2}) + G(\omega_{(i+1)/2}))/2 & \text{для } i \text{ нечетного;} \end{cases}$$

где $i = 0, 1, \dots, M-1$; $\omega_i = i\Delta\omega$, $\Delta\omega = 2\pi/M\Delta t$, $M=2^M$ (M -целое), Δt - шаг квантования сигнала.

Как правило, при числе отсчетов сигнала, меньшем 2^M , сигнал приходилось дополнять до указанного значения длины нулевыми отсчетами.

На рис. 4,а приведена хроматограмма смеси из одиннадцати компонентов (1 - октан, 2 - нонан, 3 - бензол, 4 - декан, 5 - толуол,

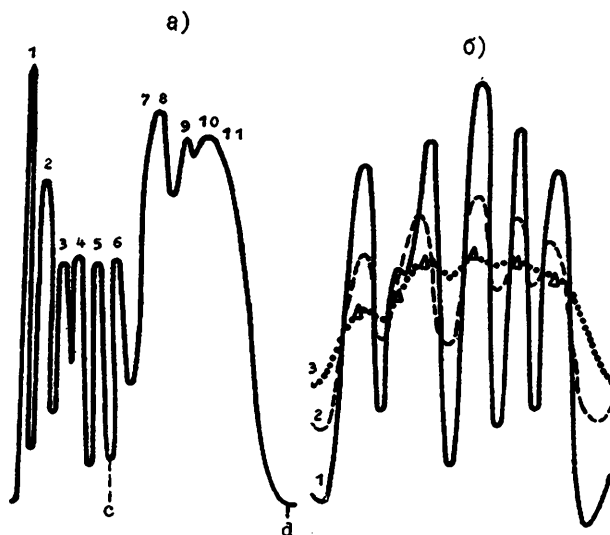


Рис. 4

6 - ундекан, 7 - этилбензол, 8 - ксилол, 9 - кумол, 10 - о-ксилол, 11 - додекан). Анализ проводился на хроматографе "Цвет-102" с ионизационно-пламенным детектором. Разделение смеси проводилось при 80 °C на колонке из нержавеющей стали длиной 2 м и внутренним диаметром 3 мм, заполненной хроматоном П-АВ зернения 0,16-0,25 мм с 15% карбовакса 20М. Расход газа-носителя азота 35 см³/мин. Шкала прибора составляла $5 \cdot 10^{-8}$ А. В испаритель хроматографа вводилась проба объемом 0,4 мкл. Для определения формы сигнала в описанных условиях использовался один компонент 6 - ундекан.

Как видно из хроматограммы (рис. 4, а), разделение компонентов в данной смеси неудовлетворительное. Совершенно не разделяются компоненты этилбензол и μ -ксилол (7 и 8 соответственно), а также о-ксилол и додекан (10, 11). При таком наложении компонентов невозможно определить по хроматограмме параметры неразделенных пиков: времена выхода, высоты или площади.

Результаты обработки на ЭВМ участка (с, d) хроматограммы (см. рис. 4, а) по алгоритму, задаваемому соотношением (7), при различных α , представлены на рис. 4, б. Кривая 3 здесь является исходной (сигнал с участка (с, d) в измененном масштабе времени). Кривая 2 рассчитана при $\alpha = 0,125$, а кривая 1 при $\alpha = 0,0625$. По

кривой I можно оценить все параметры плохо разделенной группы пиков. Погрешность в определении времени выхода составила в среднем 5%, погрешность в определении концентрации этилбензола и додекана 18% и 9% соответственно. Необходимо отметить, что получить подобные оценки существующими в настоящее время автоматическими устройствами регистрации не удастся.

Построение временного аналога. Во временной области выражение (7) при числовой реализации может быть представлено линейным фильтром, частотная характеристика которого имеет вид (8). Точнее, пусть $g(t)$ - кусочно-непрерывная функция с конечным носителем, тогда по теореме Пэли-Винера [8] $G(\omega)$ может быть продолжена на всю комплексную плоскость как аналитическая целая функция. Следовательно, $U_\alpha(\omega)$ - функция, регулярная всюду, кроме полюсов. Так как нуль не является полюсом, ядро $G(\alpha\omega)/G(\omega)$ можно разложить в сходящийся ряд Тейлора в окрестности нуля. Используя это разложение и интегрирование по частям, получим:

$$\begin{aligned} \frac{G(\alpha\omega)}{G(\omega)} F\{y(t)\} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{C_n^\alpha}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} \omega^n y(t) \exp(-2\pi j \omega t) dt = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{C_n^\alpha}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{y(t)}{(-2\pi j)^n} \frac{d^n}{dt^n} \exp(-2\pi j \omega t) dt = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n C_n^\alpha}{n! (-2\pi j)^n} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^n}{dt^n} y(t) \exp(-2\pi j \omega t) dt = \\ &= F \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n C_n^\alpha}{n! (-2\pi j)^n} \frac{d^n}{dt^n} y(t) + y(t) \right\}, \quad (10) \end{aligned}$$

где $C_n^\alpha = \frac{d^n}{d\omega^n} G(\alpha\omega)/G(\omega)|_{\omega=0}$.

Применяя к (10) обратное преобразование Фурье, получим:

$$y_\alpha(t) = F^{-1} \left\{ \frac{G(\alpha\omega)}{G(\omega)} F\{y(t)\} \right\} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n C_n^\alpha}{n! (-2\pi j)^n} \frac{d^n}{dt^n} y(t) + y(t). \quad (11)$$

Для более простого представления коэффициентов построенного диффе-

рениального оператора используем соотношение, связывающее значения производных функции $G(\omega)$ в нуле с центральными моментами:

$$\left. \frac{d^n G(\omega)}{d\omega^n} \right|_{\omega=0} = (-2\pi j)^n \mu_n \quad \text{при } n = 1, 2, \dots, \quad (12)$$

где $\mu_n = \int_{-\infty}^{\infty} t^n g(t) dt$ — центральные моменты.

Подставив в выражение для коэффициентов дифференциального оператора значения G_n^α , представленные через моменты с использованием соотношения (12), можно выписать несколько членов разложения ряда (II).

Коэффициенты построенного дифференциального оператора (II) будут действительными числами. Они зависят от значения параметра α и формы сигнала (центральных моментов) $g(t)$. Следовательно, если сигнал $y(t)$ достаточно гладкий, то решение задачи (5) может быть построено с помощью дифференциального оператора с действительными коэффициентами:

$$y_\alpha(t) = \sum_{k=2}^M b_k(\alpha, \mu_2, \dots, \mu_k) \frac{d^k y(t)}{dt^k} + y(t). \quad (13)$$

Суммирование в (13) начинается с $k=2$, поскольку для упрощения предполагается, что μ_1 (а следовательно, и b_1) равно нулю.

Параметр M подбирается эмпирически. Его рост сопряжен с усилением шумовой составляющей. При $\alpha = 0$ получаем временной аналог линейного преобразователя хроматографических сигналов в δ -функцию Дирака.

Отметим, что операция дифференцирования применялась с целью улучшения разделения сигналов в ряде работ (см., например, [12]), но лишь для случая, когда пик представляется функцией Гаусса. Вычисление выражения (13) можно реализовать в аналоговом устройстве. Для этого выходной сигнал с хроматографа подается на вход аналоговой схемы, состоящей из нескольких соединенных последовательно дифференцирующих блоков, выходы которых через соответствующие блоки умножения на константы подаются на сумматор.

На рис.5 (кривая "а") изображен сигнал с выхода аналогового устройства, на вход которого подана хроматограмма трехкомпонент -

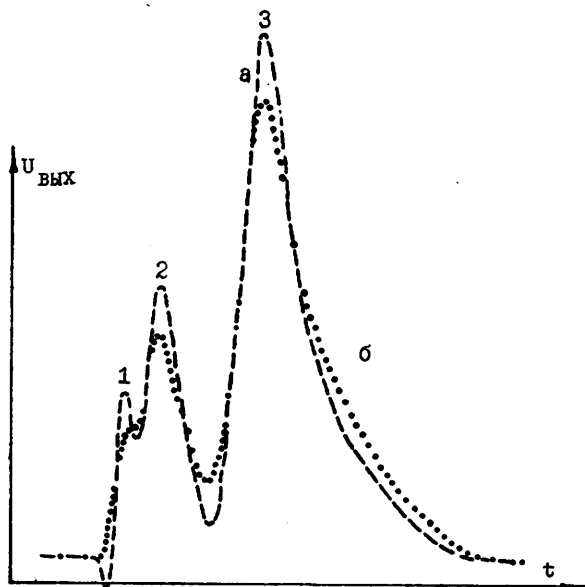


Рис. 5

ной смеси газов (1 - этилен, 2 - пропан, 3 - бутан). По хроматограмме затруднительно определить положение первого пика, соответствующего этилену. По преобразованному сигналу (кривая "б") это удастся сделать с достаточной точностью. Ошибка времени выхода составила 3%, остальные параметры компонентов не анализировались.

К недостаткам аналоговой реализации метода можно отнести слабую зависимость решения от параметра и значительное усиление шумовой составляющей при увеличении порядка дифференциального оператора.

Простота реализации решения уравнения (5) в виде (13) позволила создать специализированное микропроцессорное устройство, которое обрабатывает хроматограммы и отображает решение на регистраторе в темпе реального времени. Коэффициенты b_k рассчитываются заранее.

Дополнение алгоритма расчета простейшими селективными преобразованиями для фильтрации высокочастотной составляющей (наиболее

естественна здесь схема Брукса [13]) позволяет существенно ослабить требования к соотношению сигнал/шум на входе устройства. Накопленный к настоящему моменту материал дает основание утверждать, что созданное устройство обеспечивает выделение полезного сигнала при отношении сигнал/шум, близком к 1.

Рассматриваемая в статье задача имеет многочисленные аналоги в различных областях техники, где приходится иметь дело с расшифровкой и оценкой спектрограмм различной природы, поэтому актуальность разработки новых методов выделения и разделения сигналов не вызывает сомнения. Два таких метода (в частотной и временной областях соответственно), основанные на обострении информативных пиков сигнала с одновременной фильтрацией шумовой составляющей, предложены в данной работе.

Появление микропроцессоров облегчает внедрение предложенных методов в практику. Этот путь повышения качества хроматографической аппаратуры представляется наиболее перспективным, так как не требует изменения технологии производства приборов. К достоинствам предложенных решений можно отнести их универсальность, возможность реализации в реальное время вследствие относительно небольших вычислительных затрат, простоту сопряжения с существующими автоматическими устройствами регистрации. Из недостатков следует отметить ограничения на порядок дифференциального оператора во временной области, возможность некорректной работы методов на пиках с большой асимметрией и возникновение паразитных осцилляций на концах сигналов при реализации преобразования (8) в частотной области.

Л и т е р а т у р а

1. Руководство по газовой хроматографии /Под ред. А.М.Жуковичко. - М.: Мир, 1969.
2. ВАСИЛЕНКО Г.И. Теория восстановления сигналов.-М.: Сов. радио, 1979. - 272 с.
3. ТИХОНОВ А.И., АРСЕНИН В.Я. Методы решения некорретных задач. - М.: Наука, 1979. - 157 с.
4. KIRMSE D.W., WESTERBERG A.W. Resolution enhancement of Chromatograph Peaks// Analitical Chemistry.- 1971. - Vol.43.- P.1035-1041.
5. KÜLLIK E., KALJURAND M., ESS L. Resolution of overlapping Chromatographic Peaks using Fast Fourier Transformation// Journal Chromatographia.- 1976.- Vol.118. - P.313-316.

6. ГУРЕВИЧ А.Л., РУСИНОВ Л.А., СЯГАЕВ Н.А. Автоматизация хроматографического анализа.- Л.: Химия, 1980. - 192 с.
7. РУСИНОВ Л.А. Автоматизация аналитических систем определения состава и качества вещества. -Л.: Химия, 1984. - 160 с.
8. ЭДВАРС Р. Функциональный анализ. -М.: Мир, 1969.-1006 с.
9. КОРН Г., КОРН Т. Справочник по математике. - М.: Наука, 1969. - 150 с.
10. КОЛЛИК Э.А., КАЛЬЮРАНД М.Р., КОЭЛЬ М.Н. Применение ЭВМ в газовой хроматографии. - М.: Наука, 1978. - 127 с.
11. ДЖЕННИНС Г., БАТТС Д. Спектральный анализ и его приложения. Т.2.-М.:Мир, 1971. - 68 с.
12. ДУБРОВКИН И.М. Спектрометрия по методу регистрации производных //Журн. прик. спектроскопии.- 1983. - Т. 34, вып. 6. - С. 885.
13. СЕРЕБРЕННИКОВ М.Г., ПЕРВОЗВАНСКИЙ А.А. Выявление скрытых периодичностей. - М.: Наука, 1965. - 32 с.

Поступила в ред.-изд.отд.
30 апреля 1986 года