

多元非线性回归的动力学分析

Johannes Opfermann

NETZSCH-Geratebau GmbH, Wittelsbacherstrabe 42, D-95100 Selb/Germany

编译: 戴世琨 曾智强

德国耐驰仪器制造有限公司 上海代表处

1. 前言

动力学分析的应用有以下两方面:

- 科学层面: 将整个过程的每一个步骤记录下来作为一个模型, 从物理/化学的意义上进行阐述和说明。
- 技术层面: 动力学分析作为一种处理数据的工具, 可从多次测试获得的数据中提取有关信息, 以少量参数建立起模型。该模型可对不同温度程序下的测试结果进行预测, 从而对实验和过程进行优化。

动力学分析在以上两方面的应用需要不同的处理过程:

科学层面: 模型建立后, 每一反应步骤均可从化学或物理意义上进行阐述。将模型与实验结果比较, 如有可能, 也可与其它实验方法所得的结果进行比较。如果模型与实验相矛盾, 则需要用进一步实验修正模型, 或者重新建立模型 [1]。Flammersheim 已对此热分析测试进行了论证 [2]。

在科学层面, 反应动力学分析应解答以下问题:

1. 怎样研究总反应的机理?
2. 怎样计算转化率随时间的变化?
3. 怎样使用分子模型使基元反应的过程更加易于理解?

技术层面: 人们一般从现成的试样开始。但是通常材料供应商不愿给出详细资料, 因此试样待测参数的具体范围也不得而知。于是动力学模型在相当大程度上是“形式化”的, 因此反应物也是“形式化”的: 只能假设其含量百分比介于 0 和 1 之间。动力学模型由各单步反应综合而成, 对数据处理起到了有效的过滤作用, 但是对反应步骤及其相应参数的说明并不很重要 [3]。

通常情况, 实验条件尽量接近需要预测的条件, 而具体实验条件的影响则很少考虑 [4]。模型可以简化, 但是必须能够反映样品数据随时间、温度变化的基本特征。

从统计学基本概念上说: 在分析范围内预测时, 其置信水平是较高的, 并直接与拟合的质量成比例。对于热分析测试, 这就意味着应该在尽可能宽的温度范围内, 在不同温度下进行恒温测试, 或者以不同加热速率的动态测试。

在实际过程中, 以下两方面尽管有对立性, 但有更多的共同点。

- 必须建立动力学模型

动力学模型一方面包含反应途径(例如: 反应步骤的综合), 另一方面, 必须确定每一反应步骤的反应类型。模型的参数必须是具体的, 以便尽可能详实地描述实验。

- 动力学模型的目标是获得综合的解决方案, 可以适用于更宽广的测试条件范围。

2. 基本概念

对于反应(1)的动力学分析，一般假设等式(2)是成立的

$$A_{Solid} = B_{Solid} + B'_{Gaseous} \quad (1)$$

$$\frac{de}{dt} = -U(t, T, e, p) \quad (2)$$

其中：

t 时间
T 温度
e 反应物的初始浓度
p 最终产物的浓度

利用这样的表示方式，均相动力学形式也可适用于非均相反应 [6]。这种处理方式从科学的层面有一定的异议，但技术层面上是适用的。

进一步假设转化函数 $U(t, T, e, p)$ 可以用分立的两个函数 $k(T)$ 和 $f(e, p)$ 来表示：

$$-U(t, T, e, p) = k(T) \cdot f(e, p) \quad (3)$$

对于一级反应， $f(e, p)$ 可表示为 $f(x)$ ，其中， $e = 1 - x$ ， $p = x$ (x = 转化百分比)。等式(3)中变量的完全分离只适用于单步反应。这样，微分方程(2)的解析解法也只能适用于单步反应。而对于更复杂的多步反应，微分方程(2)成为由多个微分方程组成的方程组，就不可能分离每一个变量，这样就无法进行解析。

实际上，根据碰撞理论和过渡态理论，可以分别得到方程(4a)和(4b)。两个方程中的 T^m ($m = 1/2$ 或者 $m = 1$) 尤为重要，但在低温条件下， $m = 0$ 。假设 Arrhenius 方程适用于下列各项：

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4)$$

$$k(T) = B \cdot T^{1/2} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4a)$$

$$k(T) = C \cdot T \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4b)$$

并且假设所有反应均为不可逆的。相应的，操作者在实验时必须最大程度的实现这些条件。例如，对于分解反应，必须利用真空或吹扫气将气态的反应产物移出反应体系。

表 1 列出了多种反应类型，它包括了传统的均相反应和典型的固相反应。同已知的反应类型相比[7]，它还包括了综合的自催化类型 C1 和 Cn，该反应类型代表了具有相同活化能的平行反应。

表 1: 反应类型及对应方程

$$de/dt = -A \cdot \exp(-E/RT) \cdot f(e, p)$$

e= 反应物浓度

p= 生成物浓度

Code	f(e,p)	Reaction type
F1	e	一阶反应

F2	e^2	二阶反应
Fn	e^n	n阶反应
R2	$2 \cdot e^{1/2}$	二维相界反应
R3	$3 \cdot e^{2/3}$	三维相界反应
D1	$0.5/(1 - e)$	一维扩散
D2	$-1/\ln(e)$	二维扩散
D3	$1.5 \cdot e^{1/3}(e^{-1/3} - 1)$	三维扩散 (Jander's型)
D4	$1.5/(e^{-1/3} - 1)$	三维扩散 (Ginstling-Brounstein 型)
B1	$e \cdot p$	样品Prout-Tompkins方程
Bna	$e^n \cdot p^a$	扩展 Prout-Tompkins 方程 (na)
C1-X	$e \cdot (1 + K_{cat} \cdot X)$	反应物X的一阶自催化反应 X = 复合模型的产物, 通常 X = p.
Cn-X	$e^n \cdot (1 + K_{cat} \cdot X)$	反应物X的n阶自催化反应
A2	$2 \cdot e \cdot (-\ln(e))^{1/2}$	二维成核反应
A3	$3 \cdot e \cdot (-\ln(e))^{2/3}$	三维成核反应
An	$n \cdot e \cdot (-\ln(e))^{(n-1)/n}$	n维成核反应/晶核成长符合Avrami/Erofeev

对已建立的解析方法, 由于其具有广泛的有效性, 上述的必要条件已在多篇论著中得以实现 [8-10]。需要指出的是, 在这些文献中, 仅对单次测量结果 (单条曲线) 进行分析, 而且仅考虑一步反应。除此之外仅采取了一些折衷的方案, 例如将计算得到的动力学参数加以平均。

在多元动力学分析法 [5, 11-14] 中, 我们采用了另外一种全新的方法: 对于所有的测试, 我们首先假设模型的参数是一致的, 然后将所有的测试数据纳入分析。如果得到的模型不能与实验数据完全吻合, 则必须将模型改进为多步反应 (不同步骤的组合)。第4部分以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的分解为例进行了详细说明。

模型可通过动力学参数进行表征, 这些参数分为两组。一组适用于所有扫描, 是所谓“模型相关”的; 另一组适用于某次扫描。例如: 对于一个二级连续反应 $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C}$ 的描述, 如表 2 所示 (三次热重分析

测试)，在已获得的一系列参数中。只有参数 8-10 适用于特定扫描，其余参数适用于特定的模型和所有的扫描。这些参数可通过混合正则化的高斯-牛顿测定法(马夸特测定法)获得，相关细节见附录 1。

表 2: 参数与反应方式的关系(两步连续反应 $A \rightarrow B \rightarrow C$ ，假设 n 级反应，三次热重分析的测试)

#	参数	定义
1	$\lg A1/s^{-1}$	步骤1: $A \rightarrow B$ 前指数因子的对数
2	$E1/(kJ/mol)$	活化能
3	$n1$	反应级数
4	$\lg A2/s^{-1}$	Step 2: $B \rightarrow C$ 前置因子的对数
5	$E2/(kJ/mol)$	活化能
6	$n2$	反应级数tep 2
7	FollReact. 1	步骤1占总失重比例 (步骤2的比例: $1 - \text{FollReact. 1}$)
8	MassDiff 1/%	第1次扫描的总失重
9	MassDiff 2/%	第2次扫描的总失重
10	MassDiff 3/%	第3次扫描的总失重

3. 通过多曲线分析提高对不同反应类型的分辨

虽然单次动态测量已经包含了动力学模型的所有信息和参数，但这些信息对解决上述问题通常是不够的 [15-17]。这种不足日益突出：从统计可靠性考虑，当温度程序成线性时，它是不可能决定反应类型的。因此可以理解 M. E. Brown [18] 将早期的处理过程描述为‘如履薄冰’。

Criado 等 [19] 研究了一个 10K/min 升温速率的模拟 TG 曲线后发现，虽然模拟数据是建立在二维成核反应(A2)基础上，但是数据同样能用一级分解反应(F1)和三维 Jander 型扩散(D3)模型拟合，见图 1。也就是说，对于单一升温速率，可能同时有几个模型成立。因此，从统计意义上说不可能决定究竟哪种反应类型适用。接着，利用 [19] 给出的动力学数据对不同升温速率的 TG 曲线进行模拟和分析。为了符合实际，模拟结果叠加以统计学噪音(振幅为最大值的 0.2%)。

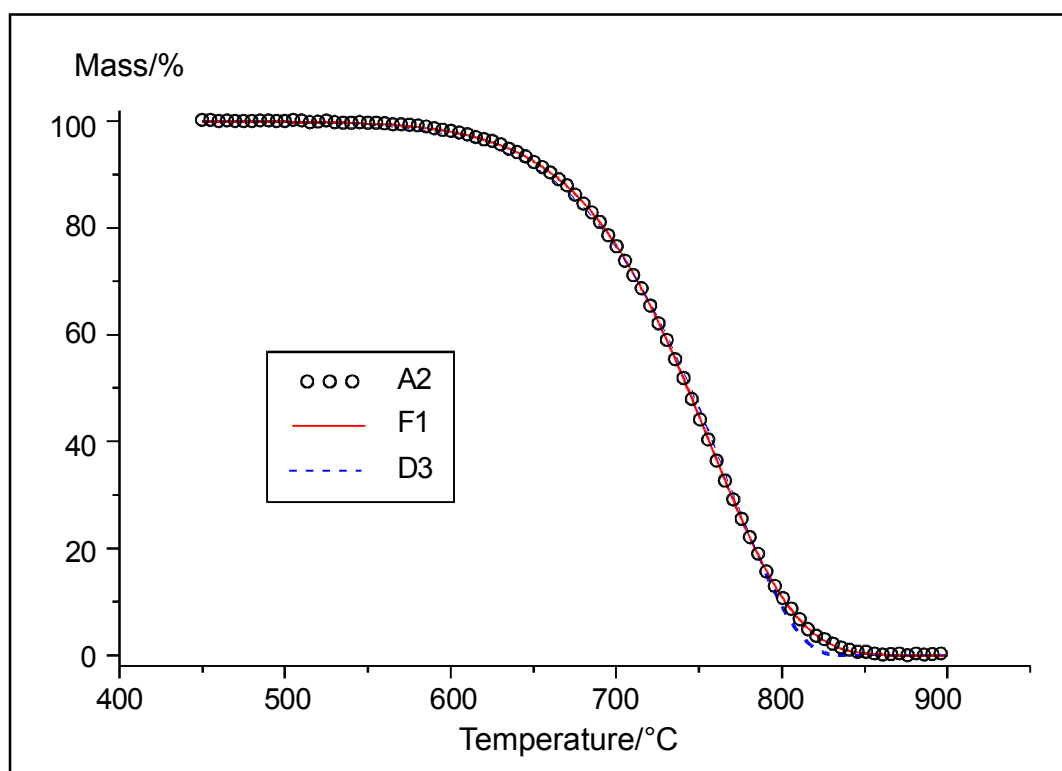


图 1. 单条 TG 曲线拟合。以反应类型 A2 模拟得到数据（升温速率为 10k/min），通过反应类型 F1 和 D3 对模拟数据进行拟合

A2 的初始参数: $\lg(A/s^{-1}) = 1.079$ $E(kJ/mol) = 76.00$

表 3 的结果是分别在 1, 2.5 和 5K/min 的升温速率下获得的。对于反应类型 A2, F1 和 D3, 所有的升温速率均可获得较好的拟合效果(相关系数>0.995)。因此, 对于每个升温速率和每种反应类型都可以建立特定的局部解决方案。然而, 必须注意的是表中各种反应类型的活化能和前置因子之间存在很大的差异。正是由于这个原因, 由单次测试结果进行预测时, 往往会导致较大的偏差。

表 3: 以反应类型 A2 模拟得到的 TG 测试曲线, 按照反应类型 F1 和 D3 进行分析得到的动力学参数（单曲线分析）

升温速率 (K/min)	反应类型	$\lg(A/s^{-1})$	$E/(kJ/mol)$	校正系数
10.0	F1	6.034	168.1	0.999 996
	D3	12.075	305.1	0.999 729
5.0	F1	6.382	168.4	0.999 995
	D3	12.881	306.1	0.999 708
2.5	F1	6.764	170.3	0.999 995
	D3	13.754	308.2	0.999 692
1.0	F1	7.087	168.7	0.999 994
	D3	14.579	304.8	0.999 725

相反，如果将相同反应类型，不同升温速率的分析结果相比较，活化能的差异是比较小的。从而得到以下结论：对于单条曲线的分析，即使当升温速率变化时活化能没有特别的变化，反应类型仍然不能完全确定。利用不同升温速率的单条测试曲线 [8] 获得的动力学参数应当慎重。

作为解决问题的方法，Criado 等 [19] 建议用 CRTA(速率控制热分析)模式进行测量。在这种特殊的温度程序下，质量以恒定速率递减。通过温度—转化百分比曲线，可以看到一些特征型式：

- 单调上升曲线：相反应(R2, R3)和化学反应(F1, Fn)；
- 单调下降曲线：一维扩散(D1)；
- S 型上升曲线：二维和三维扩散(D2, D3, D4)；
- 槽型曲线，最小值取决于反应类型：(A2—A4)

根据曲线的形状，比较容易判断它的归属。然而，这种方法只能应用于单步反应。

多元非线性回归则利用不同的处理过程：以不同的升温速率进行的动态测试，或者在不同温度下进行恒温测试。重要的是，将各次测试结果放在一起进行分析。

表 4. 采用 F1 和 D3 模型进行多曲线动力学参数分析 (升温速率：1, 2.5, 10K/min)
数据为采用 A2 反应模拟得到的 TG 曲线，噪音水平：0.2%

反应类型	lg (A/s-1)	E/(kJ/mol)	校正系数	Fexp	Fcrit(0.05)
A2	1.079	76.0	0.999 99	1.00	1.09
F1	2.406	98.7	0.980 89	5015	1.09
D3	4.196	148.7	0.943 02	14608	1.09

从上述例子可见，对不同升温速率 (1, 2.5, 10K/min) 的 TG 测试曲线进行分析，只有 A2 模型才可以得到令人满意的拟合效果 (表 4, 图 2-4)。这一结果至少适用于升温速率 1-10K/min 之间的数据。即使对于非适用的反应类型，计算得的活化能也更加接近于 76KJ/mol (图 1, 模拟数据基于此活化能建立)。由于每条 TG 曲线彼此相互关联，迫使活化能接近于校正值，同时其它的动力学参数得以优化，从而得到更佳的拟合效果。与单曲线分析相比，拟合效果在相当程度上降低了反应类型 F1 和 D3 的非适用性。正因为如此，能极大提高具有 F-Test (表 4) 的每种反应类型之间的差别 (F-Test 的详细说明见附录 2)。于是，我们找到了“正确的”反应类型以及合适的热力学参数。

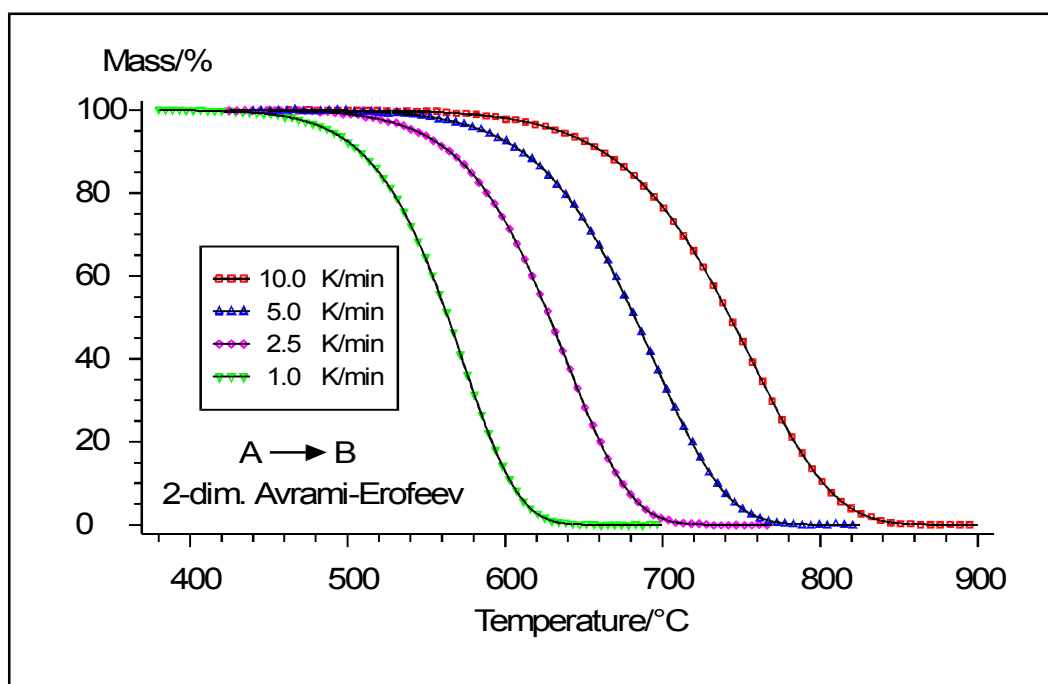


图 2. 采用 A2 模型拟合 TG 测试数据。数据由反应类型 A2 模拟
(噪音水平: 0.2%, 升温速率: 1, 2.5, 10K/min)

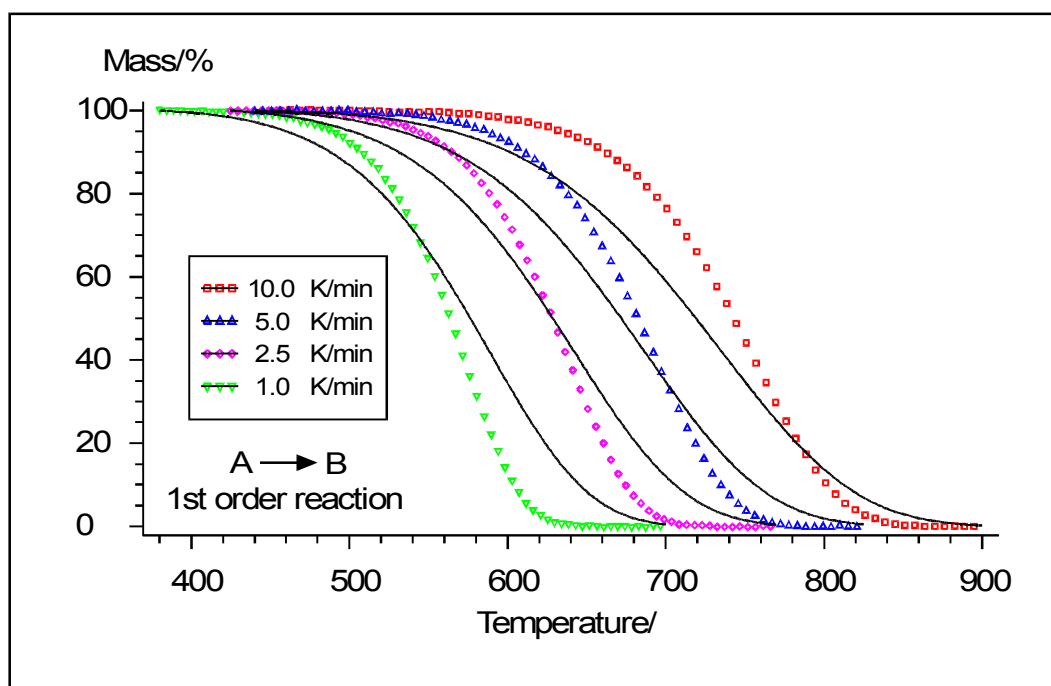


图 3. 采用 F1 模型拟合 TG 测试数据。数据由反应类型 A2 模拟
(噪音水平: 0.2%, 升温速率: 1, 2.5, 10K/min)

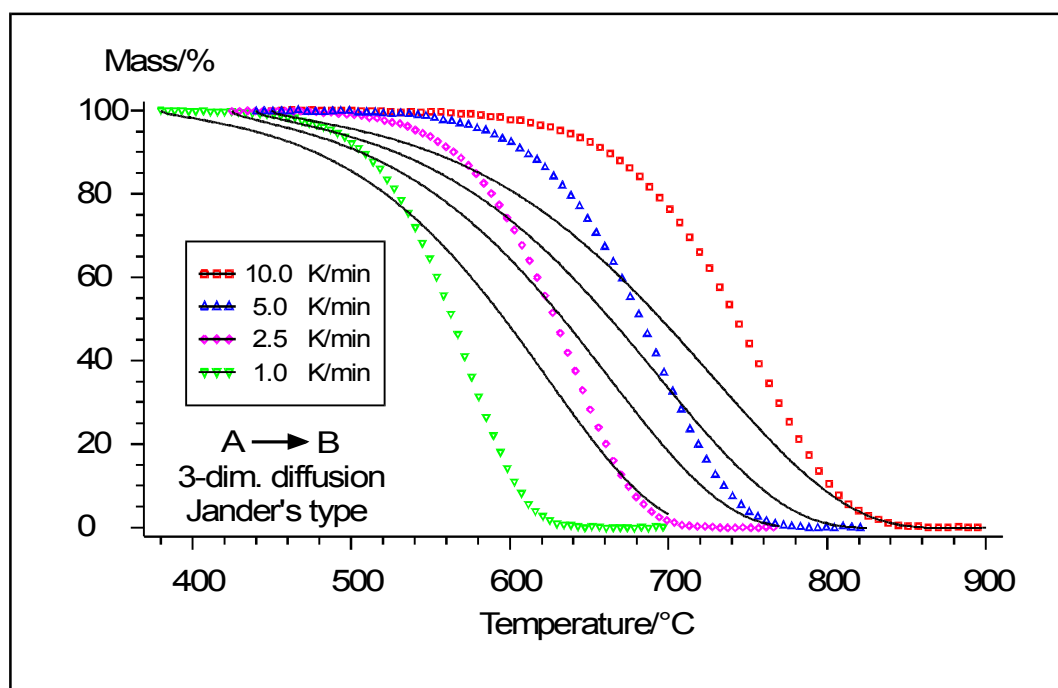


图 4. 采用 D3 模型拟合 TG 测试数据。数据由反应类型 A2 模拟
(噪音水平: 0.2%, 升温速率: 1, 2.5, 10K/min)

采用相同升温速率进行多次测试时, 上述局部解法比较合适, 因为测量误差可相互抵消。但以不同的升温速率进行测试时, 局部解法难以获得更高的分辨能力。

4. 从实际测量数据获取动力学模型

与实际测试相比, 模拟数据过于准确反而会引起异议。基于此原因, 需要给出它们之间的差别。下面以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的热分解为例说明: 尽管前面的测试有误差, 多元数据分析仍可将其成功校正。

实验部分:

热重分析仪器: NETZSCH STA 429

气氛: N_2 (气流速率: 50ml/min)

升温速率: 5, 10.3, 21K/min

样品称重: 47—51mg

曲线分析:

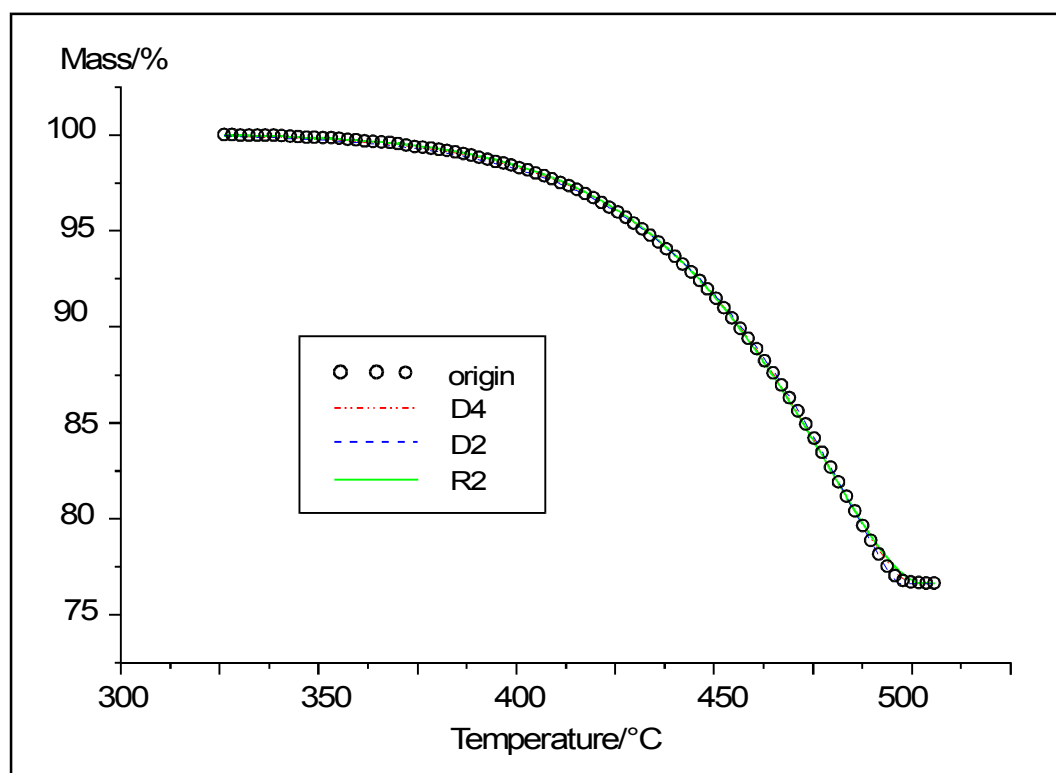


图 5: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解的 TG 测试拟合。
槽式反应类型: D4, D2, R2。升温速率: 10.3K/min

图 5 描述了升温速率为 10.3K/min 的动力学分析结果。利用模拟, 不同反应类型的动力学分析均可得到良好的拟合效果。这就说明, 仅仅靠 F Test(表 5)不能判断可能的反应类型, 而利用曲线拟合, 虽然只是局部的 10K/min 的升温速率, 却可获得满意结果。对于其它的升温速率, 按照动力学参数, 也可以获得相关数值。如果需要, 也可以用其它的反应类型进行拟合。

表 5 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 热分解的单曲线分析结果(反应类型: D4, D2, R2, D3)

升温速率 (K/min)	反应类型	$\lg(A/s^{-1})$	$E/(kJ/mol)$	校正系数	F_{exp}	$F_{crit}(0.05)$
21.5	D4	13.80	246.4	0.999 90	1.00	1.18
	D2	13.46	233.0	0.999 90	1.03	1.18
	R2	5.79	121.0	0.999 81	1.83	1.18
	R3	6.32	130.3	0.999 39	5.96	1.18
	D3	15.65	271.6	0.999 35	6.32	1.18
10.3	D4	15.20	262.1	0.999 95	1.00	1.19
	D2	14.78	248.0	0.999 93	1.50	1.19
	R2	6.29	128.0	0.999 87	2.64	1.19
	D3	17.31	290.0	0.999 50	10.02	1.19

	R3	6.93	138.6	0.999 47	10.44	1.19
5.0	D2	15.19	249.8	0.999 96	1.00	1.20
	D4	15.64	263.9	0.999 92	2.09	1.20
	R2	6.33	128.6	0.999 78	5.85	1.20
	D3	17.82	292.0	0.999 39	15.89	1.20
	R3	7.00	139.2	0.999 32	17.74	1.20

表 6 Ca(OH)_2 热分解的多曲线分析结果(升温速率: 5, 10.3, 21.5K/min)

反应类型	$\lg(A/s^{-1})$	$E/(kJ/mol)$	校正系数	F_{exp}	$F_{crit}(0.05)$
R2	6.23	127.2	0.999 72	1.00	1.11
R3	6.49	132.6	0.999 19	2.88	1.11
D2	11.39	209.2	0.984 71	54.14	1.11
D4	11.29	199.5	0.982 96	60.28	1.11
D3	12.86	228.2	0.979 39	72.79	1.11

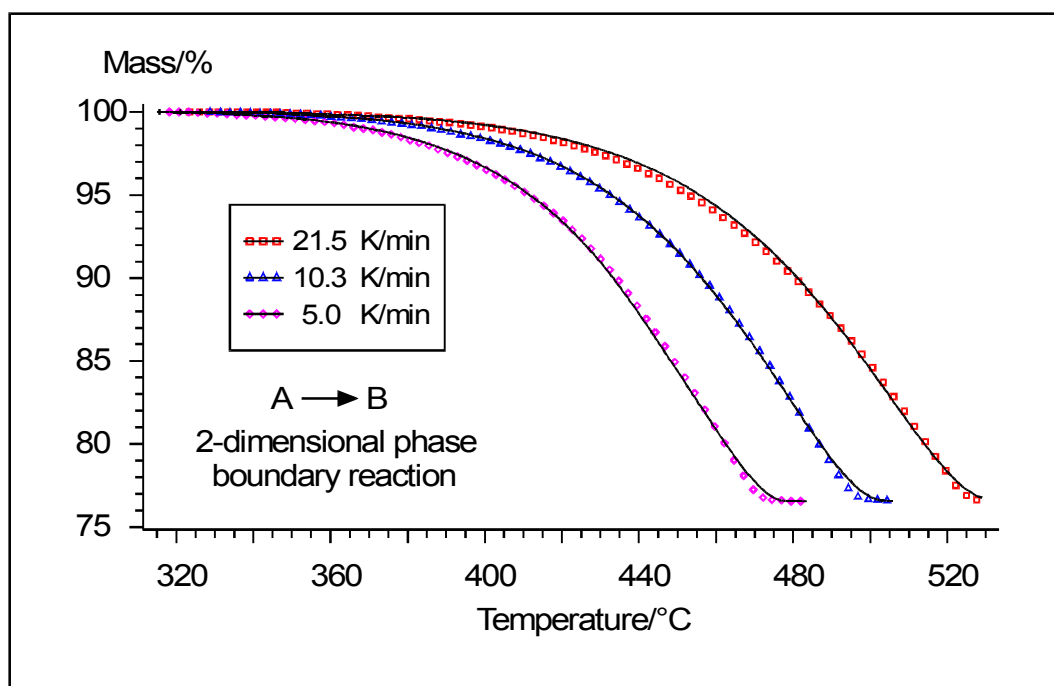


图 6 Ca(OH)_2 (反应类型: R2)TG 测试的动力学分析

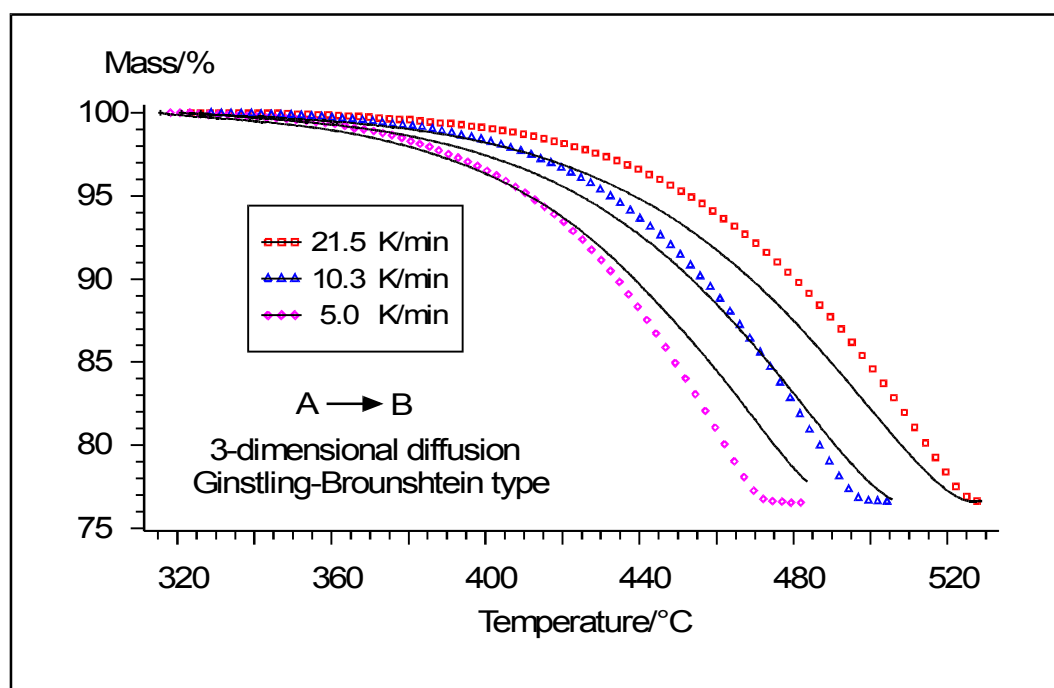


图 7 Ca(OH)_2 (反应类型: D4) TG 测试的动力学分析

多曲线分析

多元数据分析的优势在图 6, 7 和表 6 中已显而易见。实际上, 这三种升温速率的同步动力学分析显示: 反应类型既不是三维扩散(D4), 也不是二维扩散(D2), 即使它们都能对单曲线分析进行最佳的拟合。而二维的相反反应(R2)更能作为可接受的模型对所有升温速率的单曲线分析进行较好的拟合。有利于二维相反反应的结果在多曲线分析(表 6)上具有更优异的统计显著性。

Ozawa-Flynn-Wall Analysis

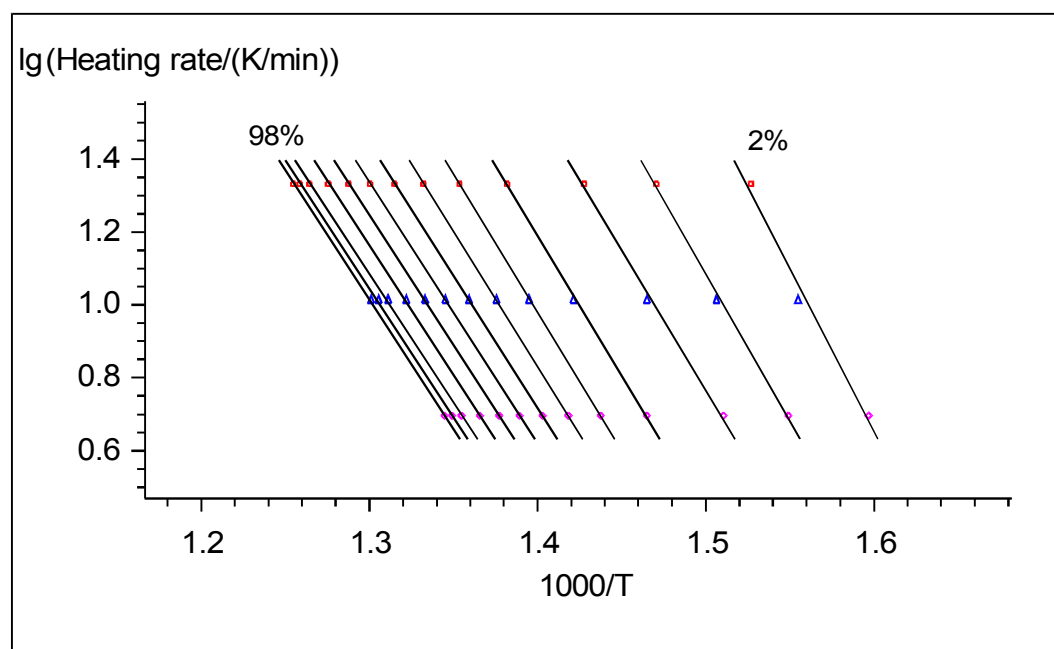


图 8: Ozawa-Flynn-Wall 关于 Ca(OH)_2 热重测试的模型 3 分析

为什么二维相反应在单曲线分析中是一不可接受的反应类型？Ozawa, Flynn 和 Wall 利用模型 3 的活化能估算解释了该问题 (图 8, 9)。如图 9 所示，分解反应初期的活化能数值为 160KJ/mol，随着失重的增大，活化能降至 125KJ/mol。活化能的变化说明整个反应至少包含两个步骤。可以假设，活化能为 125KJ/mol 的 R2 反应要优于其它具有更高活化能的反应类型。动力学分析(图 10, 表 7)证实了该假设。二维相反应作为主反应优于第一步反应(F1)。但是，第一步共有 $3.3 \pm 0.5\%$ 的失重，结果不是非常明显。
Ozawa-Flynn-Wall Analysis

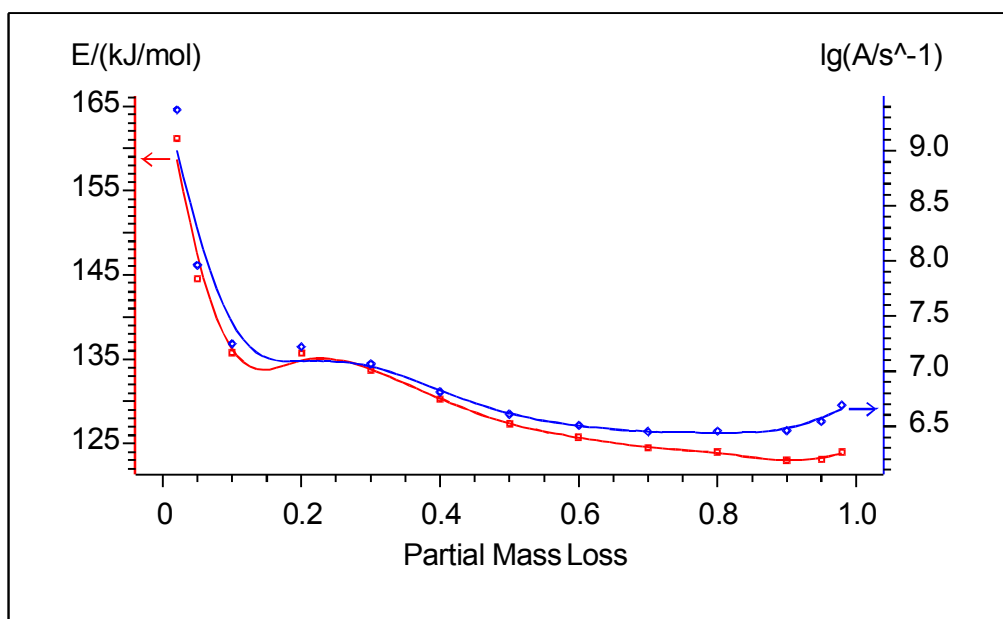


图 9: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 热重测试中活化能随失重的变化曲线

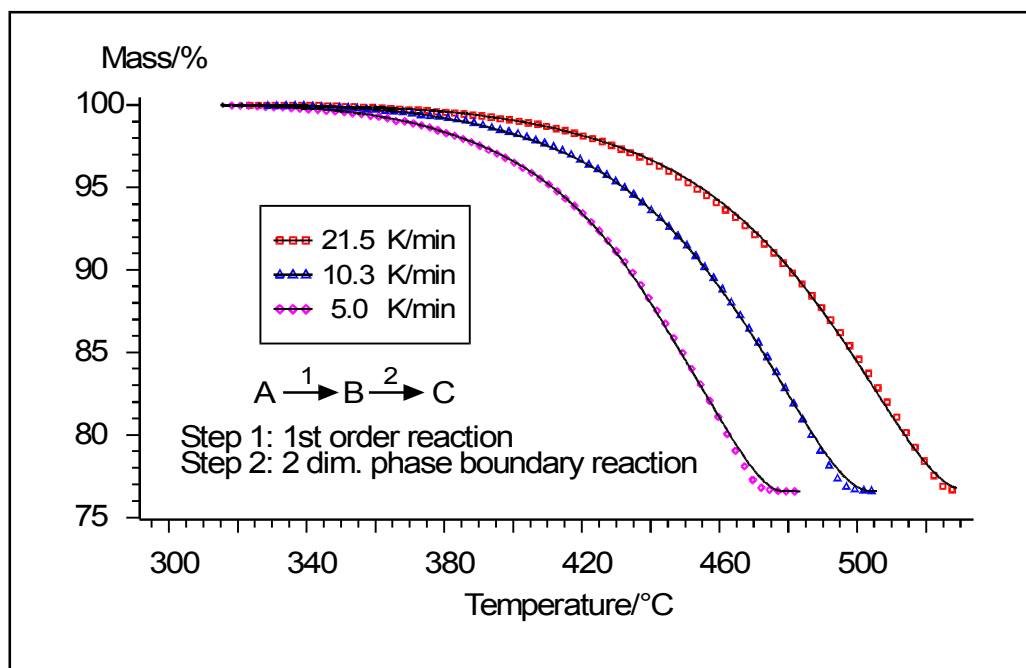


图 10: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 热重测试的动力学分析。将 F1 和 R2 拟合成两步连续反应

表 7: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的一步和多步热分解反应多曲线分析的结果比较

反应类型	参数	数值	相关系数	Fexp	Fcrit(0.05)
F1	lg (A1/s ⁻¹)	9.953	0.999 81	1.00	1.11
	E1/(kJ/mol)	151.4			
R2	lg (A2/s ⁻¹)	6.350	0.999 81	1.00	1.11
	E2/(kJ/mol)	128.8			
	FollReact.1	0.033			
R2	lg (A1/s ⁻¹)	6.228	0.999 72	1.44	1.11
	E1/(kJ/mol)	127.2			
R3	lg (A1/s ⁻¹)	6.492	0.999 19	4.15	1.11
	E1/(kJ/mol)	132.6			
D2	lg (A1/s ⁻¹)	11.385	0.984 71	77.99	1.11
	E1/(kJ/mol)	209.2			

5. 结论

动力学分析与动力学参数间具有密切的联系，其分析难度在于单曲线所包含的信息较少 [24]。这样，尽管有较好的拟合(相关系数>0.999)，动力学参数也有相当高的置信区间 [15]。通过多曲线分析，利用不同速率升温，或者不同温度下的恒温测试，将其综合成一个分析，就可获得样品在广泛的反应区域内的反应行为。利用这些丰富、有效的作息与单曲线比较，即可提高反应类型间的可识别性。

毫无疑问，恒温测试的优势在于时间和温度的完全分离。但是，从快速升温到恒温转变的测试中常常会出现问题。假如自催化活化反应被忽略掉，则最高转化率直接依赖于转变范围。相反，动态测试可以使反应具有良好的开始和结束：开始时最初的反应不是很剧烈，和大多数情况一样，升高温度至反应结束。另外，这种类型的测试与仪器的炉体相适应。

根据前面所述：升温速率的变化至少有 5 种，3-4 次测试就可满足要求。对于复杂情况，如果需要，升温速率的范围和测试的次数均应该增加。需强调的是：以不同升温速率测试的结果使得竞争反应更具有可分辨性。

综上所述，多元分析以其良好的分辨能力，优异的动力学模型，从而增加其时间和温度范围的有效性。对于恒温或者特殊的温度程序，多元分析是非常重要的处理方法，完全满足置信水平。同时，在热效应的动力学分析中，多步反应路径的分析要求也可以实现。

参考文献:

1. H. Mauser: 'Formale Kinetik', Bertelsmann Universitätsverlag, Düsseldorf 1974
2. H.J. Flammersheim, N. Eckardt, J. Opfermann: Thermochim. Acta **229** (1993) 281
3. J. Málek, J. Šestak, F. Rouquerol, J. Rouquerol, J. Criado, A. Ortega: J. Thermal Anal., **38** (1992) 71
4. M. Maciejewski: J. Thermal Anal., **38** (1992) 51

5. J. Opfermann, G. Wilke, W. Ludwig, S. Hagen, M. Gebhardt, E. Kaisersberger in 'Thermische Analyseverfahren in Industrie und Forschung', VI. Herbstschule Meisdorf 14.- 18. Nov. 1988, published by Friedrich-Schiller-Universität 1991, ISBN 3-86007-018-5
6. M. E. Brown: 'Introduction to Thermal Analysis. techniques and Applications', Chapman and Hall, London, New York 1989
7. M. E. Brown, D. Dollimore, A. K. Gallway in 'Comprehensive Chemical Kinetics', Vol. 22, Reactions in Solid State, ed. C. h. Bamford and C. F. Tipper, Amsterdam 1980, p. 57
8. A. I. Lesnikovich, S. V. Levchik: J. Thermal Anal. **27** (1983) 85
9. A. I. Lesnikovich, S. V. Levchik, V. S. Guslev: Thermochim. Acta **77** (1984) 357
10. S. Bourbigot, R. Delobel, M. Le Bras, D. Normand: J. Chim. Phys. **90** (1993) 1909
11. E. Kaisersberger, J. Opfermann: Thermochim. Acta **187** (1991) 151
12. E. Kaisersberger, J. Opfermann: Laborpraxis **4** (1992) 360
13. J. Opfermann: Proceedings of ESTAC 6, Grado /Italy, p. 219
14. J. Opfermann, F. Giblin, J. Mayer, E. Kaisersberger: American Laboratory **Febr. 1995**, 34
15. G. Pokol, S. Gal, R. Pungor: Anal. Chim. Acta **175** (1985) 289
16. J. P. Elder: Thermochim. Acta **95** (1985) 41
17. J. M. Criado, A. Ortega: J. Thermal Anal., **29** (1984) 1075
18. M. E. Brown: J. Thermal Anal., **49** (1997) 17
19. J. M. Criado, A. Ortega, F. Gotor: Thermochim. Acta, **157** (1990) 171
20. J. Madarasz, G. Pokol, S. Gal: Proceedings of ESTAC 6, Grado /Italy, p. 180
21. T. Ozawa. Bull. Chem. Soc. Japan **38** (1965) 1881
22. J. Flynn, L. A. Wall: Polym. Lett., **4** (1966) 232
23. J. Opfermann, E. Kaisersberger: Thermochim. Acta **11** (1992) 167
24. J. Šestak: Thermophysical Properties of Solids, Academia, Prag 1984
25. S.- D. Christian, E. R. Tucker: Internat. Laboratory **March 1984** 10
26. H. J. Flammersheim: private communication
27. G. Engeln-Müllges, F. Reuter: 'Formelsammlung zur Numerischen Mathematik', Bibliographisches Institut & F.A.Brockhaus AG, Mannheim 1991 ISBN 3-411-15003-3
28. J. Opfermann: Rechentechnik/Datenverarbeitung **22.3** (1985) 26
29. J. Opfermann: Manual of the Program NETZSCH Thermokinetics, Version 1998
30. D. Rasch, G. Herrendörfer, J. Bock, K. Busch: Verfahrensbibliothek - Versuchsplanung und -auswertung, VEB Deutscher Verlag Landwirtschaftsverlag Berlin, Berlin 1981, p. 1105
31. H-W. Jank, A. Meister: Kulturpflanze **30** (1982) 30