

### УЛУЧШЕНИЕ ДОСТОВЕРНОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ПРИРОДНЫХ СРЕД

**В. П. Дмитриков**

Полтавская государственная аграрная академия  
ул. Сковороды, 1/3, г. Полтава, 36003, Украина. E-mail: dmvp1@mail.ru

**Т. Ф. Козловская**

Кременчугский национальный университет имени Михаила Остроградского  
ул. Первомайская, 20, г. Кременчуг, 39600, Украина. E-mail: kozlovskaya5819@gmail.com

На примере алкилнафталинов и алкилхинолинов рассмотрены сорбционно-структурные корреляции, основанные на зависимостях между хроматографическим удерживанием и физико-химическими (структурными) характеристиками. Корреляции хроматографического удерживания с молекулярными характеристиками аналитов необходимы для правильного выбора хроматографической системы, надежного определения компонентов сложных смесей при их идентификации. Уравнения линейной регрессии, предложенные для априорного описания хроматографических свойств, имеют общий характер, одинаковые дескрипторы и высокую достоверность. Полученные результаты позволяют использовать уравнения линейной регрессии для эколого-аналитического контроля загрязнителей в составе систем экологического мониторинга при отсутствии эталонов.

**Ключевые слова:** алкилнафталины, алкилхинолины, высокоэффективная жидкостная хроматография, загрязнители природной среды, корреляционные уравнения.

### ПОЛПШЕННЯ ДОСТОВІРНОСТІ ХРОМАТОГРАФІЧНОЇ ІДЕНТИФІКАЦІЇ ОРГАНІЧНИХ ЗАБРУДНЮЮЧИХ РЕЧОВИН ПРИРОДНИХ СЕРЕДОВИЩ

**В. П. Дмитриков**

Полтавська державна аграрна академія  
вул. Сковороди, 1/3, м. Полтава, 36003, Україна. E-mail: dmvp1@mail.ru

**Т. Ф. Козловська**

Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського  
вул. Першотравнева, 20, м. Кременчук, 39600, Україна. E-mail: kozlovskaya5819@gmail.com

На прикладі алкілнафталінів і алкілхінолінів розглянуто сорбційно-структурні кореляції, що ґрунтуються на залежностях між хроматографічним утримуванням і фізико-хімічними (структурними) характеристиками. Кореляції хроматографічного утримування з молекулярними характеристиками аналітів необхідні для вірного вибору хроматографічної системи, надійного визначення компонентів складних сумішей при їх ідентифікації. Рівняння лінійної регресії, запропоновані для априорного опису хроматографічних властивостей, мають загальний характер, однакові дескриптори і високу достовірність. Отримані результати дозволяють використовувати рівняння лінійної регресії для еколого-аналітичного контролю забруднювачів у складі систем екологічного моніторингу за відсутності еталонів.

**Ключові слова:** алкілнафталіни, алкілхіноліни, високоефективна рідинна хроматографія, забруднювачі природних середовищ, кореляційні рівняння.

**АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ.** Существует причинно-следственная связь между количеством техногенных выбросов органических веществ (антропогенными изменениями в окружающей среде) и численностью населения отдельных регионов планеты. Вследствие этого, идентификация микропримесей техногенных загрязнителей в природных средах является главной задачей экологического мониторинга [1, 2]. Совершенствование системы экологического мониторинга техногенных загрязнителей необходимо для изучения и улучшения экологической обстановки в Украине, а также оценки экологического риска [3], что имеет важное социальное значение.

Критический обзор опубликованных исследований свидетельствует о том, что проблема обнаружения микропримесей органических загрязнителей в окружающей среде в отсутствии стандартов остается нерешенной. Поэтому актуальной задачей настоящего времени является развитие методологии фи-

зико-химических измерений, что может значительно расширить их прикладные возможности с получением достоверной информации о загрязнителях компонентов окружающей природной среды [4].

Прогресс в практическом использовании хроматографических методов состоит в переходе от сравнительно простых к более сложным многокомпонентным системам (процессам) измерений, позволяющим получать непосредственную информацию о загрязнителях природной среды [5, 6].

Таким образом, актуальность данного исследования определяется необходимостью повышения точности анализа, расширения области их применения и перенесения на новые многокомпонентные и микропримесные количества, смешанные и организованные системы [7].

Значительные успехи в качественном анализе органических веществ достигнуты при использовании масс-спектральных методов анализа [8], а также сорбционно-структурных корреляций, основанных

на зависимостях между хроматографическим удерживанием и физико-химическими (структурными) характеристиками анализируемых соединений. Корреляции хроматографического удерживания с молекулярными характеристиками аналитов составляют основу выбора хроматографической системы и имеют большое значение для идентификации сложных смесей соединений.

Принцип линейности свободных энергий в хроматографии является основой корреляционных соотношений «структура–удерживание» (КССУ). В обобщенном виде этот принцип охватывает линейные соотношения между логарифмами констант скоростей и равновесий двух различных реакционных серий при одинаковых условиях (изменениях условий) реакций.

Исходное положение КССУ составляет принцип аддитивности свободных энергий межмолекулярных взаимодействий аналитов с неподвижной фазой или адсорбентом.

Второй подход базируется на линейной зависимости изменений свободной энергии от изменения энтальпии при условии, что характеры рассматриваемых явлений довольно близки [9].

Предполагают, что параметры хроматографического удерживания пропорциональны изменению свободной энергии между аналитом, подвижной и неподвижной фазами. Описывают их уравнениями линейной регрессии, учитывая случайные корреляции, которые оценивают с точки зрения физического смысла дескрипторов, входящих в состав уравнений. Вклад независимых переменных в уравнение КССУ будет наиболее значительным, если дескрипторы проявляют ортогональные свойства, т.е. их описательные характеристики принципиально различны [10].

Другим критерием достоверности корреляционных уравнений является согласованность расчетных и действительных величин, которую оценивают методами математического моделирования с привлечением описательных характеристик. На примере алкилнафталинов и алкилхинолинов – загрязнителей воздушной среды коксохимических производств – продемонстрированы возможности уравнений, обеспечивающих достоверность КССУ для описания серии данных, описывающих хроматографическое удерживание. Эти уравнения содержат информацию о многочисленных индивидуальных хроматографических системах и интерпретированы по многим параметрам, в частности высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Статистически КССУ обусловлены связью между хроматографическими параметрами, установленными для структурно различающихся рядов аналитов в приведенной системе разделения и дескрипторами, подсчитанными для определения структурных различий среди изучаемых аналитов. В результате получаем новое химическое видение хроматографии с точки зрения физической термодинамики.

Предыдущие примеры использования КССУ для

объяснения зависимости удерживания от химической структуры реагентов только недавно были пересмотрены. Выводы разных авторов относительно молекулярного механизма в хроматографических системах принципиально сходятся.

Количественные сравнения усложняются тем, что представленные КССУ собраны для различных наборов серий аналитов. В таком случае становится целесообразным спроектировать модельный ряд тестируемых аналитов, которые можно было бы затем направить на индивидуальные анализы КССУ, нацеленные на изучение механизма хроматографических разделений.

При обработке данных необходимо учитывать их согласованность с основными статистическими данными множественной регрессии, т.е. минимальную корреляцию среди отдельно взятых дескрипторов структуры аналитов внутри ряда. Вместе с тем, выигрывая при моделировании в упрощенности и доступности, проигрываем в точности (дескрипторы хроматографического процесса, включая аналиты, должны обеспечить широкую сферу практического применения) [10].

В итоговое уравнение КССУ должны быть включены наиболее важные дескрипторы (99,9 % достоверности). Коэффициент множественной корреляции должен приближаться к 0,99. Стандартная погрешность вычисления –  $s$  и параметра удерживания ВЭЖХ –  $\log k$  – должна быть менее 0,25.

Дополнительно, ряды аналитов должны быть настолько большими, чтобы не только исключить случайную корреляцию, но и сэкономить время и усилия для хроматографических и структурных анализов. Число аналитов должно быть в среднем 15–18, они должны быть легкодоступны и не вызывать при хроматографических определениях технических сложностей. Учитывая все вышесказанное, из огромного количества рядов аналитов были отображены два модельных ряда для анализов КССУ.

Цель работы – на примере алкилнафталинов и алкилхинолинов рассмотреть сорбционно-структурные корреляции, основанные на зависимостях между хроматографическим удерживанием и физико-химическими (структурными) характеристиками загрязнителей в составе систем экологического мониторинга при отсутствии эталонов.

#### МАТЕРИАЛ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.

В настоящий момент в хроматографических системах с молекулярным механизмом, наиболее часто описываемым в анализах КССУ, используют метод сольватохромного сравнения, для корреляции параметров удерживания ( $\log k'$ ) со свойствами аналитов и свойствами системы.

Полагают, что химическое свойство молекулы – это сочетание свойств атомов и стерического состава данной молекулы.

Структура в целом одновременно влияет на дипольность либо поляризуемость молекулы, кислотность водородной связи, ее основность и способность молекулы аналита «вписываться» простран-

ственной структурой в полость и взаимодействовать с дисперсионной средой.

С учетом этого был спроектирован модельный ряд аналитов для проверки методом жидкостной хроматографии.

Аналиты для изучения были отобраны с условием не только получения широкого диапазона значений отдельных дескрипторов структуры, но также для обеспечения надежных точек максимумов и линейности ( $R \geq 0,99$ )  $\log k'$  при варьировании содержания модификатора в элюенте.

Следует отметить, что основные дескрипторы имеют эмпирическую природу и доступны для соединений различного строения и природы. Исходя из литературных источников и собственного опыта нами предложено уравнение, включающее легкодоступные с помощью ПК дескрипторы структуры аналитов:

$$\log k_w = k_1 + k_2\mu + k_3\delta_{min} + k_4A_{was},$$

где  $\mu$  – общий дипольный момент молекулы аналита;  $\delta_{min}$  – остаточный электронный заряд наиболее отрицательно заряженного атома;  $A_{was}$  – гидрофильная площадь поверхности молекулы по Ван дер Ваальсу;  $k_1-k_4$  – коэффициенты регрессии.

Коэффициенты регрессии отражают различия значений коэффициентов распределения на стационарной и подвижной фазах.

Уравнения КССУ, полученные от предложенного модельного ряда аналитов, представляют рационализацию механизма хроматографических разделений. Они также могут помочь объективно и количественно дифференцировать индивидуальные системы подвижных и неподвижных фаз. Данные наших экспериментов согласуются с данными других исследователей.

Для хроматографических определений метил- и диметилнафталинов, метил- и диметилхинолинов использовали высокоэффективный жидкостной хроматограф Милихром А-02 с ультрафиолетовым детектором.

Исследования модельного ряда аналитов выполняли на колонках из нержавеющей стали диаметром 2x75 мм, обращенно-фазного типа С8 и С18 (5 мкм) эффективностью до 6000 т.т.

Использовали водные растворы метанола и ацетонитрила, подвергнутые дополнительной очистке, в изократическом режиме. Скорость элюирования 1,2 мл/мин. Неудерживаемый компонент – нитрит натрия.

В процессе тестирования определяли линейные взаимозависимости между  $\log k'$  и объемным процентом органического растворителя в элюенте.

При моделировании молекул по полумпирической методике использованы программы HyperChem и ChemPlus. В результате получены необходимые химические дескрипторы и дескрипторы структуры, оценена их взаимная корреляция.

Группы алкилнафталинов и алкилхинолинов

рассматривали с учетом всех формальных требований статистики.

Обязательными условиями эксперимента были исключение случайных корреляций и проявления противоречий между уравнениями.

*Результаты и обсуждение.*

$\log k_w$  – представляют как стандартизованный параметр удерживания, наиболее легко доступный по сравнению с любым другим изократным  $\log k'$ . Он зависит от органической природы модификатора, откуда следует, что данные  $\log k_w$  для аналитов получают на той же колонке с использованием систем метанол-вода. Эти данные отличны от данных, полученных от систем «ацетонитрил-вода», но оба значения будут характеризовать используемую колонку [11].

Положительные значения  $\log k_w$  обусловлены более сильным тяготением аналита к лиганду (и адсорбирующимся компонентам элюента), чем к элюенту. Однако, дисперсионное притягивание к ацетонитрилу –  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$  – сильнее, чем к метанолу ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), вследствие отличия в распределении электронных плотностей, а соответственно, различного частичного разделения зарядов в этих молекулах.

Отсюда, эффекты возрастания удерживания  $V_x$  на той же колонке более значимы (выше  $k_d$ ) в системах «метанол-вода», нежели в системах «ацетонитрил-вода» (ниже  $k_d$ ).

Если сравнить значение для  $k_d$  для С8 и С18 фаз той же системы элюирования, следует отметить тенденцию к повышению  $k_d$  на С18 фазе. Как и следует из значений коэффициента  $k_d$ , при протонированной основности аналитов влияние на удерживание является отрицательным при взаимодействиях аналита – акцептора водородной связи и неполярного обратно-фазного лиганда, с одной стороны, с полярными компонентами элюента, являющимися активными донорами водородной связи. В случае с этой же фазой, более сильный эффект снижения удерживания наблюдается для элюентов в системах «метанол-вода» и «ацетонитрил-вода». Это согласуется с разностью дополнительного свойства – кислотности водородной связи – для ацетонитрила и метанола, равной 0,07 и 0,43 соответственно [5].

Сравнивая значения  $k_3$  для разных колонок одной системы элюирования, можно отметить эффект снижения удерживания в большей степени для С18, чем для С8 колонок. Это свидетельствует о том, что С8 является более сильным донором водородной связи, нежели С18 фаза, что может быть обусловлено более легкой доступностью аналитов для силанольных групп покрытых стационарной фазой С8.

Коэффициент  $k_2$  находится при параметре кислотности водородной связи аналита. Он имеет отрицательное значение, так как отрицателен чистый эффект удерживания взаимодействий аналита донора водородной связи и неполярного стационарно-фазного лиганда, с одной стороны, и полярными компонентами элюента, являющимися сильными акцепторами водородной связи, с другой. В случае

системы «метанол–вода» эффект снижения удерживания элюента выше, чем для системы «ацетонитрил–вода». Это связано с разностью в основности водородной связи ацетонитрила и метанола, которая составляет 0,32 для ацетонитрила и 0,47 для метанола.

Следует признать наиболее важными при расчетах удерживания следующие параметры структуры: гидрофильная площадь поверхности молекулы  $A_{was}$ , общий дипольный момент  $\mu$  и наибольший частичный отрицательный заряд молекулы аналита  $\delta_{min}$ . Как и предполагалось, положительный показатель удерживания зависит от параметра  $A_{was}$ . Этот параметр связан со способностью аналита принимать участие в дисперсионных взаимодействиях «лондонского» типа. Очевидно, эти взаимодействия сильнее между аналитом и вместительным лигандом стационарной фазы, чем между аналитом и небольшой молекулой элюента.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что значение  $A_{was}$  равноценно значению  $V_x$ , но в отличие от него легче рассчитывается. Параметр  $A_{was}$  даже может выступать как более подходящий чем  $V_x$  дескриптор свойств аналитов, выступающий при дисперсных взаимодействиях. В отличие от  $V_x$ , коэффициент при  $A_{was}$ , заметно расходится на С8 и С18 фазах.

Коэффициент  $k_2$  показывает, что эффект удерживания аналита отрицательный и обуславливается общим дипольным моментом  $\mu$ . Это можно объяснить тем, что диполь–диполь и диполь – наведенный диполь сильнее между аналитом и полярными молекулами элюента, нежели между тем же аналитом и неполярными углеводородами на стационарных фазах.

Следует предположить, что  $\delta_{min}$  дифференцирует аналиты по их донорно–акцепторным свойствам относительно к водородной связи и способностям принимать участие в передаче заряда при межмолекулярных взаимодействиях. Однако, чем выше абсолютное значение параметра  $k_3 \cdot \delta_{min}$ , тем менее удерживаемым можно считать аналит.

Было показано, что даже с чистым водным элюентом градиент  $d(\log k)/d(\log P)$  для фаз С18 ниже, чем для всех остальных. Из этого утверждения можно сделать вывод, что наиболее приемлемым для октанола на стационарной фазе будет приближение  $k_2$  к 1. Для метанол–сольватированной фазы С18 более приемлем октанол, чем для аналогичной сольватированной фазы С8.

Различия значений коэффициентов  $k_2$  могут быть объяснены следующими наблюдениями: в обращенно-фазной ВЭЖХ органические модификаторы поразному сольватируют углеводородсодержащие стационарные фазы. Так как ацетонитрил сильнее низших спиртов, возрастание силы элюента связано с возрастанием количеств ацетонитрила в подвижной фазе. Кроме того, следует учитывать склонность к сольватированию аналита на стационарной фазе в присутствии ацетонитрила, которая будет менее продуктивна, чем в случае возрастания concentra-

ций метанола. Кроме того, данные  $\log k_{ns}$ , экстраполированные от систем «метанол–вода» выше, чем соответствующие данные от систем «ацетонитрил–вода».

**ВЫВОДЫ.** В настоящей работе рассмотрены принципы значимых хемометрических анализов, а содержащаяся информация о структуре согласована с длиной рядов аналитов. Использование анализов с применением КССУ процессы удерживания выступают как основные межмолекулярные взаимодействия между аналитом и хроматографической системой.

Уравнения линейной регрессии, предложенные для априорного описания хроматографических свойств алкилнафталинов и алкилхинолинов, носят общий характер, имеют одинаковые дескрипторы и высокую достоверность.

Коэффициенты уравнений для водных растворов метанола и ацетонитрила отличаются незначительно, что объяснимо структурой аналитов, составом элюентов, распределением электронных плотностей в соответствующих молекулах и возможным образованием комплексов между аналитами и элюентами.

Полученные результаты позволяют использовать уравнения линейной регрессии для эколого-аналитического контроля загрязнителей в составе систем экологического мониторинга при отсутствии эталонов.

При анализе многокомпонентных смесей техногенных загрязнителей неизвестного состава в помощь ВЭЖХ целесообразно использовать спектральные методы в сочетании с компьютерной идентификацией и моделированием экологических ситуаций [12, 13].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Скубилин М.Д. Электронная экспертиза экологического мониторинга // Инженерная экология. – 2001. – № 3. – С. 54–60.
2. Rana, M.S., Smano, V., Ancheyta, J., Diaz, J.A.I. A view of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua // Fuel. – 2007. – No. 86. – PP. 1216–1231.
3. Bordean D.M. Mathematical model for environmental contamination risk evaluation // Journal of Food, Agriculture and Environment. – 2010. – Vol. 8 (2). – PP. 1054–1057.
4. Сальникова Е.В. Физико-химические методы исследования объектов окружающей среды (Обзор) // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. – 2016. – № 8. – С.32–36.
5. 100 лет хроматографии / Отв. ред. Б.А. Руденко. – М.: Наука, 2003. – 739 с.
6. Namesnik J. Monitoring and analytics of atmospheric air pollution // Polish journal of environmental studies. – 2002. – Vol. 11, no. 3. – PP. 211–218.
7. Посудін Ю.І. Моніторинг довкілля з основами метрології. – К.: Видавництво НУБІП, 2012. – 426 с.
8. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия для анализа объектов окружающей среды. – М.: Техносфера, 2013. – 632 с.
9. Другов Ю.С., Родин А.А. Газохроматографи-

ческая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы: практическое руководство. – СПб.: Тега, 1999. – 622 с.

10. Дмитриков В.П., Набивач В.М. Сорбционно-структурные корреляции гетероциклических азотистых соединений в жидкостной хроматографии // Кокс и химия. – 2002. – № 1. – С. 22–25.

11. Березкин В.Г. Хроматография: перспективы

развития // Российский химический журнал. – 2000. – № 3. – С. 115–122.

12. Вершинин В.И., Дерендяев Б.Г., Лебедев К.С. Компьютерная идентификация органических соединений. – М.: Академкнига, 2002. – 197 с.

13. Ковальчук П.И. Моделювання і прогнозування стану навколишнього середовища. – К.: Либідь, 2003. – 208 с.

## IMPROVEMENT OF RELIABILITY OF CHROMATOGRAPHY IDENTIFICATION OF ORGANIC POLLUTANTS OF ENVIRONMENTS

**V. Dmitrikov**

Poltava State Agrarian Academy

vul. Skovorody, 1/3, Poltava, 36003, Ukraine. E-mail: dmvp1@mail.ru

**T. Kozlovskaya**

Kremenchuk Mykhailo Ostrohradskyi National University

vul. Pershotravneva, 20, Kremenchuk, 39600, Ukraine. E-mail: kozlovskaya5819@gmail.com

**Purpose.** The authors consider cause-and-effect relations between the amount of anthropogenic emissions of organic substances (anthropogenic changes in the environment), the population of individual regions of the planet and their mutual influence. Therefore, the identification of trace contaminants of anthropogenic pollutants in natural environments is the main objective of environmental monitoring, the improvement of which is necessary to reduce the level of environmental hazards, as well as to assess the degree of environmental risk of each pollutant separately and in general.

**Methodology.** The authors apply the sorption-structural correlation based on the dependencies between chromatographic retention and the physicochemical (structural) characteristics of complex mixtures of substances. **Results.** Numerical values of the correlation of chromatographic retention with the molecular characteristics of the analytes for the correct choice of the chromatographic system, reliable determination of the components of complex mixtures in their identification have been obtained. **Originality.** The equations of linear regression for a priori description of chromatographic properties, having a general character, identical descriptors and high reliability have been derived. **Practical value.** The obtained results allow to use the linear regression equations for environmental-analytical control of pollutants in the system of environmental monitoring in the absence of standards. References 13.

**Key words:** alkyl naphthalenes, alkylquinolines, high performance liquid chromatography, environmental pollutants, correlation equations.

### REFERENCES

1. Skubilin, M.D. (2001), "Electronic examination of the ecological monitoring", *Engineering ecology*, no. 3, pp. 54–60.

2. Rana, M.S., Smano, V., Ancheyta, J., Diaz, J.A.I. (2007), "A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua", *Fuel*, vol. 86, pp. 1216–1231.

3. Bordean, D.M. (2010), "Mathematical model for environment contamination risk evaluation", *Journal of Food, Agriculture and Environment*, vol. 8, no. 2, pp. 1054–1057.

4. Sal'nikova, E.V. (2016), "The physical and chemical methods of environment objects research (review)", *Questions of biological, medical and pharmaceutical chemistry*, no. 8, pp. 32–36.

5. *100 let hromatografii / Otv. red. B.A. Rudenko* (2003) [100 years of chromatography], ed. B.A. Rudenko, Science, Moscow, Russia.

6. Namesnik, J. (2002), "Monitoring and analytics of atmospheric air pollution", *Polish journal of environmental studies*, vol. 11, no. 3, pp. 211–218.

7. Posudin, Yu.I. (2012), *Monitoring dovkillya z osnovami metrologiyi* [Monitoring of environment with bases of metrology], NUBIP, Kiev, Ukraine.

8. Lebedev, A.T. (2013), *Mass-spektrometriya dlya analiza ob'ektov okruzhayushey sredy* [Mass-spectrometry for the analysis of objects of environment], Technosphere, Moscow, Ukraine.

9. Drugov, Yu.S., Rodin, A.A. (1999), *Gazohromatograficheskaya identifikatsiya zagryazneniy vozduha, vody i pochvy: prakticheskoe rukovodstvo* [Gas-chromatography identification of contaminations of air, water and soil: practical guidance], Teza, Spb., Russia.

10. Dmitrikov, V.P., Nabivach, V.M. (2002), "Sorption-structure correlations of heterocyclic nitrous compounds in a liquid chromatography", *Coke and Chemistry*, no. 1, pp. 22–25.

11. Berezkin, V.G. (2003), "Chromatography: prospects of development", *Russian Chemistry Journal*, no. 3, pp. 115–122.

12. Vershinin, V.I., Derendyaev, B.G., Lebedev, K.S. *Kompyuternaya identifikatsiya organicheskikh soedineniy* [Computer authentication of organic compounds], Akademkniha, Moscow, Russia.

13. Koval'chuk, P.I. (2003), *Modelyuvannya i prognozuvannya stanu navkolishnogo seredovischa* [Design and prognostication of the state of environment], Libid', Kiev, Ukraine. Стаття надійшла 25.01.2017.

Стаття надійшла 23.02.2017.