

УДК 53.082.7

Оригинальная статья

АНАЛИЗ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ РАЗМЕРОВ НАНОЧАСТИЦ

Г.И. Свердлик, А.Ю. Атаева, А.Р. Атаев, Е.А. Хадзарагова, Л.Т. Вазиева

*ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт
(государственный технологический университет)»*

362021, Россия, РСО-Алания, Владикавказ, ул. Николаева, 44

angelaak@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.358

Аннотация: В представленной работе рассмотрены методы определения размеров наночастиц различными способами. Определен эффективный метод нахождения возможных вариантов. Содержатся сведения о многообразии этих методов и о приёмах их реализации. Выбрана и проанализирована информация по различным методам и исследованиям. Рассмотрены принципиально отличающиеся методы нахождения размеров наночастиц. Одними из перспективных методов являются бесконтактные (оптические). Подвергнуты анализу и приведены диапазоны крупности исследуемых частиц при использовании методов: оптической микроскопии, электронной микроскопии, сканирующей зондовой микроскопии. Описаны принципы работы и возможные схемы установок для изучения исследуемого материала. Более подробно освещен седиментационный метод с применением центрифугирования и рентгеновского принципа детекции. Отмечены его преимущества перед другими методами. Приведены примеры его использования на экспериментальной установке, позволяющей получать дифференциальные и интегральные характеристики в различных базисах, которые позволяют анализировать распределение частиц по крупности при гранулометрическом исследовании материалов, включая наноматериалы.

Ключевые слова: наночастицы, седиментационный метод, седиментометр, гравитационная седиментация, центрифугирование, дифференциальные и интегральные кривые.

1. Введение

Развитие человеческого общества до определенных этапов не нарушало экологического равновесия. Однако с развитием индустрии происходят ее существенное влияние, а порой и непоправимое воздействие на природные процессы.

Для охраны окружающей среды, и в первую очередь здоровья человека, нужно более пристально уделять внимание качеству воздуха. Особенно интерес вызывают исследования дисперсных систем: человеческая деятельность, как правило, сопровождается выбросами в окружающую среду пыли и образованием различных дисперсных систем, имеющих необычные физические свойства, которые можно практически применять в современных устройствах [1].

В воздухе содержатся различные частицы, многие из которых мы видим, но большинство из них не видны невооруженным глазом. Это мелкодисперсные частицы, состоящие из различных веществ. Они появляются от работы различных предприятий, от автомобильных

выхлопных газов, из вентиляционных труб, от различных загрязняющих веществ. Туманы, аэрозоли и различные смоги над городами - это и есть скопление тонкодисперсных частиц. В их состав могут входить оксиды серы, азота, угарный газ, диоксид углерода, радиоактивные элементы и другие вещества, наносящие вред человеку. Однако многие специфические свойства наночастиц, как и в любой сфере имеют и положительную сторону. Высокодисперсные порошки, эмульсии, аэрозоли могут быть применены в наномедицине, бытовой технике, аудио и видео системах, мобильных телефонах и компьютерах.

Исходя из этого, уловленные наночастицы в воздухе могут представлять собой ценное сырье, которое предоставляет возможность вторичного применения их в производстве [2]. Поэтому актуальны методы определения размеров частиц.

1. Методы определения размеров наночастиц

Рассмотрим общие методы для исследования размерных параметров наночастиц. Для частиц размерами >100 мкм (крупных) используется ситовой анализ, проводимый за счет подбора сит с нужными размерами отверстий. Для средних частиц размерами до 1–8 мкм применяется электронная просеивающая микроскопия и статическое светорассеяние. Если в порошках имеются наночастицы, используются методы: электронная сканирующая микроскопия, рентгенография, нейтрография, низкотемпературная адсорбция, динамическое светорассеяние и другие. Все они практически определяют небольшой диапазон размера частиц в пределах $20 \div 80$ нм [3, 4]. Есть методы – динамическое светорассеяние и лазерная дифракция, которые не выполняют надежных измерений мелких частиц из-за физических ограничений.

Рассмотрим некоторые методы и приборы подробнее [5, 6].

Методы седиментации основаны на зависимости скорости осаждения частиц под действием силы тяжести от их размера. Устройство для измерения размеров частиц методом седиментации называется седиментометром. В процессе седиментации измеряется зависимость массы осевших частиц от времени, т.е. находится функция накопления осадка. При сопоставлении результатов седиментометрических анализов с результатами, получаемыми другими методами, следует иметь ввиду, что размеры частиц, условно называемых диаметрами, будут совпадать только при частицах строго шарообразной формы.

Бесконтактные методы (оптические) являются наиболее перспективными методами. Как правило, требуют сложную и дорогостоящую аппаратуру, но зачастую являются единственным

решением этих задач.

Оптические методы измерения относятся к методам, основанным на эффектах взаимодействия вещества с электромагнитным излучением оптического диапазона (шкалы электромагнитных волн от 10 нм до 1 мм).

В результате взаимодействия электромагнитного излучения с веществом может измениться:

- энергия вращения молекулы и колебательная энергия молекулы (спектрометрия комбинационного рассеяния, микроволновая, инфракрасная спектрометрия);

- энергия обобщённых электронов в молекуле (спектрофотометрия, люминисцентный анализ) или локализованных на атоме валентных электронов (атомно-абсорбционная спектрометрия, атомная флуориметрия), внутренних электронов (рентгеновская спектрометрия);

- магнитный и электрический моменты ядер (методы ядерного магнитного резонанса) и электронов (методы электронного парамагнитного резонанса).

Оптический диапазон шкалы электромагнитных волн подразделяют по эффектам взаимодействий на области, следующим образом:

- дальняя инфракрасная область – 50...1000 мкм;
- средняя инфракрасная область – 2,5...50 мкм;
- ближняя инфракрасная область – 0,75...2,5 мкм;
- видимая область – 400...750 нм;
- ультрафиолетовая область – 200...400 нм;
- дальняя ультрафиолетовая область – 10...200 нм.

Оптическая микроскопия. Оптический или световой микроскоп это система из двух ступеней увеличения – объективом и окуляром с общим увеличением микроскопа равным произведению увеличения объектива на увеличение окуляра, с разрешающей способностью оптического микроскопа порядка 0,2–0,3 мкм.

Для определения мелких частиц, необходимо увеличить разрешающую способность микроскопа, применением света с меньшей длиной волны и увеличением апертуры объектива, или применив для освещения свет с более короткой длиной волны, используя светофильтры с различным спектральным пропусканием (зеленый $\lambda = 520$ нм, синий $\lambda = 455$ нм и др.). При использовании ультрафиолетового света можно добиться разрешающей способности до 0,1 мкм.

Электронная микроскопия. На базе электронных микроскопов созданы аналитические комплексы для определения не только размеров, но и формы частиц и элементного фазового состава. С их помощью можно обнаруживать дефекты кристаллической решетки, оценить межплоскостное расстояние. Все эти возможности достигаются при

подключении к электронному микроскопу дополнительных блоков: спектрометра характеристических потерь энергии электронов (EELS – electron energy loss spectroscopy), энергодисперсионного рентгеновского спектрометра (EDS – energy-dispersive X-ray spectroscopy), электронной дифракции (ED – electron diffraction), электронной голографии и др. В Таблице 1 рассмотрены аналитические методы и информация, полученная с их помощью.

Таблица 1. Аналитические методы обработки результатов.

Аналитические методы	Получаемая информация
Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов	Состав, электронная структура, толщина образца
Рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия	Состав, толщина образца, примеси
Электронная микроскопия высокого разрешения	Морфология поверхности, дефекты кристаллической решетки, расположение атомов
Электронная дифракция	Толщина образца, кристаллическая структура и ориентация
Лоренцева электронная микроскопия	Магнитная структура
Электронная голография	Внутренний потенциал, магнитная структура
Сканирующая (растровая) электронная микроскопия	Морфология поверхности
Метод Z -контраста	Состав, расположение атомов

Электронные микроскопы существуют двух типов: просвечивающий электронный микроскоп (ТЕМ – transmission electron microscopy) и сканирующий (растровый) электронный микроскоп (SEM – scanning electron microscope).

Сканирующая зондовая микроскопия. В 80-х годах XX столетия появилась сканирующая зондовая микроскопия. Основой данного метода является исследование поверхности образца с использованием механического зонда, с размером острия зонда порядка 10 нм и расстоянием между зондом и исследуемой поверхностью от 0,1 до 10 нм.

В настоящее время наиболее распространены атомно-силовая и сканирующая туннельная микроскопии.

Помимо этого, в настоящее время используется целый ряд методов анализа дисперсного состава аэрозолей. Все эти методы можно разделить на следующие группы:

- измерение размеров индивидуальных частиц (микроскопический и ультрамикроскопический анализ);
- механическое разделение частиц (фильтрационный и ситовой анализ);

- методы седиментации (седиментометрия), дробное пофракционное оседание, отмучивание, накопление осадка, отбор весовых проб, определение седиментационного градиента, измерение плотности столба суспензии;

- динамические методы – промывание, продувание;

- косвенные методы, основанные на измерении зависящих от размера частиц

- оптических, электрических и других характеристик аэрозольных систем (фотометрия, кондуктометрия и т.д.)

Как отмечено, одним из методов определения размеров мелкодисперсных частиц является электронная микроскопия, однако, большая стоимость, длительная продолжительность проведения измерения не оправдывает этот метод. Поэтому более подробно остановимся на седиментационном методе.

2. Седиментационный метод при исследовании наночастиц

Седиментационный метод не требует коррекции на оптические свойства материала частиц. Основываясь на значениях рентгеновского излучения, которое прямо пропорционально массе частиц в суспензии, можно получить простые и точные измерения. В СКГМИ (ГТУ) имеется прибор Brookhaven BI-XDC, сочетающий в себе два метода нахождения размеров частиц: гравитационную седиментацию (осаждение) и центрифугирование. Данным прибором определяются размеры частиц от 0,01 до 100 мкм.

Для оценки полидисперсности системы и определения процентного содержания заданной фракции, используются интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц дисперсной фазы по размерам [7].

Седиментационный метод реализуется при выполнении закона Стокса (частицы движутся с постоянной скоростью, имея сферическую форму). Поэтому данный метод используется для дисперсионного анализа суспензий, эмульсий, порошков с вышеуказанными размерами. Зависимость между скоростью оседания частиц в жидкой среде и их размерами выражается рядом уравнений, выведенных из теоретических соображений и подтвержденных экспериментально. Для нахождения функции распределения полидисперсных систем существует несколько приемов, вытекающих из анализа процесса совместного оседания частиц различных размеров. Уравнение Стокса выражает зависимость между скоростью оседания микроскопических частиц, их размерами и плотностью и вязкостью дисперсионной среды [8]. Скорость осаждения u по закону Стокса связана с частицами соотношением:

$$v = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta} = \frac{r^2}{k} \quad (1)$$

где r – размер частиц, ρ – плотность частиц дисперсной фазы, ρ_0 – плотность частиц дисперсионной среды, g – ускорение свободного падения, η – вязкость дисперсионной среды, k – константа седиментации.

Для не оседающих частиц, или оседающих крайне медленно под действием силы тяжести из-за небольшого размера или малой плотности, седиментацию проводят в поле центробежных сил с использованием различных центрифуг. Скорость v_c осаждения в центробежном поле определяется как:

$$v_c = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)\omega^2 h}{9\eta} = \frac{r^2}{k} \quad (2)$$

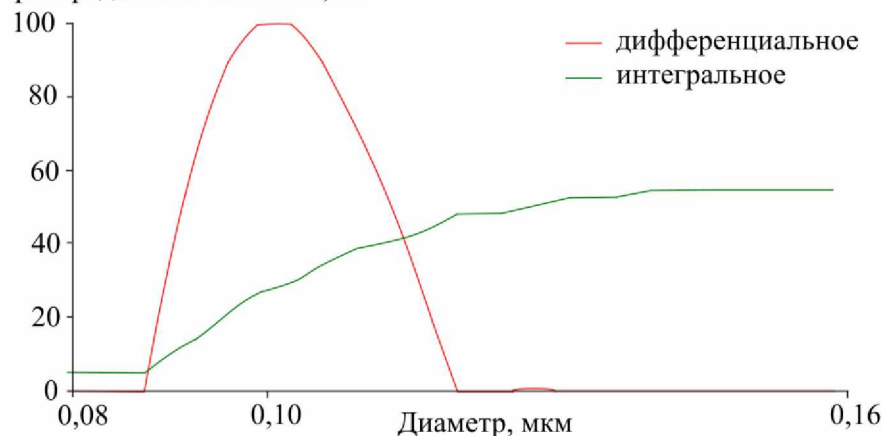
где ω – угловая скорость вращения ротора центрифуги, h – расстояние до центра вращения.

Значительно реже при расчете размеров частиц дисперсных систем используются другие уравнения для скорости оседания частиц в жидкой среде [9, 10]. Их отличия от закона Стокса обусловлены особым характером движения частиц, обычно свойственным грубодисперсной области, а также некоторыми особенностями объектов.

3. Примеры применения седиментационного метода при гранулометрическом исследовании порошков с наночастицами

В одном из исследований (см. рис. 1) анализу был подвергнут порошок окиси никеля для получения дифференциального и интегрального распределений в режиме центрифугирования X (для мелких частиц в диапазоне +0,09–0,43 мкм). Здесь и далее + показывает, что в данном классе все частицы больше +0,09 мкм.

Интегральное и дифференциальное
распределение значений, %



Распределение, %	Размер частиц, мкм
1	–
10	0,090
20	0,096
30	0,103
40	0,112
50	0,128
60	0,288
70	0,337
80	0,370
90	0,401
99	0,430

Рис. 1. Дифференциальное и интегральное распределения частиц порошка окиси никеля.

Прибор также может исследовать гранулометрический состав материала также в режиме G для крупных частиц (>1 мкм).

Дифференциальное распределение показывает количество частиц определенного класса крупности в %, а интегральное – минимальную и максимальную крупность частиц. На рис. 2 приведено дифференциальное распределение частиц по размерам, измеренных в разных базисах:

- определение среднечислового размера N (кривая 1),
- определение среднего размера, взвешенного по поверхности S (кривая 2),
- определение среднего размера по массе или по объему V (кривая 3).

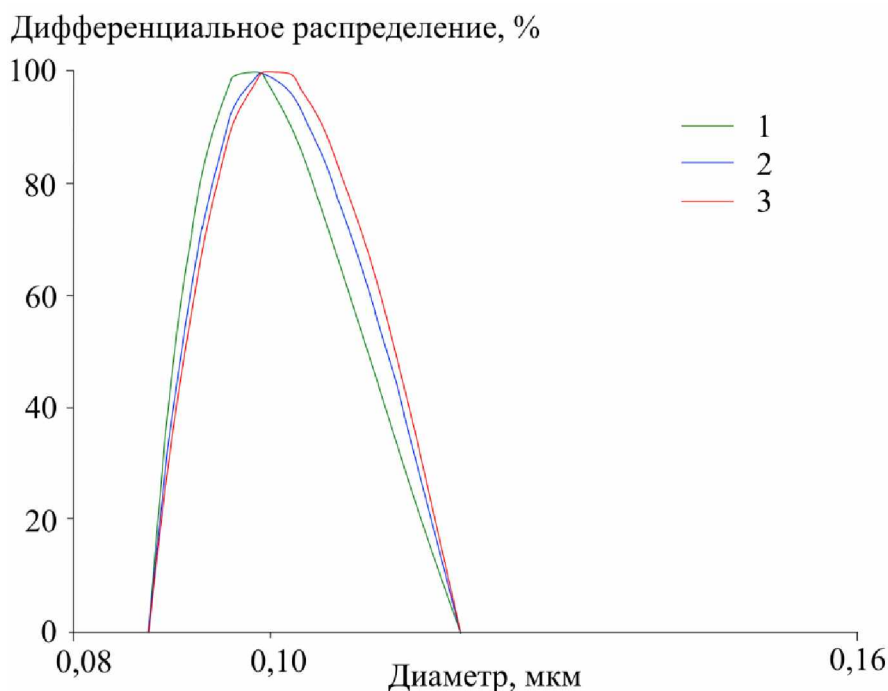


Рис. 2. Дифференциальное распределение частиц порошка окиси никеля по размерам, измеренных в разных базисах: 1 – по числу частиц, 2 – по поверхности частиц, 3 – по объему частиц.

Например, по кривой 1 на рис. 2 максимальное содержание в порошке имеет класс $+0,088-0,359$ мкм. (Справочно: в литературе по грохочению сыпучих материалов принято, что материал, прошедший через сито с отверстиями, называется классом).

На рис. 3 показано интегральное распределение частиц по размерам, проведенных в разных базисах. Для наглядного представления дифференциального и интегрального распределения частиц порошка окиси никеля был выбран одинаковый диапазон диаметров частиц 0,08-0,16 мкм. Реальные кривые интегрального распределения продолжают до значения диаметра 0,43 мкм для всех трех кривых, для которых получены следующие значения $d_{\min} = 0,088$ мкм, $d_{\max} = 0,414$ мкм. Кривая 1 построена

по числу частиц и выходит на уровень 100%, а для кривых 2 и 3 прибор выдает графики в разных базисах, кривая 2 по поверхности частиц и кривая 3 по их объему.

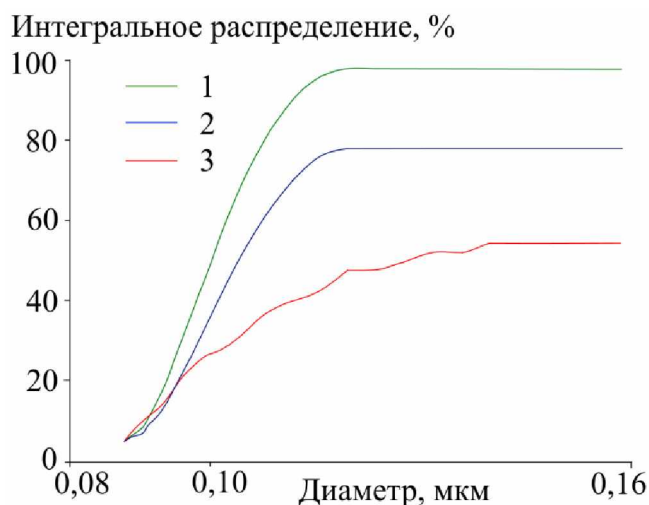


Рис. 3. Интегральное распределение частиц порошка окиси никеля по размерам, измеренных в разных базисах: 1 – по числу частиц, 2 – по поверхности частиц, 3 – по объему частиц.

Как показывают исследования с помощью высокого разрешения распределения частиц, исследуемый порошок окиси никеля является высокодисперсным объектом. Это не всегда учитывается в теоретических оценках, обычно используются приближенные значения.

4. Заключение

На основании сравнительного анализа принципиально различных методов определения крупности наночастиц сделан вывод о перспективности седиметационного метода с гравитационной седиметацией, центрифугированием и рентгеновским принципом детекции. Приведены дифференциальные и интегральные кривые, полученные при гранулометрическом исследовании порошков с наночастицами, которые наглядно показывают особенности распределения частиц по крупности в исследуемом материале. Данный метод может быть рекомендован для использования в промышленности при исследовании наноматериалов.

Работа выполнена с привлечением аппаратуры Центра коллективного пользования научным оборудованием ЦКП НО СКГМИ (ГТУ).

Библиографический список:

1. Пат. 2303479 Российская Федерация, МПК⁷ B01D47/02, B01D3/20. Распределительная тарелка массообменного аппарата для мокрой очистки газа / Свердлик Г.И., Выхребенец А.С., Атаева А.Ю.; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего

профессионального образования Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет) (СКГМИ (ГТУ). – № 2006103168/15; заявл. 03.02.06; опубл. 27.07.07, Бюл. № 21. – 7 с.

2. Сverdlik, Г.И. Исследование параметров для получения пенного режима в струйном барботере / Г.И. Сverdlik, А.С. Вискребенец, Р.Н. Максимов, А.Ю. Атаева // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2017. – Вып. 9. – С. 430-434. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.430.
3. Крушенко, Г.Г. Проблемы определения размеров наночастиц / Г.Г. Крушенко, С.Н. Решетникова // Технологические проблемы и материалы. Вестник СибГАУ. – 2011. – № 2 (35). – С. 167-170.
4. Clarke, A. Microscopy techniques for materials science / A. Clarke, C. Eberhardt. – Boca Raton: CRC Press; – Cambridge: Woodhead Publ., 2002. – 456 p.
5. Shindo, D. Analytical electron microscopy for materials science / D. Shindo, T. Oikawa. – Tokyo: Springer, 2002. – ix, 152 p. DOI: 10.1007/978-4-431-66988-3.
6. Шабанова, Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А. Шабанова В.В. Попов, П.Д. Саркисов. – М.: ИКЦ Академкнига, 2006. – 310 с.
7. Атаева, А.Ю. Современные методы гранулометрического анализа пылевидных материалов, содержащих наночастицы / А.Ю. Атаева, Г.И. Сverdlik, Д. А. Камболов, А.Р. Атаев // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 706-712. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.044.
8. Temam, R. Navier–Stokes equations: theory and numerical analysis / R. Temam. – Bloomington: Indiana University, AMS Chelsea Publishing, 1984. V. 343. 408 p. DOI: 10.1090/chel/343.
9. Hann, D.B. Study of bubbles entrapped into a gas-sheared liquid film / D.B. Hann, A.V. Cherdantsev, B.J. Azzopardi // International Journal of Multiphase Flow. – 2018. – V. 108. – P. 181-201. DOI: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2018.07.001.
10. Xiao, H. Bubble formation in continuous liquid phase under industrial jetting conditions / H. Xiao, S. Geng, A. Chen et al. // Chemical Engineering Science. – 2019. – V. 200. – P. 214-224. DOI: 10.1016/j.ces.2019.02.009.

References:

1. Sverdlik G.I., Vyskrebenets A.S., Ataeva A.Yu. *Raspredeitel'naya tarelka massoobmennogo apparata dlya mokroi ochistki gaza* [Distribution tray of mass transfer apparatus for wet gas cleaning]. Patent RF, no. 2303479, 2007. (In Russian).
2. Sverdlik G.I., Viskrebenets A.S., Maximov R.N., Ataeva A.Y. Issledovanie parametrov dlya polucheniya pennogo rezhima v strujnom barbotere [Research of parameters of a foam in the jet regime bubbler], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2017, issue 9, pp. 430-434. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.430. (In Russian).
3. Krushenko G.G., Reshetnikova S.N. *Problemy opredeleniya razмеров nanochastits* [Detecting sizes of of chemical compounds nanoparticles], *Tekhnologicheskie problemy i materialy. Vestnik SibGAU* [Bulletin of the Siberian state aerospace university after ACADEMIC M.F. Reshetnev], 2011, no. 2, pp. 167-170. (In Russian).
4. Clarke A., Eberhardt C. *Microscopy techniques for materials science*. Boca Raton, CRC Press; Cambridge, Woodhead Publ., 2002, 456 p.
5. Shindo D., Oikawa T. *Analytical electron microscopy for materials science*. Tokyo, Springer, 2002, ix, 152 p. DOI: 10.1007/978-4-431-66988-3.
6. Shabanova N.A., Popov V.V., Sarkisov P.D. *Chemistry and technology of nanodispersed oxides* [Khimiya i tekhnologiya nanodispersnykh oksidov]. Moscow IKTS Akademkniga Publ., 2006, 310 p. (In Russian).
7. Ataeva A.Yu., Sverdlik G.I., Kamolov D.A., Ataev A.R. Sovremennyye metody granulometricheskogo analiza pylividnykh materialov, soderzhashchikh nanochastitsy [Modern methods of granulometric analysis of dusted materials containing nanoparticles], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2020, issue 12, pp. 706-712. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.044. (In Russian).
8. Temam R. *Navier–Stokes equations: theory and numerical analysis*. Bloomington, Indiana University, AMS Chelsea Publishing, 1984, vol. 343, 408 p. DOI: 10.1090/chel/343.
9. Hann D.B., Cherdantsev A.V., Azzopard B.J. Study of bubbles entrapped into a gas-sheared liquid film, *International Journal of Multiphase Flow*, 2018, vol. 108, pp. 181-201. DOI: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2018.07.001.
10. Xiao H., Geng S., Chen A. et al. Bubble formation in continuous liquid phase under industrial jetting conditions, *Chemical Engineering Science*, 2019, vol. 200, pp. 214-224. DOI: 10.1016/j.ces.2019.02.009.

ANALYSIS OF METHODS FOR STUDYING THE SIZE OF NANOPARTICLES

G.I. Sverdlik, A.Yu. Ataeva, A.R. Ataev, E.A. Khadzaragova, L.T. Vazieva

*North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University),
Vladikavkaz, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.358

Abstract: In the presented work, various methods for determining the size of nanoparticles are considered. An effective method for finding possible options has been determined. Information on various methods and studies was selected and analyzed. Fundamentally different methods for finding the sizes of nanoparticles are considered. Non-contact (optical) methods are the most promising. The particle size ranges of the investigated particles are analyzed and presented using the next methods: optical microscopy, electron microscopy, scanning probe microscopy. The principles of operation and possible schemes of installations for studying the material under study are described. The sedimentation method, using centrifugation and the X-ray principle of detection, is described in more detail. Its advantages over other methods are noted. Examples are given of its use in an experimental setup that allows obtaining differential and integral characteristics in various bases, which make it possible to analyze the particle size distribution in the granulometric study of materials, including nanomaterials.

Keywords: *nanoparticles, sedimentation method, sedimentometer, gravity sedimentation, centrifugation, differential and integral curves.*

Свердлик Григорий Иосифович – д.т.н., профессор кафедры «Технологические машины и оборудование», ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)»

Атаева Анжела Юрьевна – к.т.н., доцент кафедры «Технологические машины и оборудование», директор Центра коллективного пользования научным оборудованием, ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)»

Атаев Амонд Рафаэлович – магистр архитектурно-строительного факультета, ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)»

Хадзарагова Елена Александровна - д.т.н., профессор, проректор по научной работе и инновационной деятельности, ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)»

Вазиева Людмила Топразовна – к.ф.-м.н., доцент, заведующая кафедрой «Физико-математических дисциплин», ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)»

Grigorii I. Sverdlik – Dr. Sc., Professor of the Department «Technological Machines and Equipment», North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University)

Angela Yu. Ataeva – Ph.D., Docent, Department «Technological Machines and Equipment», Director of the Center of Collective Use of Scientific Equipment, North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University)

Amond R. Ataev – Master's degree, Faculty of Architecture and Civil Engineering, North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University)

Elena A. Khadzaragova – Dr. Sc., Professor, Vice-Rector for Research and Innovation, North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University)

Lyudmila T. Vazieva – Ph.D., Docent, Head of the Department «Physical and Mathematical Disciplines», North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University)

Поступила в редакцию/received: 10.08.2021; после рецензирования/revised: 07.09.2021; принята/accepted 15.09.2021.