

УДК 665.71:665.7.038.3:543.067.5:543.068.8

НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУММЫ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ СРЕДАХ

© 2018 г. А. Г. Дедов¹, Д. Ю. Марченко¹, Л. В. Зрелова¹, Е. А. Иванова¹, Д. А. Санджиева¹, *
А. А. Пархоменко¹, С. В. Будинов¹, Е. С. Лобакова², Г. А. Дольникова²

¹Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: delya_sand@mail.ru

Поступила в редакцию 19.12.2017 г.

Разработан новый экспрессный метод для аналитического контроля серосодержащих соединений в углеводородных средах с применением тест-средств. Метод основан на взаимодействии индикатора (твёрдофазного реагента) с серосодержащими соединениями и последующим детектированием линейно-колористическим и спектрофотометрическим методами. Также разработан новый экспресс-метод количественного определения серо- и азотсодержащих веществ при их совместном присутствии в углеводородных средах со спектрофотометрическим и цветометрическим детектированием.

Ключевые слова: экспресс-метод, углеводородные среды, определение серосодержащих веществ в топливах, определение *N*-метиланилина, *N,N*-диметиланилина в топливах, бензин, дизельное топливо.

DOI: 10.1134/S0028242118040032

Разработка новых экспрессных методов химического анализа на основе тест-средств является важной научной и практической задачей. Основная масса тест-средств химического анализа разработана для анализа водных сред [1]. Однако большой интерес представляет создание таких методов для аналитического контроля углеводородных сред, материалов и продукции. В частности, в настоящее время одной из остро стоящих проблем является контроль содержания серы в товарных топливах. Согласно требованиям Технического регламента Таможенного союза (ТР ТС 013/2011) [2] для топлив “экологического класса 5” содержание соединений серы (в пересчете на общую серу) допускается не более 10 мг/кг. В России определение суммы серосодержащих продуктов в топливе осуществляется согласно ГОСТ 32139-2013 [3], ГОСТ Р 51947-2002, ASTM 4294-98 (рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный метод), ГОСТ ISO 20884-2012, ГОСТ Р 52660-2006 (рентгенофлуоресцентный метод с дисперсией по длине волны), ГОСТ ISO 20846-2012 (ультрафиолетовая флуоресценция). Как видно, контроль этих показателей в настоящее время возможен только в условиях стационарной лаборатории, что требует затрат времени на доставку проб в лабораторию и использование достаточно дорогостоящего оборудования. В связи с этим, для оценки качества топлив весьма актуальным является разработка экспресс-методов контроля содержания серосодержащих соедине-

ний, позволяющих проводить анализы во внелабораторных условиях.

Также следует отметить, что наряду с серосодержащими соединениями в топливах могут встречаться и азотсодержащие соединения, такие как *N*-метиланилин и *N,N*-диметиланилин. Поэтому разработка экспрессных методов, позволяющих одновременно контролировать содержание как серо-, так и азотсодержащих соединений при их совместном присутствии в топливах представляет большой интерес. К настоящему моменту в литературе практически не встречаются публикации, связанные с созданием тест-средств определения серосодержащих соединений в углеводородных средах. Тест-средствам определению *N*-метиланилина посвящены лишь несколько публикаций [4–8].

Цель настоящей работы – разработка экспресс-методов количественного определения серосодержащих соединений, а также серо- и азотсодержащих веществ при их совместном присутствии в углеводородных средах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и материалы. В работе применяли следующие реагенты: ацетон “о. с. ч.” (Новочеркасский завод синтетических продуктов, Россия), *n*-гексан “х. ч.” (Криохром, Россия), *n*-гептан “х. ч.” (Криохром, Россия), додекан “ч.” (Ново-

черкасский завод синтетических продуктов, Россия), хлоранил “ч.” (MerckSchucharottOHG, Германия), дибензотиофен, 98%, “ч.” (AlfaAesar, Великобритания), тиофен 99%, “х. ч.” (AlfaAesar, Великобритания), додекантиол 98% “ч.” (AlfaAesar, Великобритания), метилфенилсульфид 98% “ч.” (Sigma-Aldrich, США), бензтиофен 98% “ч.” (AlfaAesar, Великобритания), толуол “ч. д. а.” (Вектон, Россия).

Для сорбции хромогенных реагентов были использованы пластины для тонкослойной хроматографии 50 × 150 мм на основе силикагеля 60 (Merck, Германия).

Приготовление модельных растворов. Модельные растворы серо- и азотсодержащих органических соединений готовили путем введения точных навесок используемых соединений в додекан или гексан. Концентрации индивидуальных соединений в модельных растворах составила: серосодержащих (дибензотиофен, додекантиол, метилфенилсульфид) 0.0010; 0.0025; 0.0050; 0.0075; 0.0100 мас. %; азотсодержащих (*N*-метиланилин, *N,N*-диметиланилин) – 0.01; 0.03; 0.05; 0.08%; 0.1 об. %, углеводородных (метилнафталин, метилантрацен, фенантрен) – 0.1мас.%.

Приготовление твердофазного аналитического реагента (ТФАР) путем закрепления хлоранила на гидроксильном силикагеле. 10 г гидроксильного силикагеля помещали в фарфоровую чашку, добавляли 10–100 г 0.1%-ного раствора хлоранила в хлороформе. Полученную суспензию перемешивали в течение 10 мин, затем растворитель осторожно упаривали при перемешивании до получения однородно-окрашенной густой массы, после чего высушивали до постоянной массы при температуре 60–80°C.

Контроль содержания хлоранила до и после сушки осуществлялся путем титрования тиосульфатом иода, количественно выделяющегося при реакции хлоранила с иодидом калия в кислой среде. Содержание хлоранила в порошке ТФАР соответствовало введенному количеству и не уменьшалось в процессе его приготовления.

Приготовление индикаторных трубок (ИТ). Для изготовления индикаторных трубок применяли стеклянные трубки с внутренним диаметром 1.0, 1.5, 1.8, 2.0, 2.5 мм, внешним диаметром от 3 до 5 мм и длиной 50 мм. Индикаторные трубки заполняли ТФАР сухим способом. В качестве ограничительных пробок для столбика, пронизаемых для жидкости, использовали пробки из стекловолокна толщиной 1 мм.

Определение серосодержащих органических соединений в углеводородных средах с использованием индикаторных трубок. Через ИТ, заполненную ТФАР (содержание хлоранила на носителе 0.05%), в течение 5 мин пропускали с помощью шприца 2.0 мл анализируемой пробы. Через 10 мин ли-

нейкой измеряли длину окрашенной в фиолетовый цвет зоны в ИТ, затем по предварительно полученной градуировочной прямой определяли концентрацию серосодержащих соединений в пробе. Длина окрашенной зоны ИТ пропорциональна концентрации серосодержащих веществ в диапазоне 10–200 мг/кг.

Определения азот- и серосодержащих органических соединений в углеводородных средах методом тонкослойной хроматографии (ТСХ). На пластину с помощью микрошприца или калиброванного капилляра наносили раствор пробы объемом от 1 до 10 мкл. Пластины с нанесенными образцами высушивали на воздухе, а затем хроматографировали в насыщенной элюентом хроматографической камере 10–30 мин. Пятна на хроматограммах проявляли путем опрыскивания пластин 0.1%-ым раствором хлоранила в хлороформе, затем пластины высушивали при 60 °С. После проявления хроматографических зон пластины проводили детектирование цветометрическим и спектрофотометрическими методами.

Аппаратура, программное обеспечение и алгоритм обработки изображений. Измерение цветометрических характеристик (интенсивность окрашивания *I* по каналам *R*- (красный), *G*- (зеленый), *B*- (синий)) окрашенных пятен проводили с использованием цветокалиброванного сканера CanoScan LIDE 500F (“Canon”) и графического редактора Adobe Photoshop CS6 Extended. Устанавливали следующие параметры сканирования образцов: разрешение 1200 dpi, 48 бит/пиксель RGB. Полученные сканированием изображения окрашенных пятен анализировали по интенсивности *I* в цветовых координатах RGB. Для этого в изображениях в графическом редакторе Adobe Photoshop CS6 Extended, выделяли овальный равномерно окрашенный участок пятна, выбирали команду “Гистограмма” и получали усредненное значение интенсивности для каждого из каналов.

Спектрофотометрические характеристики окрашенных пятен, определяли портативным спектрофотометром i1Pro (“GretagMacbeth”, Швейцария). Предварительно проводили калибровку спектрофотометра по белой неокрашенной части пластины. Условную оптическую плотность (*A*) образцов измеряли при длине волны, соответствующей максимальному поглощению окрашенного соединения, образованного на поверхности сорбента пластины. Концентрацию серо- и азотсодержащих органических соединений в пробе вычисляли по предварительно построенному градуировочному графику.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ключевым моментом создания тест-средств для современных экспресс-методов химического

Таблица 1. Сравнение характеристик рентгенофлуоресцентного (РФА) метода и разработанных экспресс-методов определения серосодержащих соединений в углеводородных средах

Метод	Диапазон определяемых содержаний серы, мг/кг	Относительная ошибка (определения)* $n = 3, P = 0.95$
РФА	6.3–13.8 9.2–107.8	33–15 5–4
Твердофазная спектрофотометрия	10–200	50–10
Линейно-колористический	5–200	50–20

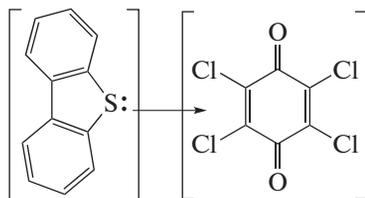
* n – число повторных измерений, P – доверительная вероятность.

Таблица 2. Результаты определения серосодержащих соединений в топливах

Объект исследования	Найдено линейно-колористическим методом, мг/кг	Найдено методом РФА, мг/кг (ГОСТ ISO 20846-2012)
Автомобильный бензин	10.0 ± 2.5	10.0 ± 0.1
Дизельное топливо (проба 1)	98 ± 12	96.0 ± 0.5
Дизельное топливо (проба 2)	215 ± 16	200 ± 1.0

анализа является разработка ТФАР. С целью создания ТФАР для определения серосодержащих соединений в углеводородных средах в качестве хромогенного реагента нами был выбран тетра-хлор-*n*-бензохинон (хлоранил), в качестве твердофазного носителя был использован гидроксильированный силикагель.

Нами было показано, что хлоранил способен давать окрашенные комплексы со многими органическими серосодержащими соединениями, в том числе с алифатическими сульфидами, производными тиофена, бензотиофена и дибензотиофена. Предполагаемый состав окрашенного комплекса хлоранила и органическими серосодержащими соединениями на примере дибензотиофена представлен ниже:



Количественное определение серосодержащих соединений в углеводородных средах проводили методом твердофазной спектрофотометрии на поверхности ТФАР в виде порошка. Определение было проведено для основных типов серосодержащих органических соединений, встречающихся в товарных топливах, на примере дибензотиофена, додекантиола и метилфенилсульфида.

Было показано, что оптическая плотность ТФАР на основе хлоранила и гидроксильированного силикагеля при нанесении на него раствора, содержащего аналит, изменятся пропорциональ-

но концентрации в широком диапазоне содержаний (10–100 мг/кг). При этом наблюдается уменьшение относительной погрешности определения с 50 до 10% для концентраций серосодержащих соединений от 10 до 100 мг/л соответственно.

Также был разработан способ количественно определения содержания серосодержащих соединений в углеводородных средах линейно-колористическим методом. На основе разработанного ТФАР были изготовлены ИТ из стеклянных трубок с различным внутренним диаметром. При использовании ИТ с внутренним диаметром 2 мм, наполненных разработанным ТФАР, можно определять 50–200 мг/кг серосодержащих соединений. Следовательно, линейно-колористический метод вдвое чувствительнее метода твердофазной спектрофотометрии, так как при использовании ИТ реакция между аналитом и ТФАР происходит в динамических условиях. Однако, при использовании ИТ интервал линейности градуировочного графика существенно уже, чем в случае спектрофотометрических измерений (табл. 1).

Нами было проведено определение серосодержащих соединений в автомобильном бензине и дизельном топливе разработанным линейно-колористическим методом и метода РФА. Результаты определения представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 1 и 2, разработанные методы по чувствительности сопоставимы с методом РФА. Результаты измерений при помощи ИТ по чувствительности превосходят спектрофотометрию и сопоставимы с РФА, однако по точности несколько уступают им обоим.

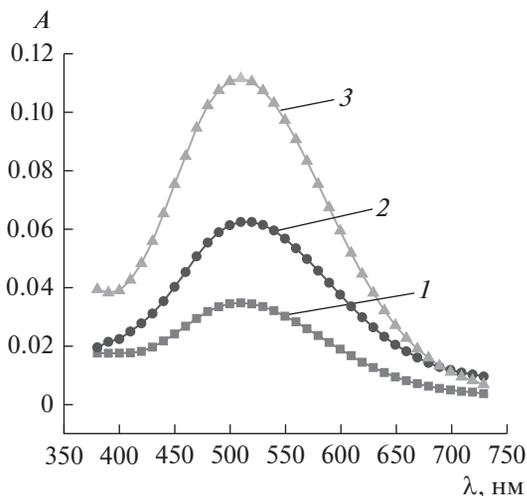


Рис. 1. Спектры поглощения продуктов взаимодействия дибензотиофена с хлоранилом на поверхности силикагеля. Концентрации дибензотиофена в пересчете на серу, мг/кг: 1 – 25; 2 – 50; 3 – 100.

Для создания экспресс-метода одновременно определения серо- и азотсодержащих соединений было предложено также использовать реакцию с хлоранилом. Однако известно, что хлоранил способен образовывать окрашенные молекулярные комплексы со многими ароматическими и полиароматическими соединениями, которые также могут содержаться в топливе. Нами было показано, что к таким компонентам относятся антрацен, метилнафталин, фенантрен и другие полиароматические соединения. Поэтому необходимо было сравнить максимумы поглощения комплексов хлоранила с ароматическими и серосодержащими соединениями. Установлено, что максимумы

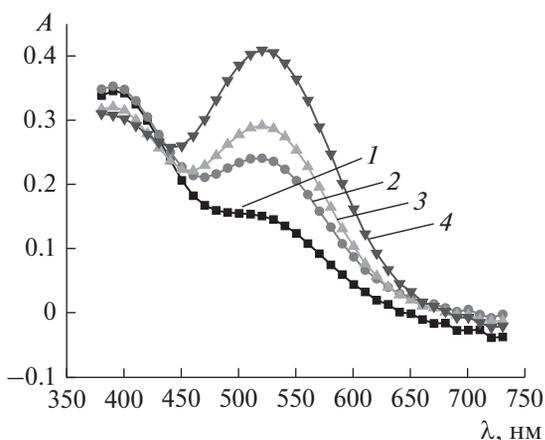
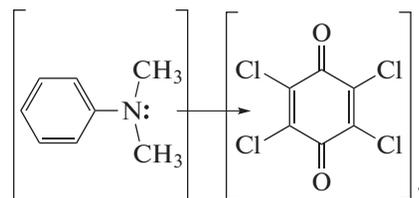


Рис. 2. Спектры поглощения продуктов взаимодействия додекантиола с хлоранилом на поверхности силикагеля. Концентрации додекантиола в пересчете на серу, мг/кг: 1 – 50; 2 – 100; 3 – 150; 4 – 200.

поглощения молекулярных комплексов хлоранила с серосодержащими соединениями находятся в характерном интервале длин волн 510–530 нм (рис. 1–3). При этом максимумы поглощения молекулярных комплексов хлоранила с ароматическими соединениями находятся за границей или на границе видимого интервала длин волн (табл. 3), максимумы поглощения бифенила и полиароматических соединений находятся в области более 600 нм [9].

Представленные данные свидетельствуют о том, что максимумы поглощения комплексов бензола, толуола и их простейших гомологов, а также полиароматических соединений, которые могут присутствовать в топливах, не мешают определению серосодержащих соединений.

Кроме того, хлоранил способен взаимодействовать с ароматическими азотсодержащими соединениями с образованием окрашенных продуктов реакции, что позволяет использовать его для определения *N*-метиланилина и *N,N*-диметиланилина. Предполагаемый состав окрашенного молекулярного комплекса хлоранила и *N,N*-диметиланилина представлен ниже:



В связи с тем, что в топливе могут присутствовать как компоненты, содержащие азот и серу, так и другие вещества, реагирующие с хлоранилом с изменением цвета раствора, необходимо их

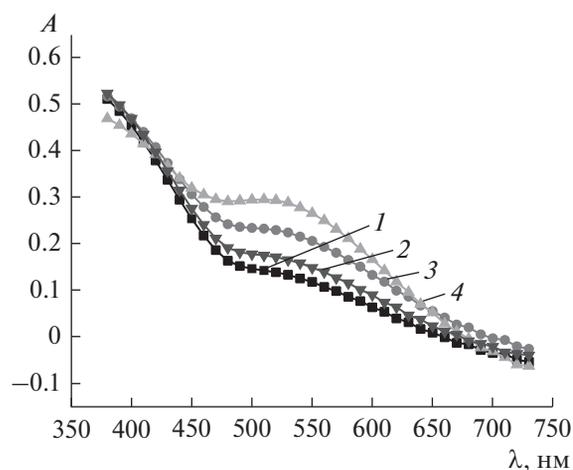


Рис. 3. Спектры поглощения продуктов взаимодействия метилфенилсульфида с хлоранилом на поверхности силикагеля. Концентрации метилфенилсульфида в пересчете на серу, мг/кг: 1 – 50; 2 – 100; 3 – 150; 4 – 200.

Таблица 3. Окраска хроматографических пятен продуктов взаимодействия хлоранила с азот- и серосодержащими соединениями и некоторыми углеводородами

Определяемое вещество	Длина волны, λ_{\max}	Окраска хроматографических пятен
N-Метиланилин	580	От фиолетового до синего
N,N-Диметиланилин	590	Синий
Дибензотиофен	510	От бледно-розового до розового
Додекантиол	530	От бледно-розового до пурпурного
Метилфенилсульфид	530	От бледно-розового до розового
Метилнафталин	480	От бледно-желтого до оранжевого
Метилантрацен	700	Зеленый
Фенантрен	560	Розовый

разделение. Такое разделение может быть проведено методом ТСХ.

При разработке экспресс-метода совместного определения серо- и азотсодержащих соединений в углеводородных средах было необходимо подобрать систему растворителей для их хроматографического разделения. Результаты такого разделения серо- и азотсодержащих соединений разными по составу элюентами представлены в табл. 4.

В соответствии с классификацией Снайдера, замена *n*-гексана на *n*-гептан уменьшила полярность системы растворителей и при этом возникли благоприятные условия для разделения азот- и серосодержащих соединений. Использование то-

луола вместо ацетона в качестве полярного компонента системы растворителей могло повлиять на подвижность *N*-метиланилина и *N,N*-диметиланилина за счет π - π -взаимодействий бензольного кольца толуола с ароматическими кольцами аминов. Однако на практике выяснилось, что данный вид взаимодействия слабо влияет на удержание азотсодержащих соединений в подвижной фазе. Один из недостатков данной системы растворителей состоит в том, что вещества, способные помешать идентификации серосодержащих веществ (метилантрацен и фенантрен), имеют приблизительно такие же значения R_f , как и сами серосодержащие вещества. При использовании бутанола вместо ацетона не удалось разделить *N*-метиланилин и *N,N*-диметиланилин.

На основании данных, представленных в табл. 4 можно сделать вывод, что для хроматографического разделения *N*-метиланилина, *N,N*-диметиланилина и серосодержащих соединений оптимальной оказалась система системы растворителей *n*-гептан – ацетон (96 : 4 об. %) (рис. 4).

Для данной системы было показано, что разница между значениями R_f *N*-метиланилина и *N,N*-диметиланилина равна 0.15 (табл. 4), что позволяет говорить о достаточном хроматографическом разделении этих веществ и возможности их идентификации. Метилантрацен, фенантрен и метилнафталин имеют значения R_f , отличные от значений R_f азот- и серосодержащих соединений, и, соответственно, не будут оказывать мешающего влияния при идентификации данных веществ. Установлено, что в данной системе элюентов большая часть серосодержащих органических соединений имеет примерно равные значения R_f , что позволяет рассматривать их как сумму серосодержащих веществ.

В качестве методов детектирования при определении соединений методом ТСХ использовали

Таблица 4. Значение индекса удерживания R_f серо- и азотсодержащих соединений в зависимости от состава элюента

Состав элюента	R_f разделяемых соединений								
	<i>N</i> -Метиланилин	<i>N,N</i> -Диметиланилин	Додекантиол	Фенилметилсульфид	Дибензотиофен	Метилантрацен	Фенантрен	Метилнафталин	Параметр полярности P_N
<i>n</i> -Гексан–ацетон (80 : 20)	0.48	0.68	–	–	–	–	–	–	7.12
<i>n</i> -Гексан–ацетон (96 : 4)	0.48	0.74	–	–	–	–	–	–	2.10
<i>n</i> -Гептан – ацетон (92 : 8)	0.25	0.58	0.82	0.82	–	–	–	–	3.90
<i>n</i> -Гептан – ацетон (96 : 4)	0.10	0.25	0.83	0.78	0.41	0.45	0.48	0.65	2.67
<i>n</i> -Гептан – бутанол (96 : 4)	0.09	0.09	0.44	0.41	0.28	0.29	0.28	0/51	2/83
<i>n</i> -Гептан – толуол (87 : 13)	0	0	0/49	0.24	0.34	0.27	0.29	0.51	2.79

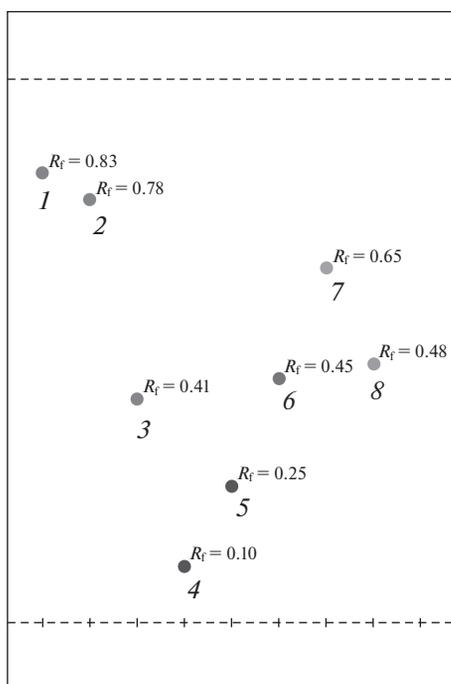


Рис. 4. Хроматографическое разделение в системе *n*-гептан : ацетон (96 : 4 об. %): 1 – додекантиол, 2 – метилфенилсульфид, 3 – дибензотиофен, 4 – *N*-метиланилин, 5 – *N,N*-диметиланилин, 6 – метилантрацен, 7 – метилнафталин, 8 – фенантрэн.

спектрофотометрию и цветометрию [10, 11]. Определение спектроскопических характеристик окрашенных соединений было выполнено с применением портативного спектрофотометра i1Pro. При использовании этого прибора возможно проведение спектрофотометрических измерений

непосредственно на пластинке пятен диаметром не менее 4.5 мм.

Для выявления оптимальных для детектирования цветочных каналов по цветовым координатам RGB, нами проведен корреляционный анализ между интенсивностью аналитического сигнала и концентрацией аналитов.

При цветометрическом детектировании пропорциональные зависимости между характеристиками аналитического сигнала и концентрацией определяемых веществ соблюдается для *N*-метиланилина и *N,N*-диметиланилина по всем каналам RGB. В случае дибензотиофена, чувствительность в каналах ниже и измерения целесообразно проводить по каналам G и B, для метилфенилсульфида – по каналу G, как наиболее чувствительному. При помощи градуировочных зависимостей с использованием цветочных координат можно определять концентрации *N*-метиланилина и *N,N*-диметиланилина в интервале 10–100 мг/кг, дибензотиофена и его производных в интервале 10–100 мг/кг, а в случае метилфенилсульфида и его производных – 10–60 мг/кг (табл. 5).

Таким образом, разработан новый экспресс-метод определения серосодержащих соединений в углеводородных средах [12]. С использованием портативного спектрофотометра диапазон определяемых содержаний составляет 10–200 мг/кг с относительной ошибкой определения 10–50%. С использованием ИТ 5–20 мг/л диапазон определяемых содержаний составляет 5–20 мг/кг с относительной ошибкой определения 20–50%.

Разработан новый экспресс-метод определения азот- и серосодержащих соединений при их совместном присутствии в углеводородных средах. Метод позволяет определять содержание

Таблица 5. Параметры градуировочных графиков при использовании цветочных координат RGB в качестве аналитического сигнала после разделения на ТСХ-пластине

Соединение	Цветочной канал	Уравнение градуировочного графика вида $y = a + bx$	Коэффициент корреляции R
N-Метиланилин	R	$2.30 + 21.50x$	0.9637
	G	$2.88 + 29.58x$	0.9439
	B	$2.86 + 25.79x$	0.9836
N,N-Диметиланилин	R	$0.95 + 6.01x$	0.9825
	G	$0.99 + 3.75x$	0.9930
	B	$1.01 + 1.52x$	0.9667
Дибензотиофен	R	$0.01 + 1.06x$	0.9421
	G	$0.01 + 1.14x$	0.8403
	B	$0.01 + 1.22x$	0.8134
Метилфенилсульфид	R	$0.01 + 1.19x$	0.9516
	G	$1.79 + 35.93x$	0.9350
	B	$0.06 + 0.94x$	0.9659

N-метиланилина и *N,N*-диметиланилина в интервале концентраций 10–100 мг/кг, дибензтиофена и его производных в интервале 10–100 мг/кг, метилфенилсульфида и его производных в интервале 10–60 мг/кг.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания 4.6718.2017/6.7 (анкета 1422) и государственного задания 10.5422.2017/8.9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г.* Химические тест-методы анализа. М.: Едиториал УРСС, 2006. 304 с.
2. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 013/2011 “О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту” (утв. Решением Комиссии Таможенного союза от 18 октября 2011 г. № 826). 2012. 22 с.
3. ГОСТ 32139-2013. Нефть и нефтепродукты. Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии.
4. *Красная Л.В., Вингерт И.В., Приваленко А.Н., Панкратова Е.Ю., Зуева В.Д.* // Пат. 2425366 РФ // Б.И. 2011. №21. С.4.
5. *Островская В.М., Сергеев С.М., Шарана О.В.* // Пат. 2489715 РФ // Б.И. 2013. № 22. С. 5.
6. *Дедов А.Г., Зрелова Л.В., Беляева Е.И., Иванова Е.А.* // Пат. 2548724 РФ // Б.И. 2015. № 11. С. 3.
7. *Беляева Е.И., Зрелова Л.В., Марченко Д.Ю., Дедов А.Г.* // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 1. С. 78. [Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 1. P. 74].
8. *Кузнецова О.Ю., Балак Г.М., Приваленко А.Н., Орешников А.В.* // Фундаментальные исследования. 2016. № 8. С. 45.
9. *Прялкин Б.С.* // Журн. общей химии. 2013. Т. 83. Вып. 2. С. 249.
10. *Амелин В.Г.* // Журн. аналит. химии. Т. 60. № 8. 2005. С. 869.
11. *Апярй В.В., Горбунова М.В., Исаченко А.И., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А.* // Журн. аналит. химии. Т. 72. №11. 2017 С. 963. [J. Analyt. Chem. 2017. V. 72. № 11. P. 1127].
12. *Дедов А.Г., Марченко Д.Ю., Зрелова Л.В., Бегисова Л.Н., Дедова О.В.* // Пат. 2649978 РФ // Б.И. 2018. № 10. С. 1.