

УДК 662.74:552

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ УГЛЕЙ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ОЙ-КАРАГАЙ И КИЯКТЫ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

© 2022 г. И. М. Джелдыбаева^{1,2,*}, Ж. К. Каирбеков^{1,2,**}, А. С. Малолетнев^{3,***},
Д. З. Абильмажинова^{2,4}, С. М. Суймбаева^{1,2}

¹ НАО Казахский национальный университет имени аль-Фараби, 050012 Алматы, Казахстан

² НИИ новых химических технологий и материалов, 050012 Алматы, Казахстан

³ Горный институт НИТУ МИСИС, 119049 Москва, Россия

⁴ НАО Казахский национальный женский педагогический университет, 050000 Алматы, Казахстан

*e-mail: indiko_87@mail.ru

**e-mail: zh_kairbekov@mail.com

***e-mail: anstanmal@mail.ru

Поступила в редакцию 05.03.2021 г.

После доработки 15.06.2021 г.

Принята к публикации 21.07.2021 г.

Приведены результаты исследований физико-химических и антиоксидантных свойств гуминовых (ГК) и гиматомелановых (ГМК) кислот из бурых углей месторождений Республики Казахстан. Установлено, что ГК углей месторождений Ой-Карагай и Киякты имеют молекулярную структуру, структурными элементами которой являются функциональные группы карбонильной, гидроксильной и алифатической природы. Для исследованных образцов углей и ГК характерно наличие парамагнитных центров (ПМЦ) со значением фактора спектроскопического расщепления Ланде выше 2.00, что свидетельствует о наличии в молекулах углей и ГК свободных радикалов, обусловленных сильно делокализованным электронным облаком. Результаты амперометрического определения антиоксидантных свойств ГМК свидетельствуют о том, что они обладают антиоксидантной активностью, наличие которой позволит использовать их в качестве биологически активной добавки при производстве лекарственных препаратов.

Ключевые слова: бурый уголь, гуминовые кислоты, ИК- и ЭПР-спектроскопии, амперометрический метод исследований

DOI: 10.31857/S0023117721060037

ВВЕДЕНИЕ

Наибольшая сфера применения гуматов – это использование при бурении нефтедобывающих скважин для стабилизации промывочных глинистых растворов, а также для получения препаратов, используемых в сельском хозяйстве, главным образом в качестве стимуляторов роста растений. В КНР функционируют промышленные предприятия по производству безбалластных гуминовых удобрений из бурых углей, в том числе – *Double dragons humic acids Co., LTD, Xinjiang* (Синьцзянь-Уйгурский автономный район, г. Урумчи). Предприятие выпускает 50 тыс. т/г гуминовых удобрений десяти наименований [1].

Важным прикладным направлением, активно развивающимся в последнее время, является разработка препаратов на основе гуминовых веществ, обладающих антиоксидантной активностью, наличие которой позволит использовать их

в качестве биологически активной добавки для лекарственных препаратов [2].

Для повышения эффективности выделения гуминовых кислот из бурых углей Подмосквовно-го и Канско-Ачинского бассейнов в России (институт ФГУП ИГИ) проводились опытные работы по применению вибропомола (ВП), низкочастотного акустического воздействия (НАВ), ультразвуковой обработки (УЗО) и изостатической обработки углей высоким давлением (ИВД). Полученные данные позволили обосновать химический механизм процессов, происходящих при применении каждого из указанных методов предварительной обработки углей, и разработать проект установки по получению до 500 т/г сухого порошка безбалластного гумата натрия с заданными свойствами [3, 4].

Антиоксидантная активность – это один из фармакологических тестов для биологически активных веществ. Наличие кислородсодержащих

функциональных групп ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$) в макромолекулах ГК различных природных источников предполагает их способность к антиоксидантной активности. Приведены результаты исследования антиоксидантной активности гуминовых кислот из бурого угля Александрийского месторождения (Украина) в процессах радикально-цепного окисления модельных ароматических углеводородов [5], а также по определению антиоксидантной и антирадикальной активности низкотемпературной фракции гиматомелановых кислот из бурого угля Александрийского месторождения [6]. Однако результатов детальных исследований антиоксидантных свойств гуминовых кислот из бурых углей других месторождений, как ближнего, так и дальнего зарубежья, в литературе нет.

В последние годы большое внимание уделяется исследованиям и опытным работам по получению новых сведений о структурных компонентах ГК углей с использованием методов ^{13}C ЯМР-, ИКС- и ЭПР-спектроскопии для установления особенностей молекулярной структуры гуминовых веществ, выделенных из углей [7–9].

Сравнительно недавно была выдвинута новая концепция молекулярной организации гуминовых веществ, основанная на представлении о супрамолекулярном строении ГК углей. При наличии внутри молекулы гуминовых веществ гидрофобных участков и внешних гидрофильных зон гипотеза о супрамолекулярном строении ГК логично приводит к мицеллярной модели их организации в водной среде [10].

Несмотря на то что физико-химические свойства и структура гуминовых кислот почв, торфов, бурых углей достаточно хорошо изучены, точных молекулярных формул у ГК нет. Отсутствие у гуминовых кислот химических формул объясняется их переменным составом, который многообразен и зависит от многих факторов, например от источников образования, механизма биохимических реакций, сопровождающих процесс формирования ГК, и условий их геохимической трансформации, поэтому обычные методы определения формул биологических молекул для гуминовых кислот оказались недейственными. Все предложенные варианты химических формул ГК имеют вид схем, в которых учтены только состав и некоторые свойства входящих соединений, расположение атомов, атомных групп определялось гипотетически.

В статье приведены результаты экспериментальных исследований, выполненных с применением методов ИК-спектроскопии, ЭПР-спектроскопии и амперометрии, по определению физико-химических свойств гуминовых кислот и антиоксидантных свойств гиматомелановых кислот, выделенных из бурых углей перспективных месторождений Казахстана – Ой-Карагай и Киякты, для получения новых сведений о структур-

ных компонентах и антиоксидантных свойствах этих гуминовых веществ.

Гиматомелановые кислоты (ГМК) – наименее изученная группа гуминовых веществ, представляет собой спирторастворимую фракцию гуминовых кислот и является интересным объектом исследований с точки зрения перспективности использования в качестве основы для получения разнообразных препаратов медицинского и сельскохозяйственного назначения.

Месторождение угля Ой-Карагай расположено в Алматинской области в 300 км к востоку от г. Алматы. Уголь бурый, фюзено-ксиленовый, относится к марке ЗБ. По запасам угля, пригодным для открытой разработки, месторождение Ой-Карагай – одно из крупных в Южном Казахстане, может в полном объеме обеспечить снабжение углем население и предприятия юго-восточной части Алматинской области.

Кияктинское бурогольное месторождение находится в Улытауском районе Карагандинской области (Улытауская пустынно-степная зона), в 400 км от г. Кызылорда. Уголь бурый, часто фюзенизированный, относится к марке 2Б. Разведанные запасы угля составляют 113 млн т. Исходя из географического положения и близости к железной дороге, месторождение Киякты – наиболее выгодный поставщик топлива для Джекказганского комбината.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика углей месторождений Ой-Карагай и Киякты, гуминовых и гиматомелановых кислот приведена в табл. 1, из которой видно, что содержание влаги в Ой-Карагайском угле составляет 7.8%, минеральной составляющей, определенной по ГОСТ 29086-91 (ИСО 602-83) “Метод определения минерального вещества. Уголь”, – 12.0%, в кияктинском угле – 9.5 и 11.1% соответственно. Угли содержат незначительное количество серы (0.1–0.9%), а также (мас. %): SiO_2 30.2 и 36.7, Al_2O_3 25.8 и 21.9, Fe_2O_3 13.5 и 12.9, CaO 19.6 и 8.1, MgO 2.9 и 3.3, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 1.0 и 4.5, SO_3 2.0 и 11.9 соответственно. По элементному составу, соотношению $\text{C} : \text{H} = 15.8$; $\text{O}/\text{C} = 0.20\text{--}0.26$, содержанию летучих веществ $V^{daf} = 35.8\text{--}41.2\%$ угли пригодны для получения гуминовых веществ, содержание которых в угле месторождения Ой-Карагай составляет 43%, а месторождения Киякты – 78% (табл. 1).

Сравнение элементных составов ГМК и ГК (табл. 1) показывает, что ГМК содержит больше водорода, немного меньше азота и кислорода. Содержание углерода в ГК выше, чем у ГМК.

При проведении экспериментальных опытов измельчение проб углей на воздухе проводили в течение 30 мин в лабораторной шаровой мельнице со стальными шарами, помещенными в герметичные стальные стаканы (частота колебаний

3000 об/мин, амплитуда 1.0 мм). Гуминовые кислоты выделяли из углей методом водно-щелочной экстракции гидроксидом натрия с последующим их осаждением в кислой среде.

На основании как наших экспериментальных данных [7, 8], так и результатов, полученных другими научными коллективами исследователей [3, 4, 11], в качестве технологических параметров проведения процесса экстракции ГК из углей месторождений Ой-Карагай и Киякты были выбраны следующие: концентрация раствора NaOH 1.0%, температура нагрева реакционной смеси 80°C, время обработки 120 мин, соотношение угля и раствора щелочи 1:50.

ИК-спектры углей и гуминовых кислот регистрировали на ИК-спектрометре *Tensor II* фирмы *Bruker* (США) с использованием дифракционной решетки. При приготовлении образцов для ИК-анализа применяли стандартную методику: анализируемое вещество смешивали с 500 мг KBr, затем растирали в течение 0.5 ч, полученную смесь сушили в течение 1 ч при температуре 90°C, затем прессовали в таблетки массой 200 мг. В ИК-спектрах регистрировали интенсивность полосы поглощения в области частот 600–3600 см⁻¹. Обработку спектрограмм проводили по методике, описанной в работе [12].

Наличие парамагнитных центров (ПМЦ) определяли ЭПР-спектрометром *JEOL JES-FA200* при нормальных условиях ($T = 26^\circ\text{C}$, $P_{\text{атм}}$), с рабочей частотой 9.3 ГГц при величине тока модуляции 0.10 А. Значение тока модуляции составляло 0.75 А. Концентрацию ПМЦ свободных радикалов получали сравнением площадей спектра исследуемого образца с площадью спектра точечного эталона, отградуированного по стандарту ДФПГ. В качестве стандарта использовали дифенилпикрилгидразил (C_6H_5)₂-N-N-C₆H₅ (NO₃)₂, состоящий на 100% из радикалов, и у которого на 3.5 ВЭ² приходится 4.8–10¹⁵ КПЦ. Интенсивность резонансной линии определяли по площади под кривой поглощения.

Для определения массовой концентрации антиоксидантов, эквивалентную кверцетину исследованных образцов углей и ГМК, применяли амперометрический метод (ГОСТ Р 54037-2010), который основан на измерении силы электрического тока, возникающего при окислении молекул антиоксидантов на поверхности рабочего электрода анализатора при определенном потенциале, после усиления преобразующегося в цифровой сигнал. По полученным результатам построен градуировочный график зависимости площади пика (значение сигнала) от концентрации кверцетина, для чего последовательно регистрировали сигналы стандартных растворов кверцетина в порядке возрастания их концентрации.

Для приготовления анализируемых проб образцы исследованных гуминовых веществ из-

Таблица 1. Характеристика углей, гуминовых и гиматомелановых кислот

Показатель	Месторождение	
	Ой-Карагай	Киякты
	значение показателя	
Содержание влаги, W^a , %	7.8	9.5
Зольность, A^a , %	12.0	11.1
Выход летучих веществ, V^{daf} , %	35.8	41.2
Элементный состав, мас. %:		
C^{daf}	78.49	74.30
H^{daf}	4.97	4.70
S^{daf}	0.10	0.90
N^{daf}	0.10	0.80
O^{daf} (по разности)	16.34	19.30
Теплота сгорания низшая, Q_i^f , МДж/кг	15.6	14.6
Теплота сгорания высшая, Q_s^{daf} , МДж/кг	28.5	28.4
Выход гуминовых веществ*, %	43	78
Характеристика гуминовых кислот		
Элементный состав, мас. %:		
C^{daf}	58.63	60.06
H^{daf}	4.20	4.11
N^{daf}	1.47	1.28
$S + O^{daf}$	35.70	34.55
Удельная поверхность, м ² /г	18.43	21.82
Объем монослоя, м ² /г	4.23	5.05
Содержание активных кислых групп, мг-экв/г:		
карбоксильных	2.7	3.2
фенольных	4.3	3.6
Характеристика гиматомелановых кислот		
Элементный состав, мас. %:		
C^{daf}	57.54	59.38
H^{daf}	5.61	5.34
N^{daf}	1.40	1.16
$S + O^{daf}$	35.45	34.12

* Выход гуминовых веществ из углей определяли по ГОСТ 9517-94 (ИСО 5073-85) [10].

мельчали до размера частиц, проходящих сквозь сито с отверстиями диаметром 1 мм. Точную навеску (около 1 г) измельченного образца помещали в колбу объемом 100 см³, добавляли 70%-ный этиловый спирт и встряхивали на перемешивающем устройстве в течение 1 ч. Затем содержимое

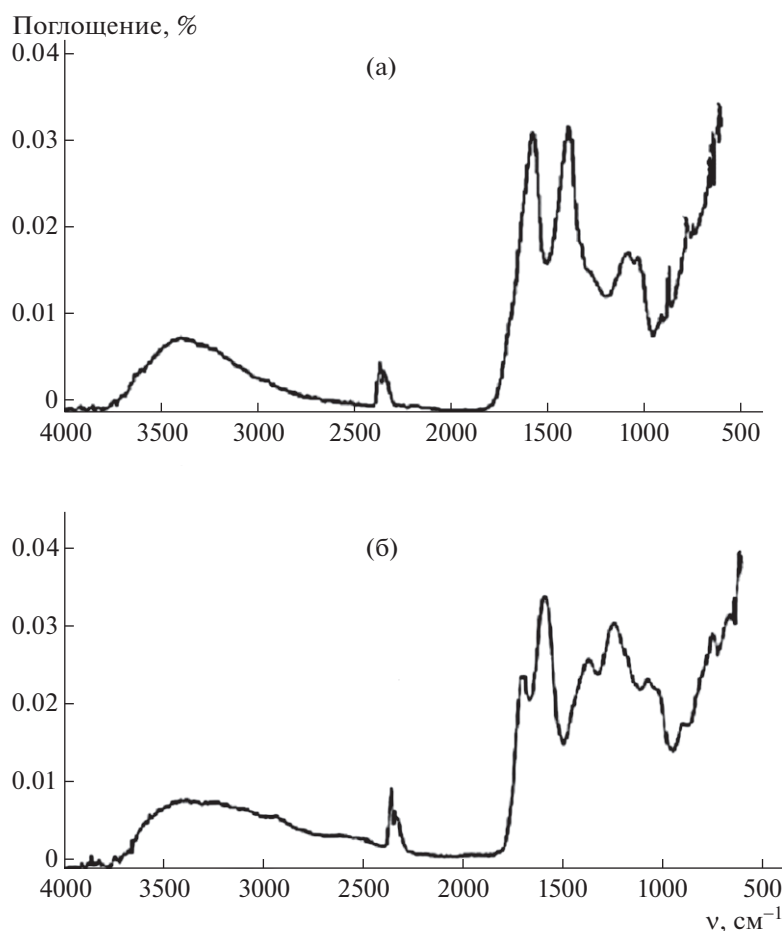


Рис. 1. ИК-спектры углей месторождений Ой-Карагай (а) и Киякты (б).

колбы фильтровали через бумажный фильтр в мерную колбу объемом 100 см³, фильтр промывали этиловым спиртом и фильтрат доводили до необходимого количества добавлением этилового спирта. При необходимости фильтрат разбавляли бидистиллированной водой.

Регистрацию и математическую обработку результатов анализа осуществляли с помощью универсальной компьютерной системы сбора и обработки информации “Z-lab” и “Система обработки данных АД&КД”.

Расчет массовой концентрации антиоксидантов гуминовых кислот (X , мг/дм³) проводили по формуле (1):

$$X = X_r N, \quad (1)$$

где X_r – массовая концентрация антиоксидантов по градуировочному графику, мг/дм³; N – кратность разбавления анализируемого образца.

В случае анализа твердых образцов массовую долю антиоксидантов X мг/г рассчитывают по формуле (2):

$$X = \frac{X_r V_n N}{m_n \cdot 1000}, \quad (2)$$

где X_r – массовая концентрация антиоксидантов по градуировочному графику, мг/дм³; V_n – объем раствора (экстракта) анализируемой пробы, см³; m_n – навеска анализируемого вещества, г; N – кратность разбавления анализируемого образца.

За результат измерений принимали среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектроскопия углей и гуминовых кислот. ИК-спектры углей месторождений Ой-Карагай и Киякты и гуминовых кислот приведены на рис. 1 и 2. В спектрах наблюдаются 12–16 полос поглощения: при 3500–3200 см⁻¹, отнесенные к гидроксильным группам (фенольные, спиртовые и ОН-группы в карбоксильных группах); при 2934–2933 см⁻¹ в спектрах ГК появились полосы поглощения, которые относятся к длинным метиленовым цепочкам. Полосы поглощения при длинах волн 1707–1713 см⁻¹ соответствуют карбоксильным группам (C=O в карбоксильных группах), при длинах волн 1576–1597 см⁻¹ свиде-

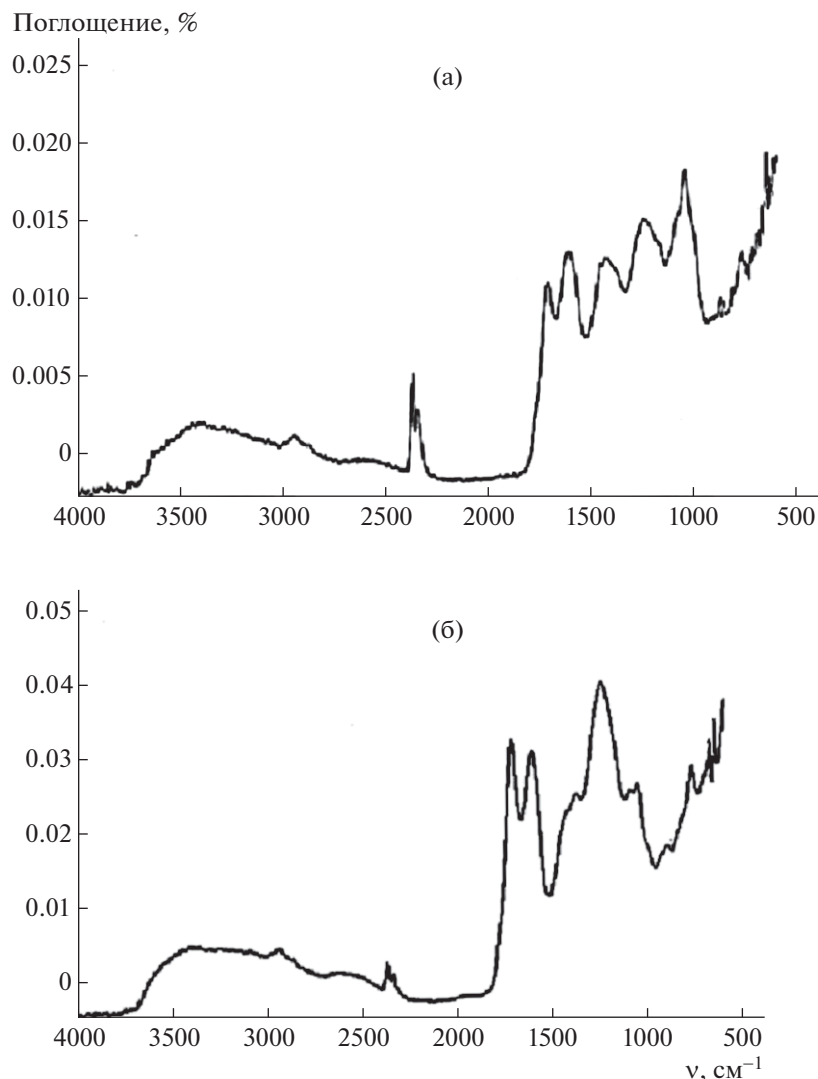


Рис. 2. ИК-спектры гуминовых кислот из углей месторождений Ой-Карагай (а) и Кыякты (б).

тельствуют о наличии бензоидных структур (C=C в ароматических системах), а при 1432–1367 см⁻¹ отмечены полосы переменной интенсивности колебаний гидроксильной группы и C–O-связей. При длинах волн 1253–1240 см⁻¹ полосы поглощения соответствуют OH-группам в карбоксильных группах, ~1100 (1050–1090) см⁻¹ (R–SO–OH) – серосодержащим функциональным группам; 1043–1036 см⁻¹ – OH-группам фрагментов углеводородов; 920–830 (913–873) см⁻¹ полосы переменной интенсивности нитросоединений R–NO₂, 854–723 см⁻¹ – нитратов R–O–NO₂, 692–609 см⁻¹ – нитритов RO–N=O цис-форма, а при длинах волн 913–650 см⁻¹ и 1000–650 см⁻¹ отмечены внеплоскостные деформационные колебания C–H в ароматических соединениях.

Таким образом, сравнительный анализ ИК-спектров углей месторождения Ой-Карагай и Кыякты показывает, что в соответствии с выявлен-

ными полосами поглощения угли по своим свойствам близки между собой, но в то же время имеют некоторые отличия, что должно сказаться на количестве и свойствах получаемых из них гуминовых кислот. ГК из углей обоих месторождений имеют молекулярную структуру, структурными элементами которой являются функциональные группы карбонильной, гидроксильной, карбоксильной и алифатической природы.

ЭПР-спектроскопия. Полученные ЭПР-спектры гуминовых кислот представлены на рис. 3, на которых идентифицирована одна интенсивная широкая линия (рис. 3,а) с $g = 2.0018$ (g – фактор спектроскопического расщепления Ланде) для ГК угля Ой-Карагай и $g = 2.0021$ для ГК Кыякты (рис. 3,б), что свидетельствует о наличии парамагнитных центров в структуре ГК, а количественное содержание ($1.6 \cdot 10^{17}$ спин/г – для ГК Кыякты и $1.9 \cdot 10^{17}$ спин/г – для ГК Ой-Карагай) которых поз-

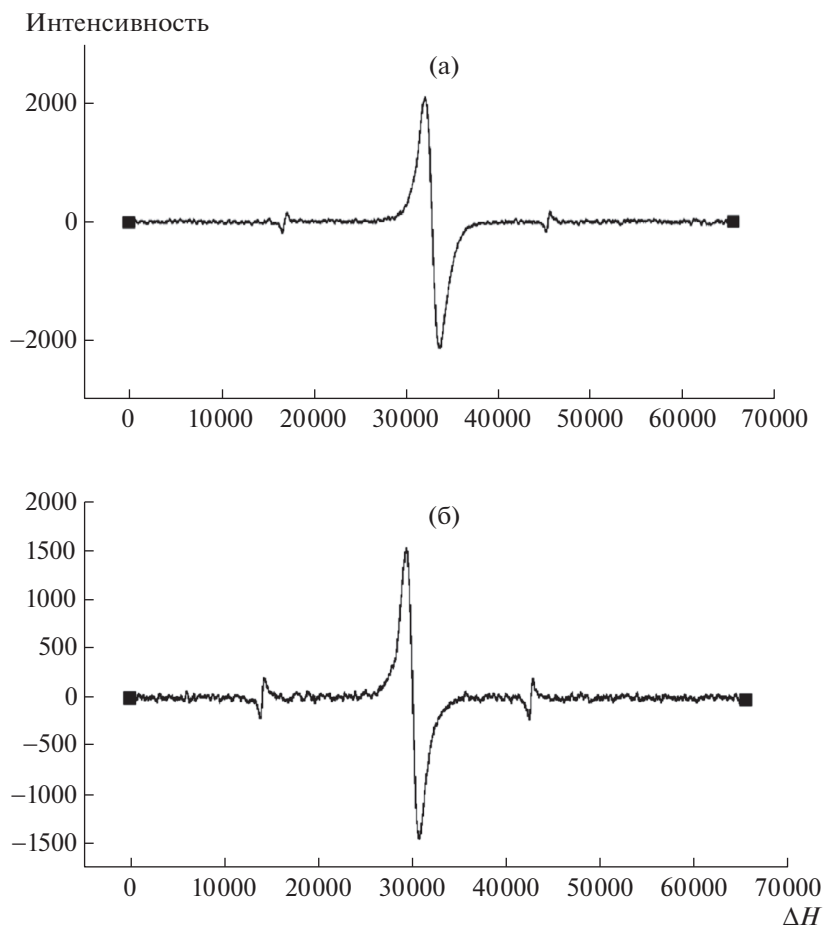


Рис. 3. ЭПР-спектры гуминовых кислот из углей месторождений Ой-Карагай (а) и Кыякты (б).

воляет прогнозировать хорошую перспективность применения гуминовых кислот из углей исследованных месторождений в качестве природных антиоксидантов с высокой биологической активностью.

Кроме того, полученные значения g -фактора для ГК из угля Ой-Карагай и угля Кыякты близки значению g -фактора свободного электрона ($g = 2.0023$), что указывает либо на существование сильно делокализованной молекулярной орбитали, либо на такое состояние, при котором орбитальная составляющая магнитного момента электрона близка к нулю [13, 14].

Антиоксидантная активность углей и гиматомелановых кислот. Одним из методов определения антиоксидантной активности углей, ГК, ГМК и других веществ, позволяющих непосредственно измерить суммарное содержание антиоксидантов в пробе, является амперометрический [15, 16], при котором измеряется электрический ток, возникающий при электрохимическом окислении исследуемого вещества на поверхности рабочего электрода при определенном его потенциале. Существуют и другие методы, которыми оценивается ингибирование реакционных смесей (в

частности, свободных радикалов), генерированных в ходе реакций [17].

По полученным амперометрическим методом результатам определения суммарного содержания антиоксидантов в ГМК и углях месторождений Ой-Карагай и Кыякты (табл. 2) и расчета площади пика на хроматограммах, полученных на хроматографе ЦветЯуза-01-АА с амперометрическим детектором, был построен градуировочный

Таблица 2. Результаты определения суммарного содержания антиоксидантов

Показатель	Концентрация раствора*, мас. %			
	0.001	0.010	0.100	1.000
Суммарное содержание антиоксидантов (ССА), 10^{-2} мг/мл				
Уголь _{Ой-Карагай}	0.02	0.82	3.91	29.68
ГМК _{Ой-Карагай}	0.31	1.97	7.63	54.82
Уголь _{Кыякты}	0.03	0.94	4.28	30.10
ГМК _{Кыякты}	0.56	2.01	8.02	56.24

*Растворитель – 70%-ный этиловый спирт.

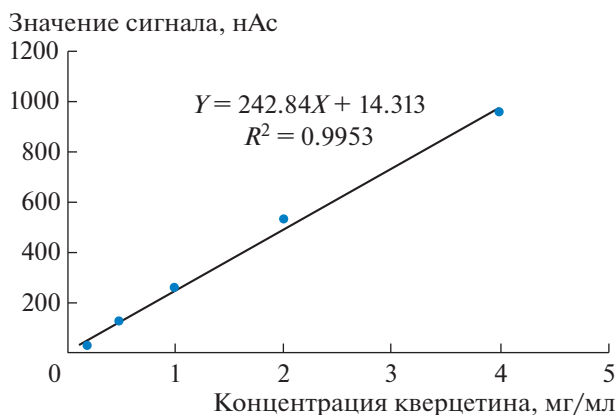


Рис. 4. Зависимость площади пика от концентрации кверцетина.

график (рис. 4) зависимости площади пика (значение сигнала) от концентрации кверцетина. За результат принимали среднее арифметическое значение из пяти измерений (относительное среднее квадратичное отклонение не более 5%).

Анализ графика (рис. 4) показал, что с увеличением концентрации ГМК значение цифровых сигналов, а следовательно, и суммарное содержание антиоксидантов, возрастает. При значении сигнала 35 нАс и концентрации ГМК 0.001% суммарное содержание антиоксидантов составляет $0.31 \cdot 10^{-2}$ мг/мл (ГМК_{Ой-Карагай}) и $0.56 \cdot 10^{-2}$ мг/мл (ГМК_{Киякты}). При концентрации гиматомелановых кислот 0.01% суммарное содержание антиоксидантов для ГМК_{Ой-Карагай} и ГМК_{Киякты} составляет $1.97 \cdot 10^{-2}$ и $2.01 \cdot 10^{-2}$ мг/мл, при концентрации 0.1% — $7.63 \cdot 10^{-2}$ и $8.02 \cdot 10^{-2}$ мг/мл соответственно. При концентрации ГМК 1.0% суммарное содержание антиоксидантов достигает $54.82 \cdot 10^{-2}$ и $56.24 \cdot 10^{-2}$ мг/мл соответственно, т.е. общее количество антиоксидантов в ГМК постепенно увеличивается с возрастанием их концентрации в растворе.

Таким образом, установленная высокая антиоксидантная активность гиматомелановых кислот из бурых углей месторождений Казахстана в модельных процессах радикально-цепного окисления позволяет рассматривать ГК как природные полимеры (редокс-полимеры) с выраженной способностью к окислительно-восстановительным реакциям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С применением ИКС-, ЭПР-спектроскопии и амперометрического метода исследований получены новые сведения об особенностях молекулярной структуры гуминовых веществ из бурых углей месторождений Ой-Карагай и Киякты Казахстана.

Полученные данные ИК-спектроскопии углей показали, что в соответствии с выявленными полосами поглощения угли по своим свойствам близки

между собой, но в то же время имеют некоторые отличия, что будет сказываться на количестве и свойствах получаемых из них гуминовых веществ.

Методом ЭПР-спектроскопии установлено наличие в молекулах углей и ГК свободных радикалов, обусловленных сильно делокализованным электронным облаком.

Показано, что количественное определение содержания гуминовых веществ в углях можно осуществлять амперометрическим методом по величине суммарного содержания антиоксидантов. Установленная высокая антиоксидантная активность гиматомелановых кислот из бурых углей месторождений Ой-Карагай и Киякты позволяет рассматривать ГМК в модельных процессах радикально-цепного окисления как природные полимеры (редокс-полимеры) с выраженной способностью к окислительно-восстановительным реакциям.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета Науки Министерства образования и науки Республики Казахстан.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савельева А.В., Иванов А.А., Юдина Н.В., Ломовский О.И. // ХТТ. 2015. № 4. С. 3. [Solid Fuel Chemistry, 2015, vol. 49, no. 4, p. 201]. <https://doi.org/10.3103/S0361521915040096>
2. Аввакумова Н.П., Глубокова М.Н., Катунина Е.Е. // Изв. Самарск. научн. центра. Т. 15. 2013. № 3 (3). С. 1160.
3. Екатеринина Л.Н., Мотовилова Л.В., Аляутдинова Р.Х., Родэ В.В. Гуминовые препараты из углей для повышения урожайности сельскохозяйственных культур. М.: Изд-во Центр. правл. Всесоюзн. научно-техн. горного общ-ва, 1989. 87 с.
4. Родэ В.В., Рыжков О.Г. // ХТТ. 1994. № 6. С. 43.
5. Хилько С.Л., Ефимова И.В., Смирнова О.В. // ХТТ. 2011. № 6. С. 3. [Solid Fuel Chemistry, 2011, vol. 45, no. 6, p. 367]. <https://doi.org/10.3103/S036152191106005X>
6. Ефимова И.В., Хилько С.Л., Смирнова О.В., Бережной В.С., Рыбаченко В.И. // ХТТ. 2013. № 4. С. 3. [Solid Fuel Chemistry, 2013, vol. 47, no. 4, p. 193]. <https://doi.org/10.3103/S0361521913040058>
7. Каирбеков Ж.К., Токтамысов М.Т., Жалгасулы Н., Ешова Ж.Т. Комплексная переработка бурых углей Центрального Казахстана. Алматы.: Изд-во КазНУ, 2014. 278 с.
8. Каирбеков Ж.К., Ермолдина Э.Т., Каирбеков А.Ж., Джелдыбаева И.М. Комплексная переработка бурых углей Южного Казахстана. Алматы.: Изд-во КазНУ, 2018. 454 с.
9. Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия. 2000. 408 с.

10. ГОСТ 9517-94 (ИСО 5073-85) Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот. М.: ИПК Изд-во стандартов, 1996. 10 с.
11. *Перминова И.В., Жилин Д.М.* // Зеленая химия в России: Сб. ст. / Под ред. В.В. Лунина, П. Тундо, Е.С. Локтевой. М.: МГУ, 2004. С. 146.
12. *Егорова Т.Ф., Клинова В.В., Скрипченко Г.Б.* // ХТТ. 1985. № 4. С. 3.
13. *Верте Дж., Болтон Дж.* Теория и практическое применение метода ЭПР. М.: Мир, 1975. 548 с.
14. *Юшкова Е.И.* // Современные проблемы науки и образования. 2008. № 6. С. 134.
15. ГОСТ Р 54037-2010 Продукты пищевые. Определение содержания водорастворимых антиоксидантов амперометрическим методом в овощах, фруктах, продуктах их переработки, алкогольных и безалкогольных напитках. М.: ФГУП “Стандартинформ”, 2011. 7 с.
16. *Варламова Р.М.* Групповое и индивидуальное иммунохимическое определение некоторых биологически значимых соединений с амперометрическим детектированием. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Казань.: Казанский гос. ун-т, 2007. 26 с.
17. *Яшин Л.Л.* // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. 52. № 2. С. 130.