

УДК 543.51, 543.544, 543.63

## Изучение процесса сорбции 1,1-диметилгидразина гидролизным лигнином методом газовой хромато-масс-спектрометрии

М. П. СЕМУШИНА<sup>1</sup>, С. А. ПОКРЫШКИН<sup>1</sup>, К. Г. БОГОЛИЦЫН<sup>1,2</sup>, А. Ю. КОЖЕВНИКОВ<sup>1,2</sup>, Д. С. КОСЯКОВ<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Северный (Арктический) федеральный университет им. М. В. Ломоносова, набережная Северной Двины, 17, Архангельск 163002 (Россия)

E-mail: m-semushina@mail.ru

<sup>2</sup>Институт экологических проблем Севера Уральского отделения РАН, набережная Северной Двины, 23, Архангельск 163061 (Россия)

(Поступила 20.06.14; после доработки 02.10.14)

### Аннотация

Исследован процесс сорбции 1,1-диметилгидразина гидролизным лигнином методом газовой хромато-масс-спектрометрии. Изучено влияние влажности сорбента и температуры на процесс сорбции. Определены кинетические и термодинамические параметры процесса. Показано, что гидролизный лигнин может использоваться в качестве сорбента для предотвращения загрязнения воздушной среды при детоксикации аварийных проливов высокотоксичного ракетного топлива.

**Ключевые слова:** сорбция, ракетное топливо, 1,1-диметилгидразин, НДМГ, гидролизный лигнин, газовая хромато-масс-спектрометрия

### ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение окружающей среды компонентами ракетных топлив (КРТ) на основе несимметричного диметилгидразина (НДМГ) и его производных [1, 2] представляет собой экологическую проблему ввиду чрезвычайной токсичности и высокой летучести этих соединений [3]. Особенно это касается стартовых комплексов космодрома и прилегающих к нему территорий, где могут возникать техногенные катастрофы вследствие утечки сверхтоксичного топлива. Несимметричный диметилгидразин опасен при всех путях поступления в организм: ингаляционном, внутрижелудочном, на-кожном. Он вызывает поражение печени, центральной, сердечнососудистой, кроветворной, выделительной систем [4]. Он относится к высоколетучим веществам и, скорее всего, при аварийных проливах ракетных топлив (РТ)

поступает в организм человека ингаляционным путем. В связи с этим необходимо проводить исследования в области разработки сорбционных способов очистки воздушной среды от НДМГ.

Один из наиболее распространенных и эффективных способов локализации и детоксикации проливов токсичных КРТ – применение различных сорбентов [5]. Анализ литературных данных показал, что для дезактивации аварийных проливов РТ, содержащего НДМГ, используются природные и модифицированные сорбенты: древесный уголь; природный торф; различные сорбенты на основе торфа, модифицированного обработкой серной кислотой либо ортофосфорной кислотой с добавкой солей переходных металлов в качестве катализаторов; модифицированные углерод-минеральные шунгитовые сорбенты [6–8].

Ранее мы исследовали сорбционные свойства торфа по отношению к 1,1-диметилгид-

разину [9]. Показано, что в процессе сорбции НДМГ в основном участвуют активные центры гуминовых веществ и лигнина. Установлены основные функциональные группы лигногуминовых веществ, способные связывать НДМГ: 1) карбонильные, которые взаимодействуют с 1,1-диметилгидразином по механизму нуклеофильного присоединения с образованием гидразонов; 2) карбоксильные, взаимодействующие по механизму солеобразования; 3) двойные углерод-углеродные связи, взаимодействующие с НДМГ подобно реакциям гидразинов с олефинами [10, 11]. Благодаря высоким сорбционным свойствам, торф можно применять в качестве сорбента для детоксикации мест аварийных проливов 1,1-диметилгидразина. Однако его использование в качестве сорбента НДМГ сдерживается низкой насыпной плотностью, сложностью добычи, транспортировки и подготовки. В связи с этим целесообразно рассмотреть другой источник лигногуминовых веществ, например гидролизный лигнин. Будучи многотоннажным отходом гидролизной промышленности, он привлекателен своей доступностью и низкой стоимостью.

В работе [12] мы исследовали эффективность гидролизного лигнина при сорбции НДМГ из водных сред. Сорбент обладает высокой сорбционной способностью по отношению к НДМГ (при концентрации НДМГ 20 мг/л за 24 ч степень сорбции достигает 99.92 %), благодаря чему его можно использовать для очистки воздушной среды от паров 1,1-диметилгидразина при дезактивации локальных проливов НДМГ.

В настоящее время для определения НДМГ на уровне нормативов атмосферы его предварительно концентрируют из воздуха с помощью поглотительных сосудов или сорбционных трубок. Это помогает перевести НДМГ в фазу, удобную для дальнейшего физико-химического анализа, как правило, методом ионной хроматографии. Определение НДМГ с помощью газоанализаторов в настоящее время не обеспечивает достаточную селективность и чувствительность [13].

Для проведения исследований, представленных в данной работе, необходимо применить селективный высокочувствительный метод, позволяющий определить сверхнизкие концентрации НДМГ в газовой фазе. Его ПДК

в атмосферном воздухе населенных мест составляет 0.001 мг/м<sup>3</sup>; в воздухе рабочей зоны – 0.1 мг/м<sup>3</sup> [14]. Метод газовой хромато-масс-спектрометрии на оборудовании, оснащенной системой парофазного пробоотбора, отличается высочайшей чувствительностью и селективностью; не требует глубокой очистки проб, поскольку детектирование осуществляется по фрагментным ионам определяемого вещества; позволяет проводить практически однозначную идентификацию НДМГ и его производных с помощью библиотек масс-спектров [13].

Цель данной работы – изучение процесса взаимодействия гидролизного лигнина с 1,1-диметилгидразином и исследование процесса связывания паров НДМГ из газовой фазы гидролизным лигнином.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Объект исследования

Объектом исследования служил гидролизный лигнин (ГЛ), частично гумифицированный в результате длительного хранения в открытых отвалах. Характеристики ГЛ: влажность (5.1±0.1) %, зольность (2.6±0.3) %; компонентный состав, %: гуминовые вещества 7.2±0.4, лигнин Классона 69.8±2.5; функциональный состав, %: СООН 1.73±0.09, ОН 3.02±0.10, СООН + ОН 4.75±0.12, СО 3.37, ОСН<sub>3</sub> 20.06±0.39.

Влажность определяли по ГОСТу 28268–89 [15], зольность – по ГОСТу 27784–88 [16]. Содержание лигнина Классона определяли сернокислотным методом [17], гуминовых веществ в ГЛ – по методике, приведенной в [18]. Функциональный анализ проводили по общепринятым в химии лигнина методам [19]. Содержание карбонильных групп определяли по методу оксимирования, сильнокислых гидроксильных и карбоксильных групп – хемосорбционным методом, метоксильных групп – по объемному методу с бромом. Функциональный состав ГЛ исследовали также с помощью ИК-спектроскопии [12].

### Подготовка проб к хромато-масс-спектрометрическому анализу

Эффективность ГЛ для очистки газовых сред от 1,1-диметилгидразина исследовали

следующим образом. Сорбент и концентрированный 1,1-диметилгидразин вносили в герметично закрывающиеся виалы и определяли концентрацию НДМГ в паровой фазе над сорбентом через определенные промежутки времени. Сорбент помещали в виалу вместимостью 20 мл, а НДМГ с помощью микрошприца вносили в виалу емкостью 2 мл, расположенную внутри большой виалы. Тем самым исключался контакт жидкого загрязнителя с сорбентом. Эксперимент проводился при концентрации НДМГ 12 мг/г сорбента, в диапазоне температур 24–35 °С, при времени сорбции от 10 до 450 мин и влажности сорбента, равной 30 %.

Влияние влажности ГЛ на эффективность процесса сорбции 1,1-диметилгидразина исследовали путем внесения сорбента и концентрированного 1,1-диметилгидразина в герметично закрывающиеся виалы (при этом жидкая фаза НДМГ контактировала с твердой фазой сорбента). Через определенные промежутки времени определяли концентрацию НДМГ в паровой фазе над сорбентом при начальной концентрации НДМГ 12 мг/г сорбента, температуре 30 °С, влажности сорбента 5–80 % и времени сорбции 10–450 мин.

Чтобы максимально исключить влияние процессов окисления НДМГ на процесс сорбции ГЛ, эксперименты проводились в среде инертного газа – гелия.

Газообразные пробы через определенные промежутки времени отбирались с помощью устройства парофазного пробоотбора и анализировались на содержание НДМГ методом газовой хромато-масс-спектрометрии на приборе GCMS-QP2010 Ultra (Shimadzu, Япония). Экспериментальные результаты выражали в виде концентрации несвязанного НДМГ в газовой фазе в миллиграммах на кубический метр.

#### *Хромато-масс-спектрометрический анализ*

Для хроматографического разделения использовалась кварцевая капиллярная колонка Rtx-5ms (Restek, США) диаметром 0.25 мм, длиной 30 м, с толщиной слоя неподвижной фазы 0.25 мкм. Объем вводимой пробы составляет 250 мкл с делением потока в отношении 1 : 100, температура устройства ввода пробы 230 °С. Разделение проводилось при выдерж-

ке постоянной температуры термостата 40 °С в течение 2 мин (изотерма 2 мин). Расход газоносителя (водород, 99.9999 %) в колонке составлял 1.2 мл/мин при постоянном давлении 9.5 кПа. Масс-спектрометрическое детектирование осуществлялось с использованием следующих параметров детектора: режим ионизации – электронный удар, энергия ионизации 70 эВ, напряжение на детекторе 0.7 кВ, температура устройства сопряжения масс-спектрометра 230 °С, температура ионного источника 230 °С, режим работы масс-детектора – мониторинг заданных ионов (SIM). Измеряемые ионы,  $m/z$ : 42, 45, 60.

Абсолютные значения концентраций НДМГ определяли с помощью калибровочной зависимости площади пика от концентрации 1,1-диметилгидразина в газовой фазе, которая описывается линейным уравнением:  $S = 7.059C_{\text{НДМГ}}$  ( $R^2 = 0.9955$ ). Для приготовления газообразных проб с известными концентрациями НДМГ в виалы вносили его раствор в метаноле: летучий растворитель испарялся вместе с растворенным веществом и все количество НДМГ находится в газовой фазе.

Для повышения чувствительности и предела обнаружения при определении низких концентраций НДМГ на заключительных этапах процесса разделение проводили с делением потока 1 : 5 и напряжением на детекторе, равном 0.86 кВ. Прочие условия разделения и детектирования аналогичны описанным выше. Калибровочная зависимость площади пика от концентрации 1,1-диметилгидразина в газовой фазе, найденная при данных условиях, описывается линейным уравнением:  $S = 263.92C_{\text{НДМГ}}$  ( $R^2 = 0.9991$ ).

#### **РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Один из основных факторов, определяющих эффективность процесса сорбции, – влажность сорбента, которая может влиять как на физическую, так и на химическую сорбцию. В присутствии воды сорбент набухает, площадь его удельной поверхности возрастает и, как следствие, растет скорость процессов диффузии сорбируемого вещества к поверхности сорбента. Увеличение концентрации ионов водорода в системе может влиять на

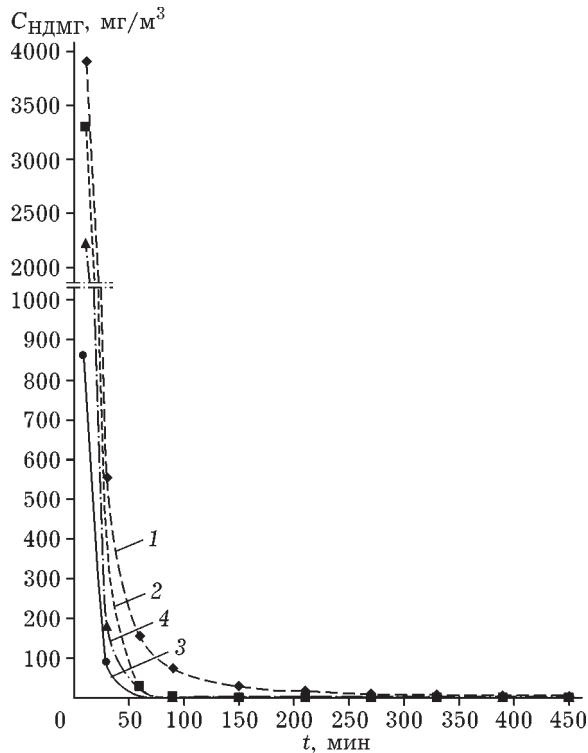


Рис. 1. Динамика сорбции НДМГ гидролизным лигнином при влажности 5 % (1), 30 (2), 50 (3) и 80 % (4).  $C_{\text{НДМГ}} = 12 \text{ мг/г}$  сорбента,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

скорость химического взаимодействия НДМГ с активными центрами сорбента.

Для определения оптимального значения влажности исследовалась динамика процесса сорбции НДМГ гидролизным лигнином при влажности 5–80 % (рис. 1). При этом физическое состояние сорбента изменялось от порошкообразного (влажность 5–30 %) до пастообразного (влажность 30–80 %). Установлено, что при всех значениях влажности сорбента в начальный промежуток времени концентрация 1,1-диметилгидразина в газовой фазе над сорбентом резко снижается. При времени сорбции более 1 ч скорость процесса сорбции резко падает.

ТАБЛИЦА 1

Константы скорости  $K$  и порядки реакции  $n$  для процесса сорбции НДМГ гидролизным лигнином при различной влажности сорбента

Влажность, %	$n$	$K$
5	1.51	0.00230
30	1.09	0.06656
50	0.99	0.12009
80	0.94	0.10300

Для детального анализа полученных результатов определены кинетические характеристики процесса сорбции НДМГ (константы скорости, порядок реакции) при варьировании влажности сорбента (табл. 1). С целью определения кинетических характеристик построены линейные зависимости  $\ln(-dC/dt) = n \ln C + \ln K$  (рис. 2) и найдены параметры уравнений, которые позволили определить константы скорости  $K$  и частные порядки реакций по 1,1-диметилгидразину  $n$ .

Из данных рис. 1 и табл. 1 следует, что с увеличением влажности сорбента скорость сорбции возрастает в диапазоне значений 5–50 % и незначительно снижается при увеличении влажности от 50 до 80 %. При этом скорость процесса резко повышается при влажности от 5 до 30 % (в 29 раз) и незначительно – в диапазоне значений от 30 до 80 %. Увеличение скорости сорбции при повышении влажности сорбента, по-видимому, обусловлено взаимодействием НДМГ с водой и последующей реакцией 1,1-диметилгидразина с поверхностными адсорбционными центрами в макромолекулах лигнина. С увеличением влажности сорбента также возрастает концентрация ионов водорода в системе, которые в небольшом количестве оказывают каталитическое действие на реакцию образования гидразонов [11]. Снижение скорости сорбции при влажности 80 %, по-видимому, связано с тем, что с увеличением концентрации ионов водорода растет степень протонирования 1,1-диметилгидразина, а это снижает его реакционную способность.

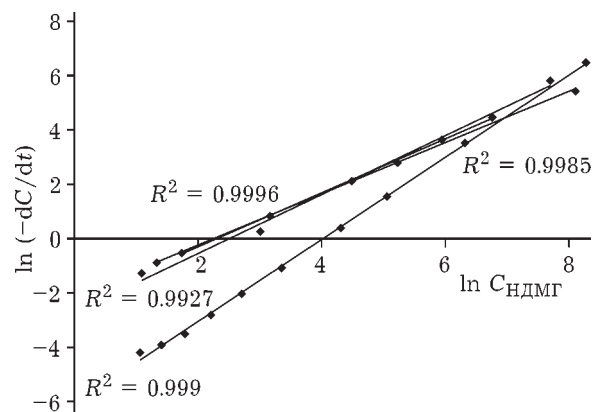


Рис. 2. Зависимости  $\ln(-dC/dt)$  от  $\ln C$  для процесса сорбции НДМГ гидролизным лигнином с влажностью, %: 5 (1), 30 (2), 50 (3), 80 (4).

Для ГЛ в воздушно-сухом состоянии (влажность 5 %) на суммарную скорость сорбции НДМГ влияют как процессы диффузии, так и химического взаимодействия. Таким образом, реализуется многостадийный процесс, который протекает в диффузионно-кинетической области, о чем свидетельствует дробный порядок реакции. В присутствии воды общая скорость процесса сорбции определяется лимитирующей стадией химического взаимодействия НДМГ с функциональными группами (процесс протекает в кинетической области), при этом порядок реакции близок к единице (см. табл. 1).

Несмотря на некоторые отличия в скорости сорбции на начальных этапах процесса, через 2.5 ч для сорбентов с влажностью 30–80 % концентрация НДМГ в газовой фазе становится ниже предела обнаружения (см. рис. 1). При влажности выше 30 % сорбент теряет порошкообразную форму. Таким образом, с точки зрения эксплуатационных свойств оптимальная влажность сорбента составляет 30 %.

Степень сорбции НДМГ гидролизным лигнином с влажностью 30 % через 10 мин после внесения составляет 99.63 %, через 30 мин – 99.97 %. При этом основное количество 1,1-диметилгидразина растворяется в воде, которая содержится во влажном сорбенте и связывается в жидкой фазе сразу после внесения.

Данный эксперимент по сути моделирует реальный пролив ракетного топлива и его сорбцию ГЛ. С другой стороны, интересно исследовать процесс сорбции НДМГ из воздуха, поскольку проливы ракетного топлива на его основе сопровождаются загрязнением воздушного пространства вследствие высокой летучести НДМГ.

В связи с этим изучена динамика сорбции НДМГ гидролизным лигнином при температурах 24, 30 и 35 °С при сорбции из воздуш-

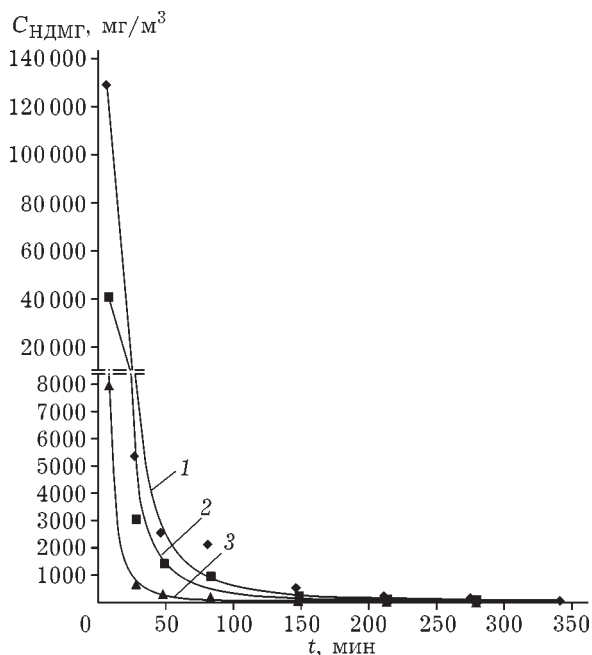


Рис. 3. Динамика сорбции 1,1-диметилгидразина гидролизным лигнином при температуре, °С: 24 (1), 30 (2), 35 (3).

ной среды (рис. 3). При более высоких температурах отмечается низкая воспроизводимость результатов определения концентрации 1,1-диметилгидразина.

Определены кинетические и термодинамические характеристики процесса (табл. 2): константы скорости  $K$ , порядки реакции  $n$ , энергия активации  $E_a$ , энтальпия  $\Delta H^\ddagger$  и энтропия  $\Delta S^\ddagger$  активации.

С целью определения кинетических характеристик зависимости (см. рис. 3) продифференцированы в различные промежутки времени. На основании полученных данных построены линейные зависимости  $\ln(-dC/dt) = n \ln C + \ln K$  и найдены параметры уравнений, которые позволили определить константы скорости и частные порядки реакций по 1,1-диметилгидразину (см. табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

Кинетические и термодинамические характеристики процесса сорбции НДМГ гидролизным лигнином при различных температурах

$T$ , °С	$n$	$K$	$E_a$ , кДж/моль	$\Delta H^\ddagger$ , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$ , Дж/(моль · К)
24	1.43	0.00119	85.9	84.3	-13.6
30	1.34	0.00359	85.9	84.3	-13.6
35	1.25	0.00940	85.9	84.3	-13.6



В результате эксперимента установлено, что при увеличении температуры на 5 °С скорость процесса сорбции возрастает в 2.5–3 раза. Дробный порядок реакции указывает на протекание сложного многостадийного процесса, причем на суммарную скорость сорбции НДМГ влияют как процессы диффузии, так и химического взаимодействия с активными центрами сорбента. С увеличением температуры порядок реакции уменьшается. Вероятно, это связано с влиянием температуры на скорость хемосорбции: увеличение температуры способствует химической сорбции, поэтому, чем выше температура, тем больше влияние химического взаимодействия на общую скорость процесса по сравнению с процессами диффузии (порядок реакции ближе к единице).

По найденным значениям констант скоростей процесса сорбции при различных температурах определена энергия активации с помощью уравнения Аррениуса :

$$K = Ae^{(-E_a/RT)}$$

где  $K$  – константа скорости процесса;  $A$  – предэкспоненциальный множитель;  $E_a$  – энергия активации, Дж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К);  $T$  – температура, К. Энергия активации составила 85.9 кДж/моль (см. табл. 2). Линейная зависимость  $\ln K = f(1/T)$  представлена на рис. 4.

В соответствии с теорией абсолютных скоростей реакции, согласно которой взаимодействие молекул происходит через образование промежуточного активированного комплекса, определены значения энтальпии и энтропии

активации (см. табл. 2, рис. 5) с помощью уравнения теории переходного состояния:

$$K = \frac{kT}{h} e^{T\Delta S^\ddagger/RT} e^{-\Delta H^\ddagger/RT}$$

где  $k$  – постоянная Больцмана, Дж/К;  $h$  – постоянная Планка, Дж/с;  $\Delta S^\ddagger$  – энтропия активации, Дж/(моль · К);  $\Delta H^\ddagger$  – энтальпия, Дж/моль.

Высокие значения энергии активации  $E_a$  и энтальпии активации  $\Delta H^\ddagger$  свидетельствуют о том, что процесс протекает через образование активированного комплекса. Энергия активации соответствует диапазону энергий активации большинства химических реакций (50–200 кДж/моль), т. е. химическое взаимодействие в процессе сорбции НДМГ гидролизным лигнином играет определяющую роль. При этом хемосорбция, по-видимому, обусловлена не быстрыми реакциями протонирования гидразина, а гораздо более медленными процессами: возможно, реакциями взаимодействия 1,1-диметилгидразина с карбонильными соединениями с образованием оснований Шиффа. Невысокое отрицательное значение энтропии активации ( $\Delta S^\ddagger$ ) обусловлено уменьшением количества частиц в системе из-за связывания НДМГ из газовой фазы активными центрами сорбента.

В результате исследования динамики процесса сорбции паров НДМГ гидролизным лигнином установлено, что через 10 мин степень сорбции при температурах 24, 30, 35 °С составляет 93.9, 96.2 и 99.3 % соответственно; через 30 мин – 99.2, 99.5 и 99.9 % соответственно.

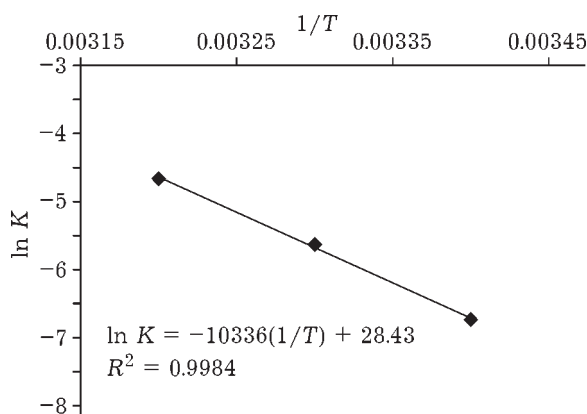


Рис. 4. Зависимость  $\ln K = \ln A - E/R \cdot 1/T$  для процесса сорбции НДМГ гидролизным лигнином.

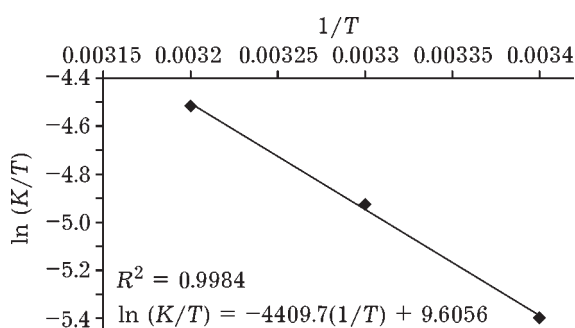


Рис. 5. Зависимость  $\ln(K/T) = f(1/T)$  для процесса сорбции НДМГ гидролизным лигнином.

**ВЫВОДЫ**

1. В результате проведенных исследований установлено, что гидролизный лигнин активно связывает НДМГ из газовой фазы. Благодаря этому его можно использовать для создания высокоэффективных сорбентов токсичного ракетного топлива.

2. Показано, что на процесс сорбции НДМГ значительное влияние оказывает влажность сорбента. Оптимальное значение влажности гидролизного лигнина составляет 30 %.

3. В результате исследования динамики процесса сорбции НДМГ гидролизным лигнином определены константы скорости и порядки реакции для процесса сорбции 1,1-диметилгидразина сорбентом различной влажности и при различных температурах. Определены значения энергии активации (85.9 кДж/моль), энтальпии (84.3 кДж/моль) и энтропии активации (-13.6 Дж/(моль · К)). Показано, что реакция 1,1-диметилгидразина с активными центрами сорбента близка к первому порядку. Значение энергии активации соответствует процессу хемосорбции.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием "Арктика" (САФУ) при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

- 1 Шпигун О. А., Смоленков А. Д., Родин И. А. // Материалы науч.-практ. конф. "Экологические и медико-социальные аспекты использования районов падения отделяющихся частей ракет". 3-4 декабря 2008 г. Архангельск: Изд-во АГТУ, 2008. С. 33.
- 2 Бурьяк А. А., Боголицын К. Г., Косяков Д. С., Кожевников А. Ю. // Экология и пром-сть России. 2011. № 9. С. 29-31.
- 3 ГОСТ 12.1.007-76. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. М.: Изд-во стандартов, 1977. 10 с.
- 4 Сидоров П. И., Совершаева С. Л., Скребцова Н. В. // Системный мониторинг ракетно-космической деятельности / под ред. П. И. Сидорова. М.: Медпресс-информ, 2007. 224 с.
- 5 Жубатов Ж. К., Наурызбаев М. К., Товасаров А. Д., Алексеева Д. С., Бисариева Ш. С. // Вестн. Казах. нац. техн. ун-та им. К. И. Сатпаева. 2010. № 1. С. 186-191.
- 6 Буряк А. К., Глазунов М. П. // Двойные технологии. 2000. № 3. С. 61-62.
- 7 Бурак А. Ю., Бушмарин А. Б., Соловьев В. В. // Экологические аспекты воздействия компонентов жидких ракетных топлив на окружающую среду. СПб.: РНЦ "Прикладная химия", 1996. С. 49-51.
- 8 Разработка эффективных экологически безопасных методов и технологии детоксикации почв, загрязненных токсичными КРТ и продуктами их трансформации: отчет о НИР (заключит.) / ДТП "Инфракос-Экос". Алматы, 2008. 107 с. ГР № 0108РК00172.
- 9 Семушина М. П., Боголицын К. Г., Кожевников А. Ю., Косяков Д. С. // Экология и пром-сть России. 2012. № 7. С. 58-60.
- 10 Иоффе Б. В., Кузнецов М. А., Потехин А. А. Химия органических производных гидразина. Л.: Химия, 1980. 224.
- 11 Реутов О. А., Курц А. Л., Бутин К. П. Органическая химия: В 4 ч. Ч. 3: Учеб. пособие для вузов. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. 544 с.
- 12 Семушина М. П., Боголицын К. Г., Кожевников А. Ю., Косяков Д. С. // Химия уст. разв. 2013. Т. 21, № 5. С. 551-555.
- 13 Экологический мониторинг ракетно-космической деятельности. Принципы и методы / под ред. Н. С. Касимова, О. А. Шпигуна. М.: Рестарт, 2011. 472 с.
- 14 Экологические проблемы и риски воздействий ракетно-космической техники на окружающую природную среду. М: Анкил, 2000. 640 с.
- 15 ГОСТ 28268-89. Почвы. Методы определения влажности, максимальной гигроскопической влажности и влажности устойчивого завядания растений. М.: Изд-во стандартов, 1989.
- 16 ГОСТ 27784-88. Почвы. Метод определения зольности торфяных и оторфованных горизонтов почв. М.: Изд-во стандартов, 1988.
- 17 Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: Учеб. пособие для вузов. М.: Экология, 1991. 320 с.
- 18 Кононова М. М. Органическое вещество почв, его природа, свойства и методы изучения. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 314 с.
- 19 Закис Г. Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига: Зинатне, 1987. 230 с.