

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАННИДНОСТИ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ РЕАГЕНТНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ НЕФТЕПРОМЫСЛОВОЙ ХИМИИ

Г.А. Тептерева, Л.З. Рольник, Н.В. Пугачев, А.А. Журавлева, И.Ф. Лукманова

Галина Алексеевна Тептерева*, Любовь Зелиховна Рольник, Никита Викторович Пугачев,
Анастасия Александровна Журавлева, Ирина Фаильевна Лукманова

Кафедра Общей, аналитической и прикладной химии, Уфимский государственный нефтяной техниче-
ский университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Российская Федерация, 450062

E-mail: teptereva.tga@yandex.ru*

Статья посвящена вопросу количественного определения основного показателя качества лигносульфонатов - продуктов переработки растительного древесного сырья. По ряду причин различного характера качество лигносульфонатов за последние десятилетия резко снизилось. Следствием стала необходимость проведения дополнительных операций по модификации лигносульфонатной матрицы в технологических циклах получения реагентных систем для нефтепромысловой химии, в случае поставок лигносульфоната с низким показателем таннидности. Показатель таннидности характеризует ингибирующую или дубящую способность реагентных систем на основе лигносульфоната и количественно определяется содержанием ОН-фенольных функциональных групп в составе макромолекулы лигносульфоната (20-30 мономерных звеньев). В работе проведено сравнительное исследование результатов определения показателя таннидности лигносульфонатов, полученных различными способами, методом адсорбции на коллагене и спектрофотометрическим методом. Проведена обработка результатов определений методом математической статистики и установлено, что дисперсии результатов экспериментальных исследований однородны и принадлежат одной генеральной совокупности по критерию Фишера. На основании результатов проведенной работы, можно считать математически обоснованной замену длительного по времени коллагенового метода на спектрофотометрический экспресс-метод определения таннидности с молибдатом аммония при длине волны 400 нм и расчетом количественного содержания ОН-фенольных групп. Определением величин доверительных интервалов исследуемых аналитических методов показана сравнительно большая точность спектрофотометрического метода по сравнению с коллагеновым, который характеризуется завышенными результатами. Выданы рекомендации о включении спектрофотометрического метода определения показателя таннидности лигносульфонатов в процесс получения реагентных систем как операции входного контроля сырья.

Ключевые слова: лигносульфонат, таннидность, молибдат аммония, коллагеновый метод, спектрофотометрический метод

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF THE TANNIDITY OF LIGNOSULFONATES IN THE PRODUCTION OF REAGENT SYSTEMS FOR OILFIELD CHEMISTRY

G.A. Teptereva, L.Z. Rolnik, N.V. Pugachev, A.A. Zhuravleva, I.F. Lukmanova

Galina A. Teptereva*, Lyubov Z. Rolnik, Nikita V. Pugachev, Anastasia A. Zhuravleva, Irina F. Lukmanova
Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technical University,
Kosmonavtov st., 1, Ufa, 450062, Russia

E-mail: teptereva.tga@yandex.ru*

The article is devoted to the issue of quantitative determination of the main qualitative indicator of lignosulfonates - a product of processing of vegetable wood raw materials. For a number of reasons of various nature, the quality of lignosulfonates has declined sharply over the past decades. The consequence was the need for additional operations to modify the lignosulfonate matrix

in the technological cycles of obtaining reagent systems for oilfield chemistry, in the case of supplies of lignosulfonate with a low tannidity index. The tannidity index characterizes the inhibitory or tanning ability of reagent systems based on lignosulfonate and is quantitatively determined by the content of OH-phenolic functional groups in the composition of the lignosulfonate macromolecule (20-30 monomer units). The paper presents a comparative study of the results of determining the tannidity index of lignosulfonates of various methods of obtaining by adsorption on collagen and spectrophotometric method with ammonium molybdate. The results of the determinations were processed by the method of mathematical statistics and it was found that the variances of the results of experimental studies are homogeneous and belong to one general population according to the Fisher criterion. Based on the results of the work carried out, it can be considered mathematically justified to replace the long-term collagen method with a spectrophotometric express method for determining tannidity with ammonium molybdate at a wavelength of 400 nm and calculating the quantitative content of OH-phenolic groups. The determination of the values of the confidence intervals of the analytical methods under study shows a relatively high accuracy of the spectrophotometric method compared to the collagen method, which is characterized by overestimated results. Recommendations were issued on the inclusion of a spectrophotometric method for determining the tannidity of the process of obtaining reagent systems as an input control operation of raw materials.

Key words: lignosulfonate, tannidity, ammonium molybdate, collagen method, spectrophotometric method

Для цитирования:

Тептерева Г.А., Рольник Л.З., Пугачев Н.В., Журавлева А.А., Лукманова И.Ф. Спектрофотометрическое определение таннидности лигносульфонатов в производстве реагентных систем для нефтепромысловой химии. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 6. С. 23–30. DOI: 10.6060/ivkkt.20236606.6797.

For citation:

Teptereva G.A., Rolnik L.Z., Pugachev N.V., Zhuravleva A.A., Lukmanova I.F. Spectrophotometric determination of the tannidity of lignosulfonates in the production of reagent systems for oilfield chemistry. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 6. P. 23–30. DOI: 10.6060/ivkkt.20236606.6797.

ВВЕДЕНИЕ

Спектр вопросов нефтепромысловой химии и поиск направлений их эффективного решения объединяют различные области науки и производства, связанные с добычей энергоресурсов.

Одним из направлений является разработка рецептур промывочных жидкостей, технологические свойства которых обеспечивают безаварийное строительство нефтегазовых скважин. В этом отношении, одними из наиболее востребованных по ряду факторов (экологическому, стоимостному, технологическому и др.) в течение практически десятилетия являются реагенты на лигносульфонатной основе: Окзил, ФХЛС, КССБ, а также их современные модификации [1-5].

Однако получение эффективных реагентных систем связано с качественными характеристиками сырьевой основы – солей лигносульфоновых кислот (лигносульфонатов натрия, кальция, аммония).

За указанный период произошло резкое ухудшение качества лигносульфонатов, поскольку

изменились условия их получения: снизился ассортимент перерабатываемого растительного сырья (в химическую переработку стали поступать только листовые породы древесины, а также камышовые, кустарниковые и др. растения) [6-8].

За период 1991-2014 гг. по разным причинам, в том числе и экологическим, количество предприятий-переработчиков древесины снизилось до 30 против прежних 128 целлюлозно-бумажных комбинатов.

Целевым продуктом химической переработки древесины, как известно, является продукт целлюлозный, и чем выше доля его отбора (45-85% в зависимости от способа делигнификации сырья), тем ниже качество продукта побочного – сульфитного щелока, основным действующим веществом которого является лигносульфонат (ЛСТ).

Доля лигносульфоната в составе сульфитного щелока уменьшилась за эти годы с 60 до 45%, при этом увеличилось содержание гемицеллюлоз, золы, посторонних примесей. На этом основании значительно снизилась ингибирующая или дубящая способность реагентных систем на основе лигносульфонатов.

Поэтому в современных условиях для достижения требуемых технологических параметров реагентных систем требуется (в зависимости от качественных показателей поступающего на производство лигносульфоната) проведение дополнительных операций по модификации матрицы ЛСТ [1, 5].

В этой связи, актуально введение в производственные циклы получения целевых продуктов операции входного контроля качества лигносульфонатов по показателю таннидности (ТН, %).

Таннидность – практически синоним понятия дубящей способности и количественно описывается показателем таннидности (ТН, %) или содержанием ОН-фенольных групп в составе макромолекулы лигносульфоната [6-11].

В химическом отношении таннидами называется группа фенольных соединений растительного происхождения, содержащих большое количество –ОН групп, связанных с ароматическим ядром и способных оказывать дубящее действие за счет создания прочных связей с белками, полисахаридами и другими биополимерами [11, 15].

Таннины входят в состав растений и получают из экстрактов коры, древесины, листьев, корней, плодов или наростов (галлов). Это смесь разных химических соединений, главными из которых являются эфиры галловой и дигалловой кислот и глюкозы или многоатомных спиртов [9-17].

Лигносульфонаты, как продукты переработки природного растительного сырья, также обладают выраженной дубящей способностью, имея мономерным звеном фенилпропановую единицу (ФПЕ) и являясь, таким образом, фенолсодержащим соединением с повышенным содержанием ОН-фенольных групп в составе макромолекулы (20-30 ФПЕ), т.е. дубильным веществом.

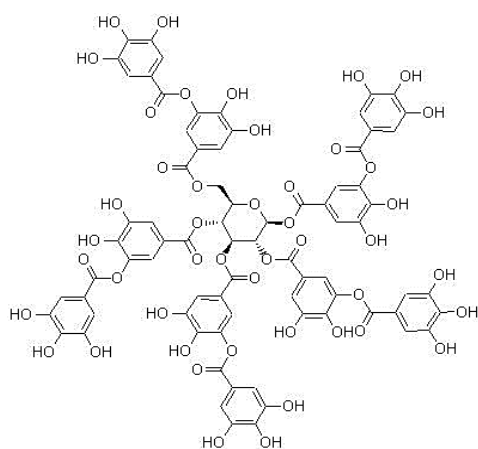


Рис. 1. Структура таннида сумаха
Fig. 1. The structure of sumac tannide

Понятие «дубильные вещества» впервые ввел немецкий ученый J.Dekker более столетия назад (1913 г.) применительно к растительным веществам и определил их как соединения многоатомных фенолов, имеющих «вяжущий вкус, дубящие кожу и осаждающие белки и алкалоиды из разбавленных растворов». Химическое строение макромолекулы таннидов может быть отражено структурой дубильных экстрактов южноамериканских растений квебрахо, сумаха и др. (рис. 1, 2).

Таннид знаменитого южноамериканского растения квебрахо является катехином (полиоксипроизводным флавонона) (рис. 2).



Рис. 2. Структурные формулы таннида растения квебрахо
Fig. 2. Structural formulas of the tannid of the quebracho plant

По Фрейденбергу, таннины разделяют на гидролизуемые и конденсированные по химической природе дубильных веществ и их отношению к гидролизующим агентам [15-17].



Рис. 3. Классификация дубильных веществ по К. Фрейденбергу
Fig. 3. Classification of tannins according to K. Freudenberg

В реакциях получения комплексных соединений, обладающих дубящей способностью, как правило, применяются таннидсодержащие гидролизуемые вещества, одними из которых являются соли лигносульфоновой, гуминовой, фульвокислот кислот.

В основе производственного цикла получения реагентов для нефтедобычи находится реакция образования комплексоната фенилпропановой единицы лигносульфоната (ЛСТ) с катионами поливалентных металлов [1, 5, 8, 14].

Реакция протекает по электрофильному механизму и является функцией количественного содержания ОН-фенольных функциональных групп в составе макромолекулы лигносульфоната.

Известные методы количественного определения дубильных веществ в растительном сырье можно разделить на три основных группы: гравиметрические, титриметрические и физико-химические [15-20].

Гравиметрические методы основаны на количественном осаждении дубильных веществ солями тяжелых металлов, желатиной или адсорбцией гольевым порошком. Методы осаждения дубильных веществ ацетатом меди или желатиной ныне утратили свое практическое значение. Метод ВЕМ (весовой единый метод), основанный на способности дубильных веществ образовывать прочные соединения с коллагеном, сохранил актуальность но его существенным недостатком является длительность (около 1 сут.).

Титриметрический метод Левенталья-Нейбауэра, основанный на окислении фенольных ОН-групп перманганатом калия (KMnO₄) в присутствии индигосульфокислоты, включен в Государственную Фармакопею ГФ-ХІ, но дает, как правило, несколько завышенные результаты.

Известен также титриметрический метод определения дубильных веществ – метод осаждения таннида сульфатом цинка с последующим ком-

плексонометрическим титрованием раствором ЭДТА (Трилоном Б) в присутствии ксиленового оранжевого, который чаще используется для определения таннидов в растительном сырье, не подвергающемся химической обработке (листья сумаха дубильного и скумпии кожевенной) [7-9, 11-20].

Однако все указанные методы не являются экспрессными, что актуально для входного контроля лигносульфоната, поступающего на производство для получения нефтепромысловых реагентов.

Таблица 1

Результаты определения таннидности лигносульфонатов различными методами
Table 1. Results of determining the tannidity of lignosulfonates by various methods

Способ получения лигносульфоната			
Нейтрально – сульфитный		Сульфитный	
Коллагеновый	СФ-метод	Коллагеновый	СФ-метод
20,60	18,60	36,86	35,85
18,30	18,25	41,27	40,12
18,35	16,90	37,2	36,58
20,00	17,80	36,8	36,25
17,00	17,10	44,5	42,8
18,35	17,80	39,3	38,77

Таблица 2

Сравнительная характеристика дисперсий методов определения таннидности нейтрально-сульфитного лигносульфоната на принадлежность одной генеральной совокупности (по критерию Фишера)
Table 2. Comparative characteristics of the dispersions of methods for determining the tannidity of neutral-sulfite lignosulfonate for belonging to one general population (according to the Fisher criterion)

Выборка по группе после обчета по Q-критерию	Среднее арифм: $\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n}$	Отклонение от ср. арифм $\bar{y} - y_i$	Квадрат отклонения $(\bar{y} - y_i)^2$	Сумма квадратов отклонений $\sum (\bar{y} - y_i)^2$	Дисперсия $S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}$	Стандартное отклонение $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}}$	Относительная погрешность: $\Delta y = \pm \frac{t_{p,f} \cdot S}{\sqrt{n}}$	Доверительный интервал $\mu = \bar{y} \pm \frac{t_{p,f} \cdot S}{\sqrt{n}}$	Критерий Фишера $f_1=6$ и $f_2=6$ P=0,95 Fтабл = 5,05	
Коллагеновый метод										
20.60	18,77	1,83	3,35	8,569	1,714	1,309	1,373	18,77±1,373	Fрасч $\frac{1,714}{0,425} = 4,03 < 5,05$	
18.30		-0,47	0,221							
18.35		-0,42	0,176							
20.00		1,23	1,513							
17.00		-1,77	3,133							
18.35		-0,42	0,176							
		$\sum = -0,02$	$\sum = 0,0004$							
Спектрофотометрический метод с молибдатом аммония										
18,60	17,74	0,86	0,740	2,123	0,425	0,652	0,45	17,74±0,45		
18,25		0,51	0,260							
16,90		-0,84	0,706							
17,80		0,06	0,004							
17,10		-0,64	0,410							
17,80		0,06	0,004							
		$\sum = -0,01$	$\sum = 0,0001$							

В этой связи, нами предложен и адаптирован к условиям производства физико-химический метод определения ОН-фенольных групп или таннидности лигносульфоната по величинам оптической плотности раствора лигносульфоната и стандартного раствора таннина (таннида) на приборе СПЕКС-700 при длине волны 400 нм.

В основу методики положено измерение оптической плотности окрашенного комплексного соединения, образованного взаимодействием молибдата аммония и ОН-фенольных групп лигносульфоната.

По формуле, учитывающей разбавления стандартного раствора таннида и рабочего раствора лигносульфоната, определен показатель таннидности (ТН, %), (табл. 1).

Математическая обработка результатов измерений проведена с целью определения доверительного интервала после проверки по Q-критерию при вероятности $P = 0,95$ и принадлежности дисперсий одной генеральной совокупности по критерию Фишера (табл. 2, 3).

По данным табл. 3, подтверждается гипотеза об однородности дисперсий и принадлежности их одной генеральной совокупности, поскольку $F_{расч.} < F_{табл.}$.

Следовательно, замена методики коллагенового метода на спектрофотометрическое определение таннидности лигносульфонатов вполне обоснована.

Предполагаемое нами строение комплексоната фенилпропанового звена лигносульфоната с молибдатом аммония имеет следующий вид (рис. 4).

Далее рассчитывали показатель таннидности (ТН, %) по формуле

$$ТН = \frac{Dx \ Cст \ k}{m \ Dст} \cdot 100$$

где Dx – оптическая плотность исследуемого образца ЛСТ при навеске $m = 1$ г, длине волны 400 нм, измеренная в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм на спектрофотометре СПЕКС-700, $Cст$ – масса сухого остатка ЛСТ в расчете на массу навески (асв/100г), $Dст$ – оптическая плотность стандартного раствора таннида (таннина), принятая равной 0,433; k – коэффициент, учитывающий разбавления.

Таблица 3

Сравнительная характеристика дисперсий методов определения таннидности сульфитного лигносульфоната на принадлежность одной генеральной совокупности (по критерию Фишера)
Table 3. Comparative characteristics of the dispersions of methods for determining the tannidity of sulfite lignosulfonate for belonging to one general population (according to the Fisher criterion)

Выборка по группе после обсчета по Q-критерию	Среднее арифм: $\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n}$	Отклонение от ср. арифм $\bar{y} - y_i$	Квадрат отклонения $(\bar{y} - y_i)^2$	Сумма квадратов отклонений $\sum (\bar{y} - y_i)^2$	Дисперсия $S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}$	Стандартное отклонение $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}}$	Относительная погрешность: $\Delta y = \pm \frac{t_{p,f} \cdot S}{\sqrt{n}}$	Доверительный интервал $\mu = \bar{y} \pm \frac{t_{p,f} \cdot S}{\sqrt{n}}$	Критерий Фишера $f_1=6$ и $f_2=6$ $P=0,95$ $F_{табл} = 5,05$	
Коллагеновый метод										
36,86	39,34	-2,48	6,15	47,34	9,47	3,17	3,32	39,34 ± 3,32	F _{расч} = $\frac{9,47}{7,41} = 1,27 < 5,05$	
41,27		1,93	3,73							
37,20		-2,14	4,58							
36,84		-2,5	6,25							
44,50		5,16	26,63							
39,36		0,02	0,0008							
		$\sum = 0,01$	$\sum = 0,0001$							
Спектрофотометрический метод с молибдатом аммония										
35,85	38,40	-2,55	6,50	37,03	7,41	2,72	2,75	38,4 ± 2,75		
40,12		1,72	2,96							
36,58		-1,82	3,31							
36,25		-2,15	4,62							
42,82		4,42	19,5							
38,77		0,37	0,14							
		$\sum = -0,01$	$\sum = 0,0001$							

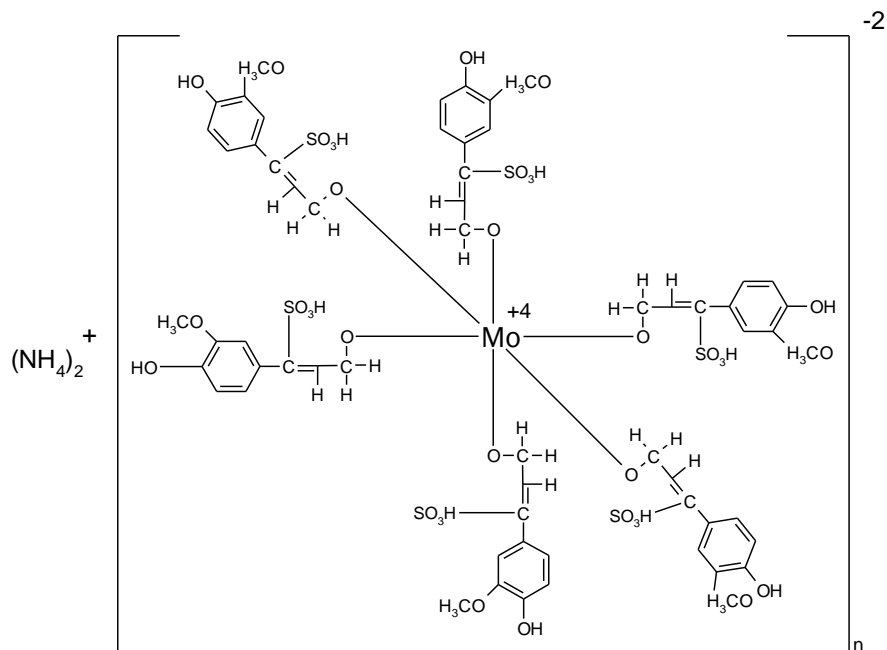


Рис. 4. Структура комплексоната фенолпропанового звена лигносульфоната с молибдатом аммония
 Fig. 4. Structure of the complexonate of the phenylpropane unit of lignosulfonate with ammonium molybdate

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнительные экспериментальные исследования показали обоснованность замены длительного по времени коллагенового аналитического метода определения таннидности лигносульфонатов, основанного на адсорбции дубильных веществ гольевым порошком (коллагеном кожи) на спектрофотометрический метод, основанный на образовании окрашенного комплексного соединения ОН-фенольных групп фенолпропановой единицы лигносульфоната с молибдатом аммония. По результатам статистической обработки спектрофотометрический метод показал значительно меньший доверительный интервал, что характеризует метод как более точный; при этом время выполнения измерений не превышает 20 мин, с учетом развития окраски комплекса, что дает основание для использования его как экспресс-метода входного контроля сырья – лигносульфоната в производственных условиях.

ВЫВОДЫ

Показано, что применяемый при получении реагентных систем на лигносульфонатной основе

коллагеновый метод определения показателя таннидности (ТН, %) сырья характеризуется завышенными результатами определений, широким доверительным интервалом значений и длительностью выполнения измерений.

Установлена возможность замены коллагенового метода на спектрофотометрический экспресс-метод измерением величины оптической плотности окрашенного комплекса фенолпропанового звена лигносульфоната с молибдатом аммония при длине волны 400 нм с последующим расчетом таннидности как количественного содержания ОН-фенольных групп в составе макромолекулы лигносульфоната.

Обоснована методом математической статистики возможность замены коллагенового метода на спектрофотометрический в производственном цикле получения лигносульфонатных реагентных систем на основании принадлежности дисперсий указанных методов одной генеральной совокупности по критерию Фишера.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Гаврилов Б.М.** Лигно-полимерные реагенты для буровых растворов. Краснодар: Просвещение-Юг. 2004. 523 с.

REFERENCES

1. **Gavrilov B.M.** Ligno-polymer reagents for drilling fluids. Krasnodar: Prosveshchenie-Yug. 2004. 523 p. (in Russian).

2. **Тептерева Г.А., Пахомов С.И., Четвертнева И.А., Каримов Э.Х., Егоров М.П., Мовсумзаде Э.М., Евстигнеев Э.И., Васильев А.В., Севастьянова М.В., Волошин А.И., Нифантьев Н.Э., Носов В.В., Докичев В.А., Бабаев Э.Р., Роговина С.З., Берлин А.А., Фахреева А.В., Баулин О.А., Колчина Г.Ю., Воронов М.С., Староверов Д.В., Козловский И.А., Козловский Р.А., Тарасова Н.П., Занин А.А., Кривобородов Е.Г., Каримов О.Х., Флид В.Р., Логинова М.Е.** Возобновляемые природные сырьевые ресурсы, строение, свойства, перспективы применения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 9. С. 4-121. DOI: 10.6060/ivkkt.20216409.6465.
3. **Сарканен К.В., Людвиг К.Х.** Лигнины: структура, свойства и реакции. М.: Лесная про-сть. 1981. 402 с.
4. **Рыженков А.В.** Химическая технология лигнина и перспективные материалы на его основе. *Интернет журн. «Наукovedenie»*. 2015. Т. 7. № 6. 127 с.
5. **Тептерева Г.А., Шавшукова С.Ю., Конесев В.Г.** Особенности комплексообразования нейтральных лигносульфонатов с катионами металлов переменной валентности. *Башкир. хим. журн.* 2017. Т. 24. № 2. С. 66 - 70.
6. **Оболенская А.В., Леонович А.А.** Химия древесины. Л.: ЛТА. 1989. 89 с.
7. **Боголицын. К.Г.** «Зеленая» химия лигнина – новые аспекты. Матер. междунар. конф. Физ. хим. лигнина. Архангельск: АГТУ. 2007. С. 16–21.
8. **Evstigneyev E.I, Grinenko E.V., Mazur A.S., Vasilyev A.V.** Study of the formation of lignin hydrogels with metal cations. *J. Wood Chem. Technol.* 2021. V. 41. N 2-3. P. 73-82. DOI: 10.1080/02773813.2021.1873389.
9. **Гриценко А.И., Губанова Л.Б., Попова О.И.** Применение различных методов при определении дубильных веществ в листьях скумпии кожевенной. *Современ. пробл. науки и образования*. 2015. Т. 1. С. 47-52.
10. **Тептерева Г.А., Логинова М.Е., Конесев В.Г.** Спектрофотометрические характеристики лигносульфонатов различных способов получения. *Сетев. изд. «Нефтегазовое дело»*. 2018. № 6. С. 98 - 114. DOI: 10.17122/ogbus-2018-6-98-114.
11. **Болатаяев К.Н., Луговицкая Т.Н., Колосов А.В.** Идентификация и физико-химические свойства лигносульфонатов в растворах. *Ползунов. вестн.* 2009. № 3. С. 308-312.
12. **Wojdyło A., Oszmianski J., Czemerz R.** Antioxidant activity and phenolic compounds in 32 selected herbs. *Food Chem.* 2007. V. 105. N 3. P. 940-949. DOI: 10.1016/j.foodchem.2007.04.038.
13. **Prior R.L., Wu X., Schaich K.** Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. *Food Chem.* 2005. V. 53. N 10. P. 4290-4302. DOI: 10.1021/jf0502698.
14. **Гридчин С.Н., Шеханов Р.Ф., Бычкова С.А.** Константы устойчивости комплексов кобальта (II) с таурином и β-аланином. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 3. С. 95-96.
15. **Хабаров Ю.Г., Песьякова Л.А.** Аналитическая химия лигнина. Архангельск: Архангельский гос. технический ун-т. 2008. 171 с.
16. **Орлова А., Пovyдыш М.** Обзор методов качественного и количественного анализа танинов в растительном сырье. *Химия раст. сырья*. 2019. № 4. С. 29–45. DOI: 10.14258/jcprm.2019045459.
2. **Teptereva G.A., Chetvertneva I.A., Movsumzade E.M., Sevastyanova M.V., Baulin O.A., Loginova M.E., Pakhomov S.I., Karimov E.H., Egorov M.P., Nifantsev N.E., Evstigneev E.I., Vasiliev A.V., Voloshin A.I., Nosov V.V., Dokichev V.A., Fakhreeva A.V., Babaev E.R., Rogovina S.Z., Berlin A.A., Kolchina G.Y., Voronov M.S., Staroverov D.V., Kozlovsky I.A., Kozlovsky R.A., Tarasova N.P., Zanin A.A., Krivoborodov E.G., Karimov O.K., Flid V.R.** Renewable natural raw materials, structure, properties, application prospects. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 9. P. 4-121 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216409.6465.
3. **Sarkanen K.V., Ludwig K.H.** Lignin: structure, properties and reactions. M.: Lesnaya pro-st'. 1981. 402 p. (in Russian).
4. **Ryzenkov A.V.** Chemical Technology of Lignin and Promising Materials Based on It. *Internet Zhurn. «Naukovedenie»*. 2015. V. 7. N 6. 127 p. (in Russian).
5. **Teptereva G.A., Shavshukova S.Yu., Konesev V.G.** Features of complex formation of neutral lignosulfonates with cations of metals of variable valence. *Bashkir. Khim. Zhurn.* 2017. V. 24. N 2. P. 66-70 (in Russian).
6. **Obolenskaya A.V., Leonovich A.A.** Chemistry of wood. L.: LTA. 1989. 89 p. (in Russian).
7. **Bogolitsyn. K.G.** "Green" lignin chemistry - new aspects. Materials international conf. Fiz. chem. lignin. Arkhangelsk: AGTU. 2007. P. 16-21 (in Russian).
8. **Evstigneyev E.I, Grinenko E.V., Mazur A.S., Vasilyev A.V.** Study of the formation of lignin hydrogels with metal cations. *J. Wood Chem. Technol.* 2021. V. 41. N 2-3. P. 73-82. DOI: 10.1080/02773813.2021.1873389.
9. **Gritsenko A.I., Gubanova L.B., Popova O.** And the use of various methods in determining tannins in the leaves of the leather skump *Sovremen. Probl. Nauki Obrazov.* 2015. T. 1. P. 47-52 (in Russian).
10. **Teptereva G.A., Loginova M.E., Konesev V.G.** Spectrophotometric characteristics of lignosulfonates of various production methods. *Setev. izd. «Neftegazovoe delo»*. 2018. N 6. P. 98-114 (in Russian). DOI: 10.17122/ogbus-2018-6-98-114.
11. **Bolataev K.N., Lugovitskaya T.N., Kolosov A.V.** Identification and physicochemical properties of lignosulfonates in solutions *Polzunov Vestn.* 2009. N 3. P. 308-312 (in Russian).
12. **Wojdyło A., Oszmianski J., Czemerz R.** Antioxidant activity and phenolic compounds in 32 selected herbs. *Food Chem.* 2007. V. 105. N 3. P. 940-949. DOI: 10.1016/j.foodchem.2007.04.038.
13. **Prior R.L., Wu X., Schaich K.** Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. *Food Chem.* 2005. V. 53. N 10. P. 4290-4302. DOI: 10.1021/jf0502698.
14. **Gridchin S.N., Shekhanov R.F., Bychkova S.A.** Stability constants of cobalt (II) complexes with taurine and β-alanine. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 59. N 3. P. 95-96 (in Russian).
15. **Khabarov Yu.G., Pesyakova L.A.** Analytical chemistry of lignin. Arkhangelsk: Arkhangelsk State Technical University. 2008. 171 p. (in Russian).
16. **Orlova A., Povydysh M.** Overview of methods of qualitative and quantitative analysis of tannins in plant raw materials. *Khimiya Rast. Syr'ya*. 2019. N 4. P. 29-45 (in Russian). DOI: 10.14258/jcprm.2019045459.

17. **Денисенко Т.А., Вишникин А.Б., Цыганок Л.П.** Спектрофотометрическое определение суммы фенольных соединений в растительных объектах с использованием хлорида алюминия, 18-молибдодифосфата и реактива Фолина-Чокальтеу. *Аналитика и контроль*. 2015. Т. 19. № 4. С. 373-380. DOI: 10.15826/analitika.2015.19.4.012.
18. **Булатов А.В.** Спектрофотометрическое определение флавоноидов в растительном сырье. *Аналитика и контроль*. 2012. Т. 16. № 4. С. 358-362.
19. **Бойцова Т.А., Макаревич Н.А.** Утилизация лигносульфонатов в процессе биоконверсии. *Изв. вузов. Лесной журн.* 2010. № 3 С. 144-151.
20. **Колесников А.В.** Исследование причин эффективного использования лигносульфоната в электролизе цинка. *Бутлеров. сообщ.* 2014. Т. 40. № 12. С. 110-116.
17. **Denisenko T.A., Vishnikin A.B., Tsyganok L.P.** Spectrophotometric determination of the sum of phenolic compounds in plant objects using aluminum chloride, 18-molybdodiphosphate and Folin-Chocalteu reagent. *Anal. Kontrol'*. 2015. V. 19. N 4. P. 373-380 (in Russian). DOI: 10.15826/analitika.2015.19.4.012.
18. **Bulatov A.V.** Spectrophotometric determination of flavonoids in plant raw materials. *Anal. Kontrol'*. 2012. V. 16. N 4. P. 358-362 (in Russian).
19. **Boytsova T.A., Makarevich N.A.** Utilization of lignosulfonates during bioconversion. *Izv. Vuzov. Lesnoy Zhurn.* 2010. N 3. P. 144-151 (in Russian).
20. **Kolesnikov A.V.** Investigation of the reasons for effective use of lignosulfonate in zinc electrolysis. *Butlerov. Soobshch.* 2014. V. 40. N 12. P. 110-116 (in Russian).

Поступила в редакцию 29.12.2022

Принята к опубликованию 17.03.2023

Received 29.12.2022

Accepted 17.03.2023