

DOI: 10.17516/1998-2836-0297

EDN: FWOBEC

УДК 66.092.097.3:542.943-92

Investigation of the Processes of Photooxidation of an Aqueous Solution of Nitrofural

Natalia A. Ivantsova*,
Daria S. Zakharova and Margherita A. Vetrova
Mendeleev University of Chemical Technology of Russia
Moscow, Russian Federation

Received 12.01.2022, received in revised form 16.06.2022, accepted 22.07.2022

Abstract. The results of a study on the photocatalytic oxidation of nitrofural in aqueous solutions in the presence of microadditives of hydrogen peroxide and titanium oxosulfate are presented. It has been established that the maximum oxidation states are observed during photooxidation in the presence of hydrogen peroxide and reach 99 %. Anamorphoses of the kinetic curves of the degradation of an aqueous solution of nitrofural during photolysis are presented. It has been established that the main degradation products of nitrofural during the photolysis of its aqueous solution are monobasic carboxylic acids and aldehydes.

Keywords: photooxidation, nitrofural, hydrogen peroxide, titanium, degradation, kinetics.

Citation: Ivantsova, N.A., Zakharova, D.S. and Vetrova, M. A. Investigation of the processes of photooxidation of an aqueous solution of nitrofural. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2022, 15(4), 507–517. DOI: 10.17516/1998-2836-0297



Исследование процессов фотоокисления водного раствора нитрофурала

Н. А. Иванцова, Д. С. Захарова, М. А. Ветрова
*Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева
Российская Федерация, Москва*

Аннотация. Представлены результаты исследования по фотокаталитическому окислению нитрофурала в водных растворах в присутствии микродобавок пероксида водорода и оксосульфата титана. Установлено, что максимальные степени окисления наблюдаются при фотоокислении в присутствии пероксида водорода и достигают 99 %. Приведены анаморфозы кинетических кривых деструкции водного раствора нитрофурала в процессе фотолиза. Установлено, что основными продуктами деструкции нитрофурала в процессе фотолиза его водного раствора являются одноосновные карбоновые кислоты и альдегиды.

Ключевые слова: фотоокисление, нитрофурал, пероксид водорода, титан, деструкция, кинетика.

Цитирование: Иванцова, Н. А. Исследование процессов фотоокисления водного раствора нитрофурала / Н. А. Иванцова, Д. С. Захарова, М. А. Ветрова // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(4). С. 507–517. DOI: 10.17516/1998-2836-0297

Введение

Фармацевтические активные соединения – органические микрополлютанты в последние десятилетия широко исследуются в связи с их потенциальным неблагоприятным воздействием на окружающую среду и/или здоровье человека. Наличие в водоемах относительно незначительных концентраций лекарственных препаратов влечет за собой пагубное негативное воздействие как на флору и фауну, так и на самого человека [1]. Основными источниками загрязнения и засорения водной среды являются недостаточно очищенные сточные воды фармацевтических предприятий, больниц и свалки [2]. В результате постоянного присутствия в составе медицинских отходов возбудителей различных инфекционных заболеваний, токсических и радиоактивных веществ фарминдустрия нуждается в высокоэффективных способах очистки [3]. Особое внимание уделяется развитию относительно новых методов по обработке сточных масс, содержащих активные фармацевтические субстанции (АФС), одним из которых являются усовершенствованные окислительные процессы (Advanced Oxidation Processes – AOPs). Данные методы включают широкий спектр технологий, основанных на получении высоко реакционно-способных и неселективных видов радикалов с сильным окислительным потенциалом, которые могут легко удалять не только АФС, но и другие органические микрозагрязнители [4]. Усовершенствованные окислительные технологии представляют собой перспективные альтернативы, которые могут использоваться в качестве окончательного барьера для удаления органических загрязняющих веществ перед сбросом сточных вод в окружающую

щую среду [5–6]. AOPs методы не имеют строгой классификации, поскольку могут применяться в различных технологиях и выделенных категориях и условно они подразделяются на: AOPs на основе озонирования, УФ-излучения, электрохимические процессы (eAOPs), каталитические (cAOPs) и физические (pAOPs) [7]. Среди AOPs методов на данный момент выделяются фотохимические и электрохимические методы, но электрохимические процессы требуют высоких энергий и/или дорогих электродов. В случае фотохимических процессов активно разрабатываются фотокатализаторы, позволяющие проводить окисление с минимальными затратами энергии, при этом зачастую совмещая с уменьшением стоимости самих катализаторов как в случае гетерогенного катализа, так и в случае гомогенного, из-за чего исследования данного направления являются на данный момент актуальными. С научно-технической точки зрения результаты многочисленных исследований [8–11] подтверждают успешное удаление широкого спектра АФС и других микрозагрязнителей, хотя абсолютная эффективность зависит от водной матрицы и конкретных веществ, контролируемых во время обработки. Также существует необходимость контроля потенциального образования побочных продуктов в процессе фотоокисления, например АФС, а также дальнейшая оптимизация процессов, чтобы они смогли быть конкурентоспособными с экономической точки зрения.

Таким образом, целью данной работы являлось исследование влияния введения микродобавок пероксида водорода и оксосульфата титана на фотоокислительную деструкцию водного раствора нитрофурала с последующим определением основных продуктов деструкции, а также выявление более активного катализатора деструкции АФС.

Методы исследования

В качестве объекта исследования были использованы модельные водные растворы лекарственного препарата фурацилина производства «Авексима». Каждая таблетка содержит действующее вещество: нитрофурал – 20 мг; вспомогательные вещества: винная кислота, натрия гидрокарбонат, натрия карбонат, натрия хлорид, макрогол, повидон среднемолекулярный. Приготовление раствора АФС заключалось в измельчении и тщательном растирании таблетки фурацилина в агатовой ступке, дальнейшем взвешивании рассчитанного количества препарата (в пересчете на нитрофурал) на аналитических весах и полном растворении навески в воде посредством перемешивания в течение 15 мин на магнитной мешалке. Исходную концентрацию нитрофурала (C_n) в модельных водных растворах варьировали в пределах от 25 до 100 мкмоль/л.

Исследования по воздействию фотоокислительного процесса на модельные водные растворы нитрофурала ($C_6H_6N_4O_4$) проводили на лабораторной установке, принципиальная схема которой представлена на рис. 1. С помощью перистальтического насоса раствор поступает в УФ-установку, где он проходит по кварцевому спиралевидному змеевику вокруг лампы ДРБ-8 и очищенный раствор попадает в приёмник. Минимальная интенсивность излучения УФ-лампы на длине волны 254 нм составляет $E_{\min} = 0.025$ Вт/см². Согласно техническим условиям, при электрической мощности 8 Вт световая мощность лампы ДРБ-8, соответствующая резонансной линии 254 нм (и энергии квантов $E = 4,8$ эВ), составляет 3 Вт. Время контакта жидкости с зоной облучения (τ , с) варьировали в диапазоне от 1 до 50 с (что соответствовало расходу насоса 2–0,3 мл/с).

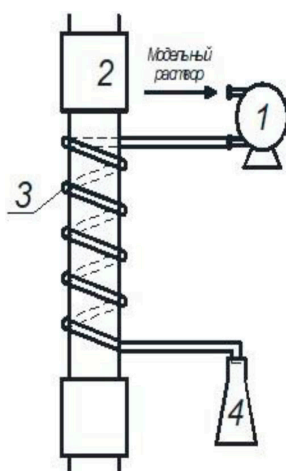


Рис. 1. Схема лабораторной установки: 1 – перистальтический насос; 2 – УФ-лампа ДРБ-8; 3 – кварцевый змеевиковый фотореактор; 4 – приёмник

Fig. 1. Schematic of the laboratory setup: 1 – peristaltic pump; 2 – UV lamp DRB-8; 3 – quartz coil photoreactor; 4 – receiver

Интенсификацию фотоокисления раствора нитрофураля проводили при введении микродобавок пероксида водорода (H_2O_2 3 %, производства «Самарамедпром», Россия) (метод УФ/ H_2O_2), где концентрацию варьировали в диапазоне от 0,25 до 2,50 ммоль/л, а также в присутствии растворимых соединений титана (оксосульфат титана (IV) (производства *Sigma-Aldrich USA*), полученных путем растворения оксисульфата в серной кислоте – метод УФ/Ti, где концентрация TiOSO_4 составляла 0,15 ммоль/л. Раствор TiOSO_4 получали путем растворения навески 0,13 гр сухого TiOSO_4 в 20 мл дистиллированной воды, интенсивно перемешивая, далее прибавляя 5,4 мл H_2SO_4 (1:1) и постепенно (помешивая, чтоб навеска полностью растворилась) доводя водой до 100 мл.

Измерения массовой концентрации нитрофураля проводили фотометрическим методом при его взаимодействии с 10 % гидроксидом натрия (NaOH) с образованием суспензии, окрашенной в желтый цвет [12]. Массовую концентрацию формальдегида определяли фотометрическим методом, основанным на цветной реакции с фенилгидразином и феррицианидом калия в щелочной среде [13] (погрешность определения ± 9 %). Концентрацию одноосновных карбоновых кислот (в пересчете на муравьиную кислоту) определяли по цветной реакции данных соединений с м-ванадат аммония [13] (погрешность определения ± 10 %).

Для нахождения скоростей фотоокисления нитрофураля проводилась обработка кинетических кривых разложения исходных соединений с использованием программного обеспечения пакета Origin 8.0. Расчет начальных скоростей процесса фотоокисления проводили на основании определения скорости: $v = -dC/dt$, где v – скорость процесса в ммоль/л·с, C – концентрация субстрата в ммоль/л, t – время процесса в секундах. Экспериментальные кинетические кривые аппроксимировали по зависимости вида исходя из предположения о первом порядке фотодеструкции:

$$y = a \cdot \exp(-x/b) + c, \text{ где } a, b, c - \text{ константы.}$$

Скорости процесса рассчитывали для начального момента времени, поскольку в течение проведения эксперимента могут проходить вторичные реакции, влияющие на процесс окисления. Начальную скорость превращения (v_0) нитрофураля определяли как значение производной данной функции при $\tau=0$, что для выбранной зависимости совпадает со значением константы a .

$$dy/dx = -a/b \cdot \exp(-x/b)$$

$$v_0 = a/b \cdot \exp(0/b) = a/b$$

Анализ возможных ошибок показал, что случайная погрешность измерений концентрации нитрофураля в воде после проведения эксперимента, определенная в серии из 5 опытов для доверительной вероятности 0,95, не превышала величины 10 %.

Результаты и их обсуждение

Установлено (рис. 2), что эффективность фотоокисления водного раствора нитрофураля зависит от его исходной концентрации в растворе.

При начальной концентрации 25, 50 и 100 мкмоль/л и максимальном времени контакта (50 с) с зоной облучения она составила 93, 90 и 70 % соответственно. Данный факт связан с количеством образующихся в УФ-реакторе активных частиц, участвующих в разложении молекулы нитрофураля. Поскольку их количество при прочих равных условиях проведения эксперимента неизменно, следовательно, возникает нехватка их для глубокого разложения нитрофураля с исходной концентрацией 100 мкмоль/л. Образование активных частиц, вероятно, является лимитирующей стадией протекающих процессов окисления нитрофураля в УФ-реакторе. Подобные результаты были получены нами в отношении окисления фенола в работе [14].

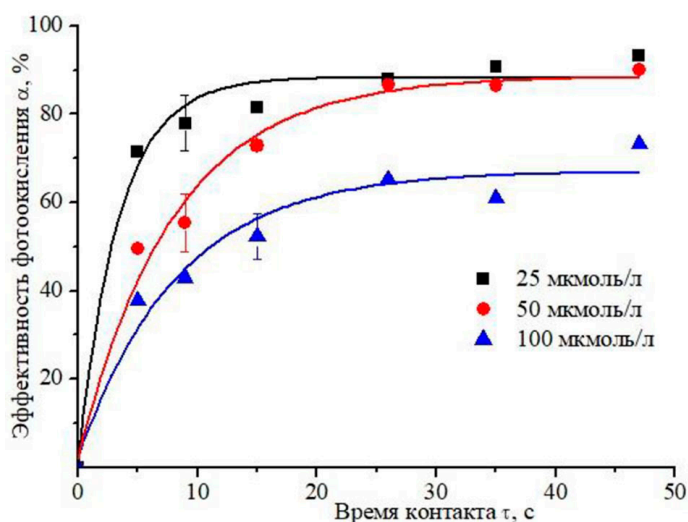


Рис. 2. Зависимость эффективности фотоокисления нитрофураля (25, 50 и 100 мкмоль/л) от времени контакта раствора с зоной облучения

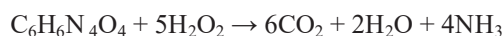
Fig. 2. Dependence of the efficiency of photooxidation of nitrofurural (25, 50 and 100 $\mu\text{mol/L}$) on the time of contact of the solution with the irradiation zone

За процесс деструкции нитрофурала отвечают кислородсодержащие соединения, реакционные радикалы, образующиеся под действием УФ-излучения в объеме реактора. Спектрофотометрическим методом были определены концентрации пероксидных соединений ($[-O-O-]$), образующихся при УФ-излучении дистиллированной воды. Определено, что с увеличением времени контакта раствора с зоной облучения от 5 до 50 с происходит возрастание количества $[-O-O-]$ в среднем в 2,2 раза.

В настоящее время проводятся многочисленные исследования по применению гомогенных катализаторов в процессах окисления сложных органических соединений. Одним из широко применяемых подобных катализаторов является пероксид водорода (H_2O_2). Введение его в систему позволяет не только ускорить деструкцию исходных трудноокисляемых органических соединений, но и привести к более полной минерализации промежуточных продуктов УФ-окисления, при этом взаимодействуя с органическими соединениями и кислородсодержащими интермедиантами.

Для ускорения реакции и эффективности фотоокисления были проведены исследования по влиянию концентрации пероксида водорода на УФ-окисление водного раствора нитрофурала (рис. 3).

Окисление нитрофурала пероксидом водорода происходит в соответствии с реакцией:



Согласно данному уравнению по стехиометрии было рассчитано количество пероксида водорода, необходимое для окисления раствора нитрофурала с исходной концентрацией 50 мкмоль/л, которое равно 0,25 ммоль/л (соотношение $[C_6H_6N_4O_4]:[H_2O_2] - 1:1$). Показано (рис. 3), что при увеличении концентрации микродобавок пероксида водорода происходит экспоненци-

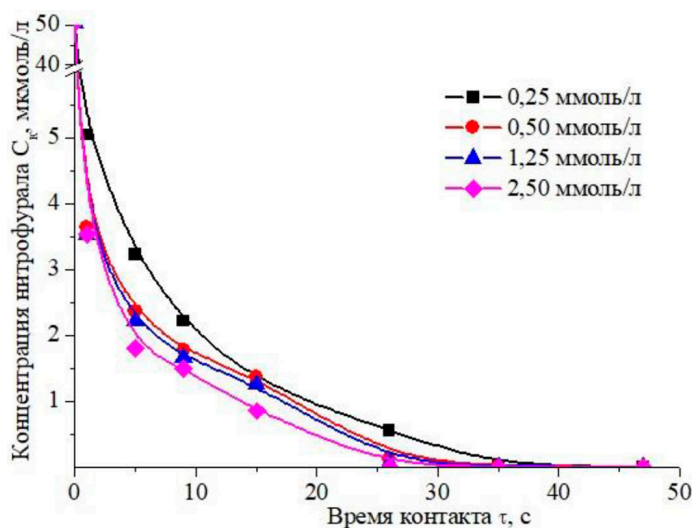


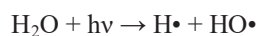
Рис. 3. Кинетика фотоокисления нитрофурала ($C_n = 50$ мкмоль/л) при разных концентрациях пероксида водорода (0,25, 0,50, 1,25 и 2,50 ммоль/л)

Fig. 3. Kinetics of nitrofurazone photooxidation ($C_n = 50 \mu\text{mol/l}$) at different concentrations of hydrogen peroxide (0.25, 0.50, 1.25 and 2.50 mmol/l)

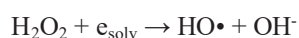
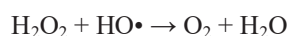
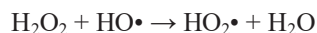
альное снижение концентрации нитрофураля независимо от соотношения $[C_6H_6N_4O_4]:[H_2O_2]$. Снижение концентрации нитрофураля при фотоокислении его водного раствора практически не зависит от концентрации пероксида водорода в области 0,50, 1,25 и 2,50 ммоль/л. В связи с этим очевидно, что при широкомасштабном применении в промышленности подобного рода процессов необходимо определять оптимальную дозу пероксида водорода в обрабатываемых системах. В нашем случае рабочей является концентрация пероксида водорода в диапазоне 0,25–0,50 ммоль/л (область низких значений).

Кроме того, данные, представленные в табл. 1, показывают, что скорость фотоокисления нитрофураля практически не меняется в области высоких значений концентраций пероксида водорода в системе. Также следует отметить, что введение пероксида водорода в раствор нитрофураля ускоряет реакцию почти в 130 раз минимум.

По всей вероятности, при невысоких концентрациях пероксида водорода в облучаемых растворах основным источником образования гидроксильных радикалов является фотолиз молекулы воды по реакции:



Важную роль играет также световая мощность источника излучения. При достаточно высоких концентрациях пероксида водорода именно она становится основным поставщиком ОН-радикалов в раствор, а световые характеристики источника перестают играть главенствующую роль. За счет этого происходит ускорение реакции. При использовании H_2O_2 возможно проведение окислительных процессов разной глубины в условиях *in situ*. При этом возможно протекание следующих реакций гибели пероксида водорода с образованием реакционно-способных кислородсодержащих радикалов:



Таким образом, инициирование разложения нитрофураля идет с большей вероятностью за счет радикальных реакций с участием $HO\cdot$, первичной реакцией образования которого является процесс неравновесной диссоциации молекул воды под действием УФ-излучения.

Помимо пероксида водорода среди гомогенных катализаторов достаточно перспективны и эффективны в отношении окисления АФС являются металлокомплексы. Центральными атомами в металлокомплексных катализаторах выступают переходные металлы и металлы платиновой группы. Одним из таких металлов является титан. В рамках данного эксперимента

Таблица 1. Скорости фотоокисления нитрофураля при различных концентрациях пероксида водорода

Table 1. Rates of photooxidation of nitrofurural for various methods of hydrogen peroxide

Концентрация H_2O_2 , ммоль/л	0	0,25	0,50	1,25	2,50
Скорость v , ммоль/л·с	0,98	125,36	140,95	145,51	145,76

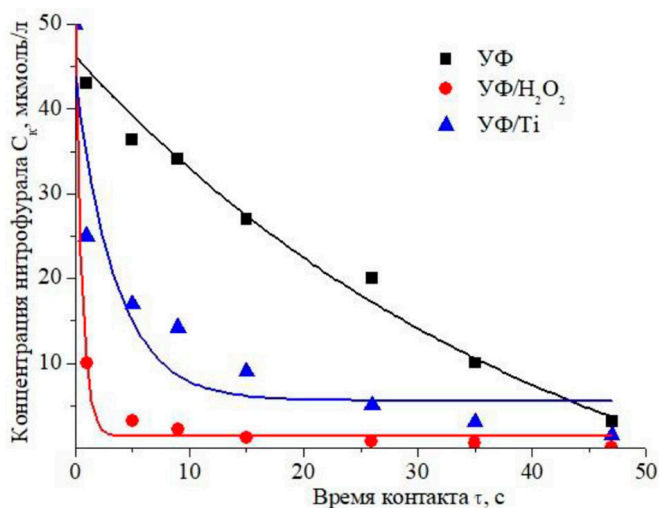


Рис. 4. Кинетика фотоокисления нитрофура при УФ-излучении, УФ-излучении в присутствии пероксида водорода ($[H_2O_2]=0,50$ ммоль/л) и УФ-излучении в присутствии оксосульфата титана

Fig. 4. Kinetics of nitrofurural photooxidation under UV radiation, UV radiation in the presence of hydrogen peroxide ($[H_2O_2] = 0.50$ mmol/L) and UV radiation in the presence of titanium oxysulfate

были получены первоначальные результаты по фотоокислению нитрофура в присутствии гомогенного оксосульфата титана (метод УФ/Ti) (рис. 4).

В результате исследований (рис. 4) наблюдалось снижение концентрации нитрофура при увеличении времени контакта с зоной облучения независимо от способа окисления. Сочетание процессов УФ/H₂O₂ и УФ/Ti по сравнению только с УФ-излучением показали наилучшие результаты в отношении эффективности фотоокисления нитрофура. Расчет скоростей окислительной деструкции нитрофура представлен в табл. 2.

Определение продуктов очистки любого органического соединения является важной задачей как с точки зрения получения токсикологических характеристик очищенной воды, так и выявления механизма деструкции. Получены данные (рис. 5) по кинетике образования основных (альдегиды и одноосновные карбоновые кислоты) продуктов фотоокисления нитрофура изученными методами (УФ-окисление, УФ/H₂O₂ и УФ/Ti).

Установлено, что концентрация альдегидов (в пересчете на формальдегид) растёт с увеличением времени контакта раствора нитрофура с зоной облучения независимо от способа окисления. Кинетические зависимости образования одноосновных карбоновых кислот (в пе-

Таблица 2. Скорости фотоокисления нитрофура различными методами

Table 2. Rates of nitrofurural photooxidation by different methods

Метод фотоокисления	Скорость v , ммоль/л·с
УФ-окисление	0,98
УФ/H ₂ O ₂	130,28
УФ/Ti	81,96

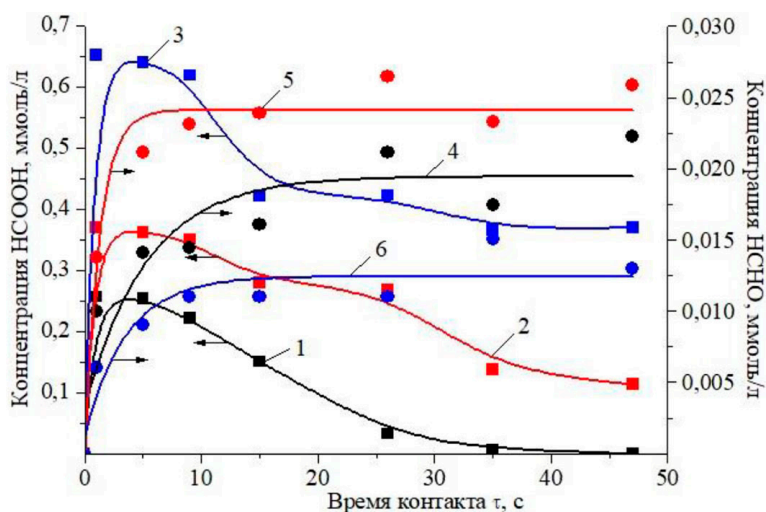


Рис. 5. Изменение концентрации веществ-участников реакции фотоокисления нитрофураля ($C_n=50$ мкмоль/л). 1, 4 – HCOOH и HCHO при УФ-окислении; 2, 5 – HCOOH и HCHO при УФ/ H_2O_2 ; 3, 6 – HCOOH и HCHO при УФ/ Ti

Fig. 5. Change in the concentration of substances participating in the photooxidation reaction of nitrofurural ($C_n = 50 \mu\text{mol/l}$). 1, 4 – HCOOH and HCHO during UV oxidation; 2, 5 – HCOOH and HCHO at UV/ H_2O_2 ; 3, 6 – HCOOH and HCHO at UV/ Ti

рассчете на муравьиную кислоту), показывают, что они не являются конечными продуктами деструкции, так как концентрация их проходит через максимум, то есть в дальнейшем они разлагаются до конечных продуктов окисления (предположительно до альдегидов, CO и CO_2). Следует отметить, что сходные закономерности наблюдаются и при разложении водных растворов фенола [14] и 2,4-дихлорфенола [15], по-видимому, такая кинетика является общей для производных ароматических соединений.

Концентрация альдегидов при введении микродобавок пероксида водорода при фотоокислении нитрофураля выше, чем при, например, только УФ-излучении, а концентрация одноосновных карбоновых кислот при УФ/ Ti наибольшая по сравнению с другими изученными методами. Таким образом, можно предположить, что комбинированное воздействие УФ-окисления и пероксида водорода эффективнее в отношении деструкции нитрофураля.

По изменению концентраций реагирующих веществ можно судить о скорости протекания химического процесса (табл. 2). В самом начале процесса концентрации нитрофураля максимальные, при этом продукты его реакции (кислоты, альдегиды) еще только образуются, и их концентрации не высокие. С течением времени первые расходуются (рис. 4), а вторые накапливаются (рис. 5). Следовательно, в процессе реакции фотоокисления концентрации нитрофураля снижаются, а концентрации полученных продуктов увеличиваются или имеют экстремальный характер (проходят через максимум). Таким образом, чем быстрее протекает реакция, тем быстрее происходят изменения концентраций нитрофураля и продуктов его реакции.

Не стоит забывать и об ингибиторах окисления. Согласно полученным данным, представленным в табл. 2 и на рис. 4, при фотоокислении методом УФ/ Ti происходит снижение скорости деструкции и концентрации нитрофураля по сравнению с методом УФ/ H_2O_2 . Возможно, в при-

сутствии соединений титана происходит образование спиртов, азотистых и кислородных соединений различных структур, которые замедляют процесс, а также происходит уменьшение количества кислородсодержащих реакционных радикалов, ответственных за фотоокисление нитрофурала.

Выводы

1. Установлено, что совместное воздействие ультрафиолетового излучения и пероксида водорода (метод УФ/Н₂О₂) позволяет получить более высокие показатели эффективности и степени деструкции нитрофурала в широком концентрационном диапазоне.

2. Обнаружено, что исходные концентрации микродобавок пероксида водорода в системе оказывают существенное влияние на фотоокисление нитрофурала.

3. В ходе эксперимента установлено, что продукты фотоокислительной реакции нитрофурала имеют экстремальный характер.

4. Предположен возможный механизм деструкции нитрофурала в присутствии микродобавок пероксида водорода и оксосульфата титана.

5. Определено, что введение пероксида водорода даже в микроколичествах способствует более быстрому протеканию реакции окисления нитрофурала в сравнении с оксосульфатом титана.

Список литературы / References

1. Khetan S.K., Collins T.J. Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a challenge to green chemistry. *Chemical Review* 2007. 107, 2319–2364.

2. Эльхам Э.А., Романова Т.А. Влияние фармацевтических отходов на окружающую среду и проблемы обращения с ними. *Международный научно-исследовательский журнал* 2021. 6 (108), 15–17. [Elham E. A., Romanova T. A. Impact of pharmaceutical waste on the environment and problems of its management. *International Research Journal* 2021. 6 (108), 15–17. (In Russ.)].

3. Балпанова Д.Т., Байзолданов Т., Кожамжарова А.С. Очистка сточных вод предприятий фармацевтической отрасли. *Вестник Казахского национального медицинского университета* 2013. 5(3), 23–26. [Balpanova D. T., Baizoldanov T., Kozhamzharova A. S. Wastewater treatment of pharmaceutical industry enterprises. *Bulletin of the Kazakh National Medical University* 2013. 5(3), 23–26. (In Russ.)].

4. Желовицкая А.В., Дресвянников А.Ф., Чудакова О.Г. Применение перспективных окислительных процессов для очистки сточных вод, содержащих фармацевтические препараты (обзор). *Вестник технологического университета* 2015. 18 (20), 73–79. [Zhelovitskaya A. V., Dresvyannikov A. F., Chudakova O. G. Application of promising oxidative processes for wastewater treatment containing pharmaceuticals (review). *Bulletin of the Technological University* 2015. 18(20), 73–79. (In Russ.)].

5. Balcioglu I. Akmehmet, Otker M. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes. *Chemosphere* 2003. 1, 85–95.

6. Deng Y., Zhao R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Curr Pollution Rep* 2015. 1, 167–176.

7. Miklos D. B. et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water research*. 2018. 139. 118–131.

8. Иванцова Н.А., Емжина В.В., Кручинина Н.Е., Ахтямова А.И. Окислительная деструкция фармацевтических субстанций при совместном воздействии УФ-излучения и пероксида водорода. *Вода. Химия и экология* 2017. 7, 81–86 [Ivantsova N. A., Emzhina V. V., Kruchinina N. E., Akhtyamova A. I. Oxidative degradation of pharmaceutical substances under the combined effect of UV radiation and hydrogen peroxide. *Water. Chemistry and Ecology* 2017. 7, 81–86. (In Russ.)].

9. Gushchin A., Grinevich V., Kvitkova E., Chugunov R., Izvekova T., Kruchinina N., Emzhina V., Ivantsova N., Rybkin V. Reducing the toxicity of tetracycline solutions and the kinetics of decomposition under the action of DBD in oxygen. *Plasma Medicine* 2019. 9(2), 101–110.

10. Emzhina V. V., Kuzin E. N., Babusenko E. S., Krutchinina N. E. Photodegradation of tetracycline in presence of H₂O₂ and metal oxide based catalysts. *Journal of Water Process Engineering* 2021. 39, 10–16.

11. Butman M. F., Gushchin A. A., Ovchinnikov N. L., Gusev G. I., Zinenko N. V., Karamysheva S. P., Krämer K. W. Synergistic Effect of Dielectric Barrier Discharge Plasma and TiO₂-Pillared Montmorillonite on the Degradation of Rhodamine B in an Aqueous Solution. *Catalysts* 2020. 10(4), 359.

12. Фармокопейная статья ФС 42–2087–83. Нитрофураол, раствор для местного и наружного применения, 1983 [Pharmacopoeia article FS 42–2087–83. Nitrofurazone, solution for local and external use, 1983. (In Russ.)].

13. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с. [Lurie Yu. Yu. Analytical chemistry of industrial wastewater. M.: Chemistry, 1984. 448. (In Russ.)].

14. Ivantsova N, Panicheva D, Kuznetsov O. Oxidative Destruction of Phenol in Aqueous Solution by Cotreatment with UV Radiation and Hydrogen Peroxide. *High Energy Chemistry* 2020. 54. 1, 13–18.

15. Gushchin, A. A. Destruction Kinetics of 2,4 – Dichlorophenol Aqueous Solutions in an Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge in Oxygen. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 2018. 38(1), 123–134.