

УДК 61.51.19

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ МОДЕЛЬНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

© 2017 г. Асим Якуб¹*, Мохамед Хаснаин Иса²**, Хама Аджаб³***, Мухаммед Юнаид⁴****

¹Факультет наук об окружающей среде, Институт информационных технологий COMSATS, Абботтабад, Пакистан

²Факультет урбанистических и природных технологий, Технологический университет PETRONAS, Перак, Малайзия

³Химический факультет, Институт информационных технологий COMSATS, Абботтабад, Пакистан

⁴Факультет вычислительных технологий, Университет Харипур, КПК Пакистан

*E-mail: environment_green@yahoo.com

**E-mail: hasnain_isa@yahoo.co.uk

***E-mail: humacajab@hotmail.com

****E-mail: mjunaid@uoh.edu.pk

Поступила в редакцию 03.10.2016 г.

Для освобождения сточных вод нефтеперерабатывающих производств от примесей полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) использован метод электрохимического окисления, включающий высокостабильные электроды, – титановые аноды с покрытием из смеси оксидов олова, сурьмы и иридия, полученные путем термоллиза соответствующих солей. Методами полевой эмиссионной сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноструктурного анализа (РСА) охарактеризована поверхность $Ti/SnO_2-Sb_2O_5-IrO_2$. При разложении в водном растворе 16 основных ПАУ электролитическая активность метода продемонстрирована (ГХ-МС анализ) полным разложением нафталина, аценафтилена и флуорена без использования NaCl в качестве электролита. В присутствии NaCl проведено полное разложение нафталина, аценафтилена, аценафтена, флуорена, фенантрена, антрацена, флуорантена и пирена. Кроме этого при трех значениях pH (3, 6 и 9) удалено около 98% общего количества ПАУ.

Ключевые слова: ПАУ, электрохимия, разложение, $SnO_2-Sb_2O_5-IrO_2$.

DOI: 10.7868/S0028242117030145

ПАУ представляют собой углеводороды, содержащие два или более бензольных кольца в своей структуре. Сточные воды нефтеперерабатывающих заводов, а также разливы нефтепродуктов – вот основные источники ПАУ в воде и прибрежных зонах. Однако ПАУ проникают в окружающую среду и в результате неполного сгорания твердых бытовых отходов, лесных пожаров, неэффективной работы двигателей внутреннего сгорания и дровяных печей, а также в процессе коксования угля. Значительные количества 16 основных ПАУ были обнаружены в воде и прибрежных морских зонах: от 0.80 до 18.34 мг/л в морской воде, от 113.50 до 3384.34 нг/г в донных отложениях, от 3.99 до 46.64 нг/г в печени рыб и от 3.11 до 17.76 нг/г в жаберных тканях [1]. Бытовые отходы, сточные воды, полигоны захоронения отходов, продукты, используемые в технологии сохранения древесины (например, креозот), служат дополнительными источниками антропогенных ПАУ в окружающей среде [2]. Их подверженность биodeградации в аэробных условиях в водной среде весьма невелика, а рост числа аро-

матических колец в молекуле приводит к чрезвычайному снижению скорости биodeградации соединений. В почве периоды полураспада ПАУ варьируются в широких пределах – от 100 дней до нескольких лет [3].

Удаление ПАУ из воды является сложной задачей из-за их низкой растворимости и устойчивости, но ее можно сочетать с дополнительным химическим окислением, биodeградацией и электрохимическим окислением [4–6]. Среди упомянутых процессов электрохимическое окисление привлекает широкое внимание исследователей как наиболее щадящая технология с точки зрения воздействия на окружающую среду. Наиболее часто используемые электроды, упоминаемые в литературе для процессов разложения ПАУ в водной среде, основаны на титановых анодах с покрытием $Ti/Pt_{90}-Ir_{10}$ [7], Ti/RuO_2 [8] и Ti/Pt [9]. Использование для обработки сточных вод стабильных анодов (DSA) привело к развитию технологии за счет снижения эксплуатационных и установочных расходов. Среди электродов DSA титановые

пластины с покрытием IrO_2 представляют наибольший коммерческий интерес благодаря своей стабильности и большому сроку эксплуатации [5]. В литературе имеются данные о том, что присутствие IrO_2 в сочетании с оксидами $\text{SnO}_2\text{--Sb}_2\text{O}_5$ позволяет продлить срок эксплуатации рабочих электродов в окислительных реакциях [10]. Электрод $\text{Ti/SnO}_2\text{--Sb}_2\text{O}_5\text{--IrO}_2$ был успешно использован при электрохимическом окислении *n*-хлорфенола [11], салициловой кислоты и салицилового альдегида [12], деколорировании красителя метилового оранжевого [13] и обработке технологических вод [14].

Цель настоящего исследования – изучение морфологии поверхности оксидов $\text{SnO}_2\text{--Sb}_2\text{O}_5\text{--IrO}_2$ в виде слоя на титане, а также их электрокаталитической активности в окислении ПАУ в модельных водных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Покрывание электрода. Нанесение оксидов металлов на Ti-металлические пластины проводили методом термического разложения [15]. Титановую пластину размером $2 \times 80 \times 10$ мм подвергали предварительной обработке в соответствии со следующей схемой: промывка дистиллированной водой с последующей сушкой; удаление оксидов с поверхности титановую пластину погружением в соляную кислоту (18%) на 10 мин при 80°C ; новая промывка титановой пластины дистиллированной водой.

При приготовлении исходного раствора для нанесения покрытий использовали исходные соединения SnCl_4 , SbCl_3 и $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В качестве растворителя использовали этиленгликоль (10 мл) с добавкой в качестве хелатообразующего агента 2 мл уксусной кислоты. Было приготовлено три раствора с использованием 2 мл SnCl_4 , 2 г SbCl_3 и 0.1 г $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с выдержкой при 60°C в течение 1 ч. После этого путем смешения трех исходных растворов в соотношении 80 : 15 : 10 (SnCl_4 : SbCl_3 : $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) был приготовлен раствор прекурсора, который наносили 20 раз на обезжиренную и протравленную титановую пластину. После каждого нанесения пластину высушивали при 200°C в течение 10 мин, а также 10 мин при 500°C после каждых 10 нанесений. Для удаления примесей органических соединений с поверхности пластину прогревали при 600°C в течение 1 ч [15].

Электрохимическая ячейка. Электрохимические эксперименты проводили в ячейке объемом 100 мл. В качестве рабочего электрода использовали электроды $\text{Ti/SnO}_2\text{--Sb}_2\text{O}_5\text{--IrO}_2$ (анод) и титановую пластину (катод). Оба электрода были соединены с источником постоянного тока. Все эксперименты проводили в гальваностатических

условиях. Расстояние между электродами составляло 2.5 см. Сила тока была равна 3.33 mA/cm^2 , продолжительность электрохимического эксперимента 4 ч.

Приготовление пробы. Тестовые образцы 16 основных ПАУ были приготовлены в лаборатории с использованием стандартов Accu-Standard® (2 мг/мл в дихлорметане/бензоле). Основной раствор ПАУ с концентрацией 100 мг/л готовили с использованием в качестве растворителя дихлорметана. Тестовые образцы были приготовлены из основного раствора ПАУ разведением дистиллированной водой при непрерывном перемешивании в течение 24 ч. Влияние значения pH было изучено для трех значений pH (3, 6 и 9). Необходимое значение pH раствора устанавливали с использованием 1M раствора серной кислоты и гидроксида натрия. Для изучения влияния электролита к раствору добавляли NaCl (1 г/л). При каждом значении pH были проведены отдельные эксперименты с электролитом и без него.

Процедура экстракции. Экстракцию ПАУ проводили с использованием метода жидкость-жидкостной экстракции с последующим анализом методом ГХ-МС [16] с использованием дихлорметана (ДХМ, 99.9%, Merck) в качестве растворителя.

Для экстракции ПАУ к 100 мл водной пробы последовательно добавляли 12.5, 5 и 5 мл ДХМ. Первую пробу энергично встряхивали 10 мин на орбитальной мешалке. После этого смесь помещали в делительную воронку и оставляли на 10 мин для отделения слоя органического растворителя от водного слоя, после чего органическую часть собирали в коническую колбу. В оставшуюся водную пробу добавляли 5 мл ДХМ, после чего встряхивали делительную воронку и дважды повторяли эту процедуру. После разделения собранный растворитель фильтровали через безводный Na_2SO_4 для удаления всех следов воды. ДХМ испаряли с использованием роторного испарителя при давлении 660 мм рт. ст., скорость вращения 40 об/мин, температура 60°C . Объем пробы в роторном испарителе уменьшали до 0.5 мл с одновременным концентрированием, после чего разбавляли ацетонитрилом до 1 мл в ампуле для ГХ-МС анализа [14]. Все 16 ПАУ были обнаружены и количественно определены с использованием калибровки по пяти стандартным растворам.

Предел детектирования (LOD) рассчитывали по соотношению $\text{LOD} = 3.3 (\sigma/S)$, где σ – стандартное отклонение концентраций ПАУ в холстом растворе, S – тангенс угла наклона калибровочной кривой, полученной по стандартным растворам ПАУ. Величины LOD и количества извлеченных компонентов для каждого ПАУ приведены в Табл. 1.

Аналитическая процедура. Для анализа морфологии поверхности была использована сканиру-

Таблица 1. Характеристики основных ПАУ

ПАУ	Обозначение	Время удерживания, мин	Введенная концентрация, мкг/л	Найденная концентрация, мкг/л	Определено, %	Диапазон калибровки, мкг/л	Коэффициент корреляции R ²	Предел детектирования, мкг/л	ПДК*, мг/л
Нафталин	Nap	7.57	12	10.69	89.1	2.5–12.5	0.989	0.01	–
Аценафтилен	Acy	11.19	12	9.41	78.4	2.5–12.5	0.986	0.01	–
Аценафтен	Ace	11.61	12	9.90	82.5	2.5–12.5	0.990	0.02	–
Флуорен	Flu	12.84	12	8.04	67.0	2.5–12.5	0.994	0.01	–
Фенантрен	Phe	15.12	12	8.60	71.6	2.5–12.5	0.981	0.01	–
Антрацен	Ant	15.13	12	7.34	61.2	2.5–12.5	0.987	0.02	–
Флуорантен	Fla	17.96	12	7.67	63.9	2.5–12.5	0.990	0.02	–
Пирен	Pyr	18.48	12	7.37	61.4	2.5–12.5	0.994	0.01	–
Бенз(а)антрацен	BaA	21.38	12	6.30	52.5	2.5–12.5	0.993	0.01	0.0001
Хризен	Chr	21.46	12	6.56	54.6	2.5–12.5	0.992	0.01	0.0002
Бенз(б)флуорантен	BbF	23.77	12	6.48	54.0	2.5–12.5	0.997	0.01	0.0002
Бенз(к)флуорантен	BkF	23.83	12	5.41	45.1	2.5–12.5	0.998	0.01	0.0002
Бенз(а)пирен	BaP	24.45	12	5.18	43.2	2.5–12.5	0.977	0.02	0.0002
Инден(1,2,3-сd)пирен	Ind	27.28	12	5.24	43.6	2.5–12.5	0.974	0.01	0.0004
Дибенз (а, h)антрацен	DbA	27.4	12	5.03	41.9	2.5–12.5	0.999	0.01	0.0003
Бенз (g, h, i) перилен	BPer	28.05	12	4.51	37.6	2.5–12.5	0.997	0.01	–

* Приводится по: USEPA. Standards and Regulations for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) "Стандарты и нормы для полициклических ароматических соединений (ПАУ)".

ющая электронная микроскопия (СЭМ), а также рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллическая структура покрытия титановой поверхности. Для количественного определения 16 основных ПАУ использовали ГХ-МС [5, 6]. Сбор данных проводили в режиме характеристического иона (SIM).

Статистический анализ. Статистическую обработку данных проводили согласно [17] с однофакторным дисперсионным анализом (ANOVA) средних значений общего количества (%) удаленных ПАУ при указанных выше значениях pH.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика поверхности электрода $Ti/SnO_2-Sb_2O_5-IrO_2$. На рис. 1а видно, что его поверхность является гладкой и более компактной – вероятно, в результате добавления Ir к Sn и Sb, что эффективно улучшает морфологию поверхности анода. Аналогичная структура поверхности $Ti/SnO_2-Sb_2O_5-IrO_2$ была показана в работе Чен (Chen) с сотр. [10]. Такая структура поверхности хорошо подходит для окисления органических соединений в воде и имеет высокую каталитическую активность. В предыдущих исследованиях Ti/IrO_2 имел шероховатую плоскую поверхность [5]. На рис. 1б показана микроструктура с хорошо распределенными на поверхности титана кристаллами (263.7–561.2 нм) $SnO_2-Sb_2O_5-IrO_2$. Компактная микроструктура связана со стабильностью и хорошей адгезией материала покрытия. Спектр EDAX (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия) для поверхности Ti позволяет определить кислород, Sn, Sb и Ir в количествах 38.78, 48.12, 1.01 и 0.85 мас. % соответственно (рис. 1с). На рис. 1д показан результат РСА оксидной пленки $IrO_2-SnO_2-Sb_2O_5$ на поверхности титановой пластины. На рисунке видно, что добавление Ir приводит к более узким пикам SnO_2 . Пики при углах $2\theta = 26.99^\circ$ и 52.99° соответствуют тетрагональным кристаллам SnO_2 . Пики Sb_2O_5 and IrO_2 при $2\theta = 37.50^\circ$ и 40.07° очень малы из-за малого количества Sb и Ir. Кроме того, единственный пик TiO_2 был зафиксирован при $2\theta = 73.10^\circ$, что связано с формированием толстого слоя TiO_2 между поверхностью титановой пластины и пленкой покрытия. Этот промежуточный слой сформировался во время приготовления первых нескольких слоев покрытия в связи с тем, что не защищенная покрытием титановая пластина легче подвергается окислению [7].

Разложение ПАУ. Эффективность анода $Ti/SnO_2-Sb_2O_5-IrO_2$ при разложении ПАУ была изучена при значениях pH 3, 6 и 9 с использованием и без использования электролита. На рис. 2 и 3 показаны хроматограммы разделения 16 ПАУ для всех шести растворов. На рис. 4 и 5 показано

влияние pH на удаление ПАУ. Полное исчезновение низкомолекулярных ПАУ – нафталина, аценафтилена, аценафтена и флуорена – наблюдалось в растворах без добавления электролита при всех трех значениях pH. Эффективность удаления ПАУ снижалась, начиная с антрацена, с ростом молекулярных масс ПАУ. Более высокие эффективности были получены для низких молекулярных масс ПАУ, имеющих более простое строение, в то время как низкая эффективность разложения ПАУ с большей молекулярной массой обусловлена, вероятно, их сложной структурой. При использовании электролита полного удаления удалось достичь для всех низкомолекулярных ПАУ, а также для высокомолекулярных флуорантена и пирена. Удаление остальных высокомолекулярных ПАУ удалось достичь на 90% (рис. 5). Были также обнаружены очень низкие количества (от 0.08 до 0.80 мкг/л) бенз(а)антрацена, хризена, бенз(б)флуорантена, бенз(а)пирена, бенз(к)флуорантена, инден(1,2,3-сд)пирена, дибенз(а, h)антрацена и бенз(г, h, i)перилена. Однако эти количества соответствуют максимальным уровням загрязнения, допустимым в соответствии с нормами USEPA (см. табл. 1). Проводимость рабочего раствора растет при добавлении электролита, что позволяет снизить напряжение и потребление энергии. Присутствие Cl-анионов позволило значительно увеличить деградацию ПАУ за счет косвенного электроокисления образующимися гипохлорит-ионами и гипохлорной кислотой. Побочные продукты, представляющие собой хлорорганические соединения, были идентифицированы с использованием ГХ-МС, однако присутствие в числе продуктов карбоновых кислот подтверждает их дальнейшее окисление [15]. Приведенные выше результаты показывают, что добавление Ir к Sn и Sb позволяло повысить эффективность анодов.

При сравнении с предыдущими работами [5, 6, 15], в которых использовали другие типы анодов, анод $Ti/SnO_2-Sb_2O_5-IrO_2$ показал хорошие результаты при работе с модельными растворами, как с добавлением электролита, так и без него (см. табл. 2). Более высокая эффективность анода $Ti/SnO_2-Sb_2O_5-IrO_2$ по сравнению с анодами Ti/IrO_2 и $Ti/SnO_2-Sb_2O_5-RuO_2$ [5, 15] связана с меньшей шероховатостью поверхности и высокими потенциалами выделения кислорода и хлора.

Механизм реакции. Механизм реакции на аноде при разложении органических соединений изучал Сичива (Sięciwa) с сотр. [18]. При разложении молекулы воды на поверхности электрода образуются адсорбированные радикалы OH^\cdot , способствующие непосредственному окислению органического загрязняющего вещества R на поверхности M анода. Электрохимический перенос кислорода между органическим соединением R и

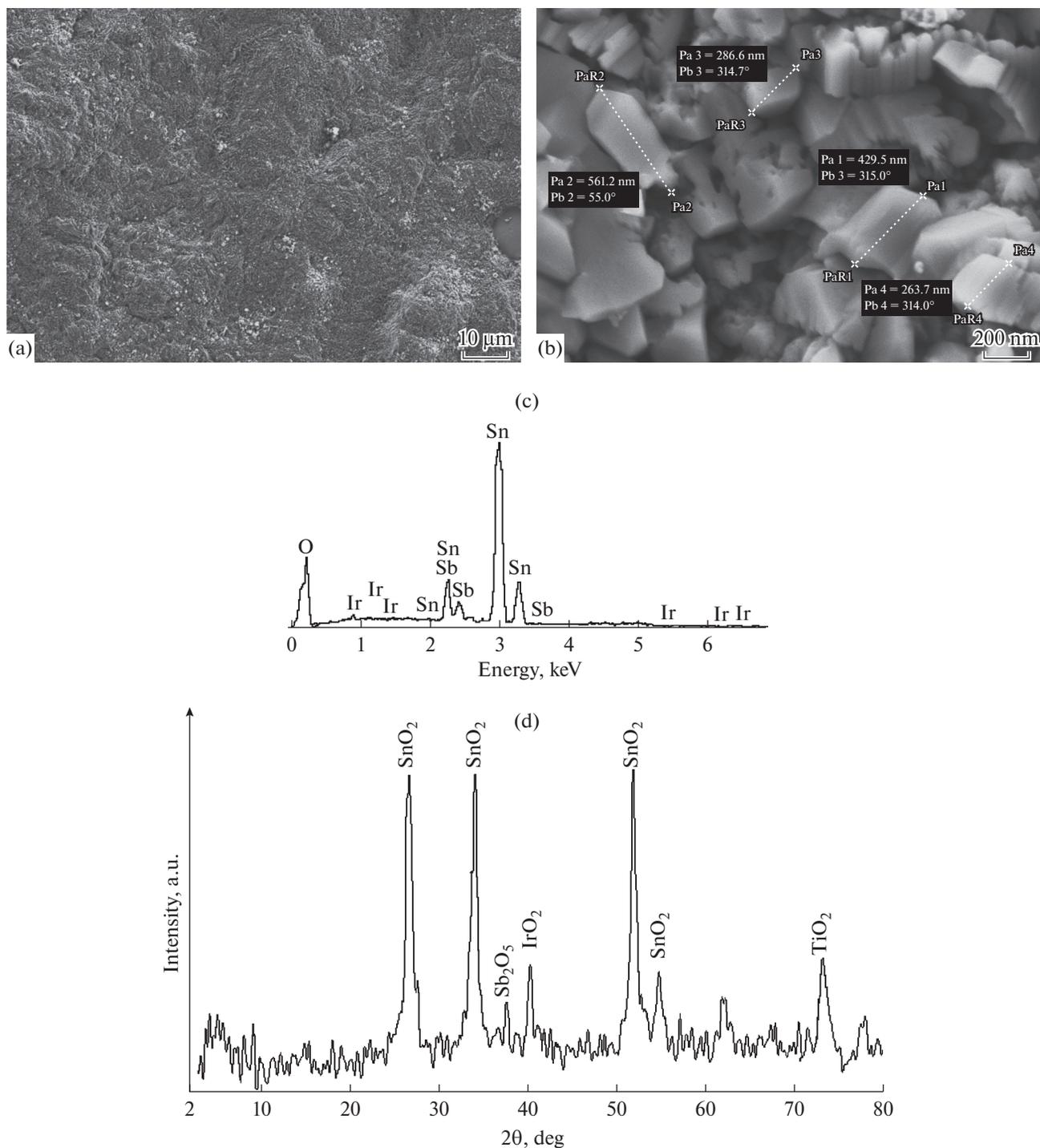
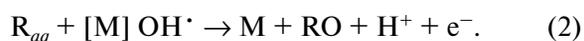
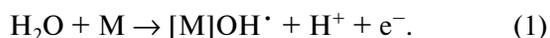


Рис. 1. Морфология поверхности анода Ti/SnO₂-Sb₂O₅-IrO₂ – изображения СЭМ при малом увеличении (а), большом увеличении (б), спектр EDAX (с), результат PCA (д).

радикалами OH[•] происходит вблизи поверхности анода [15]:



Однофакторный дисперсионный анализ (ANOVA). Для определения статистически значимого отличия между количеством удаленных ПАУ (%) при трех значениях pH (3, 6 и 9) был использован однофакторный дисперсионный анализ (ANOVA).

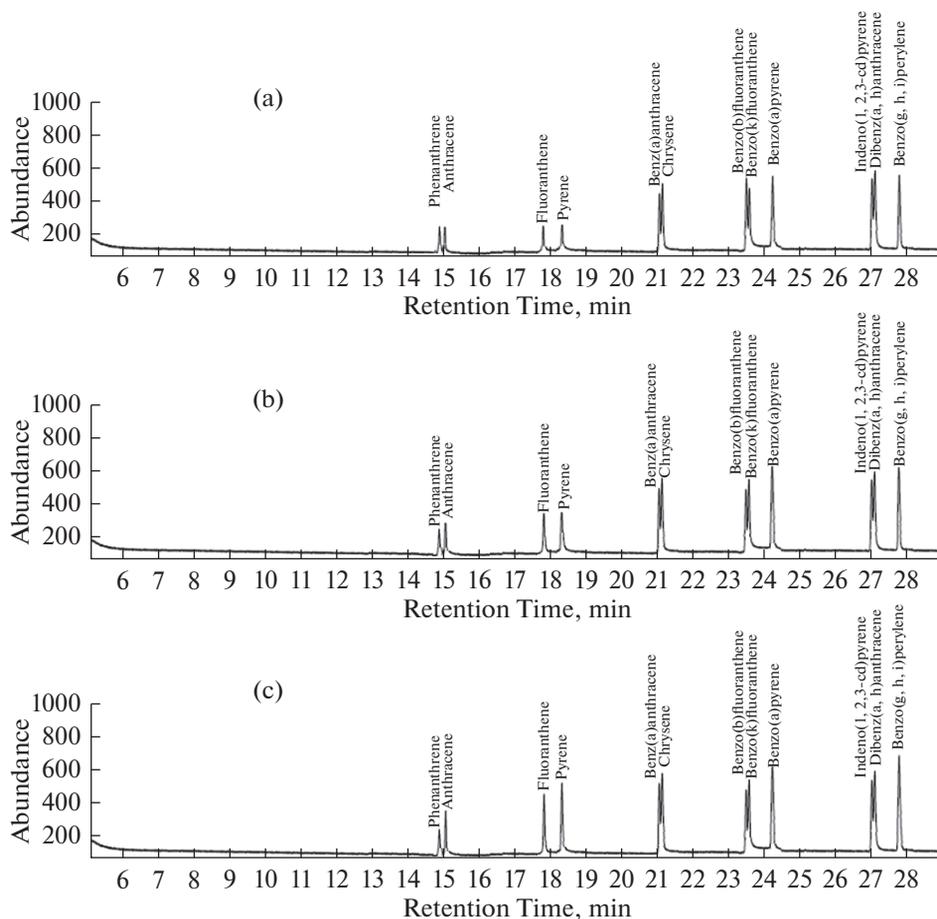


Рис. 2. Хроматограммы ГХ разделения ПАУ при их электрохимическом разложении в отсутствие электролита при pH 3 (а), pH 6 (b) и pH 9 (с).

В табл. 3 и 4 приведены полученные результаты, которые показывают наличие статистически значимой разницы между количеством удаленных ПАУ (%) при указанных значениях pH в отсутствие электролита. Другими словами, pH оказывает значительное влияние на разложение ПАУ. Однако в присутствии электролита были обнаружены значимые различия лишь между средними

значениями для pH 3 и 6, что говорит о нивелировании электролитом влияния pH на степень разложения ПАУ.

Методом термического разложения был приготовлен анод $Ti/SnO_2-Sb_2O_5-IrO_2$ и охарактеризованы свойства его поверхности с использованием СЭМ и РСА. Анод $Ti/SnO_2-Sb_2O_5-IrO_2$

Таблица 2. Сравнение суммарного удаления ПАУ (%) с предыдущими работами

Анод	Без электролита			С добавлением электролита			Лит-ра
	pH 3	pH 6	pH 9	pH 3	pH 6	pH 9	
Ti/SnO ₂	70.8	87.3	80.2	87.0	93.2	87.1	[5]
Ti/IrO ₂	88.9	84.6	91.2	97.3	96.3	98.2	[6]
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅ -RuO ₂	80.1	73.9	82.4	93.5	87.6	93.8	[15]
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅ -IrO ₂	89.8	88.4	86.5	98.5	98.1	97.2	Настоящая работа

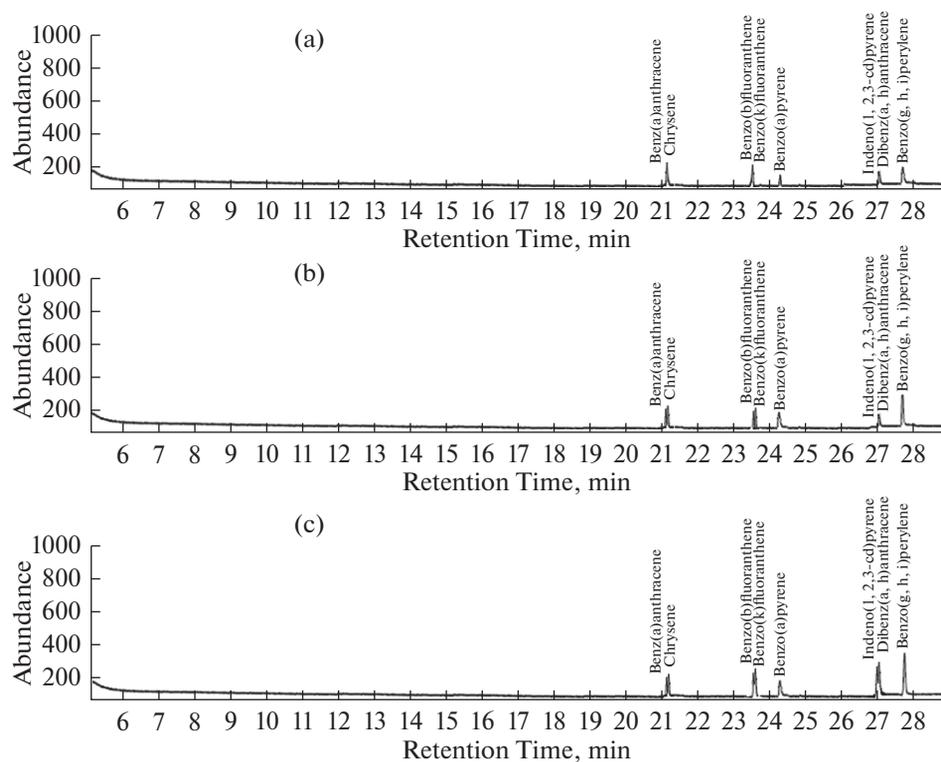


Рис. 3. Хроматограммы ГХ разделения ПАУ при их электрохимическом разложении в присутствии электролита при pH 3 (а), pH 6 (б) и pH 9 (с).

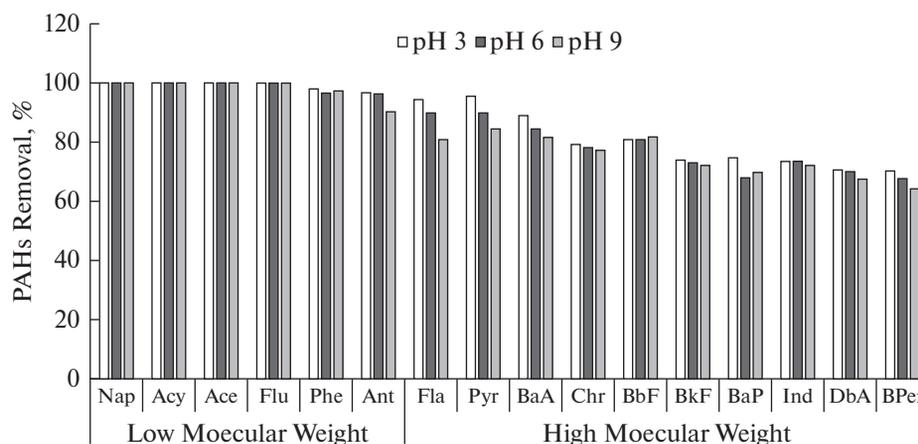


Рис. 4. Влияние pH на удаление ПАУ из воды (мас. %) в отсутствие электролита.

обладал менее шероховатой и более компактной поверхностью, чем исследованные ранее. Экспериментальные результаты показывают, что такая структура поверхности анода $Ti/SnO_2-Sb_2O_5-IrO_2$ способствует разложению нефтяных УВ. Без добавления электролита было достигнуто разложение 89.8, 88.4 и 86.5% ПАУ от общего их количества при pH 3, 6 и 9 со-

ответственно. В присутствии электролита аналогичные величины составили 98.5, 98.1 и 97.2%. Анод $Ti/SnO_2-Sb_2O_5-IrO_2$ является предпочтительным электрокатализатором для процесса разложения ПАУ в водном растворе, причем присутствие NaCl в качестве электролита повышает степень электрокаталитического разложения ПАУ при всех исследованных pH.

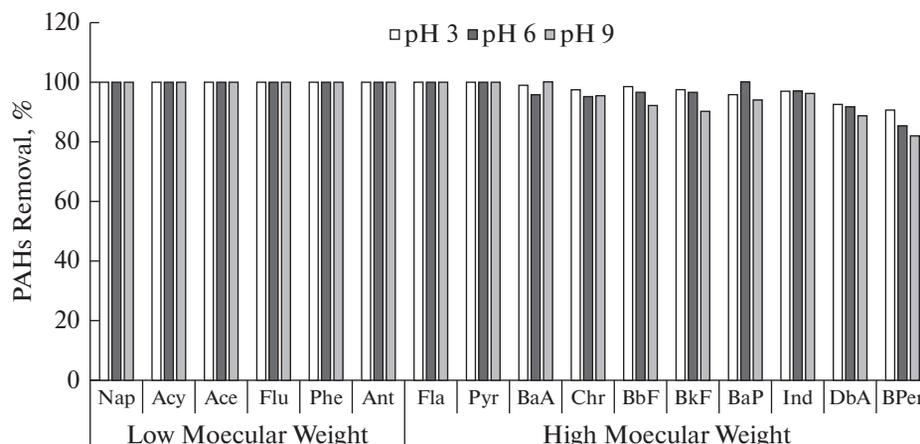


Рис. 5. Влияние pH на удаление ПАУ из воды (мас. %) в присутствии электролита.

Таблица 3. Однофакторный дисперсионный анализ (ANOVA) средних значений общего количества удаленных ПАУ при pH 3, 6 и 9 при отсутствии электролита

	Число повторов	Среднее	SD (±)		Σ квадратов	Число степеней свободы
pH 3	3	11.52	0.17	Между Внутри	21.4298 0.8002	2 6
pH 6	3	13.17	0.24			
pH 9	3	15.29	0.56			
F	80.34166					
P	0.000046					
Группа 1	Группа 2	Критическая область	P	Значимо?		
pH 3	pH 9	0.017	0.00037	Да		
pH 3	pH 6	0.025	0.00063	Да		
pH 6	pH 9	0.050	0.00382	Да		

Таблица 4. Однофакторный дисперсионный анализ (ANOVA) средних значений общего количества удаленных ПАУ при pH 3, 6 и 9 в присутствии электролита

	Число повторов	Среднее	SD (±)		Σ квадратов	Число степеней свободы
pH 3	3	1.69	0.41	Между Внутри	3.5826 0.5882	2 6
pH 6	3	2.16	0.30			
pH 9	3	3.20	0.20			
F	80.34166					
P	0.000046					
Группа 1	Группа 2	Критическая область	P	Значимо?		
pH 3	pH 9	0.017	0.004425	Да		
pH 6	pH 9	0.0257	0.007512	Да		
pH 3	pH 6	0.050	0.181626	Нет		

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sinaei M., Mashinchian A.* // J. Environ. Health. Sci. Eng. 2014. V. 12. P. 59.
2. CCME. Canadian water quality guidelines for the protection of aquatic life: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). In: Canadian environmental quality guidelines, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg (1999).
3. *Wild S.R., Berrow M.L., Jones K.C.* // Environ. Pollut. 1991. V. 72. P. 141.
4. *Romero M.C., Cazau M.C., Giorgieri S., Arambarri A.M.* // Environ. Pollut. 1998. V. 101. P. 355.
5. *Yaqub A., Isa M.H., Kutty S.R.M., Ajab H.* // J. New Mat. Electrochem. Systems. 2014. V. 17. P. 39.
6. Developments in Sustainable Chemical and Bioprocess Technology, Ed. by Pogaku R., Bono A. and Chu C. N.Y.: Springer Science + Business Media, 2013.
7. *Muff J., Sogaard E.G.* // Water Sci. Technol. 2010. V. 61. P. 2043.
8. *Tran L.H., Drogui P., Mercier G., Blais J.F.* // J. Hazard. Mater. 2009. V. 164. P. 1118.
9. *Panizza M., Bocca C., Cerisola G.* // Water Res. 2000. V. 34. P. 2601.
10. *Chen X., Chen G., Yue P.L.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 4623.
11. *Zanta C.L., Michaud P.A., Comninellis C., De Andrade A.R., Boodts J.F.* // J. Appl. Electrochem. 2003. V. 33. P. 1211.
12. *Matyasovszky N., Tian M., Chen A.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 9348.
13. *Chaiyont R., Badoe C., Ponce de León C., Nava J.L., Recio F.J., Sires I., Walsh F.C.* // Chem. Eng. Technol. 2013. V. 36. P. 123.
14. *Yaqub A., Isa M.H., Kutty S.R.M., Ajab H.* // Electrochemistry. 2014. V. 82. P. 979.
15. *Yaqub A., Isa M.H., Ajab H.* // ASCE J. Environ. Eng. 2015. V. 141. P. 1.
16. Standard methods for the examination of water & wastewater. Ed. by Eaton A.D. and Franson M.A.H. (21st edition, American Public Health Association, 2005).
17. Primer of applied regression and analysis of variance. Ed. by Glantz S.A. and Slinker B.K., (McGraw-Hill, Health Professions Division 1990).
18. Electrochemistry for the Environment. Ed. by Comninellis C. and Chen G. (Springer. 2010).