

SPME-GC/FID를 이용한 MTBE 및 TBA 분석에 관한 연구

안상우 · 장순웅[†]
경기대학교 환경공학과

Analysis of MTBE and TBA Using SPME Technique with GC/FID

Sang-Woo Ahn and Soon-Woong Chang[†]

Dept. of Environmental Engineering, Kyonggi University, Suwon City, Korea

In this study, Solid-phase microextraction (SPME) with GC/FID was studied as a possible alternative to liquid-liquid extraction for the analysis of fuel oxygenates in water. Experimental parameters such as 75 μm carboxen/polydimethylsiloxane, extraction time of 20min, extraction temperature of 50°C, desorption time of 5 min at 250°C, sodium chloride (NaCl) concentration of 25%(vol/w) combined with magnetic stirring were selected in optimal experimental conditions for the analysis of MTBE and MTBE oxidation product, TBA. The linearity of (r^2) for MTBE and TBA was 0.9958 and 0.9895 when analytes concentration ranges from 30 to 300 $\mu\text{g/L}$, respectively. The relative standard deviation (%RSD) were 2.5 and 3.2% for concentration of 50 $\mu\text{g/L}$ ($n=5$), respectively. And also the limit of detection (LOD) observed in our study for MTBE and TBA were 10.5 and 15.5 $\mu\text{g/L}$, respectively.

Key words: SPME, GC/FID, MTBE, TBA

1. 서 론

1999년대 초반 이후 자동차 휘발유의 옥탄가향상의 목적으로 사용되고 있는 연료 첨가제인 MTBE에 관한 세계적 논란의 핵심은 MTBE의 위해성, 물에 소량으로 존재하더라도 유발할 수 있는 불쾌한 맛과 냄새, 토양 및 지하수에서의 높은 확산성, 낮은 생분해성 등에 있다. MTBE의 인체에 대한 위해성 여부는 현재 연구 중이나, 동물에서 확인된 결과를 볼 때, 인체에 대한 발암성, 생식독성, 그리고 내분비계 장애물질로 의심될 만한 여러 징후가 있으며, 수용해도가 높고 토양에 잘 흡착하지 않아서 일단 토양에 유출되면 다른 휘발유 성분보다 단시간에 광범위한 지역에 걸쳐 지하수에 확산된다.^{2,6,7} 우리 나라에서는 1993년 무연휘발유 공급이 의무화되면서 MTBE의 사용이 본격화되어 2001년도 현재 6.6~11.6(vol/vol%)의 비율로 휘발유에 혼합되고 있다.² 미국의 경우 1990년 Amendments to the Clean Air Act에서 일산화탄소 기준 미달성 지역에 한

하여 산소 함유량으로 2.7(vol/vol%) 이상을 혼합하도록 개정되어 본격적으로 사용되기 시작하였다. 이러한 연료첨가제의 분석은 direct aqueous injection method, headspace method, purge and trap method, 그리고 SPME method로 검출 할 수 있다.¹ 이들 기법 중 headspace나 purge and trap법을 주로 사용하고 있는데 그 중 가장 많이 사용되고 있는 것은 미국환경청 (EPA)에서 개발된 purge and trap법이다. Purge and trap법은 시료 분석 시 오염이 쉽게 되며 경제적으로 고가라는 단점을 가지고 있으며, direct aqueous injection의 경우 GC system에 주입 시 전처리 과정 및 내부 표준물질을 첨가하여야 한다. 따라서 많은 양의 시료와 다량의 용매를 소모하므로 환경오염을 유발시키는 역효과를 초래할 수 있다. Headspace method의 경우 Henry's law에 의하여 액체 시료 혹은 고체 상의 시료에서 기상으로 평형을 이루는 분석물의 농도를 분석하는 방법으로써 주로 휘발성 물질을 측정하는 방법이다. 1990년 Pawliszyn 등^{10,11}이 개발한 SPME

[†]To whom correspondence should be addressed.

(solid-phase microextraction)기법인 경우 새로운 분석 방법으로 조작이 용이하고 값이 저렴하며 용매를 사용하지 않으면서 쉽게 자동화 할 수 있는 것으로 알려진 방법으로서, 이는 기체나 액체시료에서의 분배계수에 의한 평형 분배에 의한 추출방법이다. SPME기법은 고·액·기체 내에 존재하는 VOC와 다른 유기물질을 성공적으로 추출한 것으로 나타났으며, fiber에 유기물을 흡착하고 그 흡착된 fiber를 GC 또는 LC의 주입구로 옮겨져 열적인 탈착 또는 유기용매에 의해 탈착시킬 수 있다. 정제 단계는 고체상 추출법처럼 각종 용매를 선택 사용함으로써 수행할 수 있고, 지금까지 이러한 추가적인 정제단계는 상용되는 정지상의 분석물에 대한 선택성 때문에 필요가 없었다. 그래서 고체상 미량추출법은 물, 공기, 토양과 같은 다양한 환경 시료에서 유기물질을 추출하는데 활용되고 있으며 추출된 분석물은 직접 GC 주입부로 옮기고 가열된 주입구에서 탈착되어 분리되며 정량된다. 그러므로 시료의 전처리 과정이 매우 간단하고 추출과 농축이 동시에 이루어지게 되어 방해물질의 영향이 적고 분석물의 손실이 없어 감도가 높고 검출한계가 낮아 수용액뿐만 아니라 다양한 매질로부터 휘발성 유기물의 분석에 적용할 수 있다.^{3,4)} 또한 가솔린 첨가제 및 가솔린 첨가제 중 사용량이 많은 MTBE를 위주로 분석되어져 왔고, 시료의 감도 및 선택성에 있어서 GC/MS로 분석되어 왔다. 하지만 본 연구는 대표적인 오염원인 MTBE와 부산물인 TBA를 오염된 토양, 지하수 내에 포함된 오염원을 분석하는데 있어 가장 보편적으로 사용되고 있는 GC/FID에서 신속 정확하게 미량 정량할 수 있는 방법을 도출하고자 하는데 목적이 있다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 표준용액

본 실험에 사용된 표준물질들은 Sigma-Aldrich사 (U.S.A.)로 부터 구입했다. Standard는 Sigma-Aldrich사 (U.S.A.)의 HPLC grade 시약을 120 mL bottle에 탈염수 100 mL으로 Henry 상수를 고려하여 용해도를 넘지 않는 범위 내에서 표준용액을 30~300 µg/L(n=6)의 범위로 제조하여 실험에 사용하였다.

2.2. 실험방법 및 분석방법

본 연구에서 사용된 기기로서 기체 크로마토그래피 (GC)는 Agilent 6890N Gas Chromatography System

을 사용하였으며, 검출기로는 FID(flame ionization detector)를 사용하였다. 분석에 사용된 column은 Agilent사의 HP-5를 사용하였고, 사용된 column의 길이는 50 m이며 내경은 0.2 mm이고 column의 두께는 0.33 µm이었다. 운반가스로는 99.999%의 질소를 사용하였다. 시료의 수탁에 의해 SPME 장치는 Supelco사 (U.S.A.)의 SPME manual holder를 사용했으며, fiber 역시 Supelco사의 fiber를 사용하였다. SPME 장치는 Fig. 1에서 보여주는 바와 같이 일정한 두께로 된 고분자를 입힌 수탁재(fiber)와 일반적인 마이크로 주사기의 변형된 모양으로 되어있다. 교반에 따른 효과를 보기 위해서 사용된 교반기는 Coling사(Korea)의 PL-351형 이었고 수탁 중 온도를 일정하게 하기 위해 제일과학사(Korea)의 J-431형 항온조를 사용하였다.

GC의 분석조건은 운반가스로는 질소를 유속 1 mL/min으로 조절하여 사용하였고, make-up 기체는 30 mL/min으로 조절하고 칼럼의 온도는 초기 40°C에서 5 min을 유지하다가 2°C/min으로 승온하고 60°C에서 다시 3 min간 유지하였다. 시료주입부와 유출부의 온도는 270°C로 유지하였다.

Fiber는 사용하기 전에 270°C에서 30분간 GC 주입부에서 불순물 봉우리가 검출되지 않을 때까지 평균 30분간 안정화시켜 사용하였으며, fiber 종류별로 Fig. 1처럼 SPME를 bottle에 20min간을 흡착시간으로 하여 각각의 fiber별 흡착량을 비교하였다. 그리고 MTBE 및 TBA의 염색효과를 보기 위해서 550°C에서 30 min간 회화처리한 NaCl를 첨가하여 경향을 살펴보았으며, 흡착시간에 따른 흡착량과 추출온도에 따른 흡착량, 그

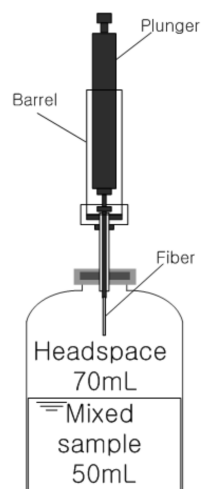


Fig. 1. SPME fiber with holder

Table 1. Operating condition for GC

Class	Condition
Carrier gas	Nitrogen 1.0 mL/min, set constant flow
Make-up gas	Nitrogen 30 mL/min
Split ratio	2:1, 5:1
Septum	11 mm high temp/low bleed septa (Agilent part NO:5182-3413)
Inlet liner	Split/splitless, ID 4 mm (Agilent part NO:5062-3587)
Injector temperature	270°C
Detector temperature	270°C
Oven	40°C for 5 min, 2°C/min to 60°C, held to 3 min and post run 120°C 1 min (total time 19 min)

리고 분석물이 단일 물질과 혼합 물질로 존재하였을 때의 흡착량의 변화도 살펴보았다. 또한 대상물질의 pH는 7로 고정하여 실험을 하였다.

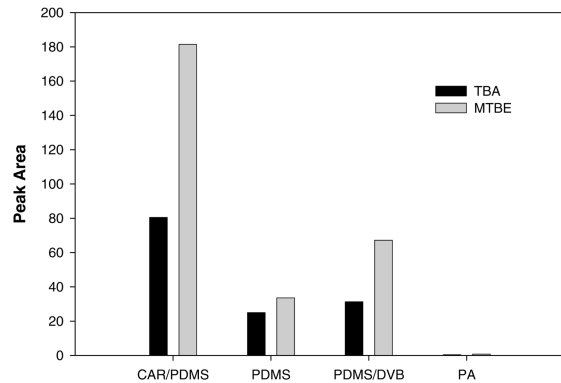
3. 결과 및 고찰

3.1. Fiber의 종류 별 흡착 실험

Fiber별 흡착 실험을 위하여 MTBE 및 TBA를 50 µg/L로 혼합하고 상온에서 20 min 흡착, 5 min을 탈착 시간으로 하였다. 수 많은 분석물이 종류가 다른 fiber에 의해 추출이 되기 때문에 대표적인 몇 가지 fiber가 SPME 분석에 사용되어왔다. 다양한 fiber의 선택의 기준은 유기물질에 따라 “like-dissolves-like”의 기본 개념이 적용되며, 극성 코팅물은 페놀류, 카르복실산류와 같은 극성 물질이 매우 잘 추출되는 반면에 무극성 코팅물은 탄화수소류 등의 무극성 물질이 잘 추출된다. 따라서 실험을 통하여 분석물에 대한 최적의 fiber를 선택하여야 한다.^{1,10)} Table 1을 참고하여 시료의 극성에 따라 fiber의 극성을 선택하면 분석물의 분배계수가

Table 2. Kind of fiber and used

Stationary Phase	pH	Max. temp.	Operating temp.	Used
PDMS 100 µm	2-10	280°C	220-280°C	Volatiles
				Nonpolar semivolatiles
				Nonpolar high molecular weight compound
PDMS/DVB 65 µm	2-11	270°C	200-270°C	Volatile Amine, nitro aromatic compound
CAR/PDMS 75 µm	2-11	320°C	220-310°C	Gases low molecular weight compound
Polyacrylate 85 µm	2-11	320°C	250-310°C	Polar semivolatiles

**Fig. 2.** Effect of fiber on the absorption.

증가해서 감도가 좋아지기 때문이다.⁴⁾ 그러므로 몇몇 분자는 PDMS에서 검출이 잘 되고, 이에 반하여 어떤 물질은 PDMS/DVB에서 검출이 잘 된다. 이는 위에 설명한 각 물질의 극성정도에 따라서 분석물의 분배계수가 달라지기 때문이다. 따라서 fiber별 흡착 실험에는 4종(PDMS; 100 µm polydimethyl siloxane, PDMS/DVB; 65 µm polydimethylsiloxane/divinylbenzen, CAR/PDMS; 75 µm carboxen/polydimethylsiloxane, 85 µm polyacrylate)의 fiber를 사용하여 흡착 실험을 실시하였다.

실험 결과는 여러 종류의 fiber중에서 CAR/PDMS가 전체적으로 가장 높은 흡착량을 보였으며 다음으로 DVB/PDMS > PDMS > Polyacrylate 순서로 흡착량을 보였다. 따라서 본 실험에서는 CAR/PDMS를 사용하여 모든 실험을 수행하였다.

3.2. 흡착시간에 따른 흡착량의 변화

Fiber의 흡착시간에 따른 흡착량의 변화량은 Fig. 3에서 보여주는 바와 같이 MTBE인 경우 20 min 이전에는 급격한 증가를 보였으며 그 후에는 약간 감소는 하였지만 계속적인 증가를 보이었다. Ai⁹⁾에 의해 연구된 서로 다른 화학적인 성질을 갖는 물질의 경우

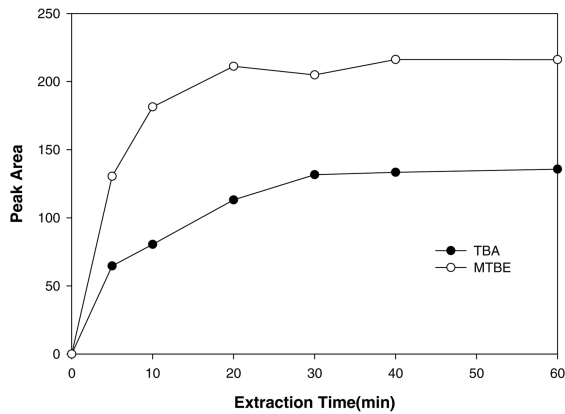


Fig. 3. Effect of extraction time from 1 to 60 min.

SPME에서 다른 양상을 보인다고 하였는데, 그 결과 fiber에서 평형시간이 더 증가한다는 것으로 보아 흡착 시간에 따른 fiber에 수착되는 양을 증가시킬 수 있는 실험인자가 아닌 것으로 보고하기도 하였다. 이는 최적 수착시간을 결정하기 위한 실험결과에서는 각 물질마다 수착시간의 변화에 따른 수착량의 경향이 다르기 때문에 분석시간과 물질의 감도를 고려하여 결정하여야 하는 것으로 사료된다. 본 연구에서는 최적 흡착시간을 결정하기 위한 실험결과에서 각 물질마다 흡착시간의 변화에 따른 수착량의 경향이 각기 다르기 때문에 분석시간과 물질의 감도를 고려해서 최적 수착시간을 20 min으로 결정 하였다.

3.3. 탈착시간에 따른 탈착량의 변화

Fiber로부터 분석물의 열적탈착은 대부분의 경우에 매우 효과적이다. 온도가 증가함에 따라 코팅물/기체 사이의 분배계수는 감소하고 따라서 코팅물에 의한 분석물의 수용에 대한 능력은 빠르게 감소된다. GC에서는 열적 탈착과정으로 주입부의 온도를 증가시키면 fiber와 운반기체간의 수착물들의 분배계수가 감소하며 또한 운반기체의 일정한 흐름은 수착된 분석물들을 쉽게 탈착시키고 온도가 낮은 column의 머리부분에 재농축되게 하여 띠넓어짐 현상을 최소화시킴으로써 분석물의 탈착을 용이하게 해준다. 일반적으로 150~250°C 사이의 온도에서 fiber로부터 분석물이 탈착하게 된다. 그러나 분자량이 매우 큰 화합물인 경우 현재 supelco사에서 시판 중인 코팅물은 운전온도가 310°C이상 가열을 못하므로 탈착문제가 생길 수 있다. 본 실험에서는 GC의 시료주입부와 검출부의 온도를 270°C로 하였으며 이는 CAR/PDMS의 운전온도인 250~310°C 사

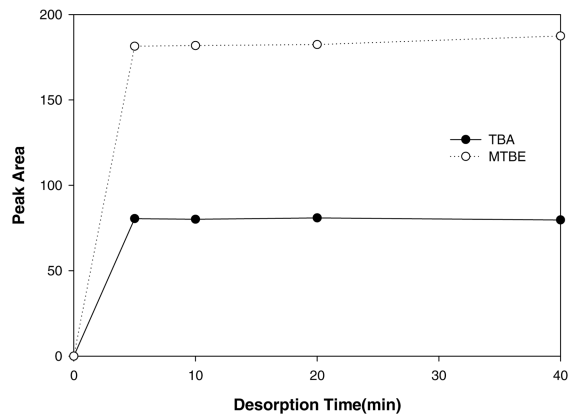


Fig. 4. Effect of desorption time from 5 to 40 min.

이의 온도이며 분석물의 끓는점보다 높게 설정하였으므로 열적탈착을 충분히 이뤄지도록 하였으며, 본 실험에서는 270°C에서 5 min에서 40 min간 탈착시간의 변화에 따른 탈착량의 변화를 살펴보았다. 모든 분석시료가 시료주입부의 온도에 비하여 끓는점이 낮으므로 Fig. 4에서 보여지는 것과 같이 탈착시간에 따른 탈착량의 변화는 탈착시간 5 min 이후에는 그 변화량이 없는 것으로 나타났다. Fang 등⁸⁾이 연구한 결과 5 min부터 탈착량의 변화가 없는 것으로 나타났지만, 본 실험에서는 완전한 탈착을 유도하기 위하여 5 min의 시간을 유지 하였다.

3.4. 분배계수의 변화 조건에 따른 흡착량 실험

분배계수를 변화시킴으로써 시료가 fiber에 수착되는 양을 증가시킬 수 있는 실험인자로서는 추출 시 온도, 염효과 등이 있다.^{1,7)} 시료 온도를 변화시킴으로써 SPME기법의 감도문제에서 중요한 기여를 하게 된다고 알려져 있다. Headspace SPME에서 시료온도의 증가는 공간부위로 분석물들의 농도를 증가시켜 보다 빠른 추출을 이룰 수 있으며, 분자량이 큰 분석물들의 추출되는 양은 승온으로 인하여 증가한다. 하지만, 일반적으로 시료의 온도 증가는 끓는점이 높은 분석물들의 감도를 증가시키지만 끓는 온도가 낮은 분석물들에서는 감도를 감소시킨다. 본 실험에서는 추출 시 온도를 10~80°C까지 변화시킴으로써 그 수착량을 살펴보았다. Fig. 5에서와 같이 50°C에서의 추출율이 더 높게 나타났으며, MTBE인 경우 headspace SPME와 direct SPME의 분석 기법의 차이는 있지만 Achten과 Puttmann⁵⁾의 연구 결과와 유사한 경향을 보였다. 또한 특이한 점은 TBA의 경우 추출 온도가 증가함에 따라

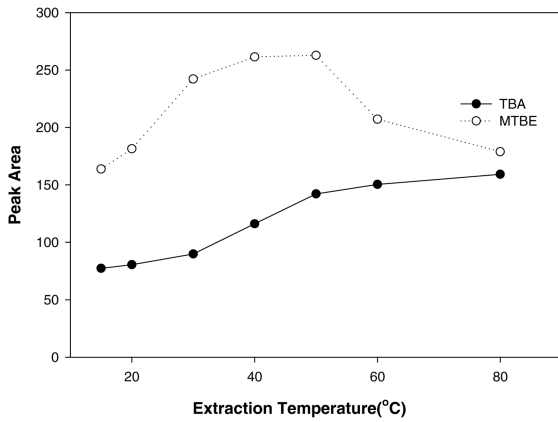


Fig. 5. Effect of temperature on extraction.

fiber에 수착되는 양이 지속적으로 증가하였다.

Headspace SPME의 분석에서 headspace의 부피는 매우 중요한 검출인자로 작용하게 된다.¹⁰⁾ Headspace의 부피와 fiber에 수착되는 분석물의 양은 반비례 관계를 가지므로 부피의 변화에 따른 추출량을 알아보았다. 동일한 농도를 120 mL bottle에 headspace의 부피를 50, 70, 90 mL로 하고, CAR/PDMS를 이용하여 흡착 20 min과 탈착 5 min으로 실험하였다. Fig. 6에서 보여지듯이 MTBE 및 TBA의 peak area는 headspace의 부피와 추출량의 변화에는 별 차이가 관찰되지 않았다.

또한 분배계수를 변화시키는 염석효과에 대한 실험은 염화나트륨(NaCl)의 첨가량에 따른 효과와 교반에 의한 효과를 살펴보았다. 일반적으로 염의 첨가는 두 가지의 경향을 나타낸다. 염의 첨가로 인하여 물질의 극성의 증가로 인하여 기상으로 분배계수가 증가하는 것과 그와 반대로 액상으로 분배계수가 증가하는 경우

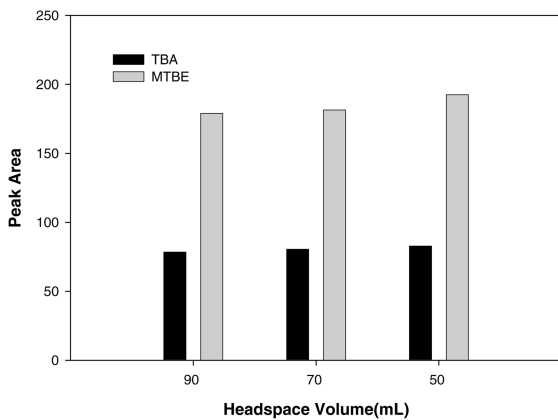


Fig. 6. Effect of headspace volume on extraction.

가 있다.¹⁰⁾ 이러한 것은 실험을 통해서만 확인이 가능하다. 따라서 본 실험에서는 시료의 SPME에서의 염석 효과를 보기 위하여 염화나트륨의 양을 0, 5, 10, 25, 30(w/vol)%로 변화를 주어 실험을 하였으며, 염화나트륨은 550°C에서 30 min간 회화처리한 것을 사용하였다. 각각의 50 µg/L 농도의 시료를 CAR/PDMS를 사용하여 분석하였고, 흡착시간은 20 min, 탈착시간은 5 min으로 균일하게 실험을 수행하였다. Fig. 7에서 나타나듯이 MTBE 및 TBA 모두 염의 농도가 증가함에 따라 흡착량 또한 지속적으로 증가하여 25(w/vol)%일 때 최대의 흡착율을 보인 후 염농도가 30%에서는 오히려 감소되는 현상이 관찰되었다.

추출속도는 시료의 교반 효율에 의해 결정된다. Sonication이 사용될 경우에 평형 시간은 대략 1 min 정도이고 stirring bar와 같은 좀 더 실용적인 방법에서의 평형시간은 교반 속도와 분배계수에 따라 다르지만 보통 2~60 min 정도이다. 평형에서 SPME sampling 방법은 최대 감도를 가지지만 실질적인 목적에서 추출 시간은 요구되는 감도에 따라 달라지며 더 짧아질 수도 있다. Microwave heating과 같은 가열은 액체시료의 대류 현상을 빠르게 하여 코팅물/기체 사이의 물질전달 속도를 높일 수 있다. 하지만 앞선 실험에 의하여 염화유기용제는 추출온도에 따른 fiber의 흡착되는 분석물의 흡착량의 변화가 거의 없는 것으로 나타났다으며, 실질적인 sampling과정에서의 sonication의 어려움으로 인하여 염석효과와 교반에 따른 흡착량의 실험이 실시되었다. 교반과 함께 염을 첨가함에 따른 흡착량의 실험은 각각 4가지의 bottle을 준비하여 실시되었다. 각 bottle에선 혼합물질을 50 µg/L로 균일하게 주입하였으며, 염의 농도는 25%로 하였으며 stirring

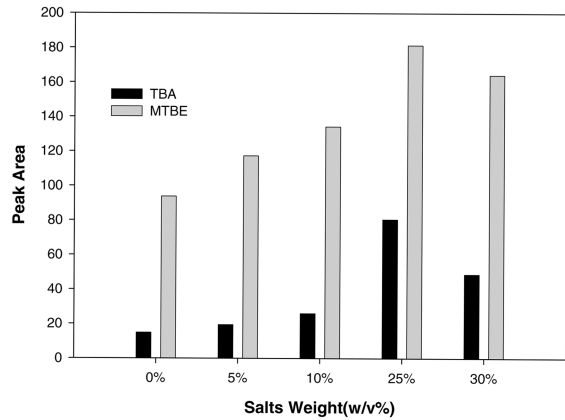


Fig. 7. Effect of the addition of salt.

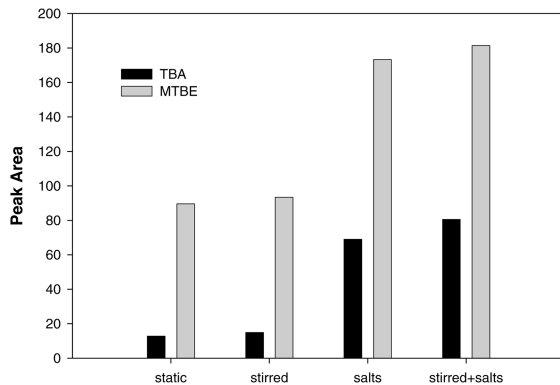


Fig. 8. Effect of the addition of the salt and magnetic stirring.

bar를 이용하여 교반을 실시하였다. 흡착시간 10 min 동안 균일하게 교반하였으며, Fig. 8에서 보여지는 바와 같이 static < stirred < salt < stirred+salt의 순으로 그 결과가 나타났다. 또한 염석효과가 교반에 의한 효과가 더 뛰어나다는 것을 알 수 있었다. 따라서 염의 양에 따른 이온세기의 변화에 따라 물에 대한 용해도가 작아지므로 분석물질의 추출율이 높아지는 것의 의미는 염석효과가 상대적으로 교반에 따른 headspace에서의 확산에 의한 fiber의 추출율이 더 크다는 것을 알 수 있었다.¹⁾

3.5. 검정곡선, 정확도 및 정밀도

MTBE 및 TBA의 SPME 방법의 직선성을 알아보기 위해서 30, 60, 90, 120, 150, 300 µg/L(n=6)을 분석하였으며, 재현성은 MTBE 및 TBA 모두 50 µg/L를 5회 분석하여 상대표준편차(%RSD)로, 검출한계 (limits of detection: LOD)는 signal/noise(s/n)>3으로 나타내었다. Table 3에서 보여주듯이 GC/FID-SPME 방법에 의해 분석된 MTBE 및 TBA의 상관계수(r^2)는 각각 0.9958 및 0.9895로 직선성이 우수하게 나타났으며, 상대표준편차(%RSD)는 TBA가 3.2%로 MTBE 2.5%보다 다소 높은 재현성을 보여주었다. GC/FID-SPME 방법의 검출한계는 MTBE 및 TBA가 각각

Table 3. Correlation coefficients (r^2) of linearity, repeatability and limits of detection at standard concentration range from 30 to 300 µg/L

Compounds	R.T. (min)	Linear(r^2) 30-300(n=6)	%RSD 50µg/L(n=5)	LOD (µg/L)
MTBE	6.17	0.9958	50.31(2.5)	10.5
TBA	5.26	0.9895	49.84(3.2)	15.5

10.5 µg/L 및 15.5 µg/L로 GC/MS에 의한 검출한계보다 높게 나타나지만, 이들 물질의 지하수 규제기준에 비추어 낮은 농도까지도 검출할 수 있는 것으로 나타났다.

4. 결 론

1999년대 초반 이후 자동차 휘발유의 옥탄가 향상의 목적으로 사용하고 있는 연료 첨가제인 MTBE를 유기 용매를 사용하여 추출하지 않으며, 환경시료에 적용하여 GC/FID-SPME 방법에 의해 신속하게 추출하고 정량할 수 있는 시료 검출의 최적조건 도출을 목표로 하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

Fiber별 흡착실험 결과 4가지 종류의 fiber 중에서 CAR/PDMS가 가장 높은 흡착량을 보였으며 PDMS > DVB/PDMS > Polyacrylate 순서로 흡착량을 보였다. 또한 CAR/PDMS를 이용한 MTBE 및 TBA 실험결과, 추출시간 20 min, 추출온도 50°C, 탈착시간 5 min의 최적조건이 도출되었다. 염석효과는 염의 농도가 증가함에 따라 흡착량 또한 증가하는 것으로 나타났으며, 교반이 병행되는 경우 분석물질의 추출율이 향상되었다. GC/FID-SPME 방법에 의해 분석된 MTBE 및 TBA의 상관계수(r^2)는 각각 0.9958 및 0.9895로 직선성이 우수하게 나타났으며, 상대표준편차(%RSD)는 MTBE 및 TBA가 각각 2.5% 및 3.2%로 높은 재현성을 보여주었다. 또한 GC/FID-SPME 방법의 검출한계는 MTBE 및 TBA가 각각 10.5 µg/L 및 15.5 µg/L로 관찰되었다. Headspace SPME를 이용한 수용액 중의 연료첨가제 및 그 부산물을 GC-FID에서도 분석하는데 효율적이며 신속하게 추출하고 정량할 수 있으며, 환경시료들을 포함한 다양한 시료 중 유기물질들의 분석에 사용될 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단(R05-2003-000-10709-0)지원으로 수행되었음.

참고문헌

1. 김택제, 분석과학회지(별책), 2000, 15(5).
2. 박용하, 조종수, 김미정, 공성호, 박정규, 정충섭, 한국환경정책·평가연구원, 정책과제 연구보고서, 2002.

3. C.L. Arthur, L.M. Killam, K.D. Buchholz, J.P. and J.R. Berg, *Anal. Chem.*, **1992**, 64, 1960-1966.
4. C.J. Koester, S.L. Simonich and B.K. Esser, *Anal. Chem.*, **2003**, 75, 2813-2829.
5. C. Achten and W. Puttmann, *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, 34, 1359-1364.
6. C. Achten, A. Kolb, W. Puttmann, *Anal. Chem.*, **2001**, 371, 519-525.
7. D. A. Cassada, Y. Zhang, D. D. Snow, and R. F. Spalding, *Anal. Chem.*, **2000**, 72, 4654-4658.
8. F. Fang, C.S. Hong, S. Chu, W. Kou and A. Bucciferro, *J. of Chromatography A*, **2003**, 1021(1-2), 157-164.
9. J. Ai, *Anal. Chem.*, **1997**, 69, 1230-1236.
10. J. Dron, R. Garcia and E. Millan, *J. Chromatography. A*, **2002**, 963, 259-264.
11. J. Pawliszyn., 1997, Wiley-VCH, 37.
12. L. Liberatore, G. Procida, N. d'Alessandro and A. Cichelli, *Food Chemistry*, **2001**, 73, 119-124.