

자동화된 LPME(Liquid Phase Microextraction) 장치를 이용한 잔류농약 검출

조현우* · 장미애

경기대학교 이과대학 화학과

An Analytical Method of Residual Pesticides by Automated Liquid Phase Microextraction

Hyun-Woo Cho* and Miae Jang

Department of Chemistry, Kyonggi University, Suwon, Kyonggi-do 443-760, Korea

The optimum parameters to extract the eighteen residual pesticides from the aqueous sample were established and the extracts were analyzed by GC- μ ECD with good sensitivity. To establish the optimum extraction conditions, species of extraction solvent, pH of sample, salt-out effect, ratio of sample to extraction solvent, movement speed of plunger were investigated. As a result, limit of quantification was 0.5 ng/mL, relative standard deviations were between 6.0% and 51.4% and the linearity of calibration curves was good.

Key words : Dynamic LPME, residual pesticides, GC- μ CD

1. 서 론

잔류농약을 비롯한 수용액 환경시료 중의 유해물질
을 추출 및 정제하기 위한 가장 보편적이며 오래된 방
법은 액체-액체 추출법 (liquid-liquid extraction, LLE)
이다. 하지만, LLE 방법은 정제 또는 추출 등 시료
전처리과정에서 많은 양의 유기 용매가 사용되고 이들
이 버려지고 있으므로 이 또한 환경오염의 한 요소가
되고 있다. 또한 LLE 방법은 많은 시간과 노동력이
필요하며 실험과정에서 발생하는 용매 증기들로 인하
여 시험자의 건강도 해칠 수 있다. 한편, LLE 방법과
더불어 일반적으로 널리 사용되는 방법은 고체상 추출
법 (solid phase extraction, SPE) 방법이다.¹⁻²⁾ 이 방
법도 마찬가지로 다량의 추출용매가 필요하며 소모성
재료인 고체상의 높은 가격도 실험실에서 부담이 되고
있으며, 시료전 처리과정에 많은 시간과 노동력이 소모
되고, 다량의 유기용매를 사용함으로써 환경오염과 더
불어 시험자의 건강을 위협하는 요소가 되고 있다.

이러한 기존의 시료 전처리방법의 단점들을 보완하
고 극복하고자 빠르고 편리하며 정확성과 정밀성을 가
지는 친환경적인 새로운 전처리 기술들이 개발되고 있
으며 이러한 기술 중 하나가 Pawliszyn 등에 의해 개
발된 고상미세추출법 (solid phase microextraction,
SPME)이며 아무런 유기용매의 사용이 없이 시료의 채
취·추출 및 농축을 한 단계로 통합하여 진행되는 방
법이다³⁻⁴⁾.

또 다른 대체 방법으로서 미세 추출방법이 있는데 이
는 미세주사기에 극미량의 (1-5 μ L) 추출용매를 넣고
수용액 시료와 지속적인 접촉을 함으로써 추출하는 액
체상 극미세추출법 (liquid phase microextraction,
LPME)이 있으며, 이 방법은 정적인 방법과 동적인 방
법으로 분류된다⁵⁻⁸⁾.

정적인 LPME는 미세주사기에 미량의 추출용매를 주
입 한 후 미세방울을 수용액 시료와 접촉하도록 해서
분석물질을 분배시키는 방법이며,^{5,9-12)} 동적인 LPME는
미세주사기에 일정 유기용매를 넣고 수용액 시료에 주

*To whom correspondence should be addressed.

E-mail : hych@kyonggi.ac.kr

사기 바늘을 넣고서 주사기 플런저의 왕복운동을 통하여 수용액 시료와 추출용매와의 접촉을 많이 하도록 하여 유기용매로 추출시켜서, 분석물질이 있는 유기용매만을 기기에 주입하는 방법이다³⁾.

본 연구에서는 친환경적인 전처리기술과 효율적인 잔류농약 분석방법을 연구하고자 자동화된 동적인 LPME를 사용하여 추출효율을 높일 수 있는 변수인 추출 용매양, 플런저 반복횟수, 플런저 속도 등 물리적 변수와 화학적 변수인 용매의 종류, 시료의 pH, 염석효과 등 변수들의 추출효율 최적조건들을 확립하여 GC- μ ECD로 18종의 잔류농약을 동시에 분석하는 조건을 확립하였다.

2. 실험

2.1. 기기 및 분석조건

분석기기는 Agilent사의 6890 GC- μ ECD에서 사용된 모세관 컬럼의 길이는 30 m, 직경 0.25 mm, film 두께 0.25 μ m의 DB-5 (5% phenylmethyl silicone)를 사용하였고 이동상 기체는 질소로서 1.0 mL/min이었고, 주입 방식은 분할주입 (10:1) 방법을 사용하였다. 컬럼온도는 120°C에서 220°C까지 10°C/min로 올려주었고 220°C에서부터 240°C까지 2°C/min으로 승온한 후 다시 300°C까지 30°C/min으로 올려준 후 300°C에서 2분간 머무르게 하였다. 그리고 주입구와 검출기의 온도는 각각 260°C, 280°C로 하였다(Table 1).

2.2. 시약

분석대상인 농약은 Aldrin, α -BHC, β -BHC, γ -BHC, chlorothalonil, chlorfenapyr, p,p'-DDD, p,p'-DDE, o,p'-DDT, p,p'-DDT, Dieldrin, α -endosulfan, β -endosulfan, endosulfansulfate, endrin, methoxychlor, tolyfluaniid, quintozene 등 18종이었으며, 표준물질은 모두 Chem Service사 (PA, U.S.A.)에서 구입하였으며 quintozene는 Dr. Ehrenstorfer GmbH (Germany)의 제품을 사용하였다. 표준혼합용액은 표준물질을 J.T.

Baker사 (USA)의 잔류농약용 아세톤에 녹여 100 μ g/mL 표준혼합용액으로 만들어 사용하였다.

pH 조절을 위한 6M HCl 용액은 Wako사 (Japan) 제품을 사용하였으며 Barnstead RO system과 Nanopure (Barnstead International, USA)를 통과시킨 3차 증류수에 녹여 사용하였다. 염석효과를 위해 사용한 염화나트륨은 대정화학 (한국)의 제품을 사용하였다. 추출 용매로 사용된 n-헥세인 (hexane)은 Sigma-Aldrich사 (U.S.A.), 1-옥탄올 (octanol)은 Junsei사 (Japan), 다이크로로메테인 (dichloromethane)과 톨루엔 (toluene)은 J.T. Baker사 (USA) HPLC 등급의 제품을 사용하였다.

2.3. 장치

자동화된 LPME 장치 추출과 GC에 주입하기 위해 사용된 미세주사기는 Hamilton사의 바늘 끝이 경사면으로 잘려진 내경 0.11 mm의 바늘을 가진 10 μ L 주사기 (Part No.80366)를 사용하였다.

자동화된 실린지 디스펜서는 경기대학교 화학과에서 설계 및 제작하였으며(Fig. 1), 컴퓨터로 조정하기 위해 프로그램은 Microsoft사의 Windows 운영체제에서 사용할 수 있게 Microsoft사의 Visual Basic 6 언어로 프로그램화하였다.

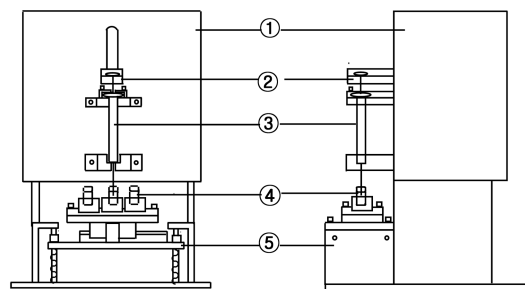


Fig. 1. Configuration automated programmable LPME device : ① motor box, ② moving flange, ③ microsyringe, ④ sample vial, ⑤ vial flange.

Table 1. The operation parameters of the GC- μ ECD

Column	DB-5 (5% phenylmethyl silicone) 30 m length, 0.25 mm I.D., 0.25 μ m film thickness
Carrier gas	N ₂ (1.0 mL/min)
Injection mode	Split (10 : 1)
Injection Temperature	260°C
Detector Temperature	280°C
Column Temperature	120°C - (10°C/min) - 220°C - 2°C/min - 240°C - 30°C/min - 300°C(2 min)

2.4. 동적인 LPME 추출절차

추출에 앞서 수용액 시료는 부유물 등을 제거하기 위하여 원심분리 후 나일론 0.45 µm 여과막을 사용하여 여과하였다.

실험에서 추출은 주사기 내에서 이루어지며 추출 순서는 다음과 같다.

- ① 10 µL 미세주사기에 추출용매 (1-4 µL)를 취한 후 자동화된 LPME 디스펜서 장치에 장착한다.
- ② 필터된 수용액시료 약 3 mL를 5 mL vial에 취한 후 LPME 장치의 vial을 장착한다.
- ③ 플런저 속도를 조절하면서 시료 적정 양 (6-9 µL)을 취하고 2초 (dwell time)를 기다린 후, 다시 일정한 플런저 속도로 수용액 시료를 밀어 낸다. 그리고 2초를 기다린다. 이와 같은 과정을 반복한다. 마지막으로 주사기에 용매만 남기고, 수용액 시료는 밀어낸다.
- ④ 시료 병에서 주사기를 빼낸다.
- ⑤ GC에 주입한다.

위의 과정 중 ①~③ 과정은 자동화된 실린지 디스펜서를 이용한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 추출조건 최적화

3.1.1. 추출용매 종류에 따른 영향

추출용매에 따른 LPME 추출조건을 설정하기 위한 기본 파라미터는 다음과 같다: 플런저의 왕복횟수 50회; 플런저의 왕복속도 12 µL/s; 추출용매 대 시료의 부피 비 2:8; pH 7.

물에 표준혼합용액 100 µg/mL을 첨가하여 시료의 농도가 10 µg/mL로 되도록 맞춘 다음 3 mL를 취하여 5 mL vial에 넣은 다음 용매별로 LPME 추출하여 용매별 추출률을 살펴보았다. 용매는 극성에 따라서 탄화수소계열 용매인 n-헥세인, 방향계 용매인 톨루엔, 극성 용매인 1-옥탄올과 다이클로로메테인, n-헥세인과 에틸아세테이트의 혼합물 (2:1)을 사용하여 추출 효율을 비교하였다.

용매에 따른 추출 효율 실험에서는 극성이 있는 용매인 다이클로로메테인과 1-옥탄올, 톨루엔 등에서는 대체적으로 추출률이 낮았으며 비극성 용매인 n-헥세인과 헥세인/에틸아세테이트 혼합 용매에서는 좋은 효율을 나타내었다(Fig. 2). 비극성 용매중에서도 n-헥세인이 더 좋은 추출효율을 나타내었으므로 잔류농약을 위한 추출용매로 n-헥세인을 선택하였다.

3.1.2. 추출용매/시료 부피 비에 따른 영향

추출용매/시료 부피 비에 따른 LPME 추출조건을 설정하기 위한 기본 파라미터는 다음과 같다 : 추출용매 n-헥세인; 플런저의 왕복횟수 50회; 플런저의 왕복속도 12 µL/s; 추출용매 대 시료의 부피 비 2:8; pH 7.

최적의 추출효율을 나타낸 n-헥세인을 추출 용매로 사용하여 추출용매의 양에 따른 추출효율을 살펴보았다. 추출용매/시료의 비를 1:9, 2:8, 3:7, 4:6으로 조절해서 추출한 후 분석한 결과는 Fig. 3에 나타내었다.

추출용매와 시료의 부피비가 2:8 즉, 추출용매의 부피가 2 µL이고 수용액 시료의 부피가 8 µL일 때 최적의 추출 효율을 나타내었다. 잔류농약은 유기용매와 수용액 사이에서 분배가 이루어지고 일정 비에서 분배 평

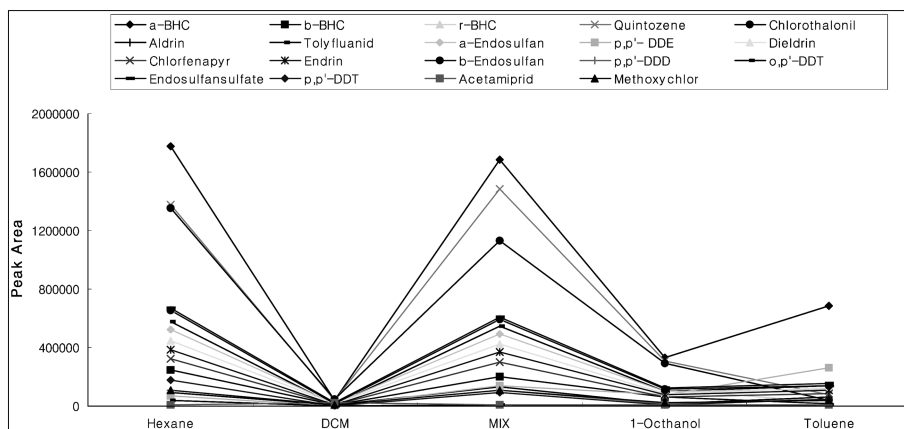


Fig. 2.

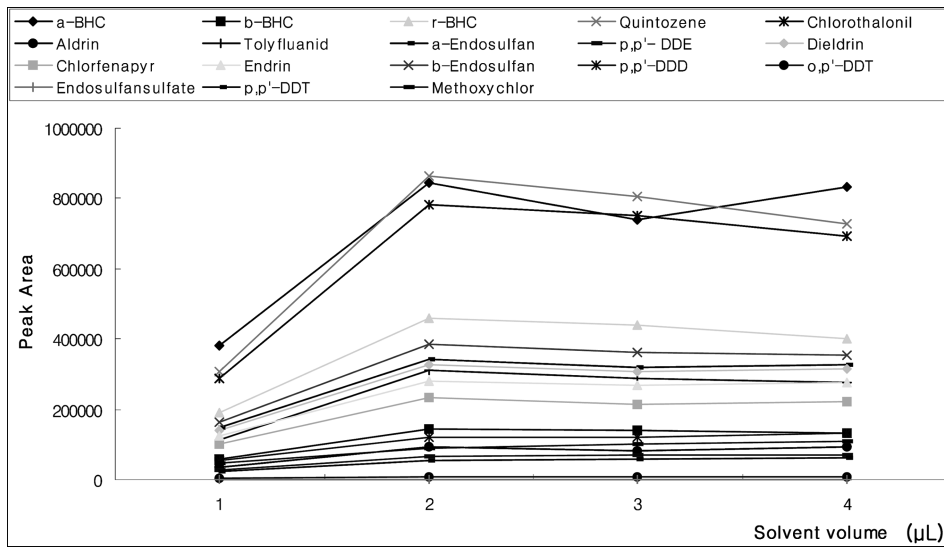


Fig. 3. Effect of solvent volumes on the extraction of pesticides by dynamic LPME method.

형이 일어나게 되는데 추출용매의 양이 3, 4 μL이고 실의 양이 7, 6 μL일 때 시료 중에 함유된 분석물질의 절대량이 줄어들 뿐 아니라 추출용매의 부피가 증가하면서 2 μL에 비하여 상대적으로 희석이 일어났기 때문으로 사료된다.

따라서 추출용매의 부피는 2 μL, 수용액 시료의 부피는 8 μL로 정하고 다른 파라미터들의 비교 실험을 계속하였다.

3.1.3. 플린저 속도에 따른 영향

추출용매/시료 부피 비에 따른 LPME 추출조건을 설정하기 위한 기본 파라미터는 다음과 같다 : 추출용매 n-헥세인; 플린저의 왕복횟수 50회; 추출용매 대 시료의 부피 비 2:8; pH 7.

위에서 설정된 기본조건을 사용하고 플린저의 속도를 0.66-1.4 μL/s로 변화시키면서 동적인 LPME 방법으로 추출한 후 GC-μECD에 주입하여 분석하였으며 그 결과는 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 나타난 바와 같이 1.2 μL/s에서 가장 좋은 추출률을 보였으며 플린저 속도가 더 빨라지면 추

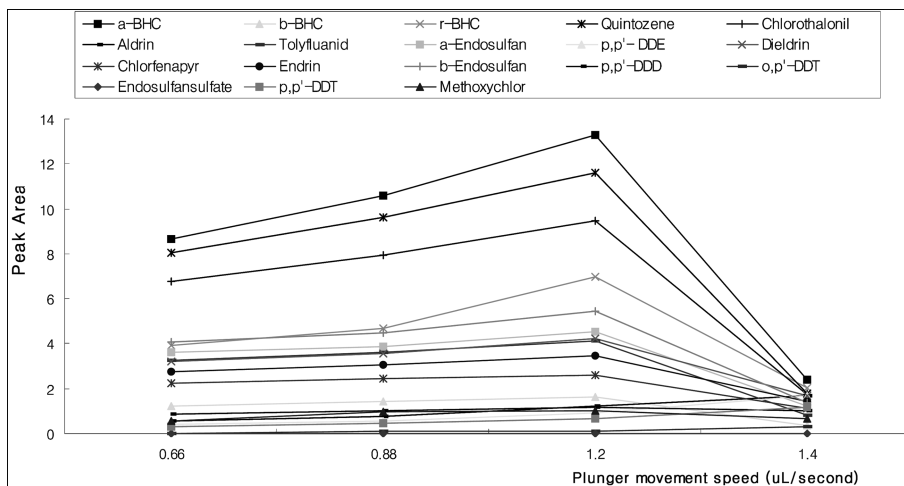


Fig. 4. Effect of plunger movement speeds on the extraction by dynamic LPME method.

출률은 감소하는 것으로 나타났다. 이는 주사기 내벽의 단면에 약간의 요철이 존재할 때, 속도가 낮은 구간에서는 속도가 증가할수록 유기용매 필름 층이 두꺼워지지만 속도가 높아지면 기포의 발생이 가속화되어 추출용매를 밖으로 밀어내고, 추출용매의 양을 적게 만들어 결국 추출률이 감소하게 되는 것으로 추정된다.

3.1.4. 시료를 취하는 횟수에 따른 영향

시료를 취하는 횟수 즉, 플린저의 왕복횟수에 따른 LPME 추출조건을 설정하기 위한 기본 파라미터는 다음과 같다 : 추출용매 n-헥세인; 플린저의 속도 1.2 $\mu\text{L/s}$; 추출용매 대 시료의 부피 비 2:8; pH 7.

결과에 따르면 플린저로 시료를 취하는 횟수가 증가할수록 분석물마다 약간의 차이가 있지만 추출률이 40회보다는 50회에서 증가를 나타내었고 60회에서는 다시 약간의 감소 현상이 나타났다 (Fig. 5).

3.1.5. 시료의 pH 조건에 따른 영향

시료의 pH 조건에 따른 LPME 추출조건을 설정하기 위한 기본 파라미터는 다음과 같다 : 추출용매 n-헥세인; 플린저의 속도 1.2 $\mu\text{L/s}$; 플린저의 왕복횟수 5회; 추출용매 대 시료의 부피 비 2:8.

산성, 중성, 염기성 조건에서 예비 실험결과에 의하면 연구되고 있는 잔류농약들은 산성에서 추출이 잘됨

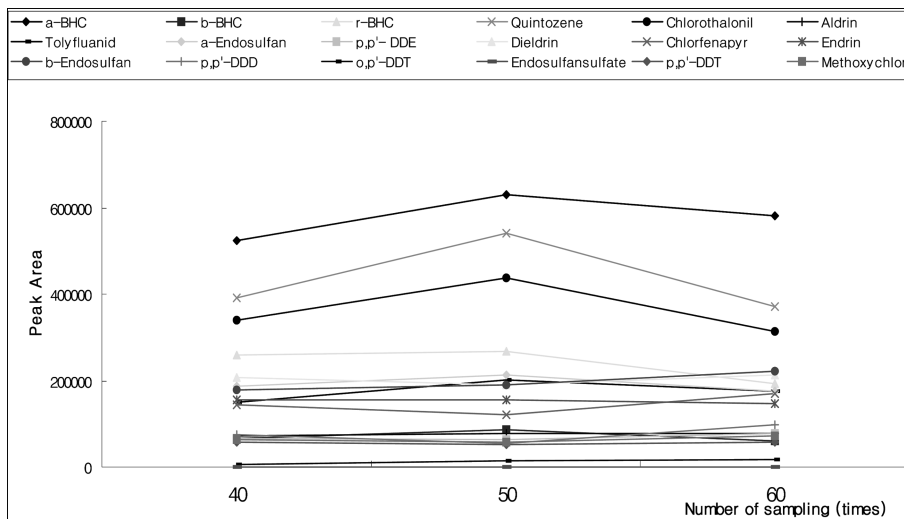


Fig. 5. Effect of number of samplings on the extraction of pesticides by dynamic LPME method.

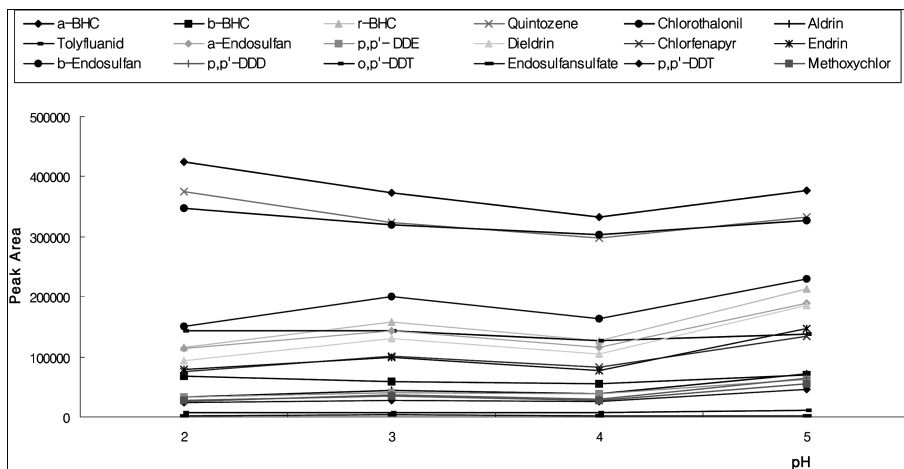


Fig. 6. Effect of pH on the extraction of pesticides by dynamic LPME method.

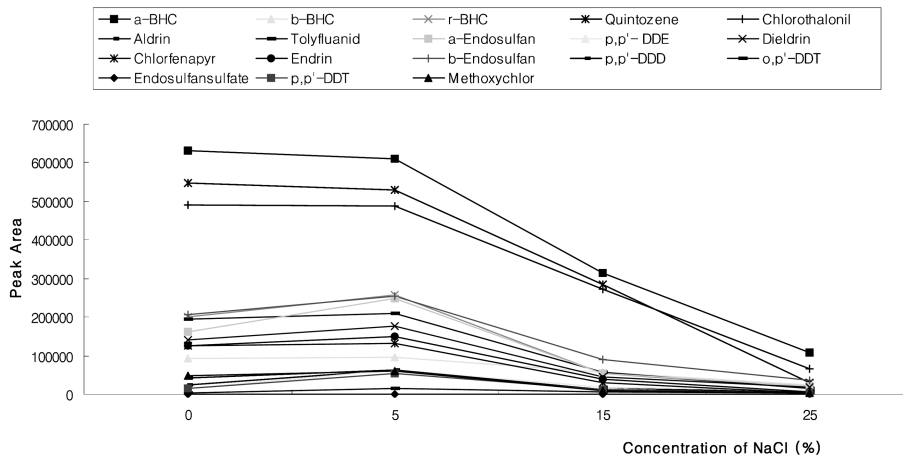


Fig. 7. Effect of salting-out on the extraction of pesticides by dynamic LPME method.

을 알 수 있었다. 따라서, 시료에서의 최적화 조건을 알아보기 위해 물에 혼합표준물질을 10 µg/mL이 되게 첨가하고 6M HCl를 이용하여 pH 2, 3, 4, 5가 되도록 조정하여 동적인 LPME 방법으로 추출한 후 GC에 주입하여 분석하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

일부 농약은 pH 2에서 추출률이 약간 높았으며 pH가 증가함에 따라서 다소 증가 추세를 보였다. 그러나 절반이상의 농약들이 pH 5에서 추출율이 좋게 나타났으므로 동시분석의 조건에 합당하도록 pH 5를 최적조건으로 선택하였다. 이는 대상 잔류농약들의 pK_a값들이 낮음을 의미하며 수질공정시험방법 등에서도 액체-액체 추출과정에서 낮은 pH에서 추출함과 일치하는 결과이다.

3.1.6. 시료의 염 농도에 따른 영향

시료의 pH 조건에 따른 LPME 추출조건을 설정하기 위한 기본 파라미터는 다음과 같다 : 추출용매 n-헥세인; 플런저의 속도 1.2 µL/s; 플런저의 왕복횟수 5회;

Table 2. The optimized extraction conditions on the extraction of 18 pesticides

Parameter	conditions
Organic solvent	n-Hexane
Solvent volume	2 µL
Sampling volume	8 µL
Number of sampling	50 times
Dwell time	2 seconds
Plunger movement speed	1.2 uL/s
pH	5
Salt concentration	5%

추출용매 대 시료의 부피 비 2:8; pH 5.

위에서 얻은 적절한 파라미터들을 설정한 후 염의 농도에 대한 효과 (염석효과)를 보기 위해 NaCl을 사용하여 시료 중에서 염화나트륨의 농도가 0, 5, 15, 25%가 되도록 시료에 넣어준 후 동적인 LPME 방법으로 추출한 후 GC-µECD에 주입하여 분석하였으며 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

Table 3. Correlation coefficients and linear equations for the residual pesticides by an automated LPME system

Pesticides	Correlation coefficient (R ²)	Liner equation
a-BHC	0.9901	y=0.7332x-0.5934
b-BHC	0.9983	y=0.1131x+0.0606
r-BHC	0.9946	y=0.5886x+0.0008
Quintozene	0.9979	y=0.5809x-0.2222
Chlorothalonil	-	-
Aldrin	0.9944	y=0.2278x+0.3717
Tolyfluanid	0.996	y=0.1533x-0.1218
a-Endosulfan	0.9993	y=0.6041x+0.3276
p,p'- DDE	0.9966	y=0.2057x+0.3553
Dieldrin	0.9994	y=0.5786x+0.2308
Chlorfenapyr	0.9917	y=0.4857x-0.267
Endrin	0.9930	y=0.4272x-0.516
b-Endosulfan	0.9943	y=0.5209x+0.1988
p,p'-DDD	0.9799	y=0.3169x-0.2235
o,p'-DDT	0.9897	y=0.0773x-0.297
Endosulfansulfate	0.9483	y=0.0275x-0.0122
p,p'-DDT	0.9881	y=0.0627x-0.2898
Methoxychlor	0.9917	y=0.378x-2.1065

Fig. 7에서 나타난 바와 같이 시료내의 염의 농도가 높아질수록 추출률이 낮아짐을 알 수 있었다. 일반적으로 수용성 시료에서 염의 농도증가는 극성을 증가시켜 추출률을 높이는 염석효과를 일으키나, 분석물질에 따라 염석효과 후에 나타나는 2차적인 역추출이 나타나기도 하며, 따라서 염의 농도가 추출률을 높이거나 낮게 하기도 한다. 이러한 두 가지 효과가 서로 상쇄되기도 하며 전혀 영향을 미치지도 않을 수 있다. 본 실험에서는 5% NaCl에서 추출률이 가장 높았다.

3.2. 유효성 실험 및 검량곡선

위에서 설정한 자동화된 LPME 장치를 이용한 18종의 잔류농약 추출조건은 다음과 같다: 추출용매 n-헥세인; 플런저의 속도 1.2 $\mu\text{L/s}$; 플런저의 왕복횟수 5회; 추출용매 대 시료의 부피비 2:8; pH 5, NaCl 5% (Table 2).

최적화실험에 기초하여 표준혼합용액을 농도별로 수용액에 첨가하여 최적화된 동적인 LPME방법으로 추출하고 GC- μECD 로 분석하여 각각에 대한 검량곡선을

Table 4. Precisions and accuracies of 18 pesticides analyzed by the automated LPME system

Pesticides	Spiked concentration ($\mu\text{g/mL}$)	Found concentration ($\mu\text{g/mL}$)	RSD (%)	Accuracy (%)
a-BHC	5	5.17, 5.19, 6.43	15.0	-6.9
	25	19.75, 26.98, 24.19	15.9	-19.2
b-BHC	5	4.56, 5.03, 7.26	23.4	-14.3
	25	24.57, 24.06, 19.87	11.0	0.3
r-BHC	5	5.43, 4.77, 4.26	17.8	-0.5
	25	25.33, 25.86, 19.24	17.2	1.3
Quintozene	5	4.68, 4.71, 6.20	37.3	-16.1
	25	20.73, 26.62, 23.40	14.8	-21.4
Chlorothalonil	0.1	2.32, 0.34, -0.07	26.6	-34.4
	5	1.95, 1.59, 3.71	18.8	-0.9
Aldrin	5	2.00, 1.35, 2.43	15.3	-68.1
	25	23.28, 14.57, 21.60	19.9	-26.1
Tolyfluamid	5	4.61, 4.56, 5.8	16.7	-16.1
	25	24.38, 28.55, 19.23	17.9	0.3
a-Endosulfan	5	3076, 3.07, 4086	20.3	-34.5
	25	30.16, 30.50, 25.39	9.7	0.1
p,p'-DDE	5	1.35, 0.88, 0.84	2.3	-77.8
	25	29.64, 20.08, 25.76	17.8	-0.03
Dieldrin	5	2023, 2.66, 2.37	18.2	-42.1
	25	31.02, 30.66, 25.69	10.0	-24.9
Chlorfenapyr	5	4.37, 3.70, 3.43	51.4	-23.3
	25	30.13, 30.74, 26.43	8.1	0.4
Endrin	5	4.52, 3.88, 4.78	18.0	-21.2
	25	25.72, 26.55, 23.14	7.4	0.38
b-Endosulfan	5	4.71, 4.05, 5.61	15.1	-18.4
	25	29.96, 31.66, 26.71	8.4	0.2
p,p'-DDD	5	2.99, 2.93, 2.76	12.5	-36.4
	25	33.82, 30.99, 25.04	15.3	0.6
o,p'-DDT	5	2.83, 2.37, 2.22	15.2	-58.3
	25	28.99, 26.89, 19.65	6.0	-13.3
Endosulfansulfate	5	5.17, 5.92, 6.96	13.3	48.6
	25	22.60, 27.28, 30.51	15.1	25.2
p,p'-DDT	5	6.32, 5.99, 6.11	11.0	22.7
	25	23.97, 17.48, 21.58	20.0	0.5
Methoxychlor	5	6.02, 5.91, 6.02	15.9	18.9
	25	9.34, 8.30, 8.76	15.4	-62.0

연였으며 각 물질은 0.5~25 ng/mL범위에서 직선상 ($r^2 > 0.9905$)의 상관관계를 나타내었다. 검출한계는 0.5 ng/mL 였으며, chlorothalonil, o,p'-DDT, p,p'-DDT, endosulfansulfate, methoxychlor의 경우는 검출한계가 1.0 ng/mL이었으며 직선성도 다른 것에 비하여 현저히 떨어졌다 (Table 3).

3.3. 분석의 정확도 및 정밀도

잔류농약들에 대해 5 µg/mL, 25 µg/mL 농도로 표준 혼합물질을 첨가한 후 농도를 측정된 결과 정밀도에서는 상대표준편차 (RSD)가 최저 6%에서 최고 51.4%까지 나타내기는 하였으나 대체적으로 20% 미만의 상대 표준편차를 나타내서 어느 정도의 재현성이 있는 것으로 나타났다.

한편, 정확도에서는 -77.8~48.6% 사이로 약간 저조한 결과를 나타내었다. 결과에서 나타난 바와 같이 일반적으로 높은 농도에서의 정확도가 높고 낮은 농도에서 낮게 나타남을 볼 수 있는데 이는 시료의 교반이 없어 시료중의 분석물의 분배가 충분히 이루어지지 않는 것으로 추정된다.

4. 결 론

본 연구에서는 사용되는 유기용매를 최소화함으로써 친환경적인 시료 전처리 방법을 사용함으로써 18종의 잔류농약을 수용액으로부터 효과적으로 분석할 수 있는 방법이 확립되었다. 자동화된 LPME 추출방법은 시험자의 노동력이 줄어들고 전처리과정이 단순하고 빨라서 환경오염 현장에서 빠르게 스크리닝하는데 용이할 것으로 사료된다. 비록 정밀도나 정확도 면에서는 액체-액체 추출법, 고체상 추출법에는 미치지 못하지만 검출감도가 수 µg/mL 농도 수준에 이르기 때문에 예

비 스크리닝을 위한 정성분석에는 유용할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 2005학년도 경기대학교 학술연구비 (일반 연구과제) 지원에 의하여 수행되었음.

참고문헌

1. H.B. Lee, L.D. Weng and A.S.Y. Chau, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **1984**, 67, 789.
2. F. Navarro-Villoslada, L.V. Prez-Arribas, M.E. Lengonzalez, L.M. Polo-Dez. *Anal. Chim. Acta* **1995**, 308, 238.
3. L. C. Arther and Janusz Pawliszyn, *Anal. Chem.*, **1990**, 62, 2145.
4. Janusz Pawliszyn, *Solid Phase Microextraction Theory and Practice*, WILEY-VCH, 1997.
5. Yan He and Hian Kee Lee, *Anal. Chem.*, **1997**, 69, 4634.
6. Yan Wang, Yien Chian Kwok, Yan He and Hian Kee Lee, *Anal. Chem.*, **1998**, 70, 4610.
7. Limian Zhao and Hian Kee Lee, *J. Chromatogr. A*, **2001**, 919, 381.
8. Li Hou and Hian Kee Lee, *J. Chromatogr. A*, **2002**, 976, 377.
9. H. Liu and P.K. Dasgupta, *Anal. Chem.*, **1996**, 68, 1817.
10. Michael A. Jeannot and Frederick F. Cantwell, *Anal. Chem.*, **1997**, 69, 235.
11. S.-W. Myung, S.-H. Yoon and M. Kim, *Analyst* **2004**, 128, 1443.
12. L. Hou and H. K. Lee, *J. Chromatogr. A* **2004**, 1038, 37.