

고체상미량분석법(SPME)을 이용한 GC/FID에서 PCE 및 TCE 최적 분석법

안 상 우 · 이 시 진 · 장 순 웅
경기대학교 환경공학과
(2004년 6월 4일 접수; 2004년 9월 22일 채택)

The Optimal Analytical Method for the Determination of PCE and TCE by GC/FID with SPME technique

Sang-Woo Ahn, Si-Jin Lee and Soon-Woong Chang
Dept. of Environmental Engineering, Kyonggi University, Suwon 443-760, Korea
(Manuscript received 4 June, 2004; accepted 22 September, 2004)

A new method based on solid phase microextraction(SPME), coupled with GC/FID, has been developed for the determination of PCE and TCE in water samples. The experimental parameters affecting the SPME process (*i.e.*, kinds of fibers, extraction time, desorption time, extraction temperature, volume ratio of sample to headspace, salt addition, and magnetic stirring) were optimized. The coefficients of determination (R^2) for PCE and TCE were 0.9951 and 0.9831, respectively when analytes concentration ranges from 10 to 300 $\mu\text{g/L}$. The relative standard deviations were 3.4 and 2.1% for concentration of 10 $\mu\text{g/L}$ ($n=5$), respectively. The detection limits of PCE and TCE were 0.5 and 1.3 $\mu\text{g/L}$, respectively.

Key Words : SPME, Headspace analysis, GC-FID, PCE, TCE

1. 서 론

산업계에서 다량으로 사용되어져 온 PCE 및 TCE를 포함한 염화유기용제(chlorinated solvents)는 대표적인 토양 및 지하수 오염원으로서 이들이 지닌 독성과 발암성 및 난분해성으로 인하여 자연환경 내에서 장시간에 걸쳐 대기환경, 수질환경, 토양환경 속에 다량으로 축적되어 국내에서도 문제가 되고 있는 실정이다¹⁾. 따라서 환경 시료 중 염화유기용제를 정량·정성 분석하는 다양한 분석방법이 요구되고 있다.

모든 VOC의 분석은 liquid-liquid, dynamic headspace 그리고 purge and trap을 이용한 추출법을 사용하고 있다^{2,11,17)}. 이들 기법 중 headspace나 purge and trap법을 주로 사용되고 있는데 그 중 가장 많이 사용되고 있는 것은 미국환경청(EPA)에서 개발

된 purge and trap법이다. 그리고 반휘발성 물질은 liquid-liquid 추출법과 고체상 추출법을 사용한다. 하지만 이러한 추출법은 효과적이지만 어떤 물질들은 대상물질의 분석에서는 분석물질의 손실 등의 제한적인 요인들이 발생하게 된다. 예를 들어 Headspace법은 liquid-liquid 추출법에 비하여 추출률이 낮으므로 분석을 위해서는 시료의 농도가 높고 휘발성이 높아야 한다. 또한, purge and trap법은 시료 분석시 오염이 쉽게 되며 경제적으로 고가라는 단점을 가지고 있으며, liquid-liquid 추출법은 많은 양의 시료와 다량의 용매를 소모하므로 환경오염을 유발시키는 역효과를 초래할 수 있다. 고체상 추출법 또한 시료매질과 분석물에 따른 상호반응의 영향으로 추출률이 낮고 시료 속에 있는 고체와 기름 성분은 고체상 표면에 막을 형성하게 되므로 흡착을 방해하게 된다^{1~3)}. 이러한 단점을 보완하기 위한 새로운 분석 방법으로 조작이 용이하고 값이 저렴하며, 용매를 사용하지 않으면서 쉽게 자동화할 수 있는 것으로 알려진 방법이 바로 1990년 Pawliszyn 등^{3,4)}이 개발한 SPME(solid-phase microextraction)

Corresponding Author : Soon-Woong Chang, Dept. of Environmental Engineering, Kyonggi university, Suwon 443-760, Korea
Phone : +82-31-249-9739
E-mail : swchang@kyonggi.ac.kr

기법으로, 이는 기체나 액체시료에서의 분배계수에 의한 평형 분배에 의한 추출방법이다. 이 방법은 수질, 대기, 토양과 같은 다양한 환경 시료에서 유기물질을 추출하는데 활용되고 있으며 추출된 분석물은 직접 GC 주입부로 옮기고 가열된 주입구에서 탈착되어 분리되며 정량된다. 그러므로 SPME는 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^{5,6)}. 물시료 중 trazin 제초제들의 분석⁷⁾과 휘발성 유기물질이나 반휘발성 유기물질 분석⁸⁾, 잔류농약 분석⁹⁾과 식품분석^{10,11)} 등 광범위하게 이용되고 있는 SPME를 이용하여 전자산업, 금속 가공 산업 및 드라이클리닝 산업체에서 세척제로 널리 사용되고 있는 PCE, TCE을 유해한 유기용매를 사용하여 추출하지 않으며, 또한 분석물에 감도 및 선택성의 문제로 인하여 주로 GC/ECD 혹은 GC/MS를 이용한 염화유기용제의 분석을 보편적으로 이용하는 GC/FID를 이용함으로써 보다 신속하게 정량할 수 있는 시료 검출의 최적조건을 도출하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 표준용액 및 시료제조

표준용액은 Sigma-Aldrich사(U.S.A.)의 PCE, TCE를 이용하여 상온에서의 용해도를 넘지 않는 범위 내에서 10~300 μ g/L로 제조하여 실험에 사용하였다.

2.2. 분석장치 및 분석방법

본 연구에서 사용된 기체크로마토그래피는 Agilent 6890N Gas Chromatography System을 사용하였으며, 검출기로는 FID를 사용하였다. 분석에 사용된 column은 Agilent사의 HP-5를 사용하였고, 사용된 column의 길이는 50m이며 내경은 0.2mm이고 column의 두께는 0.33 μ m이었다. 운반기체로는 99.99%의 질소 가스를 사용하였다. 시료의 수탁에 의해 SPME 장치는 Supelco사(U.S.A.)의 SPME manual holder

를 사용했으며, fiber도 Supelco사의 fiber를 사용하였다. SPME 장치는 Fig. 1에서 보여주는 바와 같이 일정한 두께로 된 고분자를 입힌 섬유(fiber)와 일반적인 마이크로 주사기의 변형된 모양으로 되어있다. 교반에 따른 효과를 보기 위해서 사용된 교반기는 Coling사(Korea)의 PL-351형이었고 수탁 중 온도를 일정하게 하기 위해 제일과학사(Korea)의 J-431형 항온조를 사용하였다.

GC의 분석조건은 Table 1에 요약되어 있으며, 운반 기체로는 질소가스를 유속 1mL/min으로 조절하여 사용하였고 make-up 기체는 30mL/min으로 조절하고 column의 온도는 초기 40 $^{\circ}$ C에서 4분을 유지하다가 5 $^{\circ}$ C/min으로 승온하고 90 $^{\circ}$ C에서 다시 3분간 유지하였다. 시료주입부와 유출부의 온도는 270 $^{\circ}$ C로 하였으며 분할비는 2:1로 유지하였다.

SPME 분석시 일정농도의 시료를 bottle에 주입한 후, aluminium cap과 silicon/PTFF septum으로 밀봉한 다음 상온에서 혼합하여 실험 조건을 잡았다. 최적의 fiber는 사용하기 전에 270 $^{\circ}$ C에서 30분동

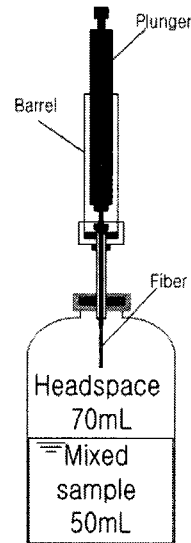


Fig. 1. SPME fiber with holder used in this study.

Table 1. Operating condition for GC

Class	Condition
Carrier gas	N ₂ 1mL/min
Make-up gas	N ₂ 30mL/min
Split ratio	2:1
Injector temperature	270 $^{\circ}$ C
Detector temperature	270 $^{\circ}$ C
Oven	40 $^{\circ}$ C for 4min, 5 $^{\circ}$ C/min to 90 $^{\circ}$ C, held to 3min and 1 min at 120 $^{\circ}$ C for post-run

안 GC 주입부에서 불순물 봉우리가 검출되지 않을 때까지 평균 30분간 안정화시켜 사용하였으며, fiber 종류별로 Fig. 1처럼 bottle에 10분동안 흡착시킨 후 각각의 fiber별 흡착량을 비교하였다. 그리고 PCE, TCE의 염석효과를 보기 위해서 550°C에서 30분 동안 회화처리한 NaCl를 첨가하여 영향을 관찰하였으며, 흡착시간에 따른 흡착량과 추출온도에 따른 흡착량, 그리고 분석물이 단일 물질과 혼합 물질로 존재하였을 때의 흡착량의 변화도 살펴보았다. 또한 대상물질의 pH는 7로 고정하여 실험을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. Fiber의 종류 별 흡착 실험

Fiber별 흡착 실험을 위하여 PCE, TCE를 각각 50µg/L로 혼합하고 상온에서 10분 흡착, 5분을 탈착 시간으로 수행하였다. 현재까지의 연구결과를 바탕으로 할 때, 극성 코팅물의 수착제는 페놀류, 카르복실산류와 같은 극성 물질이 매우 잘 추출되는 반면에 무극성 코팅물의 수착제는 탄화수소 등의 무극성 물질이 잘 추출된다. 따라서 실험을 통하여 분석하고자 하는 대상물질에 대한 최적의 fiber를 선택해야 한다^{4,12}. 본 연구에서는 PDMS(100µm polydimethylsiloxane), PDMS/DVB(65µm polydimethylsiloxane/divinylbenzen), CAR/PDMS(75µm carboxen/polydimethylsiloxane), 그리고 85µm polyacrylate를 포함한 4종류의 fiber를 대상으로 흡착 실험을 진행하였다. 일반적으로 물질 종류에 따라 PDMS에서 검출이 잘 되거나 어떤 물질은 PDMS/DVB에서 검출이 안 될 수도 있다. 이는 나열된 각 물질의 극성 정도에 따라서 분석물의 분배계수가 달라지기 때문이다. 따라서 4 종류의 fiber를 대상으로 흡착 실험을 진행하였다(Fig. 2).

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

3.2. 흡착시간에 따른 흡착량 실험

Fiber의 흡착시간에 따른 흡착량의 변화량은 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 결과에 의하면 4가지 fiber 모두 흡착시간 20분에서 전체적으로 최대 흡착효율을 보여주고 있으며, PCE가 TCE보다 다소 나은 흡착결과를 나타내었다. 서로 다른 화학적인 성질을 갖는 물질의 경우 SPME에서 다른 양상을 보일 수 있고, 그로 인해 fiber에서 평형시간이 더 오래 소요될 수 있다. 그러나 본 연구에서는 흡착시간에 따른 분배계수를 변화시킴으로써 시료가 fiber에 수착되

는 양을 증가시킬 수 있는 실험인자가 아닌 것을 확인하였다. 이는 Fig. 3에서 보여지듯이 단시간 내에 최대 흡착율을 이루는 결과를 바탕으로 확인하였으며, 최적 수착시간을 결정하기 위한 실험결과 두 물질간의 수착시간 변화에 따른 수착량의 경향이 다르기 때문에 분석시간과 물질의 감도를 고려하여 결정할 필요가 있다.

3.3. 탈착시간에 따른 탈착량의 변화

Fiber로부터 분석물의 열적 탈착은 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 운반기체간에 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

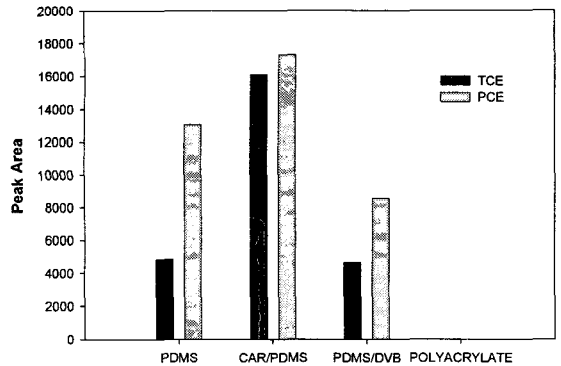


Fig. 2. Effect of fibers on the adsorption of PCE and TCE.

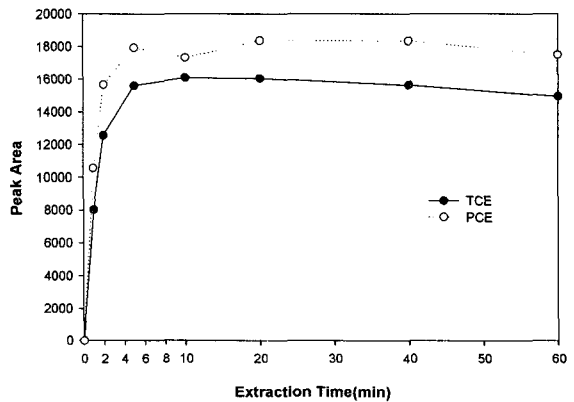


Fig. 3. Effect of adsorption time from 1 to 60min.

fiber로부터 분석물이 탈착하게 된다. 그러나 분자량이 매우 큰 화합물인 경우 현재 Supelco사에서 시판 중인 코팅물은 310°C 이상 가열을 못하므로 탈착 문제가 발생할 수 있다. 본 실험에서는 GC의 시료주입부와 검출부의 온도를 270°C로 유지하였으며, 이는 CAR/PDMS의 운전온도인 250~310°C 사이의 온도이며 분석물의 끓는점보다 높게 설정하였으므로 열적 탈착을 충분히 이뤄지도록 하였다. 따라서 본 실험에서는 270°C에서 5분에서 40분간 탈착시간의 변화에 따른 탈착량의 변화를 살펴보았다. 모든 분석시료가 시료주입부의 온도에 비하여 끓는점이 낮으므로 Fig. 4에서 보여지는 것과 같이 탈착시간에 따른 탈착량의 변화는 탈착시간 5분 이후에는 그 변화량이 없는 것으로 나타났다.

3.4. 분배계수의 변화 조건에 따른 흡착량 실험

분배계수를 변화시킴으로써 시료가 fiber에 수착되는 양을 증가시킬 수 있는 실험인자로서는 추출 온도, 염석효과가 있다^{12,14}. 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 10~40°C까지 변화시킴으로써 그 수착량을 살펴보았다. Fig. 5에서와 같이 상온에서의 추출율이 더 높게 나타났으며, 이는 휘발성 분석물에서는 온도 증가에 따른 분배계수(K_b)를 감소시킴으로써 fiber에 수착되는 시료의 양을 저감시키는 것으로 사료된다^{4,12,15}.

Headspace SPME의 분석에서 headspace의 부피

는 매우 중요한 검출인자로 작용하게 된다^{4,16}. Headspace의 부피와 fiber에 수착되는 분석물의 양은 반비례 관계를 가지므로 부피의 변화에 따른 추출량을 알아보았다. 동일한 농도(50µg/L)를 120mL bottle에 headspace의 부피를 50, 70, 90mL로 하고, CAR/PDMS를 이용하여 흡착 10분과 탈착 5분으로 실험하였다. Fig. 6에서 보여지듯이 headspace의 부피가 줄어들며 따라 PCE 및 TCE의 추출량이 증가하는 것으로 나타났다.

또한 분배계수를 변화시키는 염석효과에 대한 실험은 NaCl의 첨가량에 따른 효과와 교반에 의한 효과를 살펴보았다. 일반적으로 염의 첨가는 두 가지의 경향을 나타낸다. 염의 첨가로 인하여 물질의 극성 증가로 인하여 기상으로 분배계수가 증가하는 것과 그와 반대로 액상으로 분배계수가 증가하는 경우가 있다⁴. 따라서 본 실험에서는 시료의 SPME에서의 염석효과를 보기 위하여 염화나트륨의 양을 0, 10, 25, 30(w/vol %)로 변화를 주어 실험을 하였으며, 염화나트륨은 550°C에서 30분간 회화처리한 것을 사용하였다. 각각의 50µg/L의 시료를 CAR/

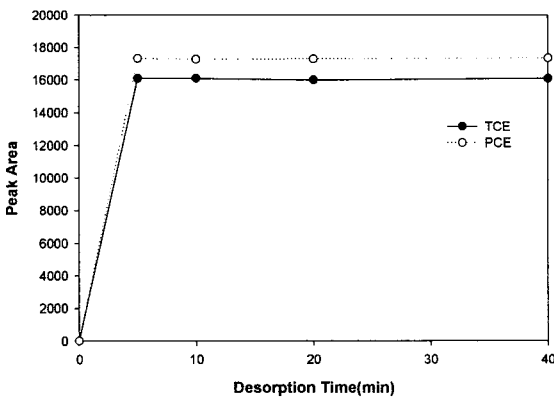


Fig. 4. Effect of desorption time of the range of 5 to 40min.

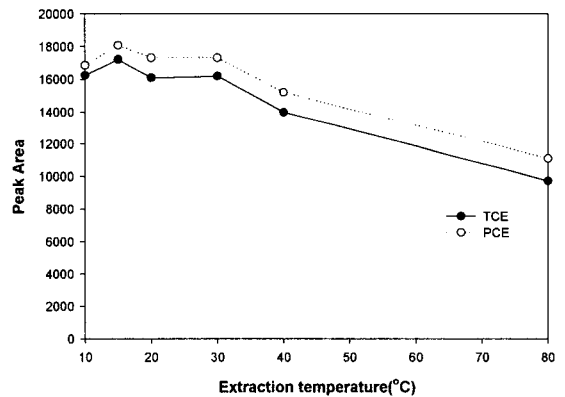


Fig. 5. Effect of temperature on extraction.

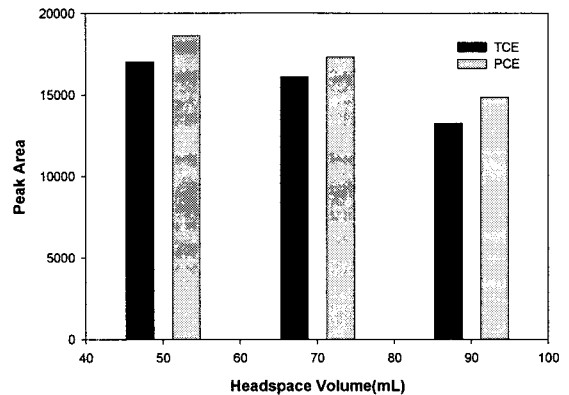


Fig. 6. Effect of headspace volume on extraction.

PDMS를 사용하여 분석하였고, 흡착시간은 10분, 탈착시간은 5분으로 균일하게 실험을 수행하였다. Fig. 7에서 나타나듯이 전체적으로 염의 농도가 증가함에 따라 흡착량 또한 전체적으로 소량 증가하는 것으로 나타났으며, 염화나트륨의 농도가 30%가 되면 감소하는 것으로 나타났다. 따라서, 염화유기 용제의 경우 염석효과에 따른 추출량의 변화는 거의 없는 것으로 사료된다.

추출속도는 시료의 교반 효율에 의해 결정된다. Sonication이 사용될 경우에 평형 시간은 대략 1분 정도이고 교반과 같은 좀 더 실용적인 방법에 의한 평형시간은 교반 속도와 분배계수에 따라 다르지만 보통 2~60분 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 나타났으며, 실질적인 sampling과정에서의 sonication의 어려움으로 인하여 염석효과와 교반의 따른 흡착량의 실험이 실시되었다. 각 bottle에선 혼합물질을 50 $\mu\text{g/L}$ 으로 균일하게 주입하였으며, 염의 농도는 25%로 하였으며 10분동안 교반을 실시하였

다. Fig. 8에서 보여지는 바와 같이 static < static+salt < stirred < stirred+salt의 순으로 그 결과가 나타났으며, 염석효과보다는 교반에 의한 효과가 더 뛰어나다는 것을 알 수 있었다. Chlorinated ethene 계열의 염소계유기용매들은 염의 양에 따른 이온세기의 변화에 따라 물에 대한 용해도가 작아지므로 분석물질의 추출율이 높아지는 것을 의미하는 염석효과보다 상대적으로 교반에 따른 headspace에서의 확산에 의한 fiber의 추출율이 더 크다는 것을 알 수 있었다.

3.5. 검정곡선, 정확도 및 정밀도

PCE 및 TCE의 SPME 방법에 의한 직선성(linearity)을 알아보기 위해서 10, 20, 40, 80, 150, 300 $\mu\text{g/L}$ (n=6)을 분석하였으며, 재현성은 PCE 및 TCE 모두 10 $\mu\text{g/L}$ 를 5회 분석하여 상대표준편차(%RSD)로, 검출한계(limits of detection: LOD)는 signal/noise(s/n)>3으로 나타내었다. Table 2에서 보여주듯이 GC/FID-SPME 방법에 의해 분석된 PCE 및 TCE의 결정계수(coefficient of determination, R²)는 각각 0.9951 및 0.9831로 직선성이 우수하게 나타났으며, 상대표준편차(%RSD)는 PCE 및 TCE가 각각 3.4%, 2.1%로 높은 재현성을 보여주었다. GC/FID-SPME 방법의 검출한계는 PCE 및 TCE가 각각 0.5 $\mu\text{g/L}$ 및 1.3 $\mu\text{g/L}$ 로 GC/FID의 조건에서도 $\mu\text{g/L}$ 농도의 염화유기용제의 분석이 가능한 것으로 사료된다.

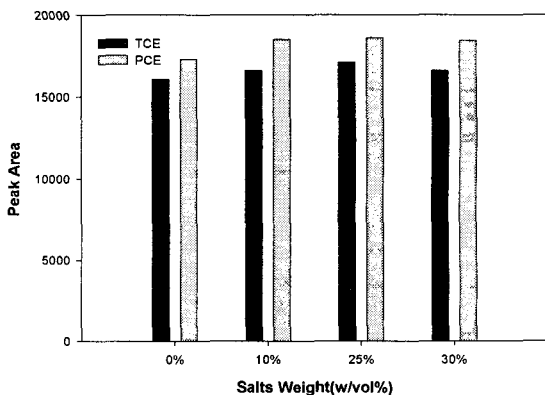


Fig. 7. Effect of the addition of salt.

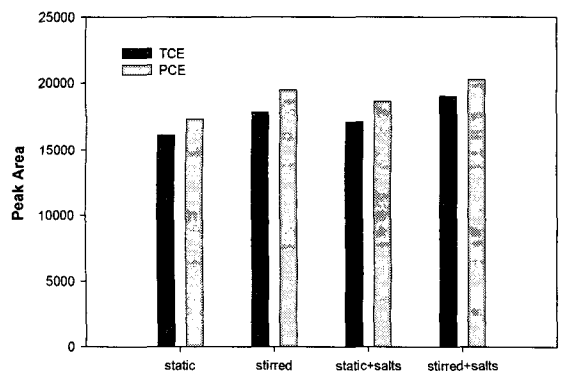


Fig. 8. Effect of the addition of the salt and magnetic stirring.

Table 2. Retention time, coefficient of determination(R²), repeatability and detection limit at standard concentration range from 10 to 300 $\mu\text{g/L}$

Compounds	R.T.(min)	R ² 10-300(n=6)	%RSD 10 $\mu\text{g/L}$ (n=5)	Detection limit ($\mu\text{g/L}$)
PCE	16.02	0.9951	10.12(3.4)	0.5
TCE	10.06	0.9831	10.04(2.1)	1.3

4. 결 론

본 연구에서는 물시료 중 GC/FID에서 SPME (solid phase microextraction)를 이용하여 전자산업, 금속 가공산업 및 드라이크리닝 산업체에서 세척제로 널리 사용되고 있는 PCE, TCE을 신속하게 추출하고 정량할 수 있는 시료 검출의 최적조건 도출을 목표로 하였다.

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 실험 결과, 추출시간 20분, 추출온도 50°C, 탈착시간 5분의 최적조건이 도출되었다. SPME에서의 염석효과의 실험 결과 염의 농도가 증가함에 따라 흡착량 또한 전체적으로 소량 증가하는 것으로 나타났으나 염화유기용제의 경우 염석효과에 따른 추출량의 변화는 거의 없는 것으로 조사되었다. 또한 교반이 병행된 경우 분석물질의 추출율이 향상되었다. GC/FID-SPME 방법에 의해 분석된 PCE 및 TCE의 결정계수(R^2)는 각각 0.9951 및 0.9831로 직선성이 우수하게 나타났으며, 상대표준편차(%RSD)는 PCE 및 TCE가 각각 3.4% 및 2.1%로 높은 재현성을 보여주었다. 또한 GC/FID-SPME 방법의 검출한계는 PCE 및 TCE가 각각 0.5 μ g/L 및 1.3 μ g/L로 관찰되었다. Headspace SPME를 이용한 수용액 중의 염화유기용제를 FID에서도 분석하는데 효율적이며 신속하게 추출하고 정량할 수 있으며, 환경시료들을 포함한 다양한 시료 중 유기물질들의 분석에 사용될 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- Kevin, J. J. and M. A. Stack, 1997, Rapid determination of aromatic compounds in environmentally hazardous wastewater using solid phase micro extraction, *J. Anal. Chem.*, 358, 833-837.
- 박교범, 이석곤, 2000, SPME를 이용한 수용액 중의 휘발성 유기화합물 분석, *분석과학회지*, 13(3), 277-281.
- Cho, D. H., S. H. Kong and S. G. Oh, 2003, Analysis of trihalomethanes in drinking water using headspace-SPME technique with gas chromatography, *Water research*, 37, 402-408.
- Gorecki, T., P. Martos and J. Pawliszyn, 1998, Strategies for the Analysis of Polar Solvents in Liquid Matrixes, *Analytical Chemistry*, 70(1), 19-27.
- Catherine, L. A., L. M. Killam, K. D. Buchholz, J. Pawliszyn and J. R. Berg, 1992, Automation and optimization of solid-phase microextraction, *Anal. Chem.*, 64, 1960-1966.
- Carolyn, J. K., S. L. Simonich and B. K. Esser, 2003, Environmental analysis, *Anal. Chem.*, 75, 2813-2829.
- Rodriuez, S. F., J. E. Conde and J. P. P ez-Trujillo, 2003, Optimization of a solid-phase microextraction procedure for the determination of triazines in water with gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatography A*, 1007 (1-2), 127-135.
- Jack, A. K., P. A. Martos and J. Pawliszyn, 2004, System for the generation of standard gas mixtures of volatile and semi-volatile organic compounds for calibrations of solid-phase microextraction and other sampling devices, *J. Chromatography A*, 1025(1), 3-9.
- Marco, N., S. Tavazzi, R. Fanelli and E. Benfenati, 1999, Analysis of some pesticides in water samples using solid-phase microextraction gas chromatography with different mass spectrometric techniques, *J. Chromatography A*, 859(2), 193-201.
- Debora, T., P. D. Prenzler, D. R. Bedgood, M. Antolovich and K. Robards, 2004, Processing effects on the volatile profile of australian olive oils, *Food Chemistry*, 84(3), 341-349.
- Boudhrioua, N., P. Giampaoli and C. Bonazzi, 2003, Changes in aromatic components of banana during ripening and air-drying, *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 36(6), 633-642.
- 김택제, 2000, 고체상 미량추출법의 이론과 활용, *분석과학회지*, 15(5), 51-62.
- Ai, J., 1997, Solid Phase Microextraction for Quantitative Analysis in Nonequilibrium Situations, *Anal. Chem.*, 69, 1230-1236.
- Llompart, M., K. Li and M. Fingas, 1999, Headspace solid phase microextraction (HSSPME) for the determination of volatile and semi-volatile pollutants in soils, *Talanta*, 48, 451-459.
- Camarasu, C. C., M. Mezei-Sz uts and G. B. Varga, 1998, Residual solvents determination in pharmaceutical products by GC-HS and

고체상미량분석법(SPME)을 이용한 GC/FID에서 PCE 및 TCE 최적 분석법

- GC-MS SPME, *J. Pharmaceutical and biomedical analysis*, 18, 623-638.
- 16) Liberatore, L., G. Procida, N. d'Alessandro and A. Cichelli, 2001, Solid-phase extraction and gas chromatographic analysis of phenolic compounds in virgin olive oil, *Food Chemistry*, 73, 119-124.