

اندازه‌گیری هم‌زمان مقادیر ناچیز بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلین‌ها (BTEX) در نمونه‌های آبی با استفاده از فضای بالاسری ایستا - کروماتوگرافی گازی- طیف سنجی جرمی (HS-GC-MS)

طاهره پورصابری، پرویز سلیمانی و رضا اکبری راد: پژوهشگاه صنعت نفت

چکیده

در این تحقیق با استفاده از فضای بالاسری ایستا - کروماتوگراف گازی- طیف سنج جرمی آنالیز سریع و کارآمد مقادیر ناچیز بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و ایزومرهای زایلین (BTEX) در نمونه‌های آبی انجام گرفت. پارامترهای مهم استخراج به روش فضای بالاسری از قبیل دما، زمان استخراج، حجم نمونه و غلظت نمک بهینه شد. با استفاده از شرایط بهینه استخراج (دما ۷۰°C، غلظت نمک ۴M، زمان ۲۰ دقیقه و حجم نمونه ۱۰ mL) و روش مشاهده یون برگزیده (SIM) طیف‌سنج جرمی، محدوده حد تشخیص ۲/۲-۱/۰ μg/L برای BTEX به دست آمد.

مقدمه

از مراحل مهم در هر فرایند تجزیه‌ای، آماده‌سازی نمونه است، بدین روش می‌توان ترکیبات مورد نظر از ماتریس نمونه را جدا کرد. این مرحله که گاهی clean up نیز نامیده می‌شود، به‌خصوص در مورد نمونه‌هایی با بافت پیچیده و کثیف اهمیت می‌یابد. خطاهایی همچون خطای انجام فرایند روی نمونه، خطای اپراتور و ورود آلودگی‌ها در این مرحله حادث می‌شوند که بهبود این سه منبع خطا به تنهایی می‌تواند کیفیت نتایج را ۵۰٪ بهبود بخشد.

از آنجا که آماده‌سازی نمونه بیشترین منبع خطا را داراست و بخش خسته‌کننده و وقت‌گیر فرایند تجزیه‌ای به شمار می‌رود، بیشتر روش‌های سنتی و متداول، مانند استخراج مایع- مایع، مشکلاتی از قبیل استفاده از حلال‌های آلی خطرناک، سرطان‌زا و از بین برنده لایه اوزون را دارند. به همین دلیل تلاش‌های زیادی در به کارگیری روش‌های استخراج فاقد حلال آلی انجام شده است که اگر این روش‌ها سریع‌تر، ساده‌تر و قابل اتوماسیون باشند ارزش بیشتری می‌یابند. در این میان، فضای بالاسری^۱ یکی از روش‌های جذاب آماده‌سازی نمونه است؛ زیرا بدون نیاز به حلال تحت شرایط مشخصی از دما و فشار، آنالیت فرار را از نمونه آبی جدا می‌سازد و جای‌گزین مناسبی برای روش‌های کلاسیک استخراج است.

واژه‌های کلیدی: فضای بالاسری ایستا، BTEX، کروماتوگرافی گازی، طیف سنجی جرمی، استخراج، نمونه آبی

۱. Headspace

پذیرش ۸۷/۱۱/۱۲

دریافت ۸۷/۷/۹

در فرایند استخراج توسط فضای بالاسری، ظرف حاوی نمونه که در آن بسته شده است گرم و اجازه داده می‌شود تا ترکیبات آلی فرار بخار شود و به فضای بالای ظرف منتقل شوند. سپس بین بخار موجود در بالای ظرف و نمونه آبی تعادل برقرار می‌شود و قسمتی از بخار برای تزریق به دستگاه GC یا GC/MS فرستاده می‌شود [۱].

به دلیل استفاده وسیع بنزین، آنالیز آن‌ها در نمونه‌های زیست محیطی مورد تقاضاست. بنزین مخلوط‌های پیچیده‌ای بالغ بر ۱۰۰ ترکیب مجزا است که از آن جمله BTEX (بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن‌ها) هستند. از آنجا که BTEX بر سلامت انسان اثر گذاشته و باعث بیماری‌های عصبی و سرطان می‌شوند، آژانس حفاظت از محیط‌زیست امریکا (EPA) آن‌ها را در لیست استانداردهای آب آشامیدنی قرار داده و حداکثر سطح آلودگی (MCL) را برای بنزن $5/0 \mu\text{g/L}$ ، تولوئن $1000 \mu\text{g/L}$ ، اتیل بنزن $700 \mu\text{g/L}$ و زایلن‌ها $10000 \mu\text{g/L}$ تعیین کرده است [۲]، [۳]. همچنین اتحادیه اروپا بنزن را در لیست ۳۳ آلاینده مهم آب‌ها قرار داده است [۴ و ۵] و MCL بنزن در آب‌های آشامیدنی را $1/0 \mu\text{g/L}$ تعیین کرده است [۶]. پس برای حفظ سلامت انسان‌ها، به یک روش موثر و مناسب جهت پایش مقادیر ناچیز BTEX در آب نیاز داریم.

BTEX در آب بروش‌های مختلفی مانند استخراج مایع-مایع [۷]، استخراج با فاز جامد^۱ (SPE) [۸]، purge & trap و GC-MS [۹ و ۱۰]، تزریق مستقیم نمونه آبی^۲ (DAI) به کروماتوگرافی گازی با آشکارساز یونش شعله (GC-FID) [۱۱]، میکرو استخراج با فاز جامد^۳ (SPME) و GC-FID [۱۴]-[۱۲]، میکرو استخراج با فاز جامد (SPME) و GC-MS [۱۵]، [۱۶]، میکرو استخراج با فاز جامد در فضای بالاسری (HS-SPME) و GC/FID [۱۷] و میکرو استخراج با فاز مایع^۴ (LPME) و GC-FID [۱۸]، [۱۹] آنالیز شده است.

از آنجا که فراریت زیاد و قطبیت اندک BTEX آن‌ها را به نفوذ سریع به فاز بخار هدایت می‌کند، در این تحقیق تعیین BTEX در نمونه‌های آبی، توسط روش فضای بالاسری با استفاده از دستگاه GC-MS بروش مشاهده یون برگزیده^۵ (SIM) پیشنهاد می‌گردد. چندین پارامتر تجربی که بر روی بازده فضای بالاسری تاثیر می‌گذارند از قبیل دما و زمان استخراج، غلظت نمک و حجم نمونه بهینه گردید و تحت شرایط بهینه حد تشخیص و محدوده کالیبراسیون خطی روش مورد ارزیابی قرار گرفت.

بخش تجربی

۱. مواد شیمیایی

بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و ایزومرهای زایلن از شرکت سیگما-آلدریج، سدیم کلرید و متانول از شرکت مرک

۱. Solid Phase Extraction

۲. Direct Aqueous Injection

۳. Solid Phase Micro Extraction

۴. Liquid Phase Micro Extraction

۵. Selected Ion Monitoring

و کلروبنزن دوتره (استاندارد داخلی) از شرکت آلدریچ خریداری شد. آب مقطر دو بار تقطیر برای تهیه محلول‌های استاندارد استفاده شد.

محلول استاندارد مادر BTEX با غلظت 500 mg/L از هر جزء در متانول در دمای محیط تهیه شد. این محلول در دمای 4°C درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ هفته قابل نگهداری است. محلول‌های استاندارد با غلظت مورد نظر از رقیق‌سازی محلول مادر با آب مقطر دو بار تقطیر، که قبل از استفاده تا دمای 4°C سرد شده بود، به‌طور روزانه تهیه شدند. غلظت ثابت استاندارد داخلی (5 mg/L) در متانول تهیه شد.

۲. تجهیزات

آنالیز فضای بالاسری ایستا با استفاده از دستگاه اتو سمپلر (CTC Analytcs) Combipal ساخت شرکت La-Pha-Pack مجهز به سرنگ هیتردار مخصوص دستگاه مدل MSH-0.1 00B با حجم 1 mL انجام شد. حجم نمونه 10 mL در ظرف‌های 20 mL با در پیچی سپتوم دار و حجم تزریق $100 \mu\text{L}$ بود. شرایطی که برای استخراج BTEX مورد استفاده قرار گرفت در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱. شرایط بهینه استخراج به روش Headspace.

Syringe Temperature : 65°C	Plunger fill speed: $100 \mu\text{L/sec}$
Agitator Temperature : 70°C	Pre-injection delay: 4 sec
Sample incubation time: 20 min	Plunger injection speed: $250 \mu\text{L/sec}$
Agitator speed: 500 rpm	Post-injection delay: 05 sec
Agitation cycle: 2 sec on, 4 sec off	Syringe flush time: 120 sec

آنالیز نمونه‌ها با دستگاه GC-MS با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل Varian CP-3800 که به آشکارساز طیف‌سنج جرمی مدل Varian ۱۲۰۰ با آنالایزر جرمی چهار قطبی مجهز شده است انجام شد. ستون موئین استفاده شده از نوع factor-four, VF-5ms با طول 30 m ، قطر داخلی 0.25 mm میلی‌متر و ضخامت لایه $250 \mu\text{m}$ میکرومتر بود. محفظه تزریق split/splitless با دمای 280°C آماده شد و تزریق با نسبت split $1:25$ انجام شد. گاز حامل هلیوم با فلوی $1/5 \text{ mL/min}$ میلی‌لیتر بر دقیقه به‌کار برده شد و دمای آون برنامه‌ریزی شده از 35°C تا 70°C با سرعت 5°C/min درجه بر دقیقه و زمان توقف دمای اولیه 4 min دقیقه انجام گرفت و سرانجام دما تا 280°C با سرعت 20°C/min درجه بر دقیقه - که برای 2 min دقیقه ثابت نگه داشته شده - افزایش یافت. دستگاه طیف‌سنج جرمی با انرژی یونیزاسیون 70 eV الکترون ولت و دمای اتاق یونیزاسیون و واسطه به ترتیب 250°C و 200°C تنظیم شد. آنالیز نمونه‌ها به دو روش اسکن کامل و مشاهده یون برگزیده (SIM) انجام شد. در ابتدا روش اسکن در

محدوده m/z ۳۰۰-۳۳ جهت شناسایی، تعیین زمان بازداری و یون‌های شاخص هر ترکیب به کار رفت. ترکیبات مختلف با مقایسه طیف‌های آن‌ها با بانک‌های اطلاعاتی NIST ۲۰۰۵ و WILEY۵ شناسایی شدند. به منظور افزایش حساسیت، روش مشاهده یون برگزیده (SIM) در آنالیز کمی استفاده شد. فراوان‌ترین یون برای کار کیفی و کمی و یون‌های ویژه برای تأیید به کار برده شد. طبق جدول ۲ فراوان‌ترین یون بنزن $m/z=78$ مربوط به $[M]^+$ است و فراوان‌ترین یون تولوئن $m/z=91$ مربوط به $[M-H]^+$ و اتیل بنزن و زایلین‌ها با $m/z=91$ مربوط به $[M-CH_3]^+$ است که در شناسایی و اندازه‌گیری استفاده شدند. از آنجا که متا و پارازیلین طی آنالیز کروماتوگرافی جدا نشده و الگوی شکست یکسانی دارند، پیک آن‌ها با هم ترکیب شده و سطح زیر پیک مربوطه برای مجموع آن‌ها گزارش می‌شود. همه اندازه‌گیری‌های کمی در این مقاله بر اساس مساحت نسبی پیک BTEX به استاندارد داخلی که از میانگین سه اندازه‌گیری به‌دست آمده بود انجام شد.

جدول ۲. شرایط تجزیه‌ای BTEX در GC-MS با روش SIM

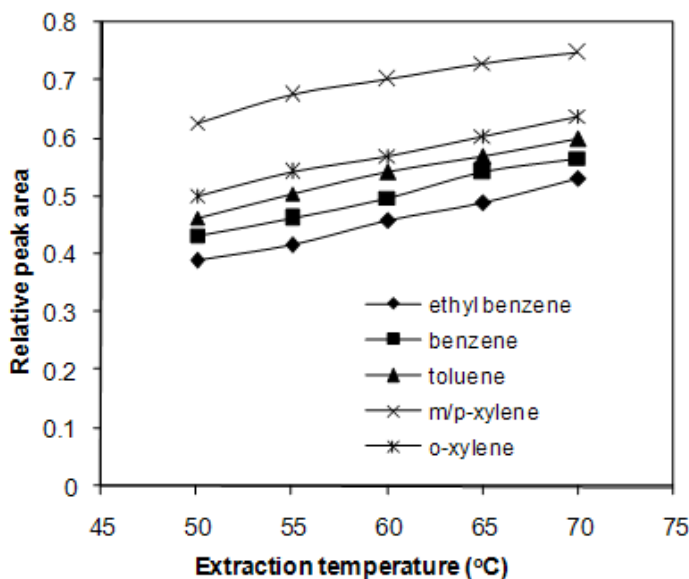
ترکیب	جرم مولکولی	زمان بازداری (دقیقه)	یون شناسایی (m/z)	یون‌های تأیید کننده (m/z)
بنزن	۷۸	۳/۲	۷۸	۷۷، ۵۲
تولوئن	۹۲	۵/۶	۹۱	۹۲، ۶۵
اتیل بنزن	۱۰۶	۸/۳	۹۱	۱۰۶، ۷۷
متا+پارا-زایلین	۱۰۶	۸/۶	۹۱	۱۰۶، ۱۰۵
اورتو-زایلین	۱۰۶	۹/۴	۹۱	۱۰۶، ۱۰۵
کلروبنزن دوتره	۱۱۷	۷/۷	۱۱۷	۱۱۹، ۸۲

نتایج و بحث

ارتباط مستقیمی بین مقدار آنالیت در فاز بخار و غلظت اولیه آنالیت در نمونه وجود دارد. در نتیجه هر چه مقدار نمونه در فاز بخار افزایش یابد، سطح زیر پیک نیز بزرگتر می‌شود. عوامل مهم مؤثر بر میزان نمونه در فاز بخار عبارتند از:

بهینه‌سازی دمای نمونه

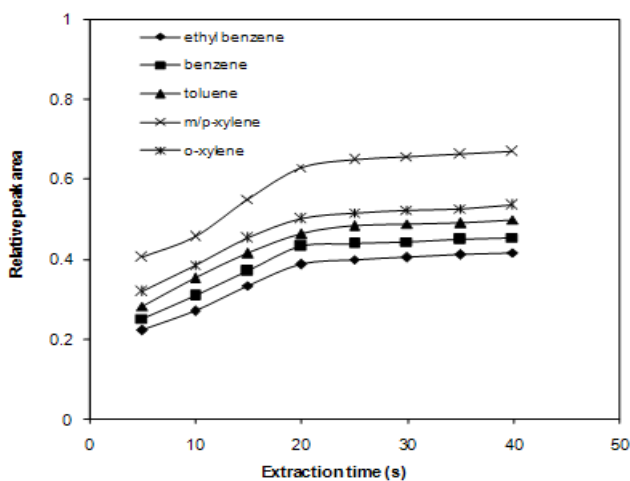
انتظار می‌رود که افزایش دمای نمونه به علت افزایش تبخیر آنالیت باعث بهبود بازده استخراج شود. اثر دمای نمونه بر بازده استخراج در محدوده $50-70^{\circ}\text{C}$ برای مخلوط BTEX با غلظت $50\ \mu\text{g/L}$ بررسی شد و نمودارهای سطح نسبی پیک‌ها بر حسب دمای استخراج در شکل ۱ آورده شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، با افزایش دما تا 70°C میزان بازده استخراج افزایش می‌یابد؛ زیرا در دماهای بالاتر فشار بخار آنالیت و غلظت آن در فضای بالاسری افزایش می‌یابد. یادآوری این نکته لازم است که دمای نمونه باید حداقل 15°C زیر دمای جوش حلال باشد؛ زیرا در دماهای نزدیک به نقطه جوش حلال، حلال نیز تبخیر می‌شود و مشکلاتی را در آنالیز ایجاد می‌کند. در ادامه کار دمای استخراج 70°C برای به حداقل رساندن تبخیر آب انتخاب شد.



شکل ۱. اثر دمای استخراج بر مساحت نسبی پیک‌های BTEX با غلظت $50 \mu\text{g/L}$ در آب

بهینه‌سازی زمان استخراج

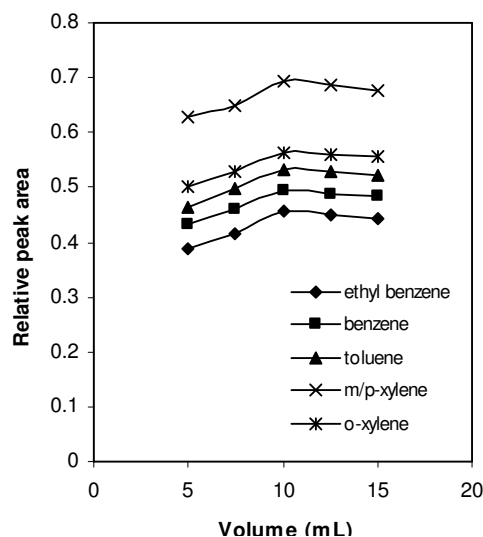
زمان لازم برای فرایند استخراج عامل مهمی است که باید بررسی شود. زمان بهینه برای استخراج فضای بالاسری زمانی در نظر گرفته می‌شود که در آن تعادل آنالیت بین فاز بخار و فاز مایع برقرار می‌شود. زمان استخراج بین ۵ تا ۴۰ دقیقه برای مخلوط BTEX با غلظت $50 \mu\text{g/L}$ در دمای 70°C بررسی شد و نمودارهای سطح نسبی پیک‌ها بر حسب زمان استخراج در شکل ۲ آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، سیگنال‌های تجزیه‌ای که معیاری از بازده استخراج هستند با افزایش زمان استخراج تا ۲۰ دقیقه افزایش می‌یابد، اما این افزایش از زمان ۲۰ تا ۴۰ دقیقه چندان چشمگیر نیست. از آنجا که زمان استخراج کوتاه‌تر در شناسایی سریع، ترجیح داده می‌شود، زمان استخراج ۲۰ دقیقه برای آزمایش‌های بعدی در نظر گرفته شد.



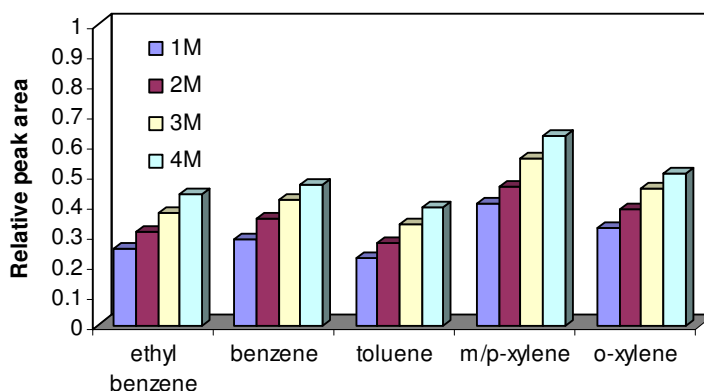
شکل ۲. اثر زمان استخراج بر مساحت نسبی پیک‌های BTEX با غلظت $50 \mu\text{g/L}$ در آب در دمای 70°C

بهینه‌سازی حجم نمونه

حجم نمونه نیز نقش مهمی در آنالیز فضای بالاسری داراست؛ زیرا با افزایش حجم نمونه، حجم فضای بالاسری کاهش می‌یابد. پس نسبت بهینه حجم آبی به حجم فضای بالاسری در ظرف ۲۰ mL با تغییر حجم نمونه از ۵ mL (۱/۴ حجم ظرف) تا ۱۵ mL (۳/۴ حجم ظرف) بررسی شد که نتایج در شکل ۳ آمده است. مقدار BTEX استخراج شده با افزایش حجم نمونه تا ۱۰ mL مرتباً افزایش می‌یابد و در حجم ۱۰ mL به حداکثر مقدار خود می‌رسد. بنا بر این، حجم نمونه ۱۰ mL برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد.



شکل ۳. اثر تغییر حجم نمونه در ظرف ۲۰ میلی‌لیتری بر مساحت نسبی پیک‌های BTEX با غلظت ۵۰ µg/L در آب در دمای ۷۰°C و زمان ۲۰ دقیقه



شکل ۴. اثر افزودن نمک بر بازده استخراج ترکیبات BTEX با غلظت ۵۰ µg/L در آب در دمای ۷۰°C و زمان ۲۰ دقیقه و حجم نمونه ۱۰ mL

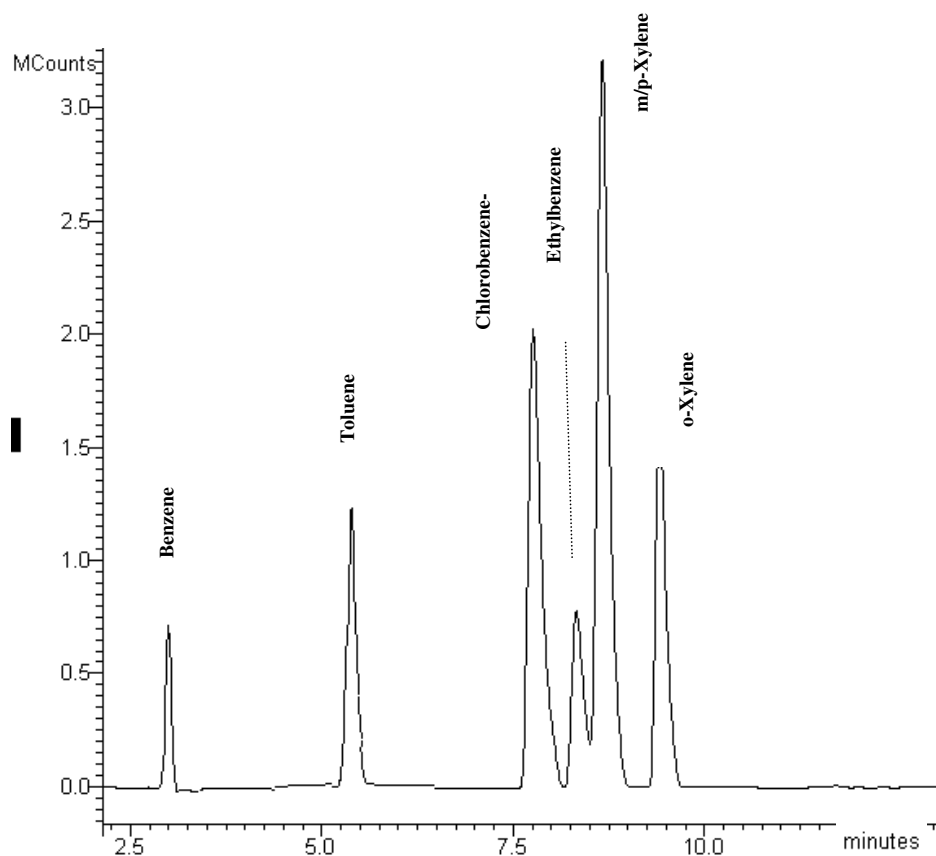
بهینه‌سازی غلظت نمک مورد استفاده

برای بررسی اثر نمک بر روی استخراج BTEX از نمونه آب، محلول‌هایی با غلظت ۵۰ µg/L از BTEX و ۱-۴M از سدیم کلرید تهیه و مراحل استخراج و اندازه‌گیری بر روی این نمونه‌ها انجام شد. همان‌گونه که

طبق شکل ۴ مشاهده می شود افزایش غلظت نمک باعث افزایش فراوانی سیگنال (بازده استخراج) تمامی BTEX ها می شود؛ زیرا افزایش نمک باعث افزایش قدرت یونی و منجر به ایجاد پدیده salting-out می شود که نتیجه آن کاهش حلالیت BTEX در محلول و افزایش غلظت BTEX در فاز بخار است [۲۰]. از آنجا که بیشترین بازده با نمک ۴M به دست آمد، در این کار از غلظت ۴ M سدیم کلرید استفاده شد.

ارزیابی عملکرد روش

شکل ۵ کروماتوگرام یونی کلی (TIC) محلول استاندارد حاوی ۱۰۰ μg/L BTEX را بعد از استخراج فضای بالاسری در شرایط کاری بهینه (دمای استخراج ۷۰°C، غلظت سدیم کلرید ۴M، زمان استخراج ۲۰ دقیقه و حجم نمونه ۱۰ mL) نشان می دهد.



شکل ۵. کروماتوگرام یونی کلی (TIC) محلول استاندارد حاوی ۱۰۰ μg/L BTEX بعد از استخراج فضای بالاسری در شرایط کاری بهینه (دمای استخراج ۷۰°C، غلظت سدیم کلرید ۴M، زمان استخراج ۲۰ دقیقه و حجم نمونه ۱۰ mL).

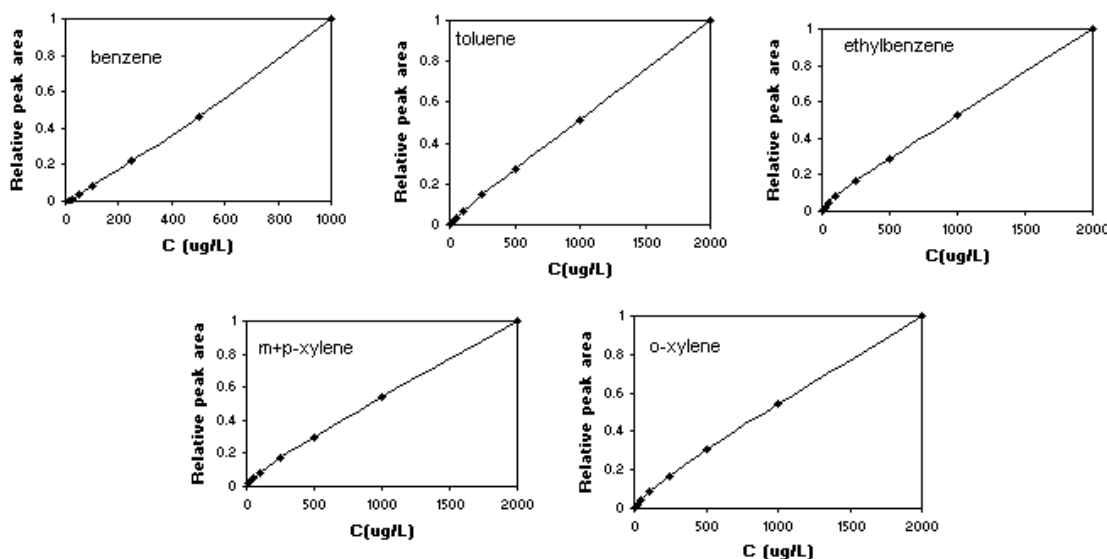
تحت شرایط بهینه خطی بودن روش استخراج پیشنهادی با استفاده از GC-MS برای تعیین BTEX در نمونه های آبی بررسی شد. منحنی های کالیبراسیون بین ۱۰ تا ۲۰۰۰ μg/L تهیه شدند. در هر غلظت سه

اندازه‌گیری با نمونه‌های مستقل انجام شد. منحنی کالیبراسیون با محدوده خطی و ضرایب همبستگی جدول ۳ و شکل ۶ به‌دست آمد. حد تشخیص (LOD) بر اساس سیگنال بزرگتر از سه برابر متوسط سیگنال شاهد محاسبه شد. در جدول ۴ حد تشخیص روش پیشنهادی با برخی از روش‌های ارائه شده در مقالات مقایسه شده است. به منظور ارزیابی مناسب بودن برازش^۱ خطی برای منحنی‌های کالیبراسیون، آزمون فقدان برازش^۲ [۲۱ و ۲۲] بر روی داده‌ها انجام پذیرفت که نتایج در جدول ۳ آمده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در سطح اطمینان ۹۵٪، تمام مقادیر p بزرگتر از ۰/۰۵ می‌باشند، پس الگوی خطی برای منحنی‌های کالیبراسیون مناسب است.

جدول ۳. ضرایب همبستگی، حدود تشخیص و محدوده خطی.

ترکیب	ضریب همبستگی	حد تشخیص (µg/L)	محدوده خطی (µg/L)	p ^a مربوط به آزمون فقدان برازش
بنزن	۰/۹۹۷	۱/۰	۱۰-۱۰۰۰	۰/۶۲۲۷
تولوئن	۰/۹۹۸	۱/۴	۱۰-۲۰۰۰	۰/۸۱۸۹
اتیل بنزن	۰/۹۹۴	۲/۲	۱۰-۲۰۰۰	۰/۹۰۵۳
متا+پارا-زایلن	۰/۹۹۴	۲/۲	۱۰-۲۰۰۰	۰/۶۷۳۱
اورتو-زایلن	۰/۹۹۵	۲/۲	۱۰-۲۰۰۰	۰/۸۶۲۲

a: سطح اطمینان ۹۵٪



شکل ۶. منحنی‌های کالیبراسیون BTEX در شرایط کاری بهینه (دمای استخراج ۷۰ °C، غلظت سدیم کلرید ۴M، زمان استخراج ۲۰ دقیقه و حجم نمونه ۱۰ mL).

۱. fit ۲. lack-of fit test

جدول ۴. مقایسه حد تشخیص روش پیشنهادی با برخی روش‌های ارائه شده در مقالات.

روش مورد استفاده	حد تشخیص				
	بنزن	تولون	اتیل بنزن	متا+پارا زایلن	اورتوزایلن
HS-GC/MS	$1 \mu\text{g/L}^{-1}$	$1/4 \mu\text{g/L}^{-1}$	$2/2 \mu\text{g/L}^{-1}$	$2/2 \mu\text{g/L}^{-1}$	$2/2 \mu\text{g/L}^{-1}$
SPME-GC/MS	$0/04 \text{ng/L}^{-1}$	$0/02 \text{ng/L}^{-1}$	$0/05 \text{ng/L}^{-1}$	$0/01 \text{ng/L}^{-1}$	$0/02 \text{ng/L}^{-1}$
LPME-GC/FID	$0/03 \text{mgmL}^{-1}$	$0/005 \text{mgmL}^{-1}$	$0/007 \text{mgmL}^{-1}$	-	$0/006 \text{mgmL}^{-1}$
HS-SPME-GC/FID	$0/07 \mu\text{g/L}^{-1}$	$0/02 \mu\text{g/L}^{-1}$	$0/02 \mu\text{g/L}^{-1}$	$0/02 \mu\text{g/L}^{-1}$	$0/02 \mu\text{g/L}^{-1}$

از روش پیشنهادی جهت تعیین مقدار BTEX در نمونه‌های واقعی (نمونه‌های گرفته شده از آب‌های اطراف پالایشگاه تهران) استفاده شد. تحت شرایط بهینه سه تکرار بر روی هر نمونه انجام پذیرفت که نتایج در جدول ۵ آمده است. همچنین صحت تجزیه‌ای از طریق بازیابی BTEX اضافه شده^۱ به آب شیر بررسی شد.

جدول ۵. تعیین BTEX در نمونه‌های مختلف آب در شرایط بهینه استخراج.

ترکیب	غلظت ^a ($\mu\text{g/L}$)		غلظت ($\mu\text{g/L}$)	آب شیر	
	آب ۱	آب ۲		مقدار بدست آمده ($\mu\text{g/L}$) ^a	مقدار اضافه شده ($\mu\text{g/L}$)
بنزن	$41 (\pm 4/8)$	$64/2 (\pm 6/1)$	- ^b	$25/0$	$24/4 (\pm 4/8)$
تولون	$12/0 (\pm 0/8)$	$56/3 (\pm 5/3)$	- ^b	$25/0$	$24/2 (\pm 3/1)$
اتیل بنزن	$22/6 (\pm 2/2)$	$75/4 (\pm 8/8)$	- ^b	$25/0$	$23/9 (\pm 4/2)$
متا+پارا-زایلن	$29/2 (\pm 4/5)$	$36/1 (\pm 3/3)$	- ^b	$25/0$	$24/8 (\pm 1/4)$
اورتوزایلن	$31/6 (\pm 2/8)$	$29/0 (\pm 1/7)$	- ^b	$25/0$	$25/2 (\pm 2/8)$

b یافت نشد

a میانگین ۳ تکرار متوالی \pm درصد RSD

نتیجه‌گیری نهایی

در این تحقیق HS-GC/MS با روش مشاهده یون برگزیده در آنالیز BTEX در نمونه‌های آبی با موفقیت استفاده شد. استخراج انجام شده به روش فضای بالاسری از مزایای سادگی، دقت و صحت تجزیه‌ای زیاد، به‌کار بردن حلال‌های آلی، کاهش زمان استخراج و حذف مراحل آماده‌سازی نمونه برخوردار است.

منابع

1. Z. Penton, J. High Resolution Chromatogr., 15, 834 (1992).
2. <http://www.epa.gov/safewater/consumer/mcl.pdf>, 4 June 2004.

۱. Spiked

3. <http://toxics.usgs.gov/definitions/btex.html>, 4 June 2004.
4. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000, Off. J. Eur. Commun., 327 (2002).
5. Decision 2455/2001/EC of the European Parliament and of the Council of 20 November 2001, Off. J. Eur. Commun. 331(2001).
6. Directive 98/83/EC of the Council of 3 November 1998, Off. J. Eur. Commun 330, (1998).
7. H.J.Stan, N.H.Krisch, J. Environ.Anal.Chem., 60,33 (1995).
8. V.I.Beketov, V.Z.Parchinski, N.B. Zorov, J. Chromatogr. A, 731,65 (1996).
9. M. Rosell, S. Lacorte, A. Ginebreda, D. Barcelo, J. Chromatogr. A, 995,171 (2003).
10. F. Binachi, M. Creri, E. Marengo, M. Musci, J. Chromatogr. A, 975,113 (2002).
11. R. Kubinec, J. Adamuscin, H. Jurdakova, M. Foltin, I. Ostrovsky, J. Chromatogr. A, 1084,90 (2005).
12. J.C. Florez Menendez, M.L. Fernandez Sanchez, J.E. Sanchez Uria, E. Fernandez Martinez, A.Sanz-Medel, Anal.Chim.Acta, 415,9 (2000).
13. Almedia,C.M.M., Boas,L.V., J. Environ. Monitor, 6,80 (2004).
14. O. Ezquerro, Ortiz,G., B. Pons, M.T. Tena, J. Chromatogr. A, 1035,17 (2004).
15. D.W. Potter, J. Pawliszyn, J. Chromatogr. A, 625,247 (1992).
16. M-R.Lee, C-M.Chang,J.Dou, Chemosphere, 69,1381 (2007).
17. I.Arambarri, M.Lasa, R.Garcia, E.Millan, J. Chromatogr. A, 193,1033 (2004).
18. J.X. Wang, D.Q. Jiang, X.P. Yan, Talanta, 68,945 (2006).
19. A. Sarafraz-Yazdi, A.H. Amiri, Z. Es'haghi, Chemosphere, 71,671 (2008).
20. B. Kolb, L.S.Ettre, Static headspace-gas chromatography theory and practice, Wiley-VCH,1997.
21. L.Kirkup, M.Mulholland, J. Chromatogr. A, 1,1029 (2004).
22. D.L. Massart, B.G.M. Vandeginste, L.M.C. Buydens., S.De Jong, P.J. Lewi, J. Smeyers-Verbeke Handbook of Chemometrics and qualimetrics: part A, Elsevier Amsterdam (1997).