

Determination of phenol using solid-phase extraction and HPLC/MSD/FLD in water

Taejoon Lee, Keun-Young Park and Dongjin Pyo¹,★

Gangwon-do Institute of Health and Environment, Chuncheon 24203, Korea

¹Department of chemistry, Gangwon National University, Chuncheon 24341, Korea

(Received August 11, 2015; Revised October 22, 2015; Accepted October 27, 2015)

고체상추출법과 HPLC/MSD/FLD를 이용한 수질중의 페놀 분석

이태준 · 박근영 · 표동진¹,★

강원도보건환경연구원, ¹강원대학교 자연과학대학 화학과
(2015. 8. 11. 접수, 2015. 10. 22. 수정, 2015. 10. 27. 승인)

Abstract: An analytical method for determining phenol considered priority pollutants of the US EPA and precursor of toxic phenolic compounds by solid-phase extraction (SPE) and high performance liquid chromatographic systems (HPLC) equipped with fluorescence and mass selective detectors have been developed. The SPE process for sample preconcentration was performed on a commercially available Oasis HLB cartridge packed with polymeric sorbents. The effect of pH, elution solvent, and elution volume on the recoveries of the analytes were investigated with HPLC/FLD. Average recovery of >87.0% was achieved with 60 mg sorbents using 5 mL of methanol as an elution solvent at pH=3.

요 약: Priority pollutant이며 페놀성화합물의 전구체인 페놀을 고체상추출법을 이용하여 추출 정제하여 형광검출기와 질량분석기가 각각 장착된 고속액체크로마토그래프를 이용하여 분석하는 방법을 설정하여 보았다. 고체상추출은 고분자성물질이 충전된 Oasis HLB cartridge를 이용하여 최적의 조건을 확립하였으며 이때의 평균회수율은 87.0% 이었다. 형광검출기를 이용한 경우가 질량분석기를 이용한 경우보다 검출한계가 낮았으나 선택성의 측면에서 질량분석기가 우수하였다.

Key words: phenol, hplc, solid phase extraction(spe), hplc/msd

1. 서 론

페놀 및 페놀화합물에 대하여 우리나라에서는 1991

년도 대구공단의 페놀무단방류로 촉발된 낙동강 페놀 오염사건이 많은 사람들에게 페놀이란 물질을 인식시키는 큰 사건이었다. 그 후 환경오염에 대한 관심은

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)33-250-8491 Fax : +82-(0)33-253-7582

E-mail : pyod@kangwon.ac.kr

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

물론 사회적으로 많은 변화를 유발시키는 계기가 되었다. 또한 1990년대 후반에 들어 내분비계장애물질-일명 환경호르몬-이 환경문제의 화두로 대두 되면서 많은 사람들에게 알려지게 되었다.

페놀 및 페놀성 화합물은 자연적인 것이든 인위적인 것이든 주요한 환경위험인자로 분류되어지고 있으며, 염료, 제약, 피혁, 폭약 등 제조과정, 천연유기화합물의 생 분해과정, 농약 등 합성유기물질의 분해과정 등 다양한 경로에서 매우 폭 넓게 발생되는 물질이다. 이러한 화합물은 독성과 지속성 때문에 Priority Pollutants로 분류되어지고 많은 국가에서 법적인 규제를 받고 있다.^{1,2} 우리나라에서도 먹는물관리법등 여러 가지 환경관련법³에서 그 기준을 정하여 관리하고 있다. 이러한 물질의 분석법은 주로 GC/MS^{4,5}와 HPLC^{6,7}가 사용되고 있으며, 특히 높은 감도와 분리능 때문에 GC/MS를 이용한 다성분 동시분석을 기본으로 하고 있다. 그러나 극성물질인 극미량의 페놀화합물을 GC 및 GC/MS를 이용하여 분석하기 위해서는 복잡한 전처리과정 및 유도체화가 필요하다. 따라서 최근에는 이러한 단점을 극복하고 신속하게 분석하기 위하여 고속액체크로마토그래피법을 이용하는 많은 분석방법이 보고되어지고 있는 실정이다. 또한 액체-액체추출법은 인체에 유독하고 환경지속성이 큰 유기용매를 많이 사용하기 때문에 연구자의 위해성은 물론 또 다른 환경오염의 원인이 될 수 있기 때문에 유기용매의 사용량을 최소화하기 위한 노력도 많이 이루어지고 있다. 그 대표적인 예가 고체상추출법이며 다양한 응용예가 보고⁸되어지고 있다.

본 연구에서는 내분비계장애물질로 추정되는 페놀성 화합물의 전구물질이며 그 자체로도 많은 독성을 가지고 있는 페놀에 대하여 고체상추출법을 이용하여 전처리 및 농축하여, 형광검출기 (FLD, Fluorescence Detector)에 의한 HPLC법과 MSD (Mass Selective Detector)를 이용한 HPLC법으로 각각 분석방법을 설정하고 그 방법의 최적조건을 확립하고 회수율 등 신뢰도를 평가하여 보았다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기구

Dichloromethane, acetone, acetonitrile, *n*-hexane, methyl *t*-butylether는 Wako사의 잔류농약시험용을, methanol은 Fischer chemicals의 HPLC용을, acetic acid은 Wako사의 비수적정용을 사용하였다. Phenol은 Kanto Chemical,

1.0 mg/mL의 표준원액을 methanol로 희석해서 실험에 적당한 표준용액을 조제하여 사용하였다.

고체상 추출 카트리지는 수질시료에 가장 보편적으로 사용되는 Water사의 Sep-pak tC_{18} Environmental cartridge과 Oasis HLB 3 cc/60 mg cartridge, 6 cc/200 mg cartridge 사용하였으며, 용출장치는 Alltech사의 Vacuum Manifold (Alltech Associates, Illinois, USA) system을 사용하였다.

2.2. 분석기기 및 분리

분석에는 형광검출기(G1315B)와 Photodiode array detector (G1315B)가 부착된 Agilent Technologies사의 HP1100 series HPLC system과 MSD (G1956B)와 UV (G1315B)가 부착된 HPLC system을 두 가지 system을 사용하였다. 분리 분석컬럼은 Alltech사 (Alltech Associates, Illinois, USA)의 ADSORBOSPHERE XL C8 300A 5U (ID 4.6 mm, Length 250 mm)을 사용하였다. 형광검출기를 사용하는 system에선 λ_{ex} 215 nm, λ_{em} 313 nm에서 검출하였으며, 이동상은 비저항값 18 M Ω 이상인 증류수에 1% acetic acid 용액과 HPLC용 methanol에 1% acetic acid를 첨가한 용액을 membrane filter하여 Table 1과 같이 gradient elution하였다. MSD를 사용하는 시스템에서 이동상은 단순히 75% methanol 사용하였으며 자세한 조건은 Table 2에 나타내었다.

2.3. 고체상추출법

시료는 0.45 μ m GF/C filter (Whatman)를 이용하여 여과하고, 화합물의 변화를 방지하고 추출효율을 최적화시키기 위하여 묽은 인산으로 pH 3이 되도록 조정 한 후 일정량을 취하여 분석용 시료로 한다.

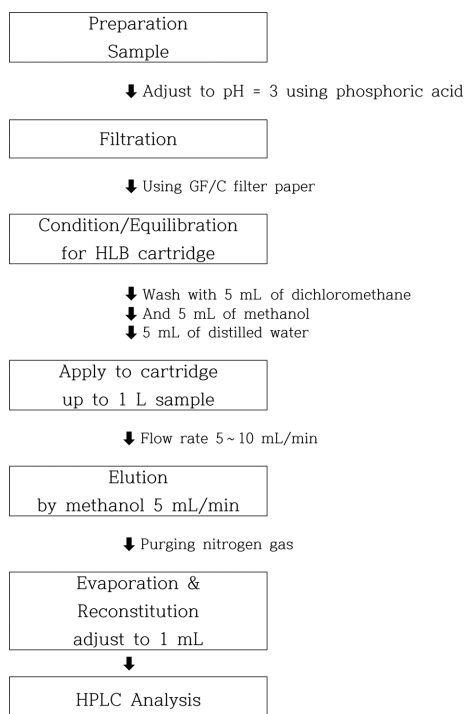
Table 1. Operating conditions for high performance liquid chromatography with fluorescence detector

Column	ADSORBOSPHERE XLC8 300A 5U (250 mm×4.6 mm)		
Detector	Fluorescence (λ_{ex} . 215 nm, λ_{em} . 313 nm)		
Mobile phase	A : 1% acetic acid in distilled water B : 1% acetic acid in methanol		
Gradient	Time (min.)	A (%)	B (%)
	0	40	60
	2.0	40	60
	18.0	0	100
	20.0	40	60
Flow rate	1.0 mL/min.		
Column temperature	40 °C		
Injection amount	10 μ L		

Table 2. Operating conditions for high performance liquid chromatography with mass selective detector

Column	ADSORBOSPHERE XLC8 300A 5U (250 mm×4.6 mm)
Mobile phase	75% methanol
Flow rate	0.6 μ L/min
Injection Volume	10
Ionization mode	API-ES
Polarity mode	negative
Mass Selective Fragmentor	150 V
Drying gas	Temperature : 350 $^{\circ}$ C, Flow : 12 L/min
Mass range	30~120 amu
UV Detector	230 nm

사용할 카트리지는 미리 5 mL의 디클로로메탄으로 흘려주고 이어서 메탄올 5 mL, 증류수 5 mL를 이어서 흘려주어 활성화시킨다. 후에 위에서 전처리된 시료를 활성화된 카트리지에 5~10 mL/min의 유속으로 흘려 통과시킨다. 시료를 모두 통과시킨 다음 수분이 제거되도록 충분히 air-aspiration한 후 메탄올 5 mL로



Scheme 1. Flow chart of sample preparation by solid-phase extraction.

용리시키고(Scheme 1), 용리액을 40 $^{\circ}$ C 항온수조에서 질소기체를 이용하여 1 mL까지 농축한 다음 Table 1 과 2의 조건으로 조절된 HPLC/FLD와 HPLC/MSD에 주입하여 분석한다. 형광검출기의 검출한계는 $s/n=5$ 일때 피크면적으로 계산하면 0.05 ng 이고 질량분석기의 검출한계는 $s/n=5$ 일때 피크면적으로 계산하면 0.4 ng 이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 고속액체크로마토그래피/형광검출기에 의한 페놀분석

수질중의 페놀을 고속액체크로마토그래피를 이용하여 분석하여 보았다. 페놀 및 페놀성 화합물은 극성이 크고 acidic hydroxy group을 가지고 있어 일반적인 가스크로마토그래피로는 미량분석이 어려워 보통 유도체를 만들어서 분석하는 것이 일반적인 방법이다.¹²⁻¹⁴ 그러나 고속액체크로마토그래피법을 이용할 경우에는 이러한 유도체과정 없이 분석할 수 있기 때문에 최근에는 페놀 및 페놀성화합물의 분석에 많은 연구가 보고되고 있다.^{1,2,9} 대부분의 경우는 UV등을 이용해서 분석하나 본 연구에서는 형광검출기와 질량선택검출기를 이용하여 분석하였다. 이동상은 여러 가지가 보고되고 있으나 간단한 용매를 사용하기 위하여 물/메탄올계를 사용하였으며, 추후에 클로로페놀등 페놀성 화합물과 동시분석에 이용하기 위하여 아세트산이 첨가된 이동상을 이용하였다. 분석에 사용된 고속액체크로마토그래프의 컬럼은 예비실험결과 ODS 컬럼보다 분리능이 좋고 피크 클림이 적게 나타나는 Octyl(C₈)의 역상컬럼을 사용하였다. 검출기는 페놀에 대하여 감도가 훨씬 좋은 형광검출기를 선택하여 사용하였으며, 여기파장(λ_{ex}) 215 nm, 형광파장(Em) 313 nm에서 측정하였다. Table 1의 조건에 따라 분석한 크로마토그램은 Fig. 1과 같으며, 이때 페놀의 검출한계 (limit of detection)는 $s/n=5$ 에서 0.05 ng 이었다.

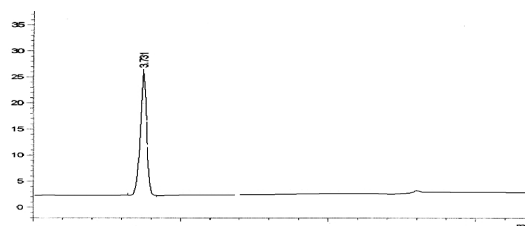


Fig. 1. Chromatogram for phenol of HPLC/FLD.

3.2. 고속액체크로마토그래피/질량분석기에 의한 페놀분석

형광검출기보다 감도는 떨어지나 매트릭스(방해물질)가 복잡한 시료에서 정확한 정성 및 정량분석을 위하여 질량분석기를 이용하는 것이 효과적이라는 것은 주지의 사실이다. 본 연구에서도 형광검출기의 검출한계 0.05 ng (s/n=5) 이고 질량분석기의 검출한계 0.4 ng (s/n=5)로 측정되어 10 배 정도 질량분석기의 감도가 낮은 것을 확인할 수 있었다. 그러나 매트릭스(방해물질)가 복잡한 오·폐수등의

수질시료에서는 페놀의 검출시간대에서 피크가 나타나는 등 겹침피크가 나타날 가능성이 높아 정확한 분석을 위하여 질량분석기를 이용하는 것이 바람직할 것으로 판단되었다.

페놀의 경우 이동상을 HPLC/FLD의 조건과 동일한 용매를 사용하는 경우에 phenol의 극성과 산성도 때문에 이온의 형성이 원만하지를 않을 뿐만 아니라 acetate의 영향으로 이온의 생성이 어려우므로 물과 메탄올을 사용하는 용매계를 선택하였다. HPLC/MSD를 사용하기 위하여 먼저 FIA (flow injection analysis)를

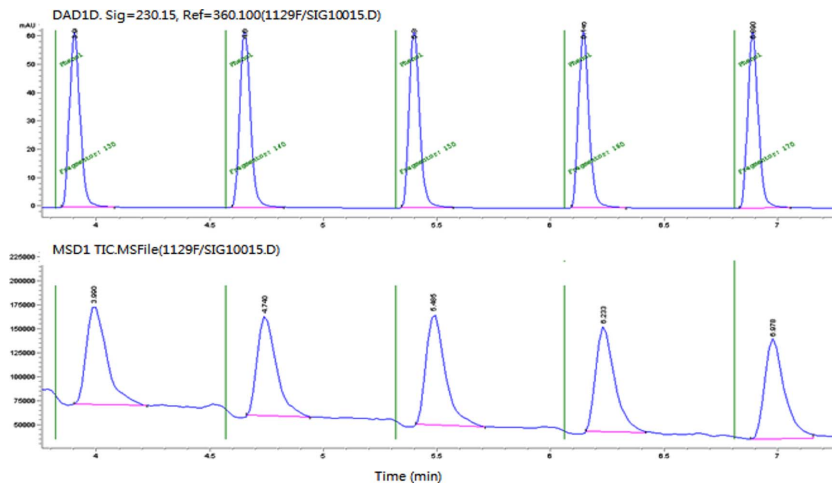


Fig. 2. FIA (flow injection analysis) chromatogram of UV (upper) and MSD (lower) at fragmentor voltage 130~170 V and API-ES negative mode.

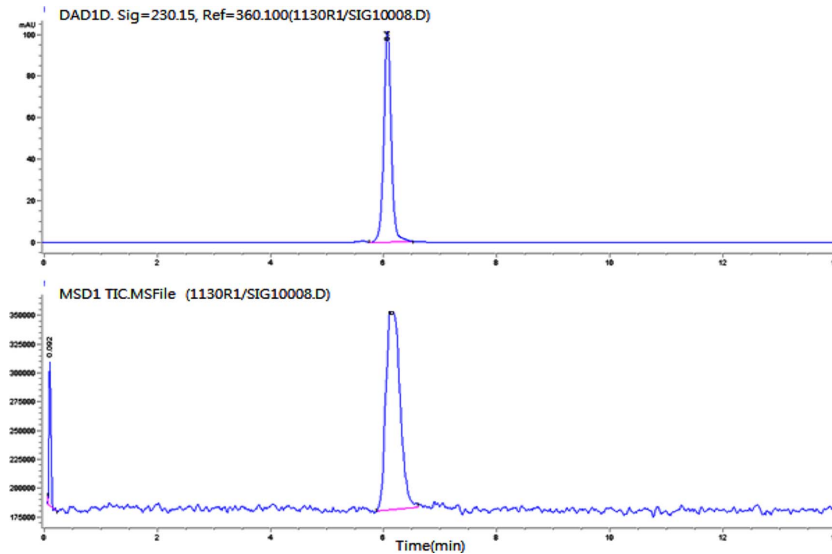


Fig. 3. Chromatogram of UV detector at 230 nm (upper) and Total ion chromatogram of mass selective detector (lower) for phenol standard solution.

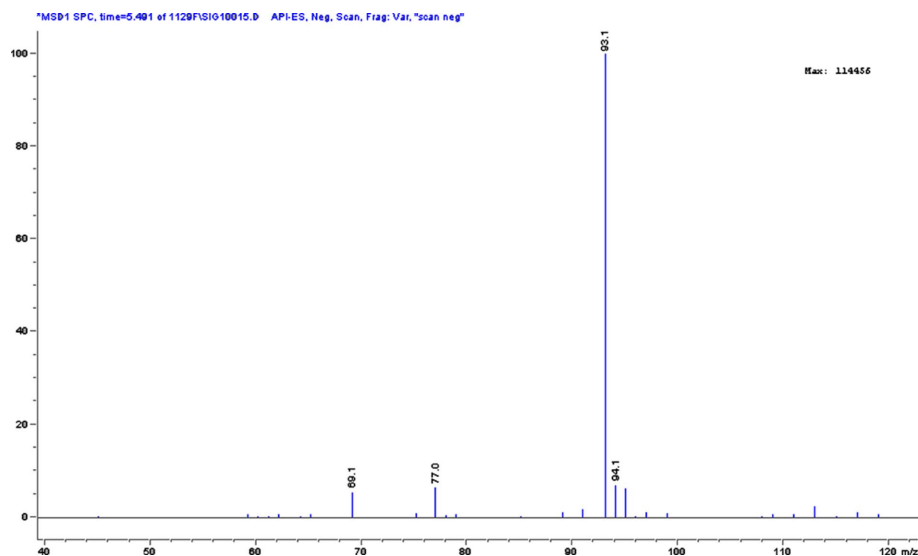


Fig. 4. Liquid chromatographic mass spectrum for phenol.

실시하여 최적의 이온화 상태를 만들어 주는 전압을 설정하여야한다(이 값을 fragmentor voltage라함). 페놀의 polarity mode는 negative였고 최적의 fragmentor voltage는 Fig. 2에 나타낸 것과 같이 150 V였다.

Table 2에 나타낸 MSD 조건하에서 Fig. 3와 같은 TIC 크로마토그램을 얻을 수 있었다.

그림에서 위의 것은 비교를 위하여 UV 검출기 파장 230 nm에서 동시에 측정된 크로마토그램이고, 아래의 것이 MSD에서 얻은 TIC 크로마토그램이다. 그림에서 보듯이 잘 분리가 된 크로마토그램을 얻을 수 있었다.

TIC 크로마토그램으로부터 얻어진 MS spectrum을 Fig. 4에 나타내었다. LC에 의한 mass spectrum은 GC에 의한 것과는 조금 다른 양상을 나타낸다. LC에서는 현재 API (atmospheric pressure ionization) sources에 의하여 분석이 이루어지기 때문에 molecular ion peak나 M-1 또는 M+23 피크가 base peak로 나타난다. 페놀의 분석에서도 M-1 ($m/z=93$) 피크를 base peak로 하여 M($m/z=94$), M-(OH group) ($m/z=77$)이 정확하게 나타나 페놀임을 확인 할 수 있었다.

3.3. 고체상추출법

본 연구에서는 페놀을 정제 농축하기 위한 방법으로 고체상추출법을 사용하였다. 고체상 추출법도 크로마토그래피와 같이 순상, 역상의 기법이 이용되며, 수질시료와 같이 극성이 큰 용매에 용해되어 있는 시료

에 대하여 가장 일반적으로 사용되는 방법이 순상기법을 이용하는 것이다.⁸ 순상기법에 사용되는 대표적인 카트리지가 ODS 계열이며, 수질시료와 같이 수용성시료에 대하여 C₁₈카트리지가 일반적으로 사용되고 있다. 그러나 페놀과 같이 극성이 크고 이온성인 화합물의 경우에는 적합하지 않아 본 연구에서는 고분자 흡착제를 이용한 Oasis HLB (Hydrophilic-Lipophilic-Balance) 카트리지를 사용하였다.¹⁶ 이는 친유기성 부분인 divinylbenzene과 친수성 부분인 N-vinyl pyrrolidone의 두 단위체가 결합된 Copolymer를 사용한 것으로 일반적인 카트리지와는 달리 수용성과 지용성 시료에 모두 적용가능하다. 먼저 고체상에 흡착된 페놀을 가장 효과적으로 용출할 수 있는 용매를 선택하기 위해서 *t*-butyl methyl ether, acetone, acetonitrile, methanol로 각각 실험하였다. 활성화 시킨 각각의 cartridge에 페놀 표준용액 5.0 ng을 주입시키고 선택된 각각의 용매 5 mL로 elution시켜 분석하고 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 표에 나타난 바와 같이 tC₁₈에서는 모든 용매에서 평균이 6.2%~7.8%로 비슷

Table 3. Recoveries(%) for different elution solvent of phenol in 0.5 ng spiked water samples (where MTBE is methyl *t*-butyl ether)

	Methanol	MTBE	Acetone	Acetonitrile
HLB cartridge	100.1	66.5	80.6	79.4
tC ₁₈ cartridge	6.2	7.8	6.4	7.6

Table 4. Recoveries of phenol as changed pH using HLB cartridge (Applied to 200 mL of sample spiked with 0.5 ng of phenol)

pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10
66.0%	83.8%	72.3%	76.6%	73.0%

하였으며, HLB에서는 거의 모든 용매에서 80%이상을 나타내었으나, 메탄올이 가장 높았다. 따라서 회수율도 좋고 사용하기 편리한 메탄올을 용출용매로 선정하였다.

용리액으로 선정된 methanol을 이용하고 본 연구에 적당한 카트리지를 정하기 위하여 Sep-pak tC₁₈ cartridge와 Oasis HLB cartridge 2종(60 mg과 200 mg)을 이용하여 회수율 실험을 하였다. 활성화 시킨 cartridge에 phenol 표준용액을 5.0 ng을 첨가하고 methanol 5 mL로 용리시켜 분석하였다. 그 결과를 tC₁₈를 사용한 경우는 회수율이 10.8±2.9% (n=3)로 낮게 나타나 본 연구에는 사용할 수 없었다. HLB cartridge 경우 두 종류 cartridge 모두에서 100%의 회수율을 보여 본 연구에 사용하기에 적합한 것으로 판단되었다.

시료 고체상 추출에 의한 농축시 pH의 영향을 알아보기 위하여 pH 2~10까지 단계별로 추출 분석하여 본 결과를 Table 4에 나타내었다. 보통 수질시료를 분석할 때 시료를 채취하는 과정은 최소한으로 하는 것이 바람직하다. 따라서 분석하는 화합물의 함량은 pH의 영향이 가장 중요하다고 알려져 있다. 표에 나타난 바와 같이 pH 4일 때 회수율 83%를 정점으로 감소하는 경향을 나타내어 다른 문헌²⁾의 결과와도 일치함을 알 수 있었다. 이러한 결과를 토대로 하여 실제 시험법에서는 시료 채취시 인산(1+10)을 가지고 pH를 3으로 조절한 후 실험실로 옮겨서 고체상 추출법 이용 시료를 정제 및 농축하여 분석 하였다.

수질중에 미량으로 존재하는 페놀을 분석하기 위하여 많은 농축이 필요하며 시료량이 많을 경우에는 카트리지에 흡착되었던 물질이 용리되는 일이나 분석효

율을 저하시키는 원인이 된다. 본 연구에서 적당한 카트리지를 선정하기 위하여 카트리지의 고체상의 양에 따라, 분석하는 시료량에 따른 추출효율의 변화를 살펴 보았다. 카트리지의 용량이 60 mg과 200 mg인 것을 사용하고 시료량을 300 mL에서 1500 mL까지 변화시키면서 회수율의 분석하여 그 결과를 Table 5에 나타내었다.

페놀 표준용액을 이용하여 각 용액에 5.0 ng 씩을 첨가하여 카트리지에 주입한 후 용리시켜 분석하였다. 시험용액의 부피가 60 mg 카트리지는 500 mL, 200 mg은 1000 mL를 넘으면 흡착된 페놀이 용출되어 회수율이 떨어지는 것으로 시험결과에 나타났다. 실제 시료의 분석시 페놀의 함량에 따라 시료량을 적절히 변화시켜 재 용리되는 것을 막아야한다.

고체상에 흡착된 페놀을 용리시키는 용매의 최적량을 측정하기 위하여 페놀 5.0 ng을 주입한 후 용출용매를 1 mL씩 순차적으로 받아서 분석하였다. 분석결과 4 mL까지의 용리액에서 90%이상 용출되었다. 이러한 결과에 따라 본 실험에서는 메탄올 5 mL를 사용하여 분석물질을 용리시키고 질소기체를 이용하여 1 mL로 농축하여 시험용액으로 하였다.

이와 같은 시험결과를 모두 고려하여 본 연구에서는 HLB 3 cc/60 mg cartridge를 사용하고 시료량은 1 L 이내로 하여 Scheme 1의 시험법에 따라 페놀을 전처리하여 분석하는 방법을 확립하였다.

3.4. 분석방법의 신뢰도

본 연구에서 확립한 고체상추출법을 이용한 HPLC 분석방법의 신뢰도를 확인하기 위하여 농도가 0.5 µg/mL인 페놀 표준용액을 증류수에 첨가하여 Scheme 1의 방법에 따라 5회 반복하여 실험하였으며, 그 결과 전체적인 회수율은 86~89%±1.2 (평균 87.0%, n=5)로 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

또한 페놀의 농도에 따른 정량성을 알아보기 위해 페놀의 첨가량을 1.0 ng~10 ng 범위에서 변화시키면서 Scheme 1의 방법에 따라 정제 농축 분석을 하였다.

Table 5. Recoveries of phenol at changing sample volumes according as sorbent amounts

Cartridge	HLB 3 cc/60 mg cartridge		
Sample Volume	300 mL	500 mL	1000 mL
Recovery±SD (%)	87.1±3.1	85.2±2.3	77.1±5.3
Cartridge	HLB 6 cc/200 mg cartridge		
Sample Volume	500 mL	1000 mL	1500 mL
Recovery (%)	86.0±2.8	91.6±3.3	82.3±5.4

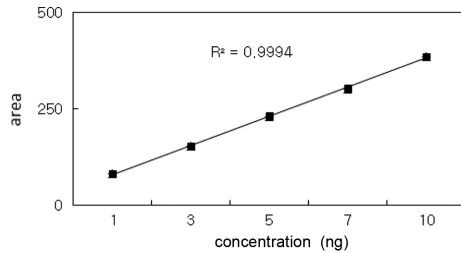


Fig. 5. Calibration curve for phenol.

분석결과 회수율은 $89.9 \pm 7.1\%$ ($n=3$)이었고, 이때에 상관계수 $R^2=0.999$ 로 좋은 직선성 및 정량성도 있음을 확인할 수 있었다(Fig. 5). 이와 같은 결과를 종합하여 볼 때 본 연구에서 설정 확립한 Scheme 1에 나타낸 페놀분석법은 실제로 수질시료에 적용하여 분석할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

내분비계장애물질 및 priority pollutants의 전구물질이면서 살균소독제로 많이 사용되는 페놀은 그 독성 및 환경지속성 때문에 앞으로 더 엄격한 규제가 이루어 질 것이며, 이를 위해 정확한 분석법이 필요할 것이다. 본 연구에서는 수질시료에 대하여 정제 농축하는 전처리 방법으로 카트리지를 사용하는 고체상추출법을 이용하고, HPLC/FLD 및 HPLC/MSD법을 이용하여 분리 정량하는 분석방법을 확립하였다.

1. 페놀의 추출 및 농축방법으로 고체상 추출법을 사용하였고, 용출용매로는 회수율 뿐 만 아니라 독성 및 차후의 응용성 등을 고려하여 메탄올을 선정하였으며, 용출용매량은 5 mL, 카트리지는 Oasis™ HLB (60 mg/3 cc)를 사용하였다.

2. 본 연구에서 확립한 분석방법의 신뢰도를 확인하기 위한 회수율 실험결과 86.0~89.0% (평균 87.0%, RSD=1.2% ($n=5$))으로 좋은 결과를 얻을 수 있었다. 정량성과 직선성을 나타내는 상관계수는 0.999으로 정량범위에서 좋은 직선성을 나타내었다.

3. HPLC/FLD와 HPLC/MSD의 분석법을 비교한 결과 검출한계는 0.05 ng과 0.4 ng으로 나타나 형광검출기에서 더 낮게 나타나 일상적인 분석법으로 사용할 수 있음을 확인 할 수 있었으며, 매트릭스(방해물질)

가 복잡한 시료에서는 질량분석기를 이용한 방법으로 정확한 분석을 할 수 있는 시험방법을 확립하였다.

References

1. E. Gonzalz-Toledo, M. D. Prat and M. F. Alpendurada, *J. Chromatogr. A*, **923**, 45-52 (2001).
2. R. Wissiack, E. Rosenberg and M. Grasserbauer, *J. Chromatogr. A*, **896**, 159-170 (2000).
3. Ministry of Envirmnet, "Integrated Environmental Law", Daeyang Press, 2001.
4. N. Masque, M. Galia, R. M. Marce and F. Borrull, *J. Chromatogr. A*, **771**, 55-61(1997).
5. M. Kawaguchi, K. Inoue, M. Yoshimura, R. Ito, N. Sakui and H. Nakazawa, *Anal. Chim. Acta*, **505**, 217-222 (2004).
6. J. Pastsias and E. Papadopoulou-Mourkidou, *J. Chromatogr. A*, **904**, 171-188 (2000).
7. P. Lee Ferguson, C. R. Iden and B. J. Brownawell, *Anal. Chem.*, **72**, 4322-4330 (2000).
8. P. D. McDonald and E. S. P. Bouvier, "Solid phase extraction application guide and bibliography", 6th Eds., Waters, Milford, Massachusetts, USA. 1995.
9. P. Pocerull, R. M. Marce, F. Borrull, J. L. Bennal, L. Toribio and M. L. Serna, *J. Chromatogr. A*, **755**, 67-74 (1996).
10. A. Penalver, E. Pocerull, F. Borrull and R. M. Marce, *J. Chromatogr. A*, **953**, 79-87 (2002).
11. D. Barcelo and M. C. Hennion, *Anal. Chim. Acta*, **318**, 1-41 (1995).
12. V. Pichon and M. C. Hennion, *J. Chromatogr. A*, **665**, 269-281 (1994).
13. EPA Method 8041, "Phenols by Gas chromatography : Capillary column technique", Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1996.
14. An Venmeulen, Karien Welvaert and Joeri Vercammen, *J. Chromatogr. A*, **1071**, 41-46 (2005).
15. H. Bagheri and A. Saber, S. R. Mousavi, *J. Chromatogr. A*, **1046**, 27-33 (2004).
16. D. Puig and D. Barcelo, *J. Chromatogr. A*, **733**, 371-381 (1996).