

جداسازی و شناسایی سموم ارگانوکلره و ارگانوفسفره در آب تالاب انزلی به کمک دستگاه GC/MS Ion Trap

● پرویز سلیمانی و غلامرضا امینی رنجبر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال
تاریخ دریافت: مرداد ماه ۱۳۷۹ تاریخ پذیرش: دی ماه ۱۳۷۹

✓ Pajouhesh & Sazandegi, No 50
PP:76-80

Separation and identification of organochlorine and organophosphorus compounds in the Anzali lagoon water by GC/MS Ion Trap system

By: Parviz Soleimani (MSC) Gholam Reza Amini Ranjbar (Ph.D) Islamic Azad University Branch; North Tehran.

Organochlorine and organophosphorus compounds are the most important of environmental pollutants. Organochlorine compounds are more stable than organophosphorus compounds in water and temperature relatively. The environmental effects of organochlorine and organophosphorus compounds, are clear for all people. Some of them are destructive and fatal so that, their production, uses, storage, development and destruction are under control of interna-

tional organizations such as UN and EPA. Many techniques are suggested for extraction of organochlorine and organophosphorus compounds in water. In this research work, the liquid - liquid extraction (LLE) and liquid - liquid microextraction were used for extraction of organochlorine and organophosphorus compounds. GC/MS-Ion trap system with two ionisation sources (EI and CI) was used for separation and identification of mentioned compounds. Selected Ion Monitoring (SIM) technique was used for more confirmation too. Three locations in the Anzali lagoon water were selected for sampling and after chemical treatments and analysis many organochlorine and organophosphorus compounds were detected and identified by ion trap system. Key words: organochlorine organophosphorus analysis, GC/MS Ion Trap, Iranian Anzali Lagoon.

چکیده

ترکیبات ارگانوکلره و ارگانوفسفره از مهم‌ترین آلاینده‌های زیست محیطی می‌باشند. ترکیبات ارگانوکلره در مقابل دما و تجزیه شدن در آب پایدارتر از ترکیبات ارگانوفسفره می‌باشند. روش‌های متعددی جهت استخراج به منظور شناسایی این گونه ترکیبات در آب پیشنهاد شده است. در این کار تحقیقاتی روش استخراج مایع - مایع و استخراج میکرومایع - مایع به کار گرفته شده است. دستگاه طیف سنجی جرمی تله یونی متصل به کروماتوگرافی گازی و دو روش یونیزاسیون بمباران الکترونی^۱ و یونیزاسیون شیمیایی^۲ برای جداسازی و شناسایی ترکیبات ارگانوکلره و ارگانوفسفره استفاده کرده است. همچنین روش مشاهده یون انتخابی جهت تأییدیه به کار گرفته شده است. سه محل (شرق، غرب و مرکز) تالاب انتخاب و عمل نمونه برداری صورت پذیرفت. بعد از استخراج و آنالیز نمونه‌ها تعداد زیادی از ترکیبات ارگانوکلره و ارگانوفسفره به کمک دستگاه طیف سنج جرمی تله یونی مورد جداسازی و شناسایی قرار گرفتند.

کلمات کلیدی: سموم ارگانوکلره و ارگانوفسفره، دستگاه طیف سنج جرمی تله، تالاب انزلی ایران

دریاهای، نشت مواد نفتی ناشی از حوادث مربوط به نفتکش‌ها و سکوهای نفتی، زباله‌های اتمی و عوامل طبیعی نظیر طوفانها، گرد و غبار، آتشفشانها و مواد زائد ناشی از ارگانیزمهای دریائی آثار مخربی را بر اکوسیستم دریائی به جای می‌گذارند. بنابراین آلودگی دریاهای عبارت از وارد نمودن مستقیم یا غیر مستقیم مواد یا انرژی به داخل محیط دریائی توسط بشر می‌باشد که در نتیجه آن آثار زیانباری نظیر مرگ و میر آبزیان، به خطر انداختن زندگی بشر، اختلال در فعالیت‌های دریائی، شامل ماهیگیری، آسیب رسانی به کیفیت آب دریا و آلودگی سواحل تفریحی را به دنبال خواهد داشت (۱).

ترکیبات ارگانوکلره و ارگانوفسفره به عنوان مهم‌ترین آلاینده‌های زیست محیطی محسوب می‌شوند. پایداری ترکیبات ارگانوکلره نسبت به

نفتی و سموم کشاورزی می‌تواند هر یک باعث به هم زدن اجزای طبیعی اکوسیستم تالاب گردیده و تغییرات نامطلوب محیط زیست را به وجود آوردند و نهایتاً باعث اختلال در سلامتی و رشد، تکثیر، رفتار، فرایندهای متابولیکی و فیزیولوژیکی گردند. در گذشته آلودگی آنها به شدت وضعیت حال نبوده ولی با بالا رفتن سطح بهداشت عمومی و وارد شدن صدها ترکیب شیمیائی توسط صنایع و سمومی که به منظور مبارزه با آفات گیاهی و ورود قسمتی از آنها به صورت فاضلاب به آبهای طبیعی موضوع آلودگی را به اندازه‌ای حاد و پیچیده کرده که با توجه به تکنولوژی پیشرفته صنعت تصفیه آب و فاضلاب گاهی نمی‌توان کلیه آثار آلودگی را از آبهای آلوده جدا نمود. پسابهای صنعتی زباله‌های شهری، تخلیه آب توازن و شستشوی کشتی‌ها به داخل

تالاب انزلی یکی از مهم‌ترین تالابهای بین‌المللی و ملی محسوب می‌شود. این تالاب از جهت اکولوژی بسیار حائز اهمیت است و به عبارت دیگر می‌تواند به عنوان محل تکثیر و تولید مثل طبیعی گروه‌های کثیری از ماهیان مختلف دریائی می‌باشد. همچنین جهت مطالعات علمی و اکولوژی تنوع زیستی گونه‌های مختلف مورد بررسی قرار می‌گیرد، آلودگی آب تالاب انزلی یکی از مسائل روز و مهم آن منطقه است. آلاینده‌های مختلفی از قبیل ترکیبات هیدروکربنهای

گردید. الکتروفورز موئین^۴ (CZE) تکنیک جدید و توانمندی است که در سالهای اخیر با کاربردهای مربوطه در آنالیز استفاده زیادی از آن شده است (۵). در زمینه استخراج این گونه ترکیبات نیز روش های متعددی ارایه شده است. از جمله می توان روش استخراج مایع - مایع (۴، ۷ و ۹)، استخراج به کمک فاز جامد (۷) و استخراج به کمک روش^۵ SPME (۴، ۷ و ۹) و همچنین استخراج به کمک سیال فوق بحرانی صورت می گیرد که به لحاظ قابل دسترس بودن و ساده بودن از روش استخراج مایع - مایع استفاده گردید (۸).

مواد و روشها

الف - روشهای آزمایشگاهی ب - مطالعه دستگاهی

الف: کلیه مراحل نمونه برداری و استخراج طبق روش استاندارد شماره D ۵۱۷۵ D ۵۸۱۲ انجام گرفته و براساس متد شماره ۵۰۵ آژانس حفاظت زیست آمریکا (US. EPA) صورت پذیرفته است (۱۰). مزاحمت هائی که در این آزمایش به چشم می خورد سعی شده به حداقل رسانده شود که تعدادی از آنها عبارتند از:

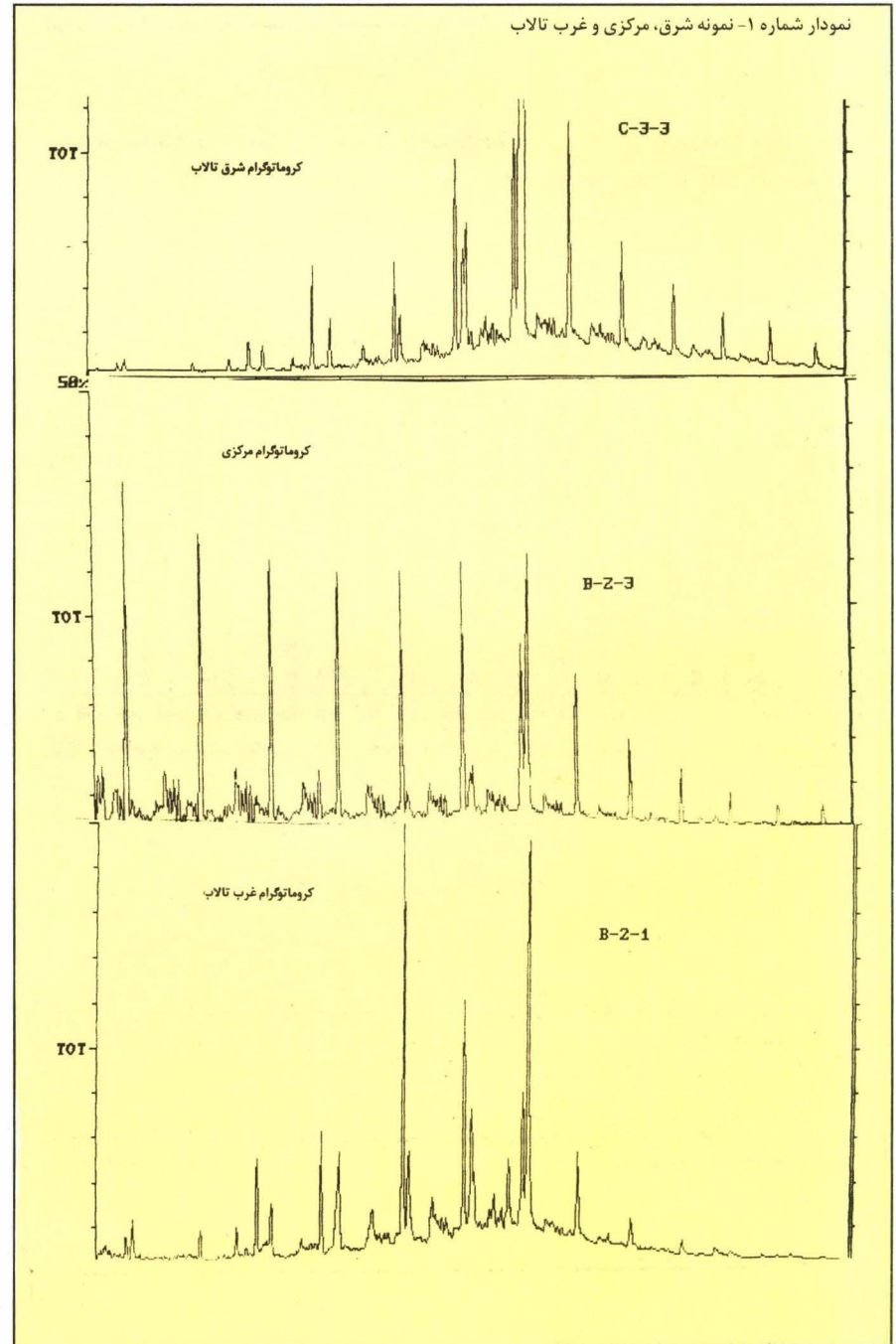
مزاحمت ها ممکن است بر اثر آلوده شدن حلال و معرف ها و شیشه آلات و دیگر لوازم به وجود آیند. استفاده از حلال و معرف های کاملاً خالص این مزاحمت ها را به حداقل می رساند چون از حلال هائی با درجه خلوص بالا استفاده گردید. غالباً استرهای فتالات که از پلاستیکها و رنگها و دیگر موارد آزمایشگاهی به وجود می آیند در کروماتوگرافی ظاهر می شوند.

مزاحمت های آلودگی نیز در ارتباط با عمل استخراج و همچنین سرنگ تزریق نمونه مخصوصاً وقتی که مقدار آنالیت بسیار کم باشد باید رعایت شود. از طرفی سعی شده حلال به کار رفته برای استانداردها و شادها و برای نمونه ها یکسان باشد. نکته دیگر این که تا حد امکان انتقال نمونه از ظرف به ظرف دیگر کمتر صورت پذیرفت تا خطاها و آلودگی به حداقل خود برسد. ظروف نمونه برداری قبلاً شسته شده و با حلال استون کاملاً خشک گردید. لازم به ذکر است که از ظروف شیشه ای دودی جهت جلوگیری از فتولیز نمونه ها استفاده گردید و از مکان های اول تالاب قسمت شرقی آن که به نام آب بندان اکبر ثابت (نمونه اول) و قسمت مرکزی تالاب، پاشارو، روبروی رودخانه هند خاله (نمونه دوم) و سومین بخش مربوط به غرب تالاب، آبکنار، پادگان شهید شاپریان - دکل سپاه (نمونه سوم) که قبلاً برای نمونه گیری در نظر گرفته شده بود عمل نمونه برداری صورت گرفت. مقداری از حلال دی کلرومتان به عنوان نگهدارنده با آنها اضافه گردید و در یخچال آزمایشگاه نگهداری شد. لازم به یادآوری است که حلال های به کار رفته از درجه خلوص بالای تجزیه ای برخوردار بودند.

روش اول: مقدار ۳۵ میلی لیتر از نمونه را با ۲ میلی لیتر حلال دی کلرومتان مخلوط کرده و عمل استخراج به کمک دستگاه Shaker و زمان ۳۰ دقیقه انجام گرفت. بدیهی است که مقدار کمی (۶ گرم) نمک طعام به محلول اضافه نموده تا قطبیت محلول اضافه گردد. فاز آلی را از آبی جدا کرده و با جریان گاز هلیوم آن را تغلیظ نموده و نهایتاً یک میکرولیتر از فاز آلی را به دستگاه تزریق

گرفته عمدتاً به روش کروماتوگرافی گازی ختم می شود، یعنی با داشتن استاندارد محدودی از ترکیبات می توان تعدادی از ترکیبات ارگانوفسفوره و ارگانو کلره را شناسایی نمود. لازم به ذکر است که در این کار تحقیقاتی سعی شده از روش اسپکتروسکوپی استفاده گردد. همانطور که گفته شد متداولترین روشهای انتخابی برای تعیین باقیمانده سموم و متابولیت های آنها در آب و روش های کروماتوگرافی است (۵). با تجاری شدن دستگاه های کروماتوگرافی و کروماتوگرافی مایع، کروماتوگرافی لایه نازک^۳ (TLC) که از قبل استفاده می شد عملاً متوقف

ارگانوفسفوره بسیار زیاد می باشد. ولی اثرات زیست محیطی ترکیبات ارگانوفسفوره به مراتب خطرناکتر از ترکیبات ارگانو کلره خواهند بود. این ترکیبات به عنوان سموم در کشاورزی به طور وسیعی استفاده می شوند (۲) که باعث آلوده شدن آب رودخانه ها و نهایتاً سرازیر شدن آنها به تالاب و آلوده شدن تالاب را به دنبال خواهند داشت. لازم به ذکر است که مصرف سالیانه سموم در ایران بسیار زیاد بوده و حدود ۲۰ تا ۳۰ هزار تن در سال می شود. روش های متعددی جهت آنالیز این گونه ترکیبات ارائه شده است ولی آنچه که در ایران صورت



می‌نمائیم تا عمل جداسازی و شناسایی صورت گیرد. لازم به ذکر است این روش به علت کم مصرف نمودن حلال از مزیت خوبی برخوردار است.

روش دوم: مقدار ۱۰۰۰ میلی لیتر از نمونه‌اولی را با ۴۰ میلی لیتر حلال نرمال هگزان مخلوط کرده و به مدت ۳۰ دقیقه عمل استخراج انجام گرفت. لازم به ذکر است که عمق آب ۱/۲ متری از سطح بوده که از سطح وسط و ۲۰ سانتی متری مانده به عمق یکف مرداب را نمونه‌برداری کرده و با هم مخلوط نموده سپس یک لیتر که نمایانگر همه سطوح آب می‌باشد برداشته و عمل استخراج صورت پذیرفت. بدیهی است که هدایت الکتریکی (EC) برای نمونه فوق (ms/cm) ۰/۹ اندازه‌گیری شده است. دمای آب مخلوط ۱۰/۴ سانتی گراد گزارش گردید. همچنین این روش را برای نمونه دومی که مربوط به مرکز تالاب می‌باشد اعمال گردید و هدایت الکتریکی ۰/۳۴ ms/cm و دمای آن ۹/۴ سانتی‌گراد گزارش گردید. برای نمونه سوم که شرق تالاب را در بر می‌گیرد هدایت الکتریکی ۰/۳۶ ms/cm و دمای مخلوط ۹ درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری گردید.

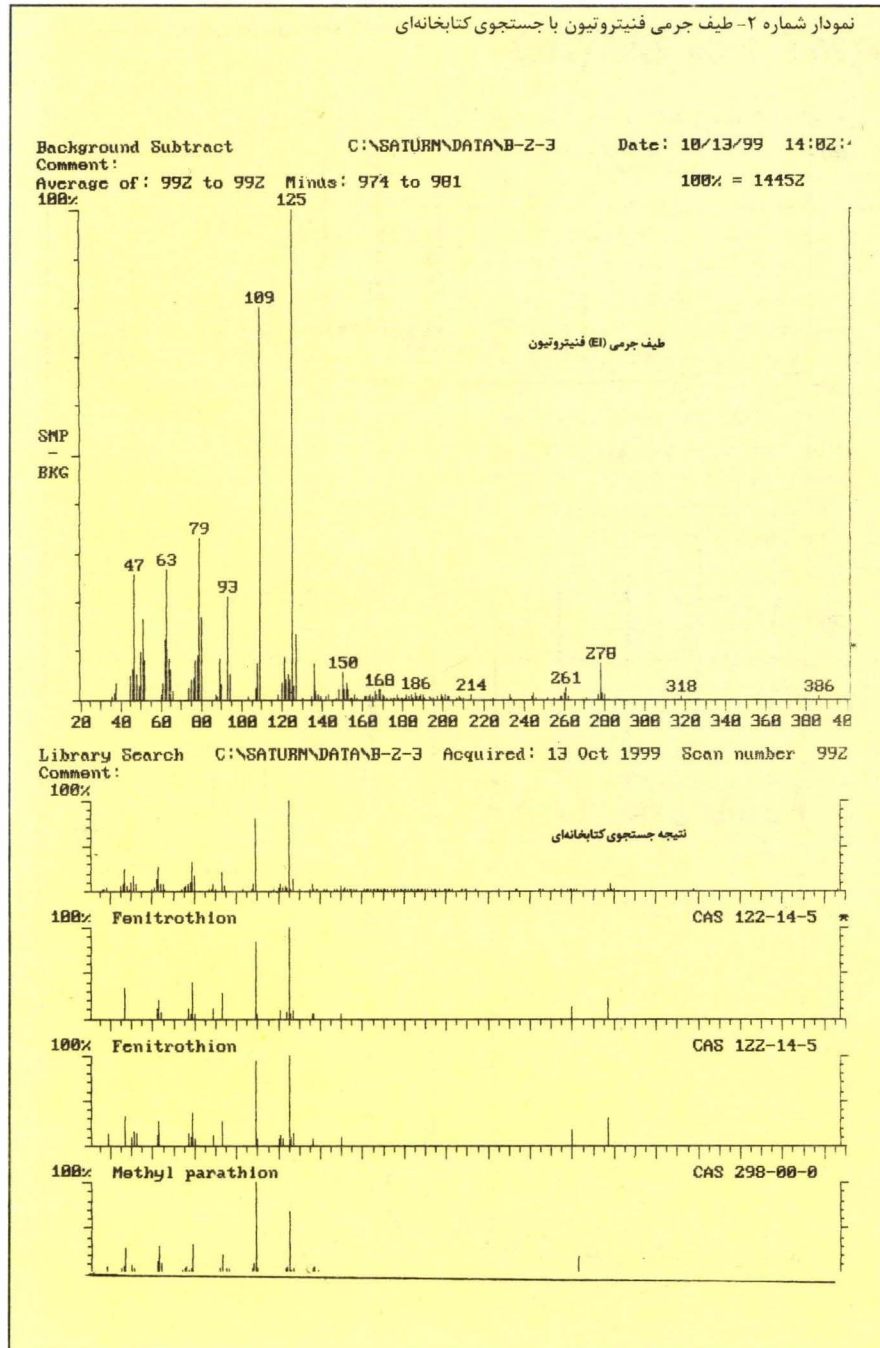
ب- مطالعه دستگاهی: جهت آنالیز ترکیبات ارگانوکلره و ارگانو فسفره از دستگاه GC/MS استفاده گردید. دستگاه GC/MS از نوع چهار قطبی (کوادرابل) ساخت کارخانه FINNIGAN-MAT مدل INCOS50 با انرژی الکترونی ۷۰ الکترون ولت و سرعت طیف نگاری یک ثانیه می‌باشد دستگاه فوق مجهز به ستون کروماتوگرافی گازی (FUSED SILICA CAPILLARY COLUMN) با درجه قطبیت کم DB-5 بوده که طول آن ۳۰ متر و قطر داخلی ۰/۲۵ میلیمتر و ضخامت لایه ۰/۲۵ میکرومتر و گاز حامل هلیوم بوده است. شرایط دما برنامه‌ای بدین صورت بود که دمای اولیه ستون ۵۰ و دمای نهائی آن ۲۸۰ که با سرعت ۵ درجه بر دقیقه و دمای محل تزریق ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد اعمال گردید.

دستگاه دومی که بسیار دقیق و حساس می‌باشد و عمدتاً برای آنالیز ترکیبات بسیار ناچیز (Trace) به کار می‌رود و دستگاه ION TRAP مدل SATURNII نام دارد. در این سیستم انرژی الکترونی ۷۰ الکترون ولت و سرعت طیف نگاری یک ثانیه در نظر گرفته شده است. این دستگاه بسیار حساس و دقیق و از حد آشکارسازی بالائی برخوردار می‌باشد به طوری که می‌تواند فمتوگرم (10^{-15} گرم) را آشکار نماید. دستگاه فوق مجهز به ستون موئین با قدرت تفکیک بالا از نوع CPSIL - ۱۹ به طول ۳۰ متر و قطر داخلی ۰/۲۵ میلیمتر و ضخامت ۰/۲۵ میکرومتر و گاز حامل هلیوم با جریان ۲ میلی لیتر در دقیقه بوده است. نوع تزریق در هر دو سیستم از نوع غیر انشعابی بوده چون این تکنیک برای تشخیص و شناسایی ترکیبات بسیار ناچیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. بدیهی است که کروماتوگرافی گازی برای همه آفت‌کش‌ها مناسب نمی‌باشد چون بعضی از ترکیبات دارای فراریت کم و یا اینکه از لحاظ حرارتی ناپایدار می‌باشند. لذا در چنین مواردی باید از دستگاه کروماتوگرافی مایع استفاده نمود. برای مثال آفت‌کش پاراکوات و دی‌کوات و پلی‌گلی فسفات را نمی‌توان با کروماتوگرافی گازی آنالیز نمود. البته مشتق سازی نظیر سیلیله کردن و متیله کردن و غیره می‌تواند نقطه جوش ترکیبات را کاهش داده و انجام آنالیز کروماتوگرافی گازی را میسر سازد.

بحث

دو روش بمباران الکترونی و یونیزاسیون شیمیایی و همچنین روش مشاهده یون انتخابی جهت ترکیبات به کار برده شده است. لازم به ذکر است که در روش بمباران الکترونی مولکول به یونهای جز جز شده تبدیل می‌گردد. اما در روش یونیزاسیون شیمیایی با کاربرد یک گاز واکنش‌گر (سه گاز مشهور واکنش‌گر عبارتند از متان، ایزوبوتان و آمونیاک می‌باشند) که در این کار تحقیقاتی گاز ایزوبوتان استفاده گردیده است و مولکول مورد نظر با گاز واکنش‌گر وارد واکنش می‌گردد و نهایتاً یونهای M^{+1}

با شدت بسیار زیاد ظاهر می‌شود که معمولاً پیک پایه را به خود اختصاص می‌دهند (۳). یونهای دیگری که به یونهای اضافی مشهورند که بستگی به گاز واکنش‌گر دارد مثلاً اگر ایزوبوتان به کار گرفته شود یون M^{+41} به وجود می‌آید که به راحتی به وجود جرم ملکولی می‌توان پی برد. شکل (۸) کروماتوگرام سه نمونه قسمت شرق (a) مرکزی (b) و غرب تالاب (c) را نشان می‌دهد. با یک نگاه ظاهری می‌توان متوجه شد که درصد ترکیبات در هر سه نمونه با هم متفاوت خواهند بود. آنچه جالب توجه است این است که قسمت اعظم آلودگی در هر سه



داده شده است. شکل ۲ حال برای این که اثبات کنیم که آیا آن طیف به ترکیب فنیتروتیون مربوط می‌گردد یا خیر راههای متعددی وجود دارد که یکی این که استاندارد آن ترکیب موجود باشد و دوم این که طیف جرمی فنیتروتیون تفسیر شود و سوم این که از سیستم جست و جوی کتابخانه‌ای استفاده گردد. لذا عمدتاً سیستم جست و جوی کتابخانه‌ای مورد استفاده قرار گرفت (۹). اگر به جستجوی کتابخانه‌ای طیف مورد بحث توجه شود متوجه خواهید شد که هر سه نتیجه آن ترکیب فنیتروتیون خواهد بود. اما مساله مهم اینجاست که آیا جرم مولکولی طیف مورد نظر چه عددی می‌باشد؟ بهترین روش برای تعیین جرم مولکولی استفاده از روش یونیزاسیون شیمیایی است. اگر به طیف یونیزاسیون شیمیایی آن توجه شود شکل ۳ مشاهده خواهید کرد که یون شبه مولکولی (۲۷۸) با شدت فراوان ظاهر خواهد شد که از روی آن به وجود جرم مولکولی یعنی ۲۷۷ پی خواهد برد. روش سومی که در این کار تحقیقاتی به کار گرفته شد و مشاهده یون انتخابی (SIM) می‌باشد. اگر به کروماتوگرام شکل (۴) مراجعه شود مشاهده خواهید کرد که در زمان بازداری ۳۲ و ۱۵ دقیقه پیک مربوط به یون ۲۷۸ ظاهر خواهد شد به عبارت دیگر زمان بازداری در کروماتوگرام اصلی و یون کروماتوگرام یون کروماتوگرام یکسان خواهند بود. اگر به کروماتوگرام نمونه شرق تالاب توجه شود ترکیب متیل پارانتیون ظاهر شده که طیف جرمی آن در شکل ۳ نشان داده شده است. در اینجا نیز این مساله مطرح می‌شود که جرم مولکولی ۲۶۴ به وجود جرم مولکولی یعنی ۲۶۳ پی برد. به‌طور کلی با گرفتن طیف بمباران الکترونی یونیزاسیون شیمیایی و روش مشاهده یون انتخابی و استفاده از سیستم جست و جوی کتابخانه‌ای ترکیبات متعددی مورد جداسازی و شناسایی قرار گرفتند.

پیشنهادات

- برای جداسازی ترکیبات ارگانوکلره و ارگانوفسفره پیشنهاد می‌شود که از روش استخراج میکرو مایع - مایع استفاده شود.
- توصیه می‌شود که برای جداسازی ترکیبات ارگانوکلره و ارگانوفسفره از ستونهای با قطبیت متوسط نظیر DB-5 استفاده شود.
- جهت استفاده سموم باید از علوم و فنون پیشرفته استفاده گردد.
- کلیه سموم دفع آفات باید تحت نظارت وزارت کشاورزی و سازمان محیط زیست قرار گیرد.
- پیروی از قوانین بین‌المللی مارپل (Marpol) جهت کاهش آلودگی دریا و اقیانوسها.
- جلوگیری و ممانعت از تخلیه فاضلابهای بهداشتی و شهری و صنعتی به حوضه آبریز خزر و سواحل دریا.

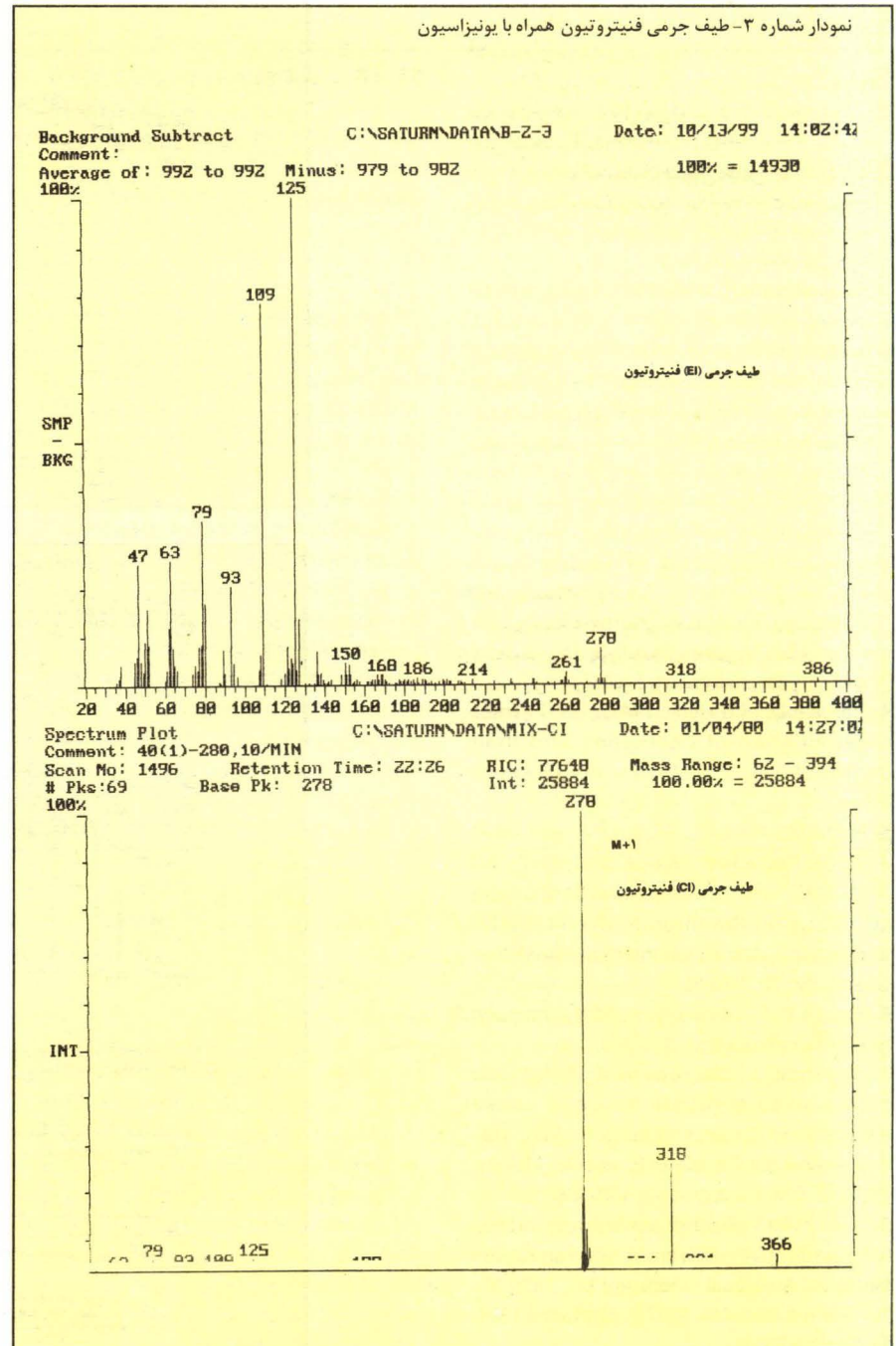
نتیجه گیری

با انجام این کار تحقیقاتی نتایج زیر ارائه می‌گردد:
- اصولاً کار تحقیقاتی انجام گرفته را می‌توان به عنوان ارائه طریق و متدولوژی برای جداسازی و شناسایی ترکیبات ارگانو کلره و فسفره در نظر گرفت و چون تمام کارهای انجام گرفته در ایران مورد جداسازی و شناسایی

امر را نمای کروماتوگرام مربوطه بیان می‌کند و نیازی به اندازه‌گیری کمی نمی‌باشد. ولی آنچه مسلم است هدف ما هیدروکربن‌ها نیست بلکه جداسازی و شناسایی ترکیبات ارگانوکلره و ارگانوفسفره می‌باشد. اگر به کروماتوگرام قسمت مرکزی تالاب توجه شود مشاهده خواهید کرد که طیف جرمی بمباران الکترونی فنیتروتیون با جرم مولکولی ۲۷۷ (در طیف مربوطه جرم ۲۷۸ ظاهر شده که علت آن به خاصیت دستگاه تله یونی ION TRAP می‌باشد) (۹) که معمولاً یک واحد جرمی بیش از جرم مولکولی مورد انتظار نشان می‌دهد) نشان

نمونه به آلودگی نفتی مربوط می‌شود و تقریباً تمامی پیکهای موجود در کروماتوگرامها نشان دهنده هیدروکربن‌های آلیفاتیک خواهند بود مخصوصاً اگر به قسمت مرکزی تالاب یعنی نمونه دوم توجه شود خواهید دید که هیدروکربن‌های آلیفاتیک نفتی هر یک با ۱۴ واحد جرمی (CH₂) از یکدیگر اختلاف دارند و یک الگوی خاصی را ظاهر می‌کنند. در صورتی که در دو قسمت دیگر این الگو کمتر مشاهده می‌شود. نتیجه گیری می‌شود که قسمت مرکزی تالاب از آلودگی هیدروکربن‌های آلیفاتیک بیشتری برخوردار است. این

نمودار شماره ۳ - طیف جرمی فنیتروتیون همراه با یونیزاسیون



مواد به کمک کروماتوگرافی گازی و داشتن استاندارد آنها صورت پذیرفته ولی کار فوق ارائه طریق می‌باشد.

- به کمک دستگاه GC/MS که مجهز به تکنیک CI باشد

می‌توان ترکیبات بسیار کم را جداسازی و شناسایی نمود.

- در بعضی مواقع دستگاه Ion trap یک واحد

جرمی بیشتر از جرم ملکولی مورد نظر ظاهر می‌کند که این نکته باید مد نظر قرار گیرد.

- قطبیت ستون‌ها موثرین مورد استفاده باید نسبتاً

کم باشد، نظیر DB-5.

- تکنیک SIM به عنوان روش قدرتمندی جهت

شناسایی کیفی و کمی می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد.

- منطقه مرکزی و به ویژه منطقه شرقی تالاب از

آلاینده‌های بیشتری برخوردار است.

- الگوی هیدروکربن‌های نفتی مخصوصاً

هیدروکربن‌های نرمال می‌تواند در شناسایی ترکیبات

نفتی کمک نمایند.

- به علت کم مصرف نمودن حلال، توصیه می‌شود

روش استخراج میکرو مایع - مایع به کار گرفته شود.

ناورقی‌ها

- 1- Electron Impact (EI) بمباران الکترونی
- 2- Chemical Ionization (CI) یونیزاسیون شیمیایی
- 3- Thin Layer Chromatography (TLC) کروماتوگرافی لایه نازک
- 4- Capillary Zone Electrophoresis (CZE) الکتروفورز موئین
- 5- Solid Phase Micro Extraction (SPME) استخراج میکروبیافاز جامد
- 6- Selected Ion Monitoring (SIM) مشاهده یون انتخابی

منابع مورد استفاده

- 1- عباس‌پور مجید، ۱۳۷۱. مهندسی محیط زیست (جلد ۱). انتشارات دانشگاه آزاد اسلامی.
- 2- دبیری مینو، ۱۳۷۵. آلودگی محیط زیست، انتشارات اتحاد.
- 3- سلیمانی پرویز، تقوی مقدم عبدالحسین، سید متین ناصر، ۱۳۷۱. طیف سنجی جرمی، انتشارات پژوهشگاه صنعت نفت و دانشگاه تهران.
- 4- Barcelo D. and Henion M.C., 1997. Trace determination of pesticides and their degradation products in water, Elsevier Press.
- 5- Perze M., Alario J., Vazquez A. and Villen J., 2000. Pesticide residue analysis by off-line SPE and on-line reversed phase LC-GC using the through oven transfer adsorption / desorption interface, Analytical Chemistry, 72, 866-852.
- 6- Baugh P.J., 1993. A practical approach gas chromatography, 381-390.
- 7- Nawrocki J., Dabrowska A., 2000. Low carbon silica sorbents for solid phase extraction, I. Chromatography A., 868, 1-2.
- 8- Berkane K., Caissie G.E. and N. Mallett, 1997. J. Chromatography, 139-386.
- 9- J. Ai., 1997. Solid phase microextraction for quantitative analysis in nonequilibrium situation, Analytical Chemistry 69, 1230-36.
- 10- Annual book of ASTM standards 1997. 11.02, D 3086-8.

