

토양 중의 비휘발성 산성 유기 Priority Pollutants 동시분석에 관한 연구

李承錫 · 朴敎範 · 李石根*

한국화학연구소 분석실
(1993. 11. 18 접수)

Simultaneous Analysis of Semi-Volatile Organic Acid Priority Pollutants in Soil

Seung-Seok Lee, Gyo-Beom Park, and Sueg-Geun Lee*

Chemical Analysis Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
Daejeon 306-606, Korea

(Received November 18, 1993)

요 약. 미국 환경청이 지정한 129종의 priority pollutants 중 11종의 비휘발성 산성 유기화합물을 대상으로 선정하여 토양시료 중의 극미량 분석방법을 연구하였다. 분석방법으로 기체크로마토그래프/질량분석기-SIM(selected ion monitoring)법을 정출방법으로 정하고, 토양시료의 추출 및 농축방법으로 사용한 초음파 추출법(sonication extraction)과 Soxhlet 추출법(Soxhlet extraction)을 비교 연구하였다. 각 화합물의 회수율, 상대표준편차 및 method detection limit를 측정하여 EPA 분석법을 대체할 수 있는지의 가능성을 조사하였다.

ABSTRACT. The simultaneous analysis of 11 semi-volatile organic acid compounds which are listed as priority pollutants by EPA, were performed by GC/MS-SIM(selected ion monitoring). Two extraction procedures, sonication extraction and Soxhlet extraction, were studied as an extraction and concentration method for priority pollutants in soil. Accuracy and precision of the methods were measured by the calculation of mean recovery, mean relative standard deviation, and method detection limit. Finally, limitations and prospects were discussed.

서 론

농약 사용량의 증가와 중화학공업의 발전에 의해 부수적으로 파생되는 현상으로는 유해물질의 잔류 및 방출로 인한 환경오염을 대표적으로 들 수 있다. 대부분의 환경오염물질은 자연상태에서 산화되어 제거되지만 중금속과 유기염소계, PCB(polychlorinated biphenyl)와 같은 화학적으로 안정한 화합물은 생물학적 축적으로 인하여 인체에 치명적인 피해를 주게 된다.

대부분의 선진국가들이 환경오염 문제를 해결하기 위해 환경문제를 담당하는 기관들을 설치하여 대기, 수질 및 토양오염의 방지와 감시를 하고 있다. 특히

미국의 EPA에서 지정한 독성이 큰 priority pollutants에 대해 대기, 수질, 토양 및 산업 폐기물 등이 감시의 대상이며 이들의 감시를 위하여 분석방법의 연구 개발은 최우선적인 일이다.

우리나라에서도 1963년 공해방지법을 공포하고 1978년 7월 1일부터 환경보전법을 시행하고 있지만, 그러나 환경공해물질의 규제치 설정 및 일반적인 환경오염 실태조사는 실행되고 있는 반면에 극미량 priority pollutants 분석에 대해서는 거의 연구가 이루어지지 않고 있는 실정이다. 본 연구실에서는 수질에서 이와 같은 연구를 이미 종결한 바 있으며^{1,2} 이 연구의 계속으로 토양에서 priority pollutants 중

11종의 비휘발성 산성유기화합물들을 대상으로 회수, 추출 및 분석에 대하여 연구하였다. 미국 EPA에서 지정한 priority pollutants는 129종이며, 이중 유기물은 114종이고 무기물은 15종이다. 유기물은 휘발성(volatile)과 비휘발성(semi-volatile)으로 구분되는데, 이때 끓는 점이 200°C 이하이며 물에 대한 용해도가 2% 이하인 물질은 휘발성으로 정의된다³.

토양시료에서 비휘발성 산성 유기화합물들을 추출하는 방법으로는 Soxhlet 추출법⁴⁻⁶과 초음파 추출법^{7,8}이 있다. Soxhlet 추출법은 토양시료를 Soxhlet 추출기에 넣고 16~24시간 동안 용매로 추출한 후 추출액을 무수황산나트륨으로 채워진 컬럼에 통과시켜 수분을 제거한 후 rotary evaporator를 이용하여 농축시키고, 농축된 유기물을 GC/MS-SIM(selected ion monitoring)으로 분석한다. 초음파 추출법은 초음파를 이용해 토양시료에 들어있는 유기물을 용매로 추출한 후 Soxhlet 추출법과 같은 실험 과정을 거쳐 최종적으로 GC/MS-SIM으로 분석하는 방법이다. Soxhlet 추출법과 초음파 추출법으로 토양시료에서 비휘발성 산성유기물의 추출효율성과 회수율을 비교하는 연구⁹⁻¹²가 1980년대 초부터 활발히 이루어지고 있으며 Soxhlet 추출법이 효율성에 있어서 초음파 추출법보다 우위에 있다고 보고되고 있다.

본 연구에서는 토양시료 중 산성유기 화합물들의 분석방법으로 GC/MS-SIM법을 검출방법으로 정하고, 추출 및 농축방법으로 사용한 Soxhlet 추출법과 초음파 추출법을 비교 연구하였다.

실 험

시약 및 기기. 본 연구에 사용한 토양은 Environmental Resource Associates 제품¹³(Cat. No. BSS-56: Semi-volatile blank soil standard)으로 450°C에서 4시간 가열한 후 SEM(Scanning Electron Microscopy)과 XRD(X-ray Diffractometry)로 가열전과 비교하여 토양의 변질이 없음을 확인한 다음 사용하였다¹⁴. 대용(surrogate) 표준물질로는 2-fluorophenol, phenol-d₅와 2,4,6-tribromophenol을, 내부 표준물질로는 1,4-dichlorobenzene-d₄, naphthalene-d₈, acenaphthene-d₁₀ 및 phenanthrene-d₁₀을

Table 1. GC and GC/MS conditions for the acid priority pollutants analysis

	GC	GC/MS
Instrument	Hewlett-packed 5880A	JEOL JMS-DX 303
GC conditions		
Column	PTE-5 capillary 30 m×0.25 mm I.D.	PTE-5 capillary 30 m×0.25 mm I.D.
Carrier gas	He, 1 ml/min	He, 1 ml/min
Type of injection	Splitless	Splitless
Purge time	30 sec	30 sec
Injection volume	1 µl	1 µl
Temperature program		
Start temperature	40°C	40°C
Rate	10°C/min	10°C/min
Final temperature	290°C, 10 min hold	290°C, 10 min hold
Type of detector	FID	-
Injector temperature	260°C	-
Detector temperature	300°C	-
MS conditions		
Mass range	-	35~500 m/z
Scan time	-	1 sec
Type of ionization	-	EI
Electron energy	-	70 eV
Source temperature	-	200°C
Interface temperature	-	260°C

Supelco사로부터 구입하여 냉동실에 보관하여 사용하였다. 유기용매는 모두 잔류농약 분석용(High Purity, Merck, Baxter)으로 메틸렌클로라이드, 아세톤과 메탄올을 사용하였는데 추출용매로 사용한 메틸렌클로라이드와 아세톤은 재증류하여 사용하였다. 추출액 중의 수분을 제거하기 위하여 사용되는 무수황산나트륨(ACS급, Merck)은 400°C에서 4시간 가열하여 사용하였다. 한편 본 연구에서 사용된 기기 및 분석조건은 Table 1과 같다.

실험방법

표준용액의 제조 및 검정곡선의 작성. 각 화합물의 표준용액, 내부 표준용액 및 대용 표준용액을 일정한도로 제조한 후 Teflon병 및 Teflon-lined screw cap의 갈색 유리병에 넣어 -20°C의 냉동실에 보관하였으며, 이 용액을 사용하기 직전 냉동실에서

꺼내어 적합한 농도로 묽혀 사용하였다. 검정곡선을 작성하기 위한 표준검정용액은 사용 당일 제조하였다. 검정곡선은 각 검정용액의 크로마토그램에서 내부 표준물질에 대한 각 화합물의 농도비에 따른 피이크의 면적비로 작성하였다.

토양에 표준물질의 spiking. 토양시료는 500 ml 둥근바닥 플라스크에 100~400 µg/ml의 산성 표준용액 24 ml와 200 µg/ml의 대용 표준용액 24 ml를 가한 다음, 토양이 충분히 적실정도 양의 메틸렌클로라이드를 넣은 후 토양 240 g을 넣어 마개를 막고 잘 흔든 다음 25°C 에서 2주일 동안 방치하였다. 여기서 첨가된 토양을 2주일간 방치한 이유는 다음과 같다. 화합물의 토양에 대한 흡착 정도를 알아보기 위해 화합물을 3개의 blank 토양에 첨가한 후, 표준물질이 첨가된 토양을 1, 2, 4주 방치한 후 건조시킨 다음 추출하여 추출된 화합물의 양을 GC로 비교하였다. 비교 분석한 결과는 차이를 보이지 않았으므로 방치기간이 1주일 이상이면 화합물의 토양에 대한 흡착량이 일정하다고 보고 본 실험에서는 방치기간을 충분하게 하기 위해 2주일간으로 정하였다. 방치 후 마개를 열고 후드에서 자연 건조시킨 토양은 약 4°C 의 냉장고에 보관하면서 필요에 따라 사용하였다.

초음파 추출법. 500 ml의 비커에 산성 표준물질이 첨가된 토양시료 10 g을 넣은 후 추출용매인 아세톤/메틸렌클로라이드(1:1) 용액 100 ml를 가하여 초음파 물중탕에 넣고 1시간 동안 초음파 추출을 한 후 추출액은 약 10 cm 높이의 무수황산나트륨이 들어 있는 pyrex 컬럼을 통과시켜 수분을 제거하였다. 위 과정을 2회 더 반복추출한 후 무수황산나트륨이 들어 있는 컬럼은 최종 추출 후 50 ml 추출용매로 씻어주었다. 수분이 제거된 아세톤/메틸렌클로라이드 추출액은 70°C 수조에서 rotary evaporator를 이용하여 약 0.5 ml로 농축시켜 1.0 ml 메스플라스크로 옮긴 후, 추출용매를 사용하여 최종부피를 1.0 ml로 만들었다. 1.0 ml의 농축액에 4000 µg/ml 내부 표준용액 10 µl를 가한 후 농축액 1 µl를 기체크로마토그래프/질량분석기에 주입하여 분석하였다.

Soxhlet 추출법. Soxhlet 장치의 500 ml 둥근바닥 플라스크에 추출용매인 아세톤/메틸렌클로라이드(1:1) 용액 300 ml와 유리 끓임쪽 2~3개를 가하고

유리 thimble에 산성 표준물질이 첨가된 토양시료 10 g을 넣어 장치한 후 추출회수가 4~6회/시간이 되게 맨틀의 온도를 조절하여 24시간 추출하였다. 추출액은 약 10 cm 높이의 무수황산나트륨이 들어 있는 pyrex 컬럼을 통과시켜 수분을 제거하였고 컬럼은 추출용매 50 ml로 씻어주었다. 수분이 제거된 추출액은 70°C 수조에서 rotary evaporator를 이용하여 약 0.5 ml로 농축시켜 1.0 ml 메스 플라스크에 옮긴 후 아세톤/메틸렌클로라이드를 사용하여 최종 부피를 1.0 ml로 만들었다. 1.0 ml의 농축액에 400 µg/ml 내부 표준용액 10 µl를 가한 후 농축액 1 µl를 기체크로마토그래프/질량분석기에 주입하여 분석하였다.

결과 및 고찰

혼합 표준물질의 분리 및 검정곡선의 작성. 산성화합물과 대용 표준물질들 그리고 내부 표준물질들을 메탄올에 녹여 기체크로마토그래프로 분리하

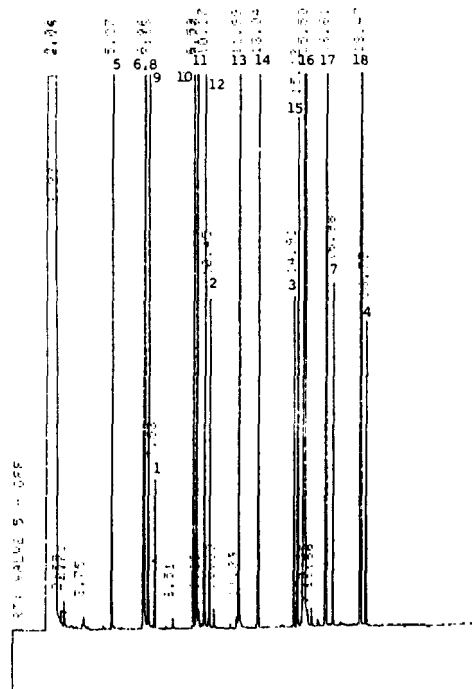


Fig. 1. GC chromatogram of acid and standard compounds. The name of numbered peaks are given in the Table 2.

고 기체크로마토그래프/질량분석기로 확인한 크로마토그램 및 질량스펙트럼은 Fig. 1 및 2와 같다. 본 연구에서 정립한 최적분석조건에서 각각의 산성화합물 그리고 표준물질들은 20분 안에 잘 분리되고 머무름시간 및 질량스펙트럼의 재현성도 양호함을 알 수 있었다. 비록 기체크로마토그래프/질량분석기 크로마토그램상에서 phenol과 phenol-d₅가 겹쳐 나오지만 GC/MS-SIM 방법에 의하면 분리가 되므로

문제가 되지 않았다. 또한 각각의 화합물들은 독특한 토막이온(fragment ion)을 나타내므로 특징이온(m/z)을 선정하여 GC/MS-SIM 방법에 의한 화합물 분석에 사용하였다. GC/MS-SIM 방법에 사용된 산성화합물 그리고 대응 표준물질과 내부 표준물질의 머무름시간 및 특징이온은 Table 2와 같다.

각 화합물의 검정곡선을 작성하기 위하여 각각의 혼합 표준용액을 GC/MS-SIM 방법으로 측정하여

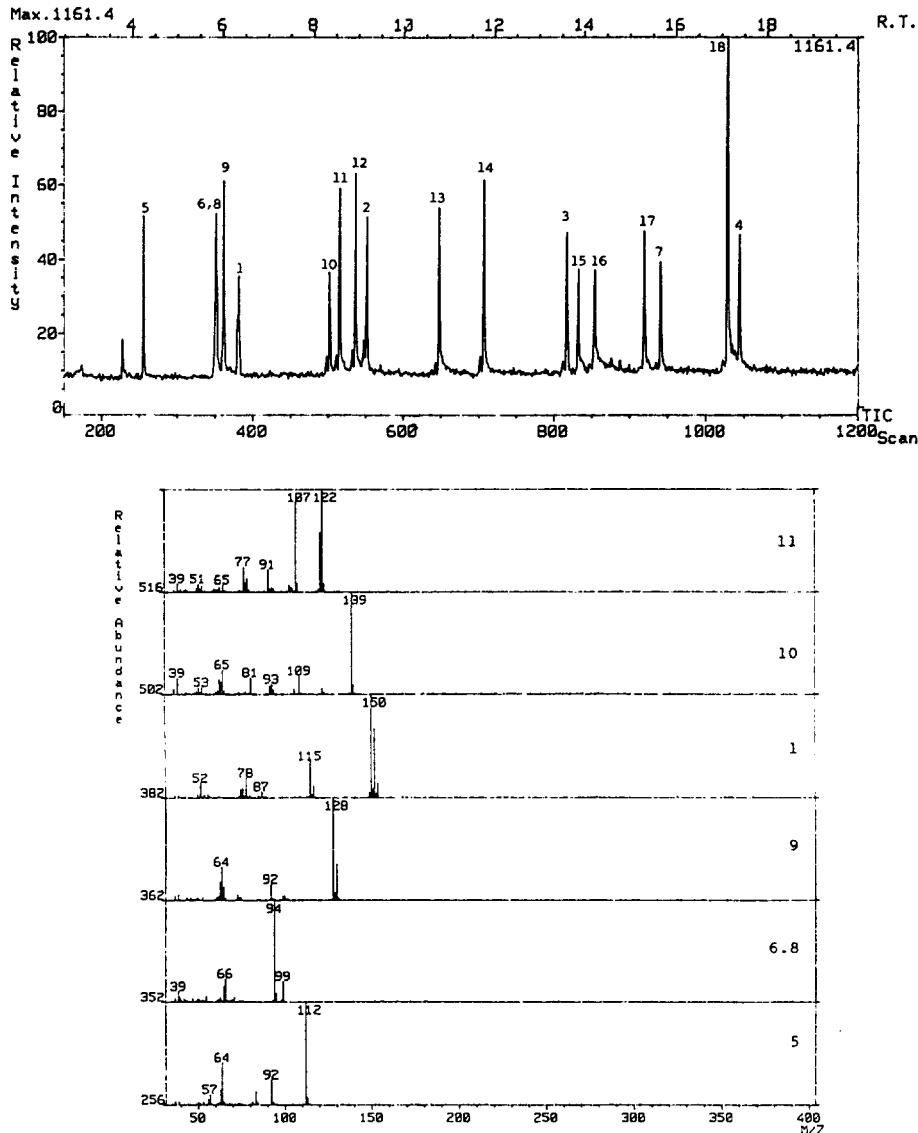


Fig. 2. GC/MS total ion chromatogram and mass spectrum of acid and standard compounds. The name of numbered peaks given in the Table 2.

Table 2. Retention time and quantitation ions for method analytes

Peak No.	Compound	Retention time(min : sec)	Quantitation ion(m/z)
Internal standards			
1)	1,4-dichlorobenzene-d ₄	6 : 16	150
2)	Naphthalene-d ₈	9 : 03	136
3)	Acenaphthene-d ₁₀	13 : 28	164
4)	Phenathrene-d ₁₀	17 : 13	188
Acid surrogates			
5)	2-fluorophenol	4 : 15	112
6)	Phenol-d ₅	5 : 46	99
7)	2,4,6-tribromophenol	15 : 31	330
Acid analytes			
8)	Phenol	5 : 47	94
9)	2-chlorophenol	5 : 56	128
10)	2-nitrophenol	8 : 15	139
11)	2,4-dimethylphenol	8 : 27	122
12)	2,4-dichlorophenol	8 : 48	162
13)	4-chloro-3-methylphenol	10 : 40	142
14)	2,4,6-trichlorophenol	11 : 39	196
15)	2,4-dinitrophenol	13 : 45	184
16)	4-nitrophenol	14 : 06	139
17)	4,6-dinitro-2-methylphenol	15 : 10	198
18)	Pentachlorophenol	16 : 57	266

각 화합물 성분의 피이크 면적을 얻었다. 내부 표준물질에 대한 각 화합물의 면적비(A_s/A_i)와 농도비(C_s/C_i)의 관계를 단순 선형회귀분석(simple linear regression analysis)하였으며, GC/MS-SIM 방법에 의해 얻어진 대표적인 표준검정곡선은 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보듯이 화합물의 농도비와 면적비는 검정농도 범위내에서 일직선관계가 있음을 알 수 있으며, 상관계수(correlation coefficient)는 모든 화합물의 경우에 대해서 0.9925보다 큰 값을 나타냈다.

초음파 추출법. 토양중의 극미량 산성화합물 성분을 검출하려면 분석감도를 증가시키기 위하여 시료 중의 분석성분을 추출 및 농축하여야 한다. 또한 추출 및 농축단계를 거친 후에도 분석성분과 방해성분이 공존하는 경우가 많다. 따라서 가능한 한 방해물질을 제거하고 목적하는 성분만을 분리해 내야 한다. 토양 중의 비휘발성 물질의 추출에 보편적으로 활용되는 방법은 초음파 추출법과 Soxhlet

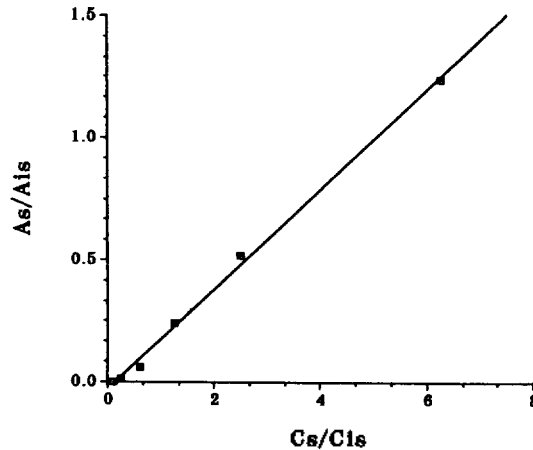


Fig. 3. Calibration curve of 2-nitrophenol standard compound by GC/MS-SIM.

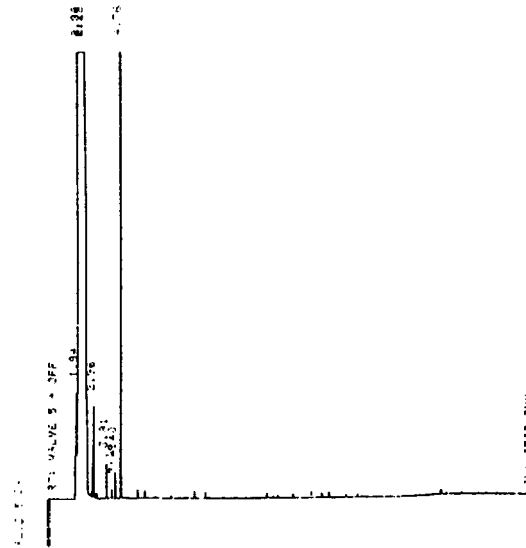


Fig. 4. GC chromatogram of blank soil after sonication extraction.

추출법이 있으며, 본 연구에서는 추출 및 농축과정으로서 초음파 추출법과 Soxhlet 추출법을 비교 검토하였다.

Control experiment를 위하여 blank로 사용한 토양 10 g을 초음파 추출법의 실험과정과 동일한 방법으로 추출 농축한 후 기체크로마토그래프(Fig. 4)로 분석한 결과 용매 피이크 외에 머무름 시간이 3.81, 4.16, 4.40, 4.76분인 봉우리가 존재함을 알 수 있었다.

그러나 산성화합물, 대용 표준물질들과 내부 표준물질들을 메탄올에 녹여 기체 크로마토그래프로 확인한 크로마토그램(Fig. 1)에서 보면 앞의 control experiment에서 나타난 4개의 봉우리는 화합물의 분석에 방해가 되지 않음을 알 수 있다. 따라서 토양과 초음파 추출법 시스템에서 산성화합물 분석에 오차를 일으킬 수 있는 요인은 없다고 생각된다.

대용 표준물질은 실제 시료에서 검출될 확률이 극히 희박한 물질을 사용하여, 모든 시료에 기지농도를 첨가하여 시료에 있는 다른 물질과 똑같은 방법으로 분석한다. 대용 표준물질의 사용목적은 각 시료의 method performance를 monitor하는데 있으므로 본 연구에서는 토양 10 g당 100~400 µg/ml의 산성화합물 혼합 표준용액 1 ml와 200 µg/ml의 대용 표준용액 1 ml를 첨가하였다. 초음파 추출법에 따라 시료 중의 각 화합물 성분을 추출 농축하여 GC/MS-SIM으로 각 성분의 피이크 면적을 측정하였으며, 이미 앞에서 작성한 표준검정곡선의 단순선형 회귀 방정식에 대입하여 각 성분의 농도를 구하였다. 분석한 결과는 Table 3과 같으며, 각 화합물들의 회수율은 각각 6번씩 반복한 실험의 결과이고 1회 실험의 회수율은 농축액을 3번씩 GC/MS-SIM으로 분석한 값의 평균치이다.

각 화합물의 대표적인 GC/MS-SIM 크로마토그램을 Fig. 5에 나타냈다. Table 3에서 실험의 지표가 되는 3종의 대용 표준물질의 회수율을 보면 2-fluorophenol은 75%, phenol-d₅는 81%, 2,4,6-tribromophenol은 25%로 평균회수율은 60%를 나타냈다. 이로써 토양에서 산성화합물의 회수율도 전체적으로 양호하지 않을 것으로 예상되는데 Table 3에서 보는 바와 같이 전체 산성화합물의 평균회수율은 62.8%인데 phenol을 포함하여 5종의 화합물만이 75% 이상의 양호한 회수율을 보였고 나머지 화합물들은 낮은 회수율을 보였다. 특히 2,4-dimethylphenol은 9%의 제일 낮은 회수율을 보였다. 이렇게 회수율이 낮은 화합물들이 많은 것은 화합물들이 토양에 흡착이 많이 되는 것으로 생각된다¹⁵. 또한 낮은 회수율을 나타낸 화합물들이 낮은 정밀도를 나타냈다. Method detection limit¹⁶는 7~8 µg/g인 3종의 화합물을 제외하고는 1~3 µg/g 범위에 있다.

Soxhlet 추출법. Soxhletx 추출법은 토양, 침전물, sludge 등의 고체 폐기물의 추출에 가장 선호하는 방법 중에 하나로 널리 이용되고 있다. 지금까지의 많은 연구들에 의하면 초음파 추출법보다 Soxhlet 추출법의 추출회수율이 우수하다고 발표되었다⁹⁻¹².

산성화합물의 표준물질 및 대용 표준물질이 첨가

Table 3. Analytical results of acid priority pollutants by GC/MS-SIM method after sonication extraction

Compound	Spiked amount (µg/g)	Mean recovery ^a (%)	RSD (%)	MDL ^b (µg/g)
2-fluorophenol ^c	20	75	2.4	1.5
Phenol-d ₅ ^c	20	81	2.8	1.8
Phenol	10	118	1.4	0.7
2-chlorophenol	10	90	3.2	1.2
2-nitrophenol	10	84	6.2	2.1
2,4-dimethylphenol	10	9	11.9	0.4
2,4-dichlorophenol	10	88	3.2	1.1
4-chloro-3-methylphenol	10	99	2.6	1.0
2,4,6-trichlorophenol	10	24	6.8	0.7
2,4-dinitrophenol	40	25	20.5	8.3
4-nitrophenol	40	51	8.8	7.2
4,6-dinitro-2-methylphenol	40	34	15.6	8.6
2,4,6-tribromophenol ^c	20	25	16.9	3.4
Pentachlorophenol	40	15	16.2	3.9

^aMean value from six extractions, ^bMethod detection limit is the minimum concentration that can be measured with 99% confidence that the concentration is greater than zero¹⁶, ^cSurrogate standard.

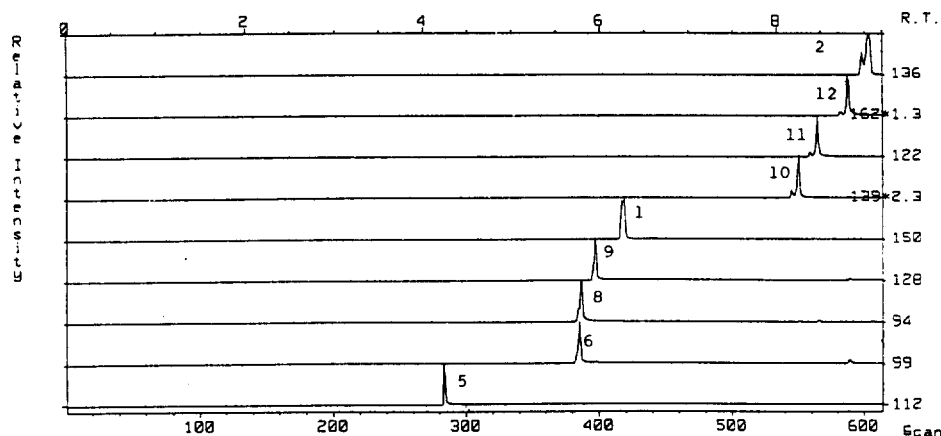


Fig. 5. GC/MS-SIM chromatogram of acid standard compounds. The name of numbered peaks are given in the Table 2.

Table 4. Analytical results of acid priority pollutants by GC/MS-SIM method after Soxhlet extraction

Compound	Spiked amount ($\mu\text{g/g}$)	Mean recovery ^a (%)	RSD (%)	MDL ^b ($\mu\text{g/g}$)
2-fluorophenol ^c	20	76	4.0	2.5
Phenol- d_5 ^c	20	79	1.3	0.8
Phenol	10	115	2.4	1.1
2-chlorophenol	10	90	2.7	1.0
2-nitrophenol	10	88	3.4	1.2
2,4-dimethylphenol	10	13	3.8	0.2
2,4-dichlorophenol	10	90	2.0	0.7
4-chloro-3-methylphenol	10	123	5.0	2.5
2,4,6-trichlorophenol	10	32	1.8	0.2
2,4-dinitrophenol	40	27	18.7	8.1
4-nitrophenol	40	62	3.3	3.3
4,6-dinitro-2-methylphenol	40	40	8.6	5.5
2,4,6-tribromophenol ^c	20	32	4.2	1.1
Pentachlorophenol	40	35	3.3	1.9

^aMean value from six extractions, ^bMethod detection limit is the minimum concentration that can be measured with 99% confidence that the concentration is greater than zero¹⁶, ^cSurrogate standard.

된 토양시료를 Soxhlet 추출기에 넣은 후 Soxhlet 추출법에 따라(실험 part 참조) 시료 중의 각 화합물 성분을 추출 농축시킨 후 GC/MS-SIM으로 각 성분의 피크 면적을 측정하였으며, 이미 작성한 표준검정곡선의 단순선형 회귀방정식에 측정된 면적비를 대입하여 각 성분의 농도비를 구하였다. 분석한 결과는 Table 4와 같으며, 각 화합물들의 회수율은 각각 6번씩 반복한 실험의 결과이고 1회 실험의 회수율은 농축액을 3번씩 GC/MS-SIM으로 분석한

값의 평균치이다.

산성화합물의 분석결과인 Table 4에서 회수율은 대체적으로 초음파 추출법과 비슷한 현상을 보이는 데 초음파 추출법보다 약간 우수한 것을 알 수 있다. 특히 4-chloro-3-methylphenol은 123%의 높은 회수율을 보였다. 정밀도에 있어서도 2,4-dinitrophenol의 18.7%를 제외한 나머지 화합물들의 RSD가 8.6% 이하로 대부분 초음파 추출법보다 우수함을 나타냈다. Method detection limit도 역시 대부분

초음파 추출법보다 낮은 값을 보인다.

결 론

토양시료에 11종의 산성화합물 표준물질들을 첨가하여 토양시료에서 휘발성 priority pollutants를 분석하는 방법인 초음파 추출법과 Soxhlet 추출법으로 실험한 결과, 초음파 추출법은 62.8%의 평균회수율과 8.5%의 평균 상대표준편차를 보였고, Soxhlet 추출법에서는 70.2%의 평균회수율과 2.6%의 평균 상대표준편차를 보였다. 그리고 검출방법으로 GC/MS-SIM을 사용하였을 때 검출한계는 두 방법 모두 몇 종의 화합물을 제외하고는 1~3 µg/g의 범위에 있으므로 극미량 분석이 가능하다 생각된다. 시료의 추출 및 농축방법으로 초음파 추출법과 Soxhlet 추출법을 비교하면 정확도, 정밀도 및 검출한계 등에서 Soxhlet 추출법이 우세함을 나타냈다. 위의 평균회수율에서 보듯이 토양시료에서 모든 화합물을 정량적으로 분석하기는 어렵고 산성화합물 중 평균회수율이 70% 이상인 약 45%만이 정량적 분석이 가능하다. 특히, 2,4-dimethylphenol의 초음파 추출법과 Soxhlet 추출법에서의 회수율이 각각 9와 13%로 극히 낮으므로 정량 분석이 불가능하다.

본 연구는 과학기술처의 특정연구개발연구비로 이루어진 연구의 일부이며, 연구비 지원에 감사드립니다.

인 용 문 헌

- Lee, S. G.; Yook, K. S.; Kim, C. H. *J. of Kor. Soc. of Anal. Sci.* **1991**, 4, 169.
- Kim, K. Y.; Kim, C. H.; Lee, S. G. *J. of Kor. Chem. Soc.* **1993**, 37, 590.
- Lichtenberg, J. J.; Bellar, T. A.; Longbottom, J. E. *Spectra* **1986**, 10(4), 10.
- Baty, C. J.; Perket, C. L. *American Society for Testing and Materials: Second Symposium*, Spec. Tech. Publ. 1983; Vol. 805, p 7.
- Warner, J. S.; Lands, M. C.; Slivon, L. E. *American Society for Testing and Materials, Second Symposium*; Spec. Tech. Publ.: 1983; Vol. 805, p 203.
- Beller, T. A.; Lichtenberg, J. J. *Water Quality Parameters, American Society for Testing and Materials*; Philadelphia, P. A., Special Technical Publication, 1975, 573.
- Lopez-Avila, V.; Hirata, P.; Kraska, S.; Flanagan, M.; Taylor, Jr., J. H. *Anal. Chem.* **1985**, 57, 2797.
- Buhler, D. R.; Rasmussen, M. E.; Nakae, H. S. *Environ. Sci. Technol.* **1973**, 7, 929.
- Lopez-Avila, V.; Northcutt, R.; Onstot, J.; Wichlam, M. *Anal. Chem.* **1983**, 57, 881.
- Richards, M.; Campbell, R. M. *LC-GC*, **1991**, 9(5), 358.
- Wall, A. J.; Stratton, G. W. *Chemosphere* **1991**, 22, 99.
- Beller, T. A.; Lichtenberg, J. J.; Lonneman, S. C. *Contaminants and Sediments*, Baker, R. A., Ed.; Ann Arbor Science Publishers: Ann Arbor, M. I., 1980; Vol. 2, p 57.
- Environmental Resource Associates, 5540 Marshall Street, Arvada, Colorado 80002.
- Nishita, H.; Haug, R. M. *Soil Sci.* **1972**, 113(6), 422.
- Dragun, J. *The Soil Chemistry of Hazardous Materials*; Maryland, Hazardous Materials Control Research Institute, 1988.
- Glaser, J. A.; Foerst, D. L.; Mckee, G. D.; Quave, S. A.; Budde, W. L. *Environ. Sci. Technol.* **1981**, 15, 1426.