

ANÁLISIS COMPARATIVO DE DIFERENTES MÉTODOS DE EXTRACCIÓN DE HIDROCARBUROS PRESENTES EN AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

Judith-Rocío Santa*¹, Martín Serrano¹ y Elena Stashenko²

¹Ecopetrol, Gerencia Complejo Barrancabermeja, Santander, Colombia

²Universidad Industrial de Santander, Escuela Nacional de Cromatografía, Bucaramanga, Santander, Colombia
e-mail: jsanta@ecopetrol.com.co

(Recibido Abril 23 de 2002; Aceptado Octubre 25 de 2002)

En el presente proyecto de investigación se realizó una comparación entre cuatro técnicas de extracción, a saber: la extracción líquido - líquido (LLE) continua y por lotes, extracción en fase sólida (SPE), microextracción en fase sólida (SPME) y headspace estático (S-HS), con el propósito de determinar las eficiencias de recuperación más altas y la reproducibilidad, variando tiempo y técnicas de extracción, tipo de solventes y otros parámetros. Por otra parte, se optimizaron los parámetros cromatográficos para análisis y cuantificación de hidrocarburos en aguas residuales, utilizando cromatografía de gases de alta resolución con detector de ionización en llama (HRGC-FID). La validación del método se realizó, analizando muestras reales tomadas en diferentes sitios de muestreo de la planta de tratamiento de aguas residuales de la industria del petróleo Ecopetrol - Barrancabermeja.

El uso de métodos de extracción en donde se usan grandes cantidades de solvente y largos tiempos de análisis, día a día pierden vigencia. Las técnicas HS-SPME y HS estático, se presentan como una alternativa para la cuantificación de hidrocarburos, mostrando alta sensibilidad, selectividad, reproducibilidad y ausencia total de solventes.

Se escogieron las técnicas de microextracción en fase sólida (SPME) y headspace estático (HS estático) como las técnicas de extracción para validar el método en muestras reales. Ambas técnicas presentaron resultados similares en la determinación de hidrocarburos totales (en el rango de las gasolinas). Los porcentajes de recuperación estuvieron entre el 72 y 96%, utilizando adición de sal (NaCl) al 20% (p/v) y pH 11.

Palabras claves: Headspace, aguas residuales, hidrocarburos, cromatografía, freón.

* A quien debe ser enviada la correspondencia

A comparison among four extraction techniques such as: liquid - liquid (LLE) continuous and for lots, solid phase extraction (SPE), solid phase microextraction (SPME) and static headspace (S-HS) was carried out. The main purpose of this research was to determine the highest recovery efficiencies and how reproducible the tests are while varying parameters such as time, extraction technique, type of solvents and others. Chromatographic parameters were optimized in order to carry out the analyses. Hydrocarbon's quantification of residual waters was achieved by using a high-resolution gas chromatography with a gas flame ionization detector (HRGC-FID). Validation of the method was carried out by analyzing real samples taken in different sampling places of the residual waters treatment plant of Ecopetrol - Barrancabermeja.

The use of extraction methods that require big solvent quantities and long time for analysis are losing validity day by day. Techniques such as the HS-SPME and static HS, are offered as alternatives for quantifying hydrocarbons. They show total lack of solvents, high sensibility, selectivity and the techniques are reproducible.

Solid phase microextraction (SPME) and static headspace (static HS) techniques were chosen as the extraction techniques to validate the method in real samples. Both techniques showed similar results for the determination of total hydrocarbons (in the gasoline range).

Keywords: *Headspace, wastewater, hydrocarbons, chromatography, freon.*

INTRODUCCIÓN

La determinación de hidrocarburos en aguas es de gran importancia para las entidades ambientales, debido a los deterioros que causan éstos al ambiente. Entre los múltiples factores que afectan el ambiente están los derramamientos, vertimientos de residuos industriales en ríos, mares y otras fuentes (Bowlen *et al.*, 1995; Proceedings, 1996). El método homologado internacionalmente por la ASTM para la determinación de hidrocarburos en aguas industriales es la extracción líquido-líquido con el solvente freón 113 (CFC, clase I) y la cuantificación es realizada por espectroscopía infrarroja (ASTM D3921). Estos solventes tienen restricciones nacionales e internacionales debido al daño que causan a la capa de ozono en la atmósfera, contemplado en el Protocolo del Tratado de Montreal reglamentado a través de la ley de Clean Air Act Amendments (CAAA) de 1990 para el control y eventual eliminación de solventes (EPA-821-R-93-009; López-Gastey *et al.*, 1998) y, en parte por ser tóxicos y cancerígenos (Chris, 1992).

Los resultados a obtener atienden las necesidades en el ÁREA AMBIENTAL para desarrollar una técnica en la determinación de hidrocarburos totales en aguas industriales que sea más amigable con el ambiente en cuanto a que solventes se utilicen, la eficiencia y versatilidad del mejor método.

METODOLOGÍA

Parámetros operacionales para análisis cromatográficos

Para la técnica HRGC-FID se utilizó el método de estandarización externo e interno para la cuantificación de hidrocarburos (HC) en los siguientes rangos de concentración: 5 a 200 ppm (rango bajo), de 200 a 1000 ppm (rango alto) (Wang and Fingas, 1997). En la tabla 1 y 2 se presentan los parámetros operacionales para el análisis cromatográfico de hidrocarburos totales aislados por las técnicas de LLE continuo, LLE por lotes, SPE, SPME y headspace estático.

A continuación se presenta el diseño experimental:

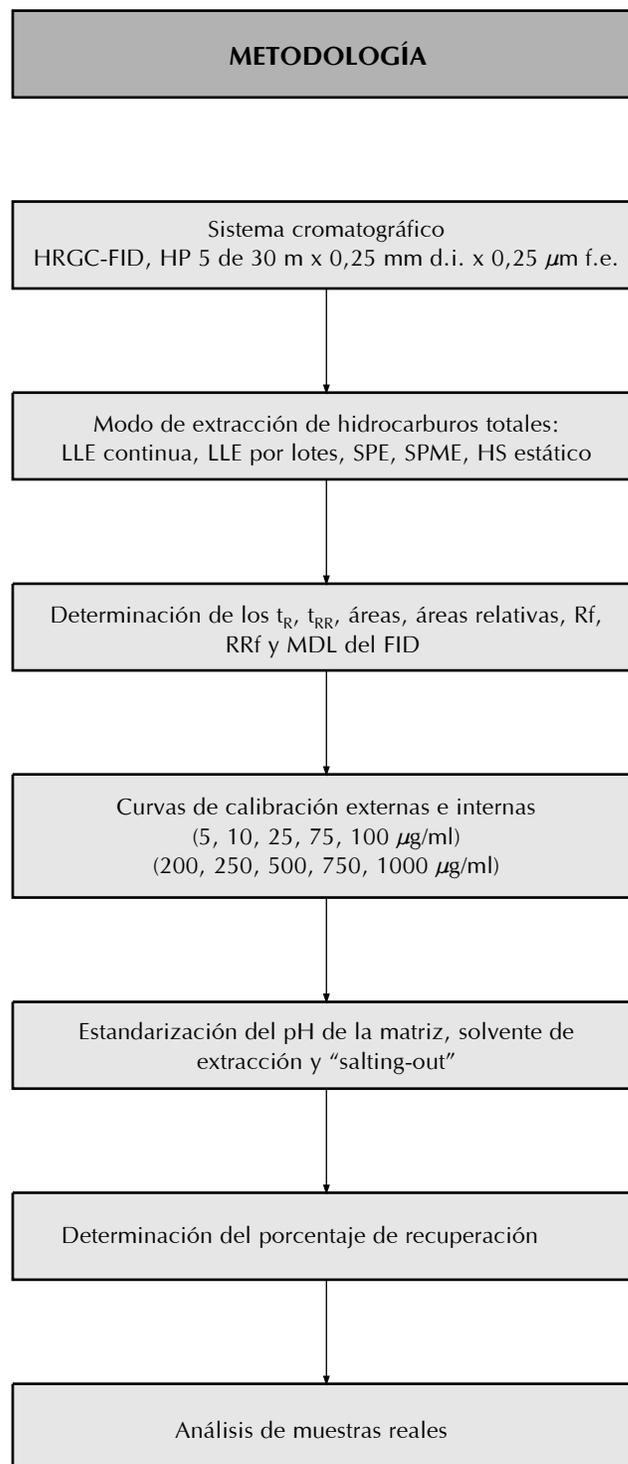


Tabla 1. Parámetros operacionales para el análisis cromatográfico de hidrocarburos totales aislados por las técnicas de LLE continuo, LLE por lotes, SPE y SPME

Condiciones Cromatográficas	
Parámetros	Valores
Volumen de inyección	1 ml
Relación <i>split</i>	1:10
Columna	HP-FFAP (Polietilenglicol ligado y entrecruzado modificado) 50 m x 0,32 mm x 0,52 μ m
Gas de arrastre	Helio (99,995 %, AGA FANO S.A.) Presión de entrada en la columna: 20 psi
Velocidad del gas de arrastre	3,9 ml/min (110°C)
Temperatura del inyector	250°C
Temperatura del FID	280°C
Programación de temperatura de la columna	35°C (5 min) @ 2°C/min hasta 70°C @ 8°C/min hasta 200°C (10 min)

Tabla 2. Parámetros operacionales para el análisis cromatográfico de hidrocarburos totales aislados por la técnica de headspace estático

Condiciones de la Técnica HS Estático para Hidrocarburos Totales	
Parámetros	Valores
Zonas de Temperatura	
Temperatura del vial	60°C
Temperatura del <i>loop</i>	100°C
Temperatura de la línea de transferencia	180°C
Volumen del <i>loop</i>	1 ml
Agitación del vial	Baja
Presión del vial	127,58 kPa
Tiempos de Eventos	
Tiempo de agitación	10 min
Tiempo de presurización	0,2 min
Tiempo de inyección	1 min
Tiempo de equilibrio del <i>loop</i>	0,05 min
Tiempo de equilibrio del vial	15 min
Tiempo de llenado del <i>loop</i>	0,2 min

DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA DE EXTRACCIÓN DE HIDROCARBUROS

Se realizó el “dopaje” de matrices acuosas con hidrocarburos, para la extracción y detección de hidrocarburos totales y los BTEX. A partir de soluciones

acuosas de hidrocarburos en concentraciones conocidas, se realizaron las extracciones por las técnicas LLE continua, LLE por lotes, SPE, SPME y headspace estático, variando los parámetros, tales como:

- El pH (3, 6, 10).
- Adición de sal (NaCl en las concentraciones de 10, 20 y 30 % (p/v)).
- Tipo de solvente [diclorometano, disulfuro de carbono y mezclas disulfuro de carbono – diclorometano (1:1) y disulfuro de carbono – diclorometano (3:1)].

Métodos para la determinación de hidrocarburos totales en aguas residuales

Extracción líquido - líquido continua

Para la estandarización de la técnica LLE continua, se tomó un volumen de muestra de agua de 1 litro, el cual fue sometido a extracción continua, mediante el uso de un extractor líquido-líquido modular (Supelco, Bellefonte, PA, USA, Cat. N° 6-4769), durante 24 horas, empleando como solvente 200 ml de diclorometano (J. T. Baker grado HPLC). El efecto del pH, sobre la eficiencia de la LLE continua se realiza en muestras acuosas “dopadas” a pH de 3, 6 y 10, ajustado con adiciones de volúmenes distintos de NaOH y H₂SO₄ 0.1 N con 0.5 μ L de solución stock de hidrocarburos totales (ASTM D3921; Goosens and Dirk, 1997).

Extracción líquido - líquido por lotes.

Para la estandarización de la técnica se utilizó un volumen de 10 ml de muestra, agitación de 1800 rpm y extracción con diferentes solventes. Los extractos obtenidos que contienen los analitos y solventes de extracción fueron concentrados con una corriente de nitrógeno y se analizaron el efecto de adición de sal (10%, 20%, 30%), el pH y tipo de solvente (Hewlett-packard, 1996; Klee, M. S. and Meng, C. K., 1998).

Extracción en fase sólida.

Para la extracción en fase sólida, se utilizaron columnas empacadas con sílice modificada de octadecilo (C_{18}) enlazado (40 m APD, 60 Å), marca J.T. Baker (Phillipsburg N. J., USA) de 6 ml y un soporte (manifold) de columnas Baker SPE 24-G. (Slack, 1993; Zief and Kiser, 1994).

La extracción en fase sólida de los hidrocarburos, se realizó teniendo en cuenta el siguiente procedimiento (ver Figura 1):

- Preparación de la muestra: se “doparon” 10 ml de agua grado HPLC con hidrocarburos (0,8 litros) de solución stock, se ajustó el pH (3, 6 y 10) con NaOH 0,1 N y H_2SO_4 0,1 N y se adicionaron las cantidades de 1, 2 y 3 g de NaCl (concentraciones de 0, 10, 20 y 30 % (p/v)) para evaluar el efecto de pH y la de adición de sal.

- Acondicionamiento de la columna: Las columnas de SPE fueron acondicionadas mediante la adición de un volumen de 5 ml de solvente, empleando tres solventes de diferente polaridad (diclorometano, metanol

y agua grado HPLC) en forma secuencial, para preparar el material absorbente de la columna y asegurar la retención de los compuestos de interés.

- Aplicación de la muestra: se adicionaron 10 ml de muestra “dopada” a la columna acondicionada, permitiendo una velocidad de goteo de 1 a 2 gotas/segundo.

- Enjuague de la columna: se adicionaron 6 ml de agua grado HPLC para remover algunas interferencias de la matriz. Luego, se aplicó vacío hasta sequedad total de la columna, utilizando una bomba de vacío.

- Elución de los analitos: se agregaron 4 ml del solvente de elución [diclorometano (CH_2Cl_2 , J. T. Baker, grado HPLC), disulfuro de carbono (CS_2 , Merck, grado reactivo) y mezclas de $CS_2-CH_2Cl_2$ (1:1) y $CS_2-CH_2Cl_2$ (3:1)] según el caso, los cuales eluyeron de la columna, junto con los hidrocarburos retenidos previamente en ella.

- El extracto obtenido fue concentrado hasta un volumen de 1 ml utilizando un evaporador/concentrador Mini-Vap de seis puertos (Supelco, Bellefonte, PA, USA), con una corriente de nitrógeno (99,995 %, AGA FANO S.A.); se le adicionaron 0,5 litros de ISTD y se almacenó en un vial de 2 ml, bajo refrigeración hasta su análisis cromatográfico.

Para la obtención de los “blancos” de la SPE, se realizó el procedimiento antes descrito, haciendo pasar 10 ml de agua grado HPLC a través de la columna del mismo lote, de los utilizados para el análisis de las diferentes muestras. Todos los análisis fueron realizados por triplicado.

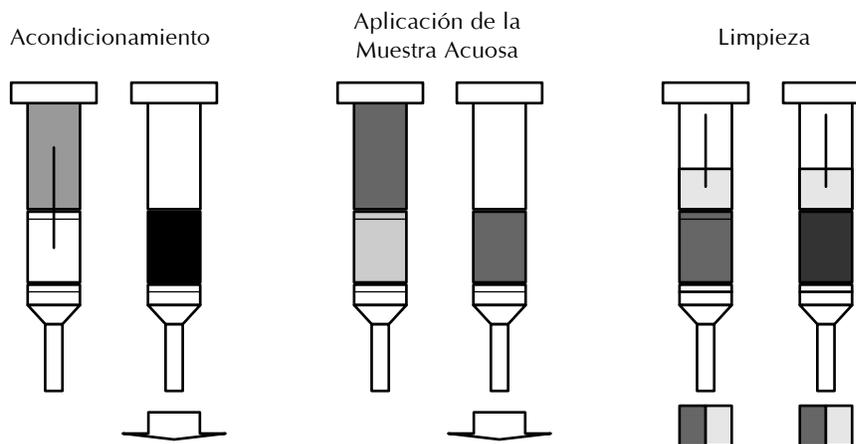


Figura 1. Procedimiento para extracción en fase sólida (SPE)

Microextracción en fase sólida de hidrocarburos

Para la realización de la microextracción en fase sólida se utilizó una fibra de poli(dimetilsiloxano), PDMS, de 100 μm de espesor, frascos, fibra, soporte y dispositivo fueron de Supelco (Bellefonte, PA, USA) y una plancha de calentamiento con agitación de marca Thermolyne Nuvoa. El procedimiento de extracción se describe en la Figura 2.

El análisis se realizó con agitación constante y el volumen de muestra utilizado fue de 2 ml en viales de 4 ml (Bartelt, 1997; Pawliszyn, 1997; Rothweiler, 1994; MacGillivray *et al.*, 1994)

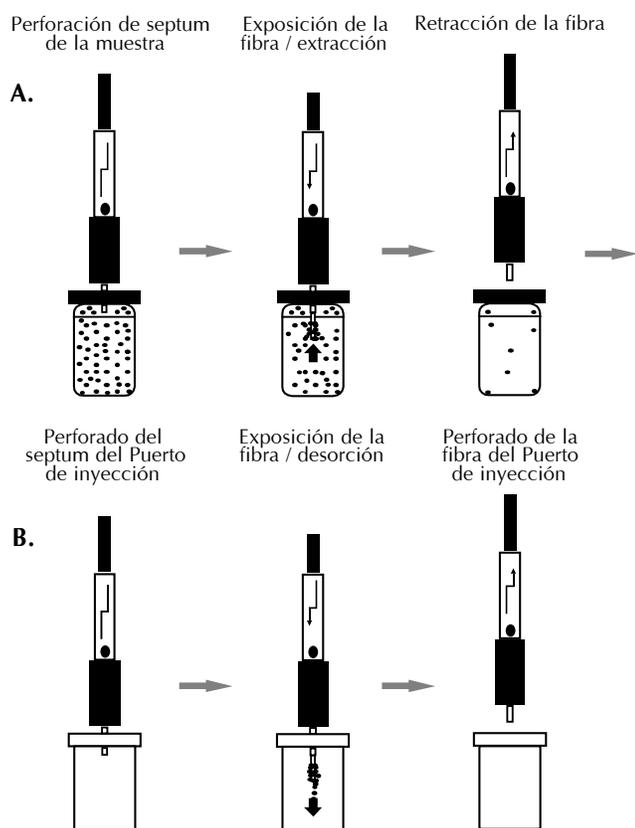


Figura 2. Esquema del procedimiento de SPME. A). Fase de extracción de la muestra; B). Desorción de la fibra en el puerto de inyección del cromatógrafo de gases

Estudio del efecto del pH y adición de la sal sobre la recuperación de hidrocarburos

Se evaluó el efecto de la adición de sal o “salting-out” en muestras de aguas grado HPLC “dopadas”, con hidrocarburos adicionando la sal, NaCl, en concentraciones de 10, 20 y 30 % (p/v). Después de obtener los

mejores resultados (% de recuperación más altos) por el efecto “salting-out”, se analizaron las muestras “dopadas” con hidrocarburos a pH de 3, 5 y 11.

Headspace estático para el análisis de hidrocarburos

Para la realización de la técnica de headspace estático se utilizó el muestreador de headspace automático HP 7694E (Hewlett-Packard, Palo Alto, California, USA), acoplado a un cromatógrafo de gases HP 5890 Series II (Hewlett-Packard, Palo Alto, CA, USA), equipado con una columna capilar HP-FFAP (Polietilenglicol ligado y entrecruzado modificado) y un detector de ionización de llama.

Utilizando muestras de agua grado HPLC “dopadas” con hidrocarburos totales (1 $\mu\text{g}/\text{ml}$) de la solución *stock*, y empleando un sistema de inyección con loop a presión, se evaluaron cada una de las variables en headspace estático. El volumen de muestra utilizado fue de 10 ml en viales de 20 ml (Hachenberg and Schmidt, 1977; Ioffe and Vitenberg, 1984).

Comparación de las técnicas HS-SPME y LLE-espectroscopía infrarroja

Para evaluar las mejores técnicas de extracción, se analizaron muestras reales por las técnicas HS-SPME y headspace estático, comparándolas con la técnica extracción líquido - líquido - espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier, oficialmente aceptada en la industria del petróleo como el método de cuantificación de hidrocarburos totales.

RESULTADOS

Validación de la Reproducibilidad de los dos mejores métodos de extracción: SPME Y HS-estático

Los coeficientes de variación para las áreas de picos cromatográficos no superaron el 5%, de acuerdo con lo establecido por las Buenas Prácticas del Laboratorio (GLP) (Garner *et al.*, 1992), evidenciando de esta forma la reproducibilidad de la determinación de las áreas absolutas y relativas, al igual que los factores de respuesta, R_f , y factores de respuesta relativos, RR_f .

Las áreas de los hidrocarburos totales del presente estudio se analizaron como áreas totales en la aplica-

Tabla 3. Estudio de la reproducibilidad de las áreas absolutas y relativas para los hidrocarburos totales en el rango de gasolinas, analizados por las técnicas de HS-SPME y headspace estático

HS-SPME			
Concentración, ppm	Área Total Promedio	Desviación Estándar, σ	Coefficiente de Variación, CV %*
1000	3,6E+07	7,0E+05	1,9
750	2,9E+07	1,2E+06	4,1
500	2,1E+07	1,0E+06	4,8
250	1,2E+07	5,3E+05	4,4
150	8,8E+05	1,6E+04	1,8
100	5,4E+05	1,2E+04	2,2
50	2,7E+05	1,3E+04	4,8
25	1,3E+05	5,6E+03	4,3
10	5,7E+04	2,4E+03	4,2
5	2,4E+04	8,4E+02	3,5

Headspace Estático			
Concentración, ppm	Área Total Promedio	Desviación Estándar, σ	Coefficiente de Variación, CV %*
208	4,3E+07	6,3E+05	1,5
100	2,4E+07	4,9E+05	2,0
50	8,5E+06	3,0E+05	3,5
25	2,5E+06	1,0E+05	4,0
10	1,0E+06	3,9E+04	3,9
5	4,4E+05	1,4E+04	3,2

* Valor promedio (n=3)

ción de las técnicas de microextracción en fase sólida y headspace estático. En la Tabla 3 se observa que los valores obtenidos para los coeficientes de variación en la medición de las áreas totales estuvieron también por debajo del 5%.

Al realizar LLE continua y LLE por lotes y SPE en muestras “dopadas” con hidrocarburos, se obtuvieron porcentajes de recuperación bajos. Las recuperaciones más altas para LLE continua (38%) se lograron a pH 3 y como solvente CH_2Cl_2 ; para LLE por lotes (60 %) a pH 6, 10% NaCl y CS_2 como solvente de extracción; para SPE (19 y 22%) a pH 3, 20% NaCl y solvente de elución: CS_2 .

La cuantificación de los hidrocarburos, aislados por estas técnicas se realizó, según la expresión en la Ecuación 1:

$$C_i = \frac{C_{\text{ISTD}} * A_i * V_e}{A_{\text{ISTD}} * RR_f * V_m} \quad (1)$$

Donde:

- C_i : Concentración del compuesto de interés
- C_{ISTD} : Concentración del estándar interno, el n-tetradecano
- A_i : Área del pico del compuesto de interés
- V_e : Volumen del extracto inyectado
- A_{ISTD} : Área del pico del estándar interno
- RR_f : Factor de respuesta relativo
- V_m : Volumen de la muestra

El porcentaje de recuperación se calculó de la forma como se muestra en la Ecuación 2:

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{C_x}{C_i} * 100 \quad (2)$$

Donde:

- C_x : Concentración “final” de los hidrocarburos obtenidos después de su extracción
- C_i : Concentración “inicial” obtenida de los hidrocarburos en la muestra “dopada”, antes de la extracción

En la Tabla 4 se muestra el efecto de los parámetros utilizados en los diferentes métodos de extracción sobre la recuperación de los hidrocarburos totales en aguas residuales. Se observa que los mayores porcentajes de recuperación se obtuvieron utilizando las técnicas de HS-SPME y HS-Estático.

La eficiencia de recuperación de los hidrocarburos totales fue baja en las técnicas de LLE continua (38%), ELL por lotes (60 y 70%) y SPE (22%), debido principalmente a la volatilización de los analitos durante la etapa de evaporación previa a la determinación cromatográfica.

En la Figura 3, se observa solapamiento (co-elución) entre el solvente de extracción y los compuestos más volátiles en las técnicas de extracción LLE continuo, LLE por lotes, SPE.

Para la técnica SPME se estableció que la temperatura del puerto de Inyección adecuada para la desorción de hidrocarburos era de 250°C (5 min). Las recuperaciones más altas tanto para SPME como HS estático, se obtuvieron agregando sal al 20% (p/v), a pH de 11. Además se observó que la cantidad relativa (%) de hidrocarburos absorbidos por la fibra estuvo entre el 72 y 96% de la concentración inicial utilizada (ver Figura 4).

La temperatura de calentamiento de la muestra fue de 40°C y en un tiempo de 10 min se alcanzó el equilibrio de los hidrocarburos. En las Figuras 5 y 6 se observa unos cromatogramas de los extractos obtenidos por SPME y HS estático de muestra reales con las mejores condiciones de extracción.

La Tabla 5 muestra una comparación de las cantidades de hidrocarburos totales (rango gasolinas) encontrados en muestras reales y analizadas por las técnicas de HS-SPME, HS-estático e infrarrojo con transformada de fourier - ELL (IR-ELL).

Tabla 4. Cantidad de hidrocarburos encontrados por HS-SPME, HS-estático en muestras reales y comparadas con otras técnicas preparativas.

Efecto de las Variables sobre la Recuperación de Hidrocarburos					
Técnica de extracción	Tipo de solvente	Efecto Salting Out NaCl, % (p/v)	pH	% Recuperación	
LLE continua	CH ₂ Cl ₂		3	38	
LLE lotes	CS ₂	10	6	60-72 35	(>250 ppm)
SPE	CH ₂ Cl ₂	20	3	19-22	(<200 ppm)
HS-SPME		20	11	72-92	
HS-Estático		20	11	72-93	

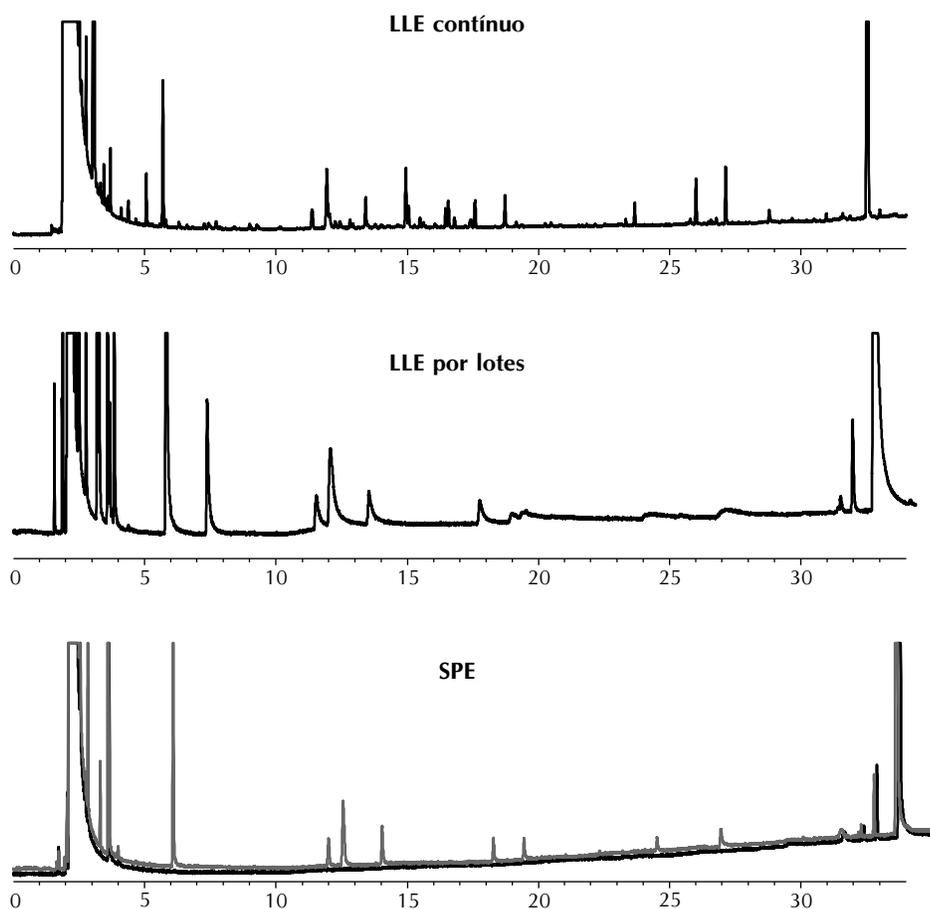


Figura 3. Perfiles cromatográficos de los extractos aislados por LLE continuo, LLE por lotes, SPE y analizados por HRGC-FID

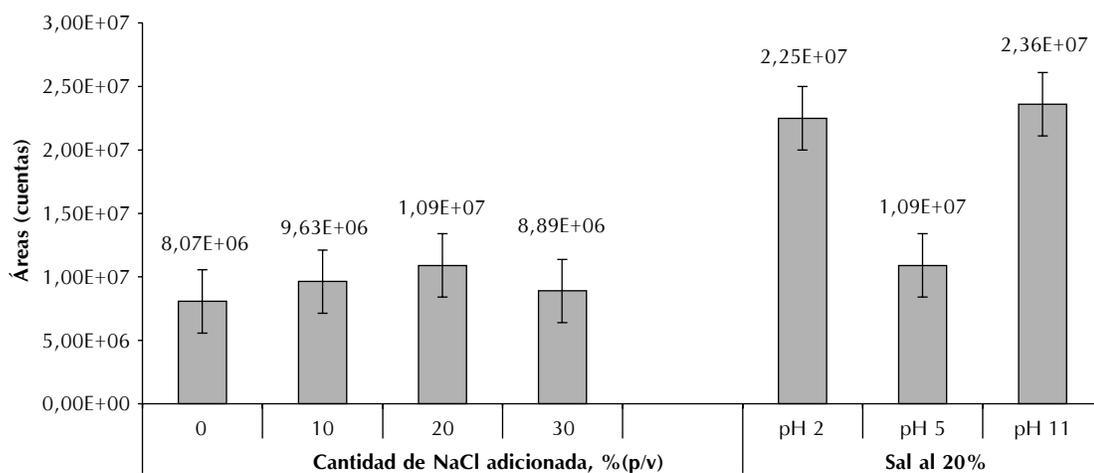


Figura 4. Estudio de la adición de sal y efecto del pH, sobre la cantidad recuperada por SPME

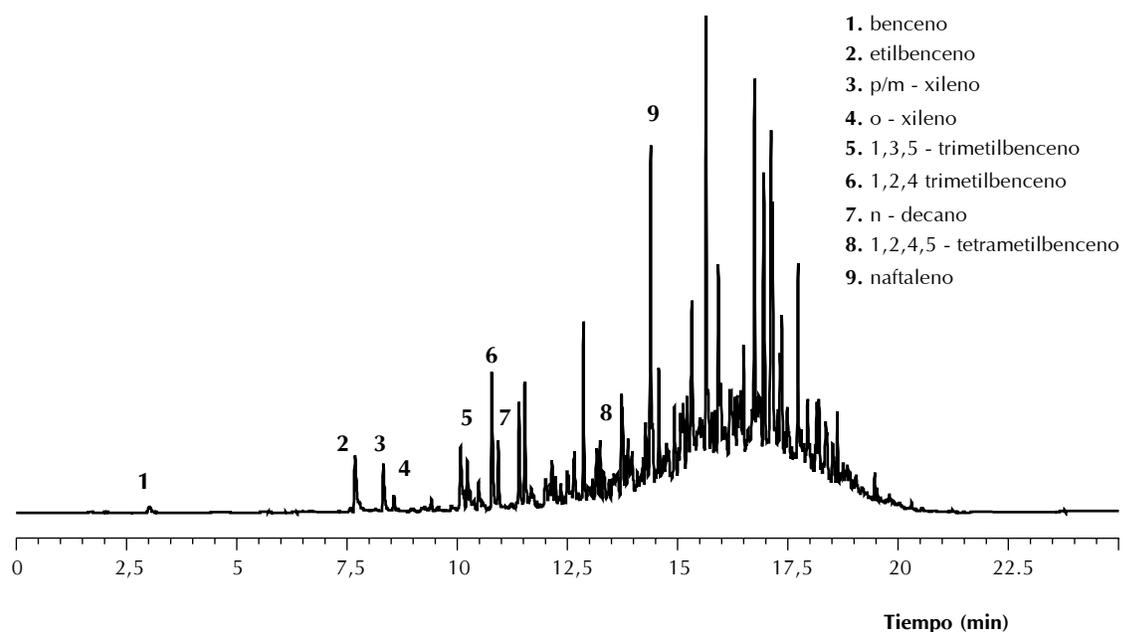


Figura 5. Cromatograma de extracto obtenido por HS-SPME de una muestra de agua a la entrada de la planta de tratamiento de aguas residuales

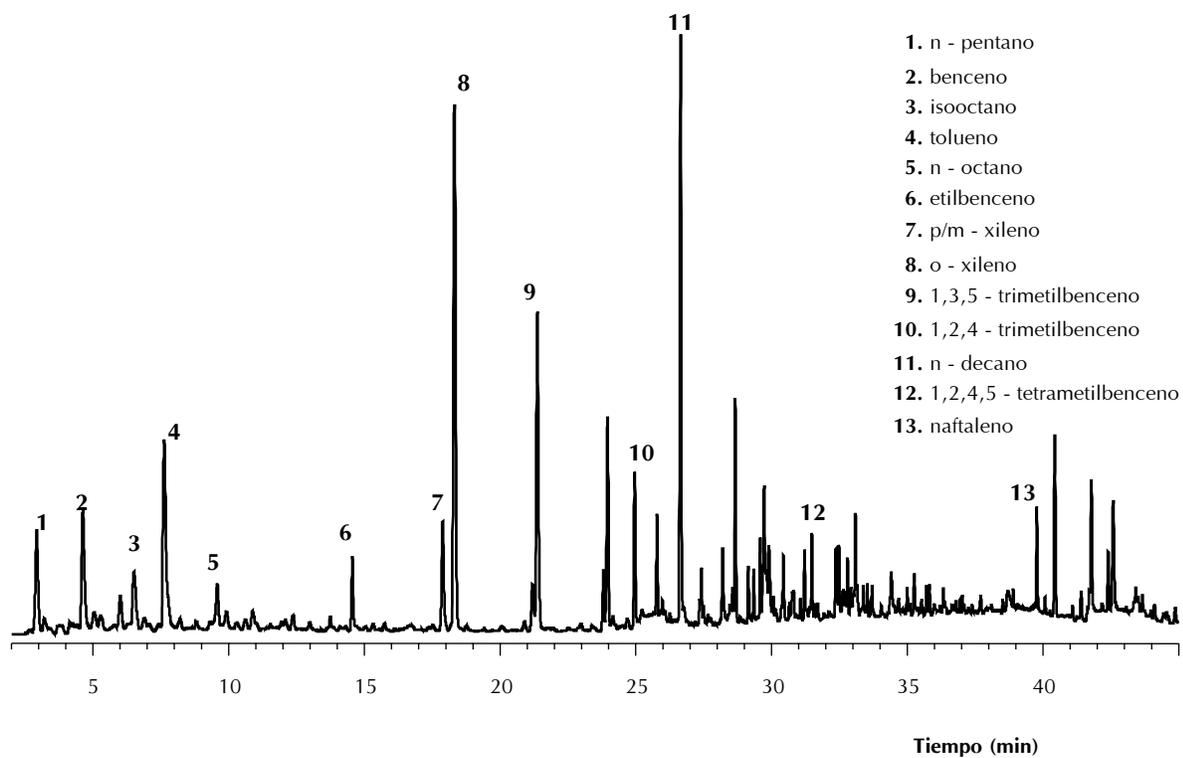


Figura 6. Cromatograma del extracto obtenido por HS-estático de una muestra de agua a la entrada de la planta de tratamiento de aguas residuales.

Tabla 5. Cantidad de hidrocarburos encontrados por HS-SPME, HS-estático en muestras reales y comparadas con la técnica de Infrarrojo

Muestras Reales	Cantidad de hidrocarburos totales encontrados (ppm)	
	Tipo de técnica analítica	
	IR-ELL	HS-SPME – CG
Efluente 4005	17,0	14,0
Efluente 4001	179,0	154,0

Muestras Reales	Cantidad de hidrocarburos totales encontrados (ppm)	
	Tipo de técnica analítica	
	IR-ELL	HS-Estático – CG
Efluente 4005	26,0	21,8
Efluente 4001-5	17,9	17,4
Efluente 4001	170,1	130,2

CONCLUSIONES

- Con la realización del presente trabajo, se implementaron las técnicas de análisis de hidrocarburos totales y BTEX en aguas residuales, mediante la técnica cromatográfica de gases de alta resolución con detector de ionización en llama, utilizando las técnicas de preparación de muestras como la extracción líquido - líquido continua, extracción líquido-líquido por lotes, extracción en fase sólida, microextracción en fase sólida y headspace estático, las cuales fueron comparadas en cuanto a su eficiencia con base en los porcentajes de recuperación de los hidrocarburos bajo estudio.
- Se escogieron las técnicas de SPME y HS estático como una alternativa para la cuantificación de hidrocarburos totales en aguas residuales, mostrando alta sensibilidad, selectividad, reproducibilidad y ausencia total de solventes. Con éstas técnicas se lograron las más altas recuperaciones en la determinación de compuestos orgánicos volátiles (hidrocarburos totales, rango gasolinas). Los porcentajes de recuperación son menores en muestras de aguas con compuestos orgánicos semivolátiles (hidrocarburos totales, rango diesel o mezclas del rango gasolinas

y diesel), ya que las curvas de calibración del presente estudio no cubren los rangos para compuestos orgánicos semivolátiles.

- Las técnicas HS-SPME y HS-estático, presentan una solución para reemplazar al método actual de análisis empleado en la industria del petróleo (espectroscopía infrarroja – extracción líquido - líquido, ASTM D 3921) que utiliza Freón como solvente de extracción y el cual tiene conflictos con el tratado de Montreal concerniente a los químicos que afectan el ozono en la atmósfera.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos al Laboratorio de Cromatografía (Escuela Nacional) y al Centro de Investigación en Biomoléculas (CIBIMOL) de la Universidad Industrial de Santander, en donde se llevaron a cabo las pruebas de laboratorio necesarias para este estudio. También a la Coordinación Inspección y Calidad GCB de Ecopetrol, Barrancabermeja, Santander, por apoyar la finalización del estudio de maestría en Química de Judith Rocío Santa, de donde se deriva esta publicación.

REFERENCIAS

- ASTM Designation: D3921, 1990. "Standard test method for oil and grease and petroleum hydrocarbon in water, american society for test and materials". PA, USA, 5pp.
- Bartelt, R., 1997. "Calibration of a commercial solid phase microextraction device for measuring headspace concentration of organic volatiles". *Anal. Chem.*, 69 (3), 364-372.
- Bowlen, C., Kosson, D. and Young, L., 1995. In situ Processes for Bioremediation of BTEX and Petroleum fuel Products, "Microbial transformation and degradating of toxic organic chemicals", by Willey-Liss, 515-542.
- Chris Hazardous Chemical Data, 1992. US Department of Transportation, U. S. Coast Guard, Washington, D. C, Micromedex, Inc, Englewood, CO.
- EPA-821-R-93-009, 1993. *Preliminary Report of EPA Efforts to Replace Freon for the Determination of Oil and Grease.*
- Garner, W., Barge, M. and Ussury, J., 1992. "Good laboratory practice standars". Washintong, Ed. ACS Professional Reference Book, USA, 321pp.
- Goosens E.C., de Jong D, de Jong G.J., and Brinkman, UAT, 1997. "A continuous liquid-liquid extraction system coupled on-line with capillary gas chromatography for environmental and ecotoxicological analysis". *J High Resolut Chromatogr.*, 20(6):325-332.
- Hachenberg, H. and Schmidt, A., 1977. "Gas chromatographic headspace analysis". Chichester, John Wiley & Sons.
- Hewlett-packard Company, Application Note 228-361: David, F., Sandra, P. and Stafford, S., 1996. "Use of variable sampling depth for micro liquid-liquid extraction with the HP G1513A injector: sequential analysis of hidrocarbons and PAHs". Publication No. (23) 5965-1611E.
- Ioffe, B. V. and Vitenberg, G., 1984. "Head-space analysis and related methods in gas chromatography". New York, John Wiley & Sons, 276pp.
- Klee, M.S. and Meng, C.K., 1998. "Micro liquid-liquid extraction with the HP 7683 automatic liquid sampler". Hewlett-Packard Company, Application Note 228-400, Publication No. (23) 5966-4225E.
- Lopez-Gastey, J., Choucri, A. and Poissant, R., 1998. "Oil and grease analysis without freon. An impact on the Montreal urban community regulation". *Vecteur Environ.*, 31 (5): 42-46.
- MacGillivray, B., Fowlie, P., Sagara, C. and Pawliszyn, J., 1994. "Headspace SPME vs. purge and trap for the determination of substituted benzene compounds in water". *J. Chromatogr. Sci.*, 32, 317-322.
- Pawliszyn, J., 1997. "Solid Phase Microextraction". New York, Ed. Wiley-VCH, Inc., USA, 247pp.
- Proceedings of the petroleum hydrocarbons and organic chemicals in ground water: prevention, detection, an remediation conference, Houston, Texas. Ground Water Management 1996, 898pp.
- Rothweiler, B., 1994. "The use of static and dynamic headspace sampling for the trace analysis of volatile organic pollutants in environmental samples". *Hewlett-Packard Company*, Application, 228-261.
- Slack, G., C., 1993. "Coupled solid phase extraction-supercritical fluid extraction on line gas chromatography of explosives from water". *J. High Resolut. Chromatogr.*, 16, 473-478.
- Wang, Z. and Fingas, M., 1997. "Developments in the analysis of petroleum hydrocarbons in oils, petroleum products and oil - spill - related environmental samples by gas chromatography". *J. Chromatogr. A.*, 774 (1+2), 51-78.
- Zief, M. and Kiser, R., 1994. "Solid-phase extraction for sample preparation". Pittsburgh, J. T. Baker, Inc., USA, 57pp.