

工业污染场地土壤苯系物的检测方法比较研究

马栋^{1,2}, 廖晓勇^{1*}, 阎秀兰¹, 金京华³, 涂书新²

(1. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101; 2. 华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070; 3. 轻工业环境保护研究所, 北京 100089)

摘要:以工业污染场地为研究对象, 比较和分析了静态顶空、吹扫捕集和固相微萃取等 3 种前处理方法对土壤中苯系物的气相色谱检测结果差异。结果表明, 静态顶空和吹扫捕集两种方法均可对土壤苯系物进行定性定量分析, 固相微萃取因土壤有机污染物对萃取探头造成溶解损害而不能检测。静态顶空法检测苯系物各组分的回收率为 95.2% ~ 98.2%, 吹扫捕集法检测各组分的回收率为 99.2% ~ 101.3%。当土壤中苯系物总量较低时(均小于 60 mg/kg), 吹扫捕集法检测结果比静态顶空法高 12.6% ~ 37.6%, 而当土壤中苯系物浓度较高时, 静态顶空法检测结果要远高于吹扫捕集法。静态顶空和吹扫捕集前处理样品的检测结果都显示, 苯系物各组分与总量之间呈显著相关, 其中苯、间对二甲苯和苯系物总量的相关趋势线接近, 均可用二次函数很好地拟合。

关键词:污染场地; 土壤; 苯系物; 静态顶空; 吹扫捕集

中图分类号: X508 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2011)03-0842-07

Comparative Study on Determinations of BTEX in Soils from Industrial Contaminated Sites

MA Dong^{1,2}, LIAO Xiao-yong¹, YAN Xiu-lan¹, JIN Jing-hua³, TU Shu-xin²

(1. Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Science, Beijing 100101, China; 2. College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China; 3. Environmental Protection Research Institute of Light Industry, Beijing 100089, China)

Abstract: In order to ascertain BTEX measurements of soils from industrial contaminated sites, static headspace, purge-and-trap and solid phase microextraction (SPME) combined gas chromatography were selected to determine BTEX in the soils. This method of SPME could not be used to analyze BTEX isomers in soils from highly contaminated sites because the high concentration of organic contaminants eroded the SPME probe head. The recoveries for added standard ranged from 95.2% -98.2% for static headspace-GC and 99.2% -101.3% for purge-and-trap-GC. When the soil samples contained low concentrations of BTEX (< 60 mg/kg), the concentration determined by purge-and-trap-GC was 12.6% -37.6% higher than the value from static headspace-GC. For soil samples containing high concentrations of BTEX, the static headspace-GC result was higher than that from purge-and-trap-GC. The correlation trend lines of individual BTEX isomers to total BTEX were similar for both static headspace-GC and purge-and-trap-GC results.

Key words: contaminated site; soil; BTEX; static headspace; purge-and-trap

苯系物(BTEX)是工业场地中最常见的污染物之一^[1~3], 尤其是苯、甲苯具有强迁移性、脂溶性和毒性, 是一类重要的有毒致癌物质。高效、准确地分析土壤中挥发性有机物一直为国内外所关注。

美国早在 20 世纪 70 年代开始尝试将 BTEX 分析技术应用于水、空气和土壤基质中。环境样品中苯系物的分析检测方法多是静态或动态顶空与 GC-MS 联用。近年来, 吹扫捕集、膜萃取、固相微萃取、单液滴微萃取、加速溶剂萃取等前处理方法与气相色谱联用逐渐也应用于环境样品中苯系物的检测^[4~6]。除此之外, 液相色谱和近红外分析也有所应用。早期国内测定土壤样品中的苯系物, 通常采用二硫化碳萃取气相色谱法^[7]。由于二硫化碳毒性较大, 且在使用时, 二硫化碳中的杂质成分对苯的测定

有干扰, 因此, 使用前必须要硝化提纯处理即重蒸, 操作麻烦、费时, 且成本贵, 对操作人员健康有影响^[8]。近年来, 国内研究者也尝试用吹扫捕集气质联用法^[9]、顶空-固相微萃取-毛细管气相色谱法^[3]、顶空气相色谱法^[8,10]、顶空固相微萃取法^[11]等方法检测土壤中苯系物。前人主要针对苯系物污染程度较低(大多 < 1 mg/kg)土壤开展检测方法研究, 但针对高浓度苯系物的土壤样品的检测方法鲜有报道。

收稿日期: 2010-06-05; 修订日期: 2010-09-01

基金项目: 北京市科技计划重大项目(D08040900360803); 院地合作重大项目(PXM2010-178203-096006)

作者简介: 马栋(1985~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为有机污染土壤的微生物修复技术, E-mail: madong@igsnr.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: liaoxy@igsnr.ac.cn

工业污染场地的环境风险及污染修复已成为研究的热点,建立高效、准确的污染物检测方法是研究的关键.工业场地中苯系物浓度变幅较大,从几个到几万个 mg/kg 变化不等,这也对检测方法提出更高的要求.本研究以焦化类工业场地为实验对象,应用静态顶空、吹扫捕集和固相微萃取等前处理方法处理样品,并采用气相色谱-质谱联用的方法对不同土壤中苯系物的含量进行定性定量分析,以确定检测工业污染场地土壤 BTEX 的最佳方法和测定条件.

1 材料与方法

1.1 样品采集

样品采集自某焦化类工业场地,采样方法为 USEPA5035(1996 年),采用 40 mL 棕色顶空小瓶,内装 10 mL 色谱纯甲醇作为溶剂,现场用土壤取样器取 5 g 土壤置入瓶中,用带有聚四氟乙烯垫片

的瓶盖迅速密封,运回实验室,4℃ 冰箱保存,待测.

1.2 化学药品和仪器

所用试剂甲醇为色谱纯,水为超纯水.苯系物标准物质:6 种 BTEX 混合标样(苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯)购自美国 Supelco 公司.这 6 种常见苯系物的理化性质见表 1^[13].苯系物内标二溴联苯,用于样品中苯系物的定性定量,购自国家标准物质中心.

气相色谱仪:日本岛津 GC-2010,配有 FID 检测器;色谱柱:美国安捷伦 DB-5 30m × 0.25mm × 0.25 μm;吹扫捕集装置:美国 O. I eclipse 4660.

1.3 前处理和检测条件

本实验采用静态顶空法、吹扫捕集法和固相微萃取法检测待测样品,每个样品重复 2 次,3 种方法的具体过程见表 2.

1.4 数据统计分析

数据采用 EXCEL 和 SPSS 软件进行分析.

表 1 苯、甲苯、乙苯和二甲苯异构体物理化学性质¹⁾
Table 1 Selected physical and chemical properties of benzene, toluene, ethyl, benzene, and xylene isomers

特性	苯	甲苯	乙苯	二甲苯		
				邻二甲苯	间二甲苯	对二甲苯
化学式	C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ CH ₃	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂
分子量	78.1	92.1	106.2	106.2	106.2	106.2
沸点(1.01 × 10 ⁵ Pa)/℃	80.1	110.6	136.2	144.0	139.3	138.0
密度(20℃)/g·cm ⁻³	0.8765	0.8669	0.867	0.8802	0.8842	0.8611
蒸气压(25℃)/kPa	10.1 ~ 13.1	3.6 ~ 4.0	1.3	0.9	1.1 ~ 1.2	1.2
水溶解度(25℃)/mg·L ⁻¹	1800	347 ~ 707	113 ~ 222	113 ~ 223	122 ~ 223	107 ~ 215
lg K _{oc}	1.1 ~ 2.0	1.9 ~ 2.6	1.9 ~ 3.0	1.7 ~ 2.7	2.0 ~ 2.5	2.1 ~ 2.7
lg K _{ow}	1.6 ~ 2.4	2.1 ~ 3.0	3.1 ~ 3.4	2.8 ~ 3.2	3.1 ~ 3.4	3.1 ~ 3.3
lg BCF	0.5 ~ 1.5	0.2 ~ 3.3	0.7 ~ 2.7	0.8 ~ 2.3	0.8 ~ 2.4	1.2 ~ 2.4

1) K_{oc} 为有机碳-水分配系数;K_{ow} 为辛醇-水分配系数;BCF 为生物富集系数^[13]

表 2 苯系物的不同测定方法的条件对比¹⁾

Table 2 Process of different measurements of BTEX

项目	静态顶空法	吹扫捕集法	固相微萃取法
前处理	50℃ 的恒温振荡器中振荡 30 min,使苯系物在液相和气相间分配达到平衡	VOC 小瓶中甲醇过 0.45 微孔滤膜,取 50 μL 稀释到 10 mL 超纯水中	3.5 g 土壤样品加 3.5 mL 蒸馏水 80℃ 顶空萃取 60 min
进样量	气密性注射器抽取 0.6 mL 液上气体	5 mL 处理的稀释样品加入吹扫捕集进样口	固相微萃取探头于进样口 250℃ 解吸 3 min
色谱条件	进样口 200℃, 检测器 220℃,柱温 50℃ 保持 3 min 以 10℃/min 的速度升温至 100℃,20℃/min 到 160℃.载气为氮气,载气流速:1 mL/min,分流比 1:15	进样口 200℃, 检测器 220℃,柱温 50℃ 保持 3 min 以 10℃/min 的速度升温至 150℃ 保持 5 min.载气为氮气,载气流速:1 mL/min,分流比为 1:25	进样口 200℃, 检测器 220℃,柱温 50℃ 保持 3 min 以 10℃/min 的速度升温至 100℃,20℃/min 到 160℃.载气为氮气,载气流速:1 mL/min,分流比 1:15
定量分析	外标法 ²⁾	内标法 ³⁾	内标法 ³⁾

1) 吹扫捕集条件:吹扫温度:20℃,时间为 11 min;解吸温度:180℃,时间为 4 min;烘烤温度:180℃,时间为 15 min;吹扫流量:40 mL/min; 2) 外标法指用标准品的峰面积或峰高与其对应的浓度做一条标准曲线,测出样品的峰面积或峰高,在标准曲线上查出其对应的浓度; 3) 内标法指在外标法的基础上,在样品和标准品里再加入一种物质,通过加入物质的峰面积或峰高的变化,可以消除进样体积的误差

2 结果与分析

2.1 苯系物的分离效果及回收率

由于供试土壤中石油烃类、苯系物及其他有机污染物的浓度过高的原因,在实验过程中对固相微萃取的探头造成部分溶解损害,因此,无法应用固相微萃取法检测这类场地土壤中的苯系物,在下述研究中均未列出该方法的数据.

如图 1 所示,苯系物的混合标准溶液中苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯以及间对二甲苯得到有效分离.间二甲苯和对二甲苯属于同分异构体,且沸点、蒸气压、水溶解度及各相间分配系数都比较接近(表 1),这 2 种物质在检测中未分开.另外,在苯系物的检测的色谱条件中对比了分流模式和不分流模式,发现相同的进样量,不分流模式的响应值较高,但峰形较差;分流模式可以得到很好的峰形和分离度,因此,静态顶空和固相微萃取采用了分流比 1:15,吹扫捕集采用了分流比 1:25.

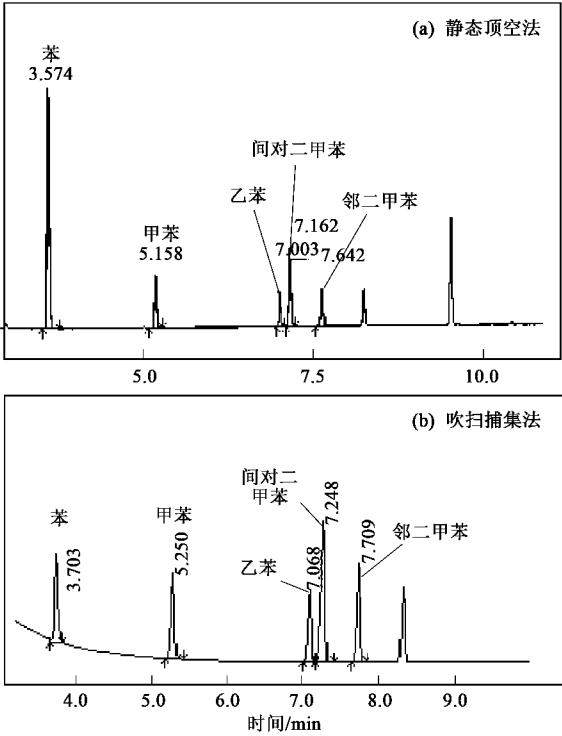


图 1 苯系物的色谱图
Fig. 1 Chromatography of BTEX

在空白样品中加入一定量的苯系物标准溶液,按以上处理方法进行检测,计算 2 种方法处理下各种苯系物的回收率,其中吹扫捕集检测样品在上气相色谱检测前加入二溴联苯作为内标指示物.从表 3 可以看出,静态顶空法检测各组分的回收率为

95.2%~98.2%,吹扫捕集法检测各组分的回收率为 99.2%~101.3%.2 种方法精密度好,相比之下,吹扫捕集的回收率略高于静态顶空的检测结果.吹扫捕集法的检出限为 0.1 μg/L.顶空的检出限是 0.1 mg/L.

表 3 苯系物的 2 种测定方法的回收率					
Table 3 BTEX recoveries of static headspace and purge-and-trap					
方法	平均回收率 (n=5)/%				
	苯	甲苯	乙苯	间对二甲苯	邻二甲苯
吹扫捕集	99.4	99.8	100.8	101.3	99.2
静态顶空	97.2	98.2	96.9	97.6	95.2

2.2 工业污染场地土壤中苯系物的总量测定

表 4 为静态顶空和吹扫捕集 2 种方法对工业场地中不同浓度土壤的检测结果.当土壤中苯系物总量较低时(1~3 号样品,均 <60 mg/kg),吹扫捕集法检测结果比静态顶空法约高 12.6%~37.6%.土壤样品中苯系物总量在 140 mg/kg 左右,2 种方法检测结果最为接近.对于 5 号和 6 号样品的检测结果可知,静态顶空法检测结果比吹扫捕集法高分别高出 49.7%和 89.1%.

表 4 静态顶空和吹扫捕集法检测土壤中苯系物总量结果/mg·kg ⁻¹			
Table 4 Total BTEX concentrations of soils by static headspace and purge-and-trap /mg·kg ⁻¹			
样品编号	静态顶空	吹扫捕集	静态顶空/吹扫捕集法
1	8.7	12.0	0.727 0
2	15.8	18.2	0.867 7
3	44.9	50.5	0.888 3
4	143	140.1	1.020 5
5	613	409.6	1.496 7
6	783	414.1	1.890 9

2.3 2 种方法测定土壤中苯系物各组分的含量

静态顶空法和吹扫捕集法检测苯系物各组分的含量对比如图 2 所示.除 6 号样品因苯浓度过高外,对其他样品中苯的检测结果均是吹扫捕集法高于静态顶空法.当甲苯含量较低时,2 种方法检测的含量均非常接近,当甲苯含量超过 50 mg/kg 时,顶空法检测结果远高于吹扫捕集法.

对于 1 和 2 号样品,吹扫捕集法能检测并定量出样品中乙苯浓度,而静态顶空法未检测出.当乙苯浓度 >2 mg/kg 时,静态顶空法检测结果高于吹扫捕集法.对于此次待测样品中的间对二甲苯的检测,静态顶空法检测结果始终高于吹扫捕集法,高出 10.4%~84.9%.

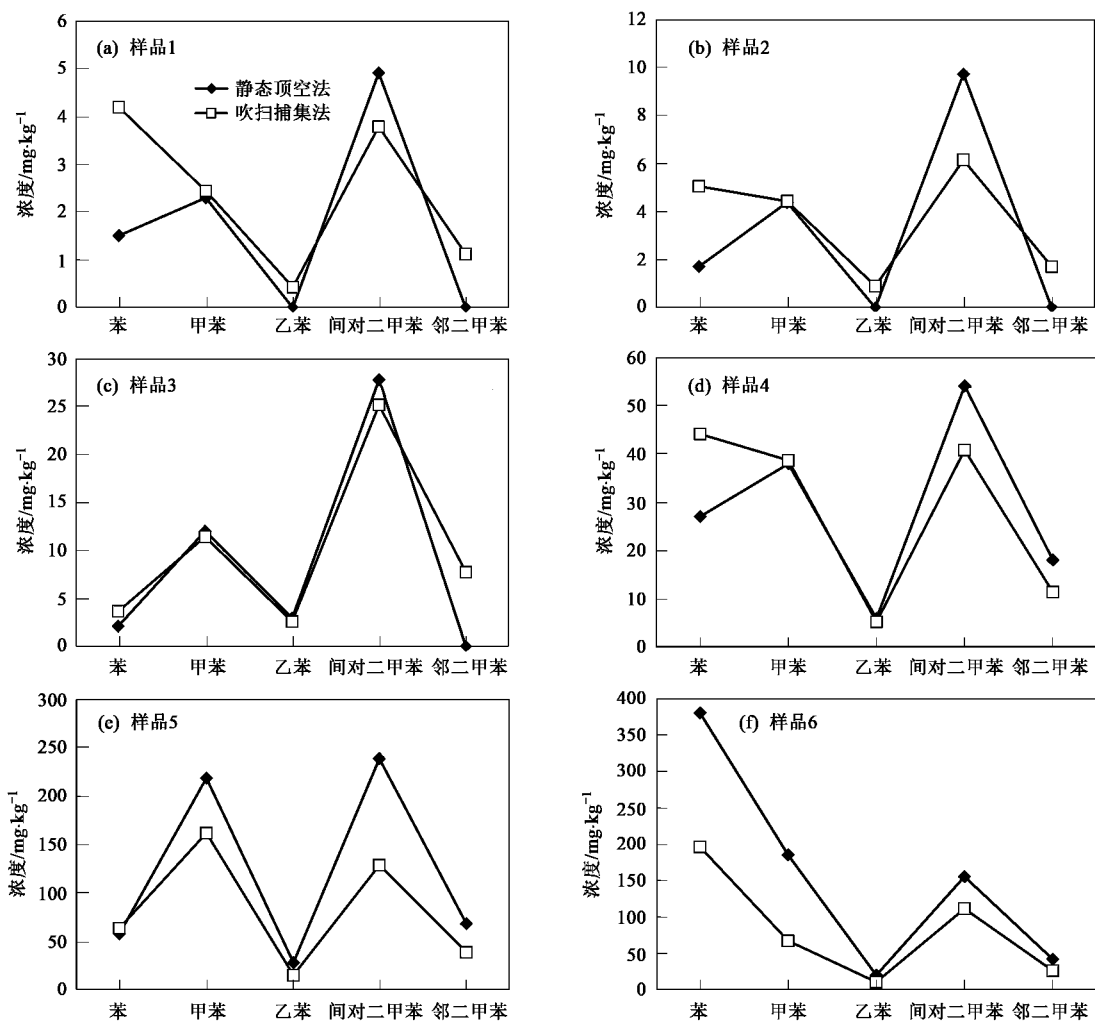


图2 工业污染场地土壤样品中各种苯系物的含量

Fig. 2 Concentrations of BTEX in soils from the industrial contaminated site

吹扫捕集法检测样品中邻二甲苯 $< 10 \text{ mg/kg}$ 时(1~3号样品),能在色谱中出现特征峰并且能够定量,静态顶空法则不能检出;当邻二甲苯浓度 $> 10 \text{ mg/kg}$ 时,静态顶空法检测结果高于吹扫捕集法,约高出 57.7%~76.1%。

2.4 2种方法检测苯系物的相关性分析

静态顶空和吹扫捕集2种方法检测的结果都显示,各组分与总量之间呈显著相关;乙苯、间对二甲苯和邻二甲苯相互之间呈显著相关性。由图3可知,当土壤污染物浓度较高时,其检测值均为静态顶空法高于吹扫捕集法。2种方法检测苯、间对二甲苯和苯系物总量的相关趋势线接近,均可用二次函数很好地拟合。乙苯和邻二甲苯含量相关性符合线性回归,其斜率 < 1 。甲苯的相关趋势与其他污染物不同,呈反“S”型。

3 讨论

苯系物等挥发性有机污染物是工业污染场地中检出率最高的污染物之一,定性和定量检测污染物是准确评估场地环境风险和制定有效修复方案的前提条件。本研究比较了静态顶空、固相微萃取和吹扫捕集等与气相色谱联用的方法对焦化类场地土壤中苯系物的检测结果。研究发现,固相微萃取法不适宜检测该类场地的苯系物,吹扫捕集法和静态顶空法对工业污染场地中苯系物可以很好地定性和定量分析,检测各组分的回收率均超过 95%,其中吹扫捕集法的回收率要略高。对于苯系物的总量及各组分的检测呈现一致的规律,即苯系物各组分在较高浓度时,静态顶空的检测结果高于吹扫捕集法,反之,静态顶空的检测结果低

甚至检测不出. 由苯系物各组分的理化性质可知, 苯系物各组分的挥发性速率大小依次为: 苯 > 甲苯 > 二甲苯 > 乙苯. 乙苯和邻二甲苯在较低浓度时, 静态顶空法未在样品中检出 2 种物质, 推测由于乙苯和邻二甲苯的挥发性相对较低, 造成低浓度时应用静态顶空方法检测 2 种物质存在局限

性. 而吹扫捕集法在相同样品中检出 2 种物质, 并可以定量分析, 可见吹扫捕集的检出限较低, 相比之下, 吹扫捕集法在检测低浓度样品时有一定的优势. 另外在本实验中, 加入甲醇作为中间溶剂, 从本质上改变分散体系的稳定性和均匀性, 从而提高该方法的准确度和精密度.

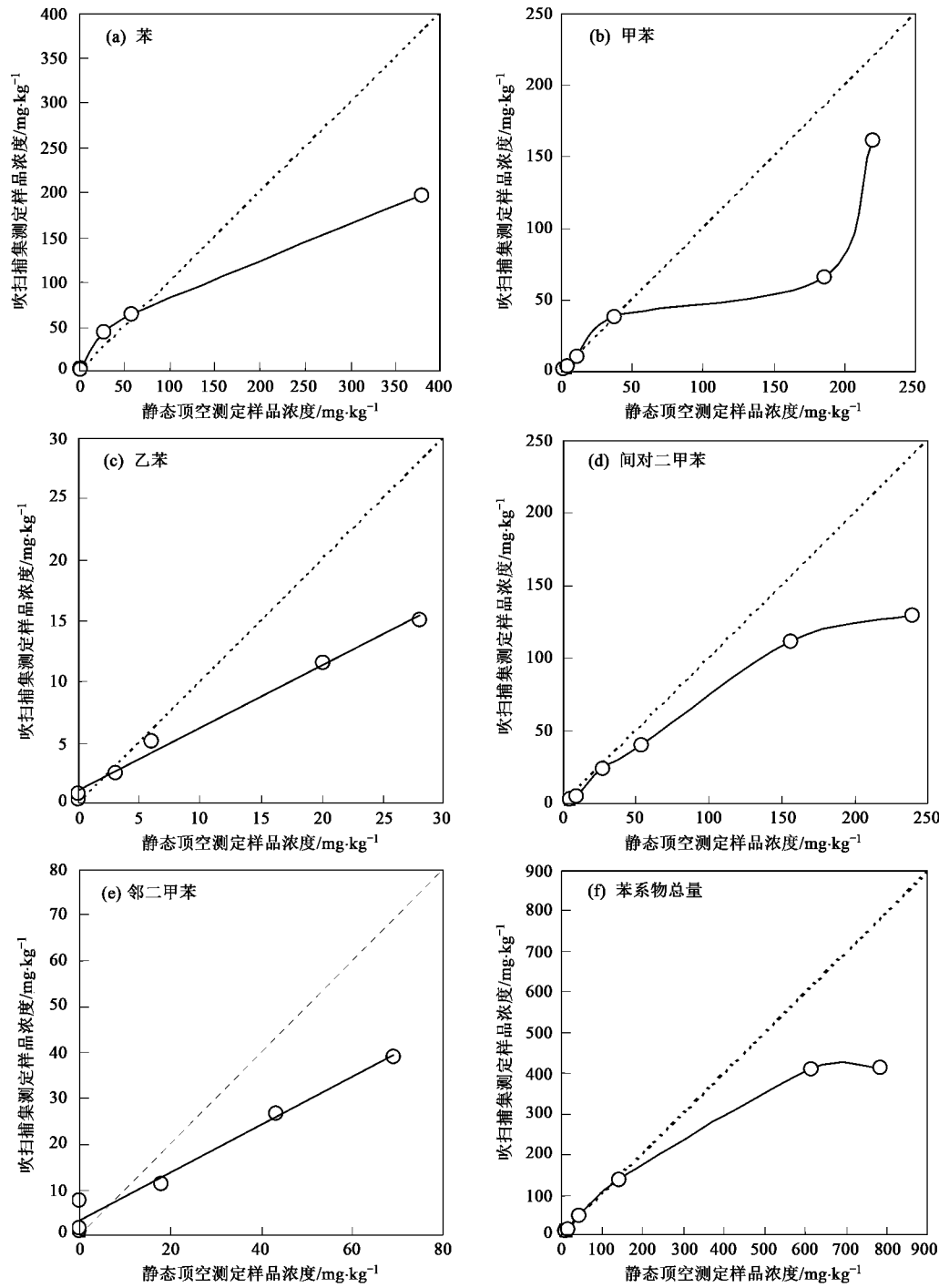


图 3 静态顶空和吹扫捕集法检测土壤中苯系物总量及各组分的回归曲线

Fig. 3 Plots of concentrations of BTEX detected by purge-and-trap vs static headspace

吹扫捕集方法在检测过程中几乎不存在手工操作,其人为误差较少。由于吹扫捕集装置本身的加热装置和高效脱水性能,消除了样品加热产生的水分对检测结果的影响,同时减少了水分对气相色谱的不利影响,这些优势使吹扫捕集法在精确检测低浓度苯系物更具优越性。Rosell 等^[16]优化了密闭系统吹扫捕集-气质联用法检测土壤介质中包含苯系物在内的挥发性有机物,减少了操作过程中目标物的损失。刘慧等^[9]用吹扫-捕集/气质联用方法对北京市近郊 4 个典型地区土壤中 VOCs 进行分析,所有目标化合物的检测限不超过 0.5 ng/g。秦宏兵等^[1]利用吹扫捕集-气质联用法同时测定土壤中苯系物等 20 多种挥发性有机物,采用 2g 土壤,各目标化合物方法检出限介于 0.02 ~ 1.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$,回收率范围 64% ~ 123%。Zuloaga 等^[15]在利用吹扫捕集技术测定土壤中低浓度 BETX 时,发现对这种低浓度挥发性有机物先用甲醇提取后再吹扫其重复性较好,这与本实验所用方法及结果类似。本实验吹扫之前,先采用了甲醇为溶剂进行萃取,对本次供试低浓度的土壤样品而言,溶剂的萃取效率较好,吹扫捕集法能够很好地定性和定量含量较低组分物质。在吹扫捕集前处理过程中,吹扫捕集的定量结果与所添加溶剂的萃取率有关,随着样品浓度的增高,溶剂的萃取率受到影响,同时样品中的其他有机污染物的存在,对溶剂萃取苯系物产生干扰作用,会对定量结果产生影响。溶剂的萃取率与样品浓度的关系有待进一步探索。推测针对高浓度土壤样品,吹扫捕集法由于样品使用溶剂的萃取率受影响,可能是导致吹扫捕集法检测结果偏低的原因。

静态顶空-气质联用法也能够很好地对土壤中苯系物的各组分进行定性和定量分析,且各组分之间不存在互相干扰^[6]。静态顶空不直接和样品接触,排除了样品中非挥发性物质的影响,较液体样品进样而言,气体样品相对干净,因此可以明显改善进样口的污染和分析柱的使用寿命。吴宇锋等^[10]利用惠普顶空进样仪作为一种处理土壤样品的手段,自动把待测物送入气相色谱仪进行分析,方法操作简便,灵敏度高,苯的加标回收率为 95% ~ 105%,最小检出浓度为 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。肖锐敏^[8]采用顶空-气相色谱法从土壤样品中分离挥发性有机物,应用该技术,苯、甲苯、乙苯及二甲苯异构体均得到有效分离,该方法有较好的精密度(变异系数 6.5%,回收率 89% ~ 103%)和低的检出限(对于苯为 0.5 ng/g),土壤样品中加入水或加热,可提高方法的灵敏度。本

实验中应用静态顶空方法时,手工制样过程中需加热样品等待平衡,加热条件下顶空气体的压力太大时,会在注射器拔出顶空瓶的瞬间造成挥发性成分的损失,因此在定量分析上存在一定的不足,推测样品浓度低时,这种损失的影响较大,因而造成样品浓度低时静态顶空的定量结果相对于吹扫捕集偏低,甚至出现未检出的现象;针对低浓度土壤样品而言,采用静态顶空法往往因溶剂挥发、进样气体体积变化等原因造成损失;与此同时,由于样品中浓度较高,静态顶空法中由于进样体积变化造成的样品损失影响则相对较小。

4 结论

(1) 利用静态顶空或吹扫捕集与气相色谱联用分析技术可对工业污染场地土壤中的苯系物有效分离和定量分析,能得到较高精密度和回收率,而固相微萃取因探头容易溶解损坏,而不适宜检测有机物浓度过高土壤。

(2) 静态顶空法和吹扫捕集法在检测土壤中苯系物时存在一定的差异。静态顶空法因溶剂挥发、进样体积变化等原因会造成样品损失,这种损失在检测低浓度样品时尤为明显;吹扫捕集法由于装置本身的密封性等原因,在测定低浓度样品时精密度高,但高浓度时检测结果容易受到溶剂萃取率影响。对工业污染场地中土壤样品中苯系物的检测采用 2 种方法是可行的,吹扫捕集在检测低浓度苯系物时具有明显优势,而在检测高浓度苯系物时推荐采用静态顶空-气相色谱联用方法。

参考文献:

- [1] 秦宏兵,顾海东,尹燕敏.吹扫捕集气相色谱质谱法测定土壤中挥发性有机物[J].中国环境监测,2009,25(4):38-41.
- [2] 罗三姗.顶空液相微萃取-GC/MS 分析环境中的氯苯类物质及苯系物[D].苏州:苏州科技学院,2007.
- [3] 赵玉,杨更亮,曹伟敏,等.顶空-固相微萃取-毛细管气相色谱法检测土壤中的苯系物[J].河北大学学报(自然科学版),2008,28(3):276-281.
- [4] Llompart M, Li K, Fingas M. Headspace solid phase microextraction (HSSPME) for the determination of volatile and semivolatile pollutants in soils [J]. Talanta, 1999, 48 (2): 451-459.
- [5] Ezquerro O, Ortiz G, Pons B, et al. Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in soils by multiple headspace solid-phase microextraction [J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1035(1):17-22.
- [6] Esteve-Turrillas F A, Armenta S, Garrigues S, et al. Headspace-mass spectrometry determination of benzene, toluene and the mixture of ethylbenzene and xylene isomers in soil samples using

- chemometrics[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, **587** (1): 89-96.
- [7] 洪水皆. 环境污染分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 1980. 240.
- [8] 肖锐敏, 曾昭睿, 范剑虹. 顶空气相色谱法测定土壤中 BTEX [J]. *中国环境监测*, 1998, **14**(6): 18-20.
- [9] 刘慧, 朱优峰, 徐晓白, 等. 吹扫-捕集气质联用法测定北京郊区土壤中挥发性有机物[J]. *复旦学报(自然科学版)*, 2003, **42**(6): 856-860.
- [10] 吴宇锋, 杨家凤, 魏恩棋. 顶空气相色谱法测定土壤中的苯系物[J]. *城市环境与城市生态*, 2001, **14**(6): 40-42.
- [11] 赵国有, 林滢, 殷斌志. 顶空固相微萃取法检测土壤中的苯系物[J]. *中国卫生检验杂志*, 2001, **11**(2): 139-141.
- [12] Closed-System Purge-and-Trap and Extraction for Volatile Organics in Soil and Waste Samples[S]. EPA Method 5035, Revision 0, US Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1996.
- [13] 任文杰, 周启星, 王美娥. BTEX 在土壤中的环境行为研究进展[J]. *生态学杂志*, 2009, **28** (8): 1647-1654.
- [14] Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods[S]. EPA SW-846 method 8260B, 3rd edition, update III, Office of solid waste and emergency response, US Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1996.
- [15] Zuloaga O, Etxebarria N, Fernandez L A. Multi-Simplex optimization and comparison of different purge-and-trap extractions of volatile organic compounds in soil samples[J]. *Analytical Chemical Acta*, 2000, **416**(1): 43-53.
- [16] Rosell M, Lacorte S, Ginebreda A, *et al.* Simultaneous determination of methyl *tert*-butyl ether, its degradation products and other gasoline additives in soil samples by closed-system purge-and-trap gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, **1132**(1-2): 28-38.