

半透膜微萃取方法的建立及其在测定土壤间隙水中憎水性有机污染物的应用

徐晓阳, 孙红文, 张志远

(南开大学环境科学与工程学院, 教育部环境污染过程与基准重点实验室, 天津 300071)

摘 要:提出了一种新型的基于半透膜被动采样技术的微萃取方法(semi-permeable membrane based micro-extraction, SPM-ME),并以菲为模型污染物,测试了 SPM-ME 用于测定土壤间隙水中自由溶解态憎水性有机污染物的可行性。结果表明,菲在该 SPE-ME 装置与水相间的平衡可在 6 h 内达到,并且随着装置中三油酸甘油酯含量的增加,单元 SPE-ME 对于菲的富集系数也相应增加。该装置对土壤间隙水中菲的富集在 10 d 内能达到平衡,整个过程主要受菲从土壤向间隙水的传质控制。该装置测得间隙水中菲的浓度与实际测得间隙水浓度十分吻合,而由传统的相平衡分配法计算所得间隙水浓度则高出实测值 4~5 倍。同时,该装置对体系中污染物的耗竭小于体系中污染物总量的 1%。因此,SPE-ME 是一种准确、有效、非耗竭式的微萃取技术。

关键词:半透膜微萃取技术;憎水性有机污染物;自由溶解态;土壤间隙水

中图分类号:X830.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2010)04-0801-05

Semi-permeable Membrane Based Micro-extraction Technique and Its Application in the Determination of Hydrophobic Organic Contaminants in Soil Pore-water

XU Xiao-yang, SUN Hong-wen, ZHANG Zhi-yuan

(College of Environmental Science and Engineering, MOE Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: A novel semi-permeable membrane based micro-extraction technique (SPM-ME) was derived from semi-permeable membrane extraction technique, and its applicability in measuring the free dissolved concentration of hydrophobic organic contaminants in soil pore-water was tested using phenanthrene as a model compound. The triolein was dissolved into chloroform and introduced into low-density polyethylene (PE) layflat tubing. After the evaporation of solvent (chloroform), the tubing was heat sealed. Compared to the traditional SPME technique, smaller volume of triolein was added into tubing to minimize the depletion of the target compound by extraction device and to fulfill the limit for micro-extraction technique. The equilibration of phenanthrene between SPM-ME device and water phase could be achieved in 6 h, and the partitioning coefficients based on unit SPE-ME device increased with the increasing amount of triolein in the device. The equilibration of phenanthrene between SPM-ME and soil pore-water was achieved in 10 d, which was mainly controlled by the transfer of phenanthrene from soil to pore-water. Compared to the traditional partitioning model overestimating the concentration in soil pore-water by a factor of 4~5, the concentrations of phenanthrene in soil pore-water detected by SPM-ME were coincided with those determined directly in the soil pore-water. The depletion of phenanthrene by SPM-ME was less than 1% of the total mass in the system. Hence, SPM-ME is an accurate, effective and non-depletion micro-extraction technique.

Keywords: semi-permeable membrane micro-extraction (SPM-ME); hydrophobic organic contaminants; free-dissolved concentration; soil pore-water

收稿日期: 2009-12-08

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(20737002)

作者简介: 徐晓阳(1983—), 男, 博士研究生, 主要从事土壤环境化学研究。E-mail: xuxiaoyang@mail.nankai.edu.cn

通讯作者: 孙红文 E-mail: sunhongwen@nankai.edu.cn

疏水性有机污染物(hydrophobic organic chemicals, HOCs)是环境中一类重要污染物,给生态系统和人类健康带来了巨大的风险^[1-3]。由于HOCs具有高度亲脂性,容易结合在沉积物和土壤中,间隙水中自由溶解态浓度往往成为HOCs迁移、相间分配以及生物富集的驱动力^[4-5],而且一般认为只有自由溶解态的分子可以穿透细胞膜进入生物体内并被生物利用^[6-7],产生生态效应。因此,自由溶解态浓度是HOCs环境化学与毒理学研究的重要参数,发展HOCs自由溶解态浓度测定方法是十分重要的一项工作。

传统的用于测定自由溶解态浓度的方法包括透析平衡法、超滤法、液液萃取、固液萃取等^[8]。这些方法具有各自的缺点,如HOCs在间隙水中往往浓度很低,测定过程中可能需要大量的样品和溶剂,需要耗费大量的时间,以及繁杂的操作步骤会导致污染物的损失,而且一些方法可破坏体系的相间平衡^[9]。因此,这些方法很难满足现在环境科学研究中快速、方便、原位测定的要求。

近年来,一些基于吸附剂的自由溶解态污染物检测技术得到了快速发展^[2-4,8],尤其以固相微萃取技术(solid phase micro-extraction, SPME)和半透膜被动采样技术(semi-permeable membrane device, SPMD)在HOCs自由溶解态测定中应用最为广泛^[1,3,8-11]。固相微萃取技术是一种非耗竭型采样技术,不会显著改变水相自由溶解态物质的浓度,也不会影响体系中自由态-结合态之间的平衡关系,在污染物的原位观测研究中具有显著的优势^[1,4]。但是,固相微萃取技术的萃取头价格昂贵且易折断,并且在使用过程中存在吸附涂层的损失、重现性差以及容易交叉污染等缺点^[9],大大限制了其应用。而SPMD具有使用简单方便、富集效率好、重现性高、费用低廉等优点。但是传统的SPMD技术是一种耗竭式的萃取技术,需要大量的样品才能避免对体系原有平衡带来的影响^[4],因此发展一种可以用于复杂环境体系自由溶解态HOCs浓度的经济、便捷、环境友好的原位微萃取技术是十分必要的。本研究提出了一种新型的基于半透膜被动采样技术SPMD的微萃取方法(semi-permeable membrane based micro-extraction, SPM-ME),将其应用于测定典型的HOCs-菲在土壤间隙水中自由溶解态的浓度,以检验其在HOCs环境行为研究中应用的可行性。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

低密度、低交联度聚乙烯膜管(宽度为2.5 cm,厚

度为70~95 μm , Environmental Sampling Technologies Laboratory, St. Joseph, MO, USA)。三油酸甘油酯(纯度>98%, 中国医药上海化学试剂公司)。菲(Acros Company, New Jersey, USA), 实验中制备了菲的甲醇储备液($1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), 用于水相富集动力学热力学以及土壤平衡分配系数测定实验;同时还准备了菲的丙酮储备液($10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)用于土壤染毒。实验中乙腈、甲醇以及丙酮为色谱纯(天津市江天化工技术有限公司), 三氯甲烷和正己烷为分析纯(天津市津东天正精细化工试剂厂)。

实验土壤是采自辽宁省的黑土(其有机碳含量为6.73%), 除去其中的石块、植物枝叶等杂物, 将样品自然风干后研磨, 过100目筛备用。

1.2 实验方法

1.2.1 SPM-ME 的制备

与传统的SPME技术中直接将三油酸甘油酯加入膜管中的方法不同, 本研究将三油酸甘油酯溶于三氯甲烷配制成2%、10%、20%(V/V)3种浓度的三油酸甘油酯的三氯甲烷储备液。分别移取10 μL 3种浓度储备液到低密度聚乙烯膜管($1.6\text{ cm}\times 0.5\text{ cm}$), 在通风橱中挥发去除溶剂三氯甲烷, 制备成含有0.2、1和2 μL 三油酸甘油酯的SPM-ME装置, 分别编号为1、2、3号, 另外制作不加三油酸甘油酯的同样大小的半透膜管作为对照, 编号为0。排去膜管中空气, 同时避免膜管中三油酸甘油酯溢出, 用热封仪对膜管端口进行密封并检查其密封性。用正己烷浸泡清洗后, $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保存备用。

1.2.2 SPM-ME 对水相中菲的富集

SPM-ME从水相中富集菲的动力学实验在40 mL的样品瓶(EPA, USA)中进行, 采用2号SPM-ME装置进行了实验。为了减少实验过程中顶空部分造成的损失, 样品瓶中加入42 mL背景溶液以减少顶空部分体积($0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CaCl}_2$, $10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HgCl}_2$ (抑菌剂), $\text{pH}=6.5$), 然后加入一定量的菲储备液, 使其初始浓度约为 $0.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。将SPM-ME装置加入样品瓶中, 迅速盖好带有聚四氟乙烯垫片的螺旋盖。在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温条件下, 以 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度避光振荡1、2、4、8、12、18、24 h。每个平衡时间设3个平行和1个空白。取出SPM-ME装置, 并测定水相中残留菲的浓度, 得到SPM-ME对于水相中菲的富集动力学参数。在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下, 分别利用0~3号SPM-ME装置对水相中的菲进行富集平衡实验。设置8个菲的初始浓度, 每个浓度有3个平行, 其他条件同动力学实验。恒温、避光

振荡 24 h 后,取出 SPM-ME,测定水相中菲的浓度。并测定 2 号装置中菲的浓度,以验证方法的质量平衡。空白实验表明,由于瓶壁吸附和挥发造成菲的损失小于 5%,因此根据实验前后水相中浓度差计算得出 SPM-ME 装置所富集的非的量。

1.2.3 SPM-ME 对土壤间隙水中菲的富集

为了比较 SPM-ME 与传统的基于土壤-水分配系数方法对溶解态污染物的测定,首先测定了菲在土壤-水体系中的平衡分配系数(K_d)。通过该平衡分配系数(K_d),计算出基于传统相平衡分配模型的间隙水中自由溶解态菲的浓度。另外直接测定了土壤间隙水中自由溶解态菲的浓度,以验证方法的有效性。

菲在黑土与水相间的分配系数通过土壤吸附试验测定。同 SPM-ME 富集实验一样,土壤吸附实验在 40 mL 样品瓶中进行,加入 42 mL 背景溶液,然后加入一定量的菲储备液,使其初始浓度达到预定值,加入 0.4 g 土壤样品。在 20 °C 恒温条件下,以 150 r·min⁻¹ 的速度避光振荡 72 h。前期实验表明该时间内菲足以在水相和土壤间达到平衡。测定吸附后水相中菲的浓度,吸附剂上菲的量由菲的初始加入浓度与平衡时水相浓度之差求得。

土壤染毒:根据 Reid 等^[12]建议的土壤染毒方法,在带聚四氟乙烯垫片的广口瓶中放入浓度为 10⁻⁴ mol·L⁻¹ 的 HgCl₂ 溶液 60 mL,然后向其中加入菲的丙酮储备液。将 200 g 风干的土壤分 4 份,每份 50 g 加入到瓶中,每份加入后搅拌 2 min,以混合均匀。染毒完成后将广口瓶称重放入通风橱,放置 24 h 去除溶剂,然后再次称重以计算 24 h 内体系水分的损失和土壤含水率的变化。然后取出 2 g 湿土,用 10 mL 二氯甲烷-超声提取 3 次,合并 3 次提取溶液经硅胶柱净化,氮吹去除二氯甲烷,用甲醇定容,HPLC 测定^[13],结果表明 24 h 内体系内菲的损失小于 5%。每个染毒浓度进行 2 个平行实验。

SPM-ME 对间隙水中菲的富集实验:向染毒土壤中加入 10⁻⁴ mol·L⁻¹ HgCl₂ 溶液,使得土壤相对含水率达到 60%(W/W,土壤干重),记录整个体系的重量。在后期实验中根据重量补充损失的水分,使得实验过程中土壤相对含水率保持在 60%。每个染毒浓度两个平行,向每个染毒土壤体系中加入 15 个 2 号 SPM-ME 装置,用玻璃棒将 SPM-ME 装置均匀分布到土壤间隙水体系中,然后盖紧带聚四氟乙烯垫子的螺纹口盖子。在 1、5、10、20、30 d,从每个土壤体系中采集 3 个 SPM-ME(每个浓度 2 个平行体系,每个浓

度共计 6 个 SPM-ME 装置),测定其中菲的浓度。

土壤间隙水中菲浓度的直接测定:实验完成后取 20 g 湿土放入 40 mL 样品瓶中,然后加入 20 mL 含有 10⁻⁴ mol·L⁻¹ HgCl₂ 的水溶液。在上述条件下振荡平衡 24 h,离心后,测定上清液中菲的浓度。

1.3 分析方法

SPM-ME 装置中菲的测定:将 SPM-ME 装置放入 1 mL 正己烷中浸提 12 h,连续浸提 2 次并将 2 次浸提液混合,氮吹去除正己烷,用甲醇定容,液相色谱测定。该方法的回收率为 85%~102%。

水相和甲醇中菲的测定采用高效液相色谱(LC-10AT VP, RF-10A XL, Shimadzu, Japan),反相色谱柱(VP-ODS Kromasil C₁₈, 150 mm×4.16 mm×5 μm),流动相 A、B 分别为超纯水、乙腈,体积比为 20:80,流速为 1.0 mL·min⁻¹。荧光检测器激发波长为 250 nm,发射波长 364 nm。仪器对菲的检出限为 0.003 mg·L⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 SPM-ME 对菲的富集动力学

图 1 中给出了 SPM-ME 对菲的富集动力学实验结果。SPM-ME 与水相之间能在 6 h 左右达到平衡(>95%最大富集量),因此能够满足环境分析中快速平衡的要求。文献报道,菲在 1 d 内能够在固相微萃取与水相之间达到平衡^[9]。因此与传统的固相微萃取相比,SPM-ME 具有快速吸附的特点。用一级动力学方程能很好的拟合该动力学曲线($r^2=0.99$),单元 SPM-ME 在平衡浓度为 0.061 mg·L⁻¹ 时对菲的富集量为 0.031 mg,富集动力常数为 0.83 h⁻¹。

2.2 SPM-ME-水相平衡分配系数

半透膜膜管(0 号)和 3 种不同三油酸甘油酯加入量的 SPE-ME 装置(1~3 号)在 20 °C 对水溶液中菲

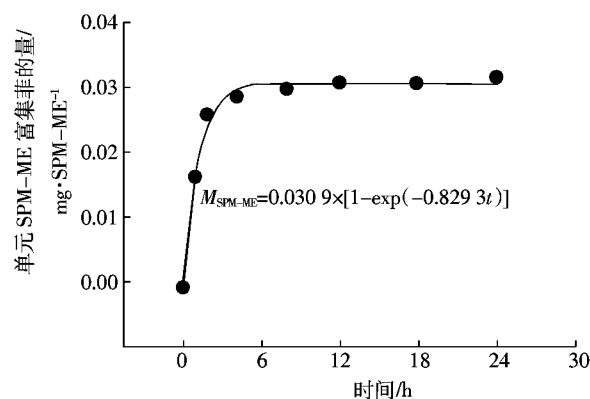


图 1 半透膜微萃取装置对水溶液中菲富集动力学

Figure 1 The uptake kinetics of phenanthrene in water by SPM-ME

的富集等温线见图 2。用线性平衡分配模型可以很好地拟合菲在 4 种装置中的富集等温线($r^2 > 0.99$), 得到菲的平衡分配系数, 为了便于比较, 富集系数是基于各单元 SPM-ME 装置中富集菲的绝对质量($M_{\text{SPM-ME}}$, $\text{mg} \cdot \text{SPM-ME}^{-1}$)。 $k_{\text{SPM-ME/w}} (=M_{\text{SPM-ME}}/C_w)$ 为菲在 SPE-ME 装置与水相间的分配系数 (单位为 $\text{L} \cdot \text{SPM-ME}^{-1}$), C_w 为平衡时水相中菲的浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。菲在 0~3 号装置中的富集系数分别为 0.17、0.28、0.51、0.98 $\text{mg} \cdot \text{SPM-ME}^{-1}$ 。低密度聚乙烯膜本身也对菲有一定的富集能力, 甚至在加入 0.2 μL 三油酸甘油酯的装置 (1 号) 中, 低密度聚乙烯膜仍然对菲的富集起了主导作用 (占 59.6%)。这是因为该膜具有疏松的结构, 能形成一个疏水的环境, 菲以分配作用进入膜, 从而在膜与水相之间形成平衡状态^[14]。

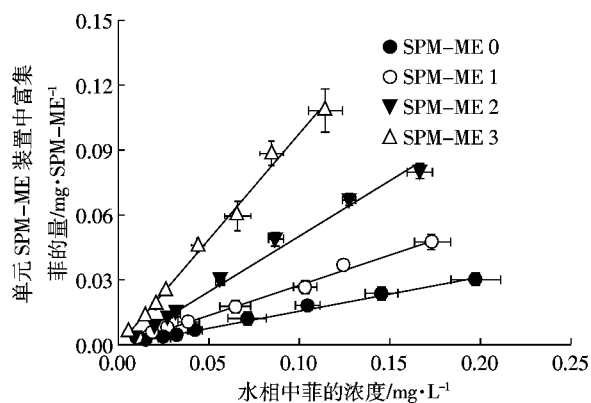


图 2 菲在水相和半透膜微萃取装置中的平衡分配

Figure 2 Partitioning of phenanthrene between liquid and SPM-ME devices

随着单位装置中三油酸甘油酯加入量的增加, 装置对菲的富集系数也相应线性增加。在 2 和 3 号装置中, 三油酸甘油酯的加入量达到 1 和 2 μL 时, 三油酸甘油酯在富集污染物中起着主要作用 (67.3% 和 83.1%)。用线性方程拟合脂肪相体积与装置富集系数 (图 3), 截距为装置中膜对菲的富集系数, 斜率为单位体积三油酸甘油酯对于污染物的富集系数。实验结果表明装置对菲的富集系数与装置中三油酸甘油酯的加入量呈线性相关, 因此本研究的结果为定量设计针对不同体系的微萃取装置提供了依据。在固相微萃取中定义对原有体系的影响小于 5% 时, 为非耗竭式萃取^[4, 15-16]。根据这一限定我们可以根据不同体系设计相应的非耗竭型微萃取装置, 对于自由态溶解度较低但体积较大的体系, 可以通过增加装置中三油酸甘油酯的加入量增加其对污染物的富集系数从而提高 SPM-ME 方法的检测灵敏度。反之, 可以减

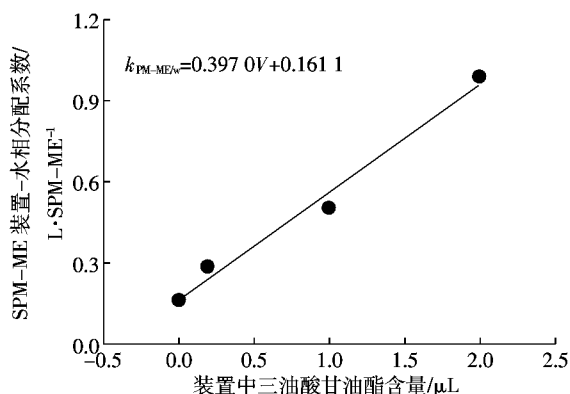


图 3 半透膜微萃取装置对菲的富集系数与装置中三油酸甘油酯含量的关系

Figure 3 The relationship between triolein volume in SPM-ME and its $k_{\text{SPM-ME/w}}$

少装置中三油酸甘油酯的量, 控制萃取装置破坏原有的平衡体系, 以达到非耗竭式萃取的目的。测定了 2 号装置 (1 μL 三油酸甘油酯) 中富集的菲, 通过对体系中的菲进行质量平衡分析, 得到半透膜微萃取装置回收率为 85%~102%。说明该装置应用于实际环境样品中具有可靠性。

2.3 SPM-ME 对土壤间隙水中菲的富集

利用 2 号装置测定了土壤-间隙水体系中间隙水中自由溶解态菲的浓度, 结果见图 4。SPM-ME 对土壤间隙水中菲的富集在 10 d 左右达到平衡。如前所述, SPM-ME 对水相中菲的富集在 6 h 之内能达到平衡, 因此可以推测菲在间隙水和 SPM-ME 之间的传质并不是体系速率限制步骤, 而非从土壤向间隙水的迁移才是体系中的速率限制步骤。10 d 后由于土壤中菲的老化以及挥发等过程导致间隙水中菲浓度的降低, SPM-ME 中富集菲的量有所降低。

根据图 2 中富集等温线, 以 10 d 平衡后 SPM-

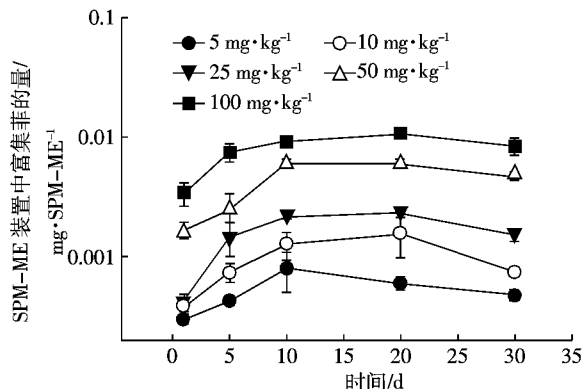


图 4 半透膜微萃取装置对于土壤间隙水中菲的富集动力学

Figure 4 The uptake kinetics of phenanthrene in pore water by SPM-ME

ME 中所富集菲的量来计算土壤间隙水中自由溶解态菲的浓度,结果见表 1。该表还给出了直接测定得到的间隙水浓度和通过土壤-水相分配系数 K_d 计算得到的间隙水中菲的浓度。实验中菲在黑土与水相之间分配系数 K_d 为 $1\,542\text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$, 该参数数值是对菲在黑土上的吸附等温线用线性模型($C_s=K_d\cdot C_w$)拟合得到。可以看出 SPM-ME 测得的间隙水浓度与实际测得的间隙水浓度十分接近,而通过传统的土壤与水相分配系数计算得到的间隙水浓度是实际测定值的 2~5 倍,因此该方法严重高估了土壤污染物的生态风险。

表 1 土壤间隙水中菲浓度

Table 1 The concentration of phenanthrene in soil pore-water

土壤染毒浓度/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	实测值/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	SPM-ME 计算值/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	K_d 计算值/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
5	—	0.001 6	0.003 2
10	—	0.002 5	0.006 5
25	0.006 5	0.004 2	0.016
50	0.008 3	0.012	0.032
100	0.014	0.018	0.065

注:—为间隙水中菲浓度低于仪器检测限($0.003\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。

本实验结果还表明,对于低污染的土壤,其间隙水中的菲浓度低于高效液相色谱定量检测限,因此不能被直接测定。本文所提出 SPM-ME 用于间隙水中菲的测定,由于 SPM-ME 可连续采样,起到了对间隙水中菲的富集作用。相比直接测定的方法,SPM-ME 更适用于实际环境样品测定。本实验中,染毒土壤体系中少于 1% 的菲被 SPM-ME 所富集,因此 SPM-ME 的加入不会显著影响原有体系的平衡,符合微萃取装置的要求,即对原有体系的耗竭不超过 5%^[4,16]。

3 结论

SPM-ME 能在 6 h 内与水相形成平衡,与土壤间隙水在 10 d 内达到平衡;相对于传统的用于土壤修复基准制定的平衡系数法会高估土壤污染物的生态风险,SPM-ME 能准确测定土壤间隙水中自由溶解态污染物的浓度;相对于直接测定的方法,SPM-ME 具有连续采样能力能够有效测定低浓度体系中自由溶解态污染物浓度,因此具有更广泛的适用性。

参考文献:

- [1] Basheer C, Narasimhan K, Yin M, et al. Application of micro-solid-phase extraction for the determination of persistent organic pollutants in tissue samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1186(1-2):358-364.
- [2] Lambropoulou D A, Albanis T A. Liquid-phase micro-extraction techniques in pesticide residue analysis[J]. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 2007, 70(2):195-228.
- [3] King A J, Readman J W, Zhou J L. The application of solid-phase micro-extraction(SPME) to the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs)[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2003, 25(1):69-75.
- [4] Heringa M B, Hermens J L M. Measurement of free concentrations using negligible depletion-solid phase microextraction(nd-SPME)[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2003, 22(9):575-587.
- [5] Mackay D, Paterson S. Evaluating the multimedia fate of organic chemicals: A level III fugacity model[J]. *Environmental Science and Technology*, 1991, 25(3):427-436.
- [6] Chen S, Ke R, Huang S, et al. Impact of dissolved humic acid on the bioavailability of acenaphthene and chrysene assessed by membrane-based passive samplers[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2007, 52(19):2642-2648.
- [7] Landrum P F, Reinhold M D, Nihart S R, et al. Predicting the bioavailability of organic xenobiotics to Pontoporeia hoyi in the presence of humic and fulvic materials and natural dissolved organic matter[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1985, 4(4):459-467.
- [8] Basheer C, Han G C, Toh M H, et al. Application of porous membrane-protected micro-solid-phase extraction combined with HPLC for the analysis of acidic drugs in wastewater[J]. *Analytical Chemistry*, 2007, 79(17):6845-6850.
- [9] You J, Pehkonen S, Landrum P F, et al. Desorption of hydrophobic compounds from laboratory-spiked sediments measured by tenax absorbent and matrix solid-phase microextraction[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(16):5672-5678.
- [10] Ke R H, Xu Y P, Huang S B, et al. Comparison of the uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides by semipermeable membrane devices and caged fish (*Carassius auratus*) in Taihu Lake, China[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2007, 26(6):1258-1264.
- [11] 孙红文, 霍 崇, 王翠苹. 土壤中多环芳烃的 SPMD 辅助解吸行为研究[J]. *环境科学*, 2007, 28(8):1841-1846.
- [12] SUN Hong-wen, HUO Chong, WANG Cui-ping. Desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils assisted by SPMD[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(8):1841-1846.
- [13] Reid B J, Northcott G L, Jones K C, et al. Evaluation of spiking procedures for the introduction of poorly water soluble contaminants into soil[J]. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32(20):3224-3227.
- [14] Song Y F, Jing X, Fleischmann S, et al. Comparative study of extraction methods for the determination of PAHs from contaminated soils and sediments[J]. *Chemosphere*, 2002, 48(9):993-1001.
- [15] Xing B, Pignatello J J, Gigliotti B. Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents[J]. *Environmental Science and Technology*, 1996, 30(8):2432-2440.
- [16] Yang Z Y, Maruya K A, Greenstein D, et al. Experimental verification of a model describing solid phase microextraction(SPME) of freely dissolved organic pollutants in sediment porewater[J]. *Chemosphere*, 2008, 72(10):1435-1440.
- [17] Vaes W H J, Urrestarazu Ramos E, Verhaar H J M, et al. Measurement of the free concentration using solid-phase microextraction: Binding to protein[J]. *Analytical Chemistry*, 1996, 68(24):4463-4467.