

XÁC ĐỊNH NHÓM HIDROCARBON THƠM BTEX TRONG NƯỚC VÀ KHÔNG KHÍ BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÍ KHÍ KẾT HỢP VỚI KỸ THUẬT VI CHIẾT PHA RẮN MÀNG KIM RỒNG PHỦ TRONG

Nguyễn Đức Huệ¹, Trần Mạnh Trí¹, Đỗ Quang Huy¹, Đặng Văn Đoàn²

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN

²Viện Khoa học hình sự, Bộ Công an

Liên hệ với tác giả: doanc21@yahoo.com

Đến Tòa soạn ngày: 7/4/2010

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Phương pháp chiết truyền thống xử lý các mẫu môi trường trong phân tích hữu cơ là chiết lỏng - lỏng và chiết pha rắn. Các phương pháp này thường mất nhiều thời gian, khó tự động hoá, độc hại và chi phí cao do đòi hỏi lượng dung môi tinh khiết lớn. Mặc dù có thể chiết được lượng lớn chất nhưng trong phân tích sắc kí lại chỉ cần rất ít (một vài μL mẫu) và độ chọn lọc của các phương pháp truyền thống thường không cao [1]. Nhằm khắc phục những nhược điểm này, các phương pháp vi chiết được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi như một sự thay thế quan trọng bao gồm: Vi chiết pha lỏng (LPME), vi chiết pha rắn (SPME), vi chiết pha rắn động sử dụng kim rồng phủ trong (SPDME).

Vi chiết pha rắn động sử dụng kim rồng phủ trong là một kỹ thuật vi chiết dựa trên cân bằng phân bố của các cấu tử trong môi trường phân tích lên một màng mỏng (pha tĩnh) được tẩm lên thành bên trong của một kim tiêm rồng. Khác với vi chiết pha rắn sợi, pha tĩnh được phủ lên một sợi nhỏ và lỏng qua một kim rồng, do đó chiều dày màng pha tĩnh bị giới hạn, tính bền cơ học thấp và khó khăn khi thực hiện với mẫu khí. Nghiên cứu kỹ thuật SPDME trên cơ sở SPME là một sự cải tiến mới, góp phần hoàn thiện kỹ thuật chuẩn bị mẫu cho phân tích sắc kí [2, 3, 4].

Trong bài báo này, chúng tôi giới thiệu cách chế tạo cột chiết SPDME trên cơ sở pha tĩnh polimetylphenylsiloxan (OV-17) và sử dụng cột SPDME này để xây dựng quy trình phân tích xác định các hợp chất hydrocarbon thơm nhóm BTEX trong nước và không khí bằng phương pháp sắc kí khí.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hoá chất và thiết bị

2.1.1 Hoá chất

Các pha tĩnh poliacylat (PA), polimetylphenylsiloxan (OV-17) và polidimethylsiloxan (PDMS) của hãng Kasei Kogoy (Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd, Nhật Bản).

Các dung môi diclometan, axeton, etanol, n-hexan... loại tinh khiết phân tích của các hãng Fluka (Buchs, Thụy Sĩ), Merck (Darmstadt, Đức).

Các chất chuẩn benzen, toluen, etylbenzen, m-xilen (BTEX) loại tinh khiết sắc kí của hãng Merck (Darmstadt, Đức).

Các muối Na_2SO_4 , NaNO_3 , NaCl , KNO_3 ... loại tinh khiết phân tích của hãng Merck (Darmstadt, Đức).

2.1.2. Thiết bị

Thiết bị sắc kí khí GC Agilent 7890A (Mỹ), detector FID.

Các dụng cụ thuỷ tinh, máy hút chân không, máy khuấy từ, bơm tiêm Hamilton (loại 5, 10, 25 và 100 μL), bơm kim tiêm y tế (loại 0,5; 1; 3 và 5 mL)...

2.2. Chế tạo thiết bị SPDME

Thiết bị của kĩ thuật SPDME được chế tạo từ chính kim tiêm y tế. Qua khảo sát chúng tôi lựa chọn kim tiêm y tế có chiều dài 30,8 mm, đường kính ngoài 0,65 mm và đường kính trong 0,38 mm. Trước khi tẩm kim tiêm được rửa sạch bằng nước cất, etanol và diclometan.

Với đối tượng là các hidrocarbon nhóm BTEX, pha tĩnh được nghiên cứu lựa chọn là polimetylphenylsiloxan. Pha tĩnh này được pha trong diclometan với nồng độ 0,05 g/mL.

Cách tẩm: Làm đầy kim tiêm bằng dung dịch tẩm ở trên, giữ yên ở điều kiện phòng cho dung môi diclometan bay hơi hết. Dùng máy sấy làm khô, sau đó đưa phần kim tiêm đã tẩm vào đầu injectơ của máy sắc kí khí để làm sạch dung môi và các tạp chất dễ bay hơi. Đưa ra bảo quản kín để tiến hành vi chiết và có thể tái sử dụng nhiều lần.

2.3. Xác định chiều dày màng tẩm

Chiều dày màng tẩm được xác định bằng công thức [1]

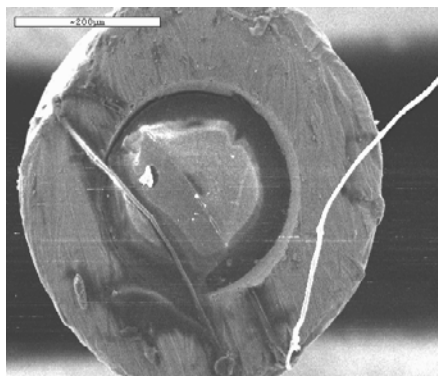
$$\Delta = R - [R^2 - (m_2 - m_1)/D \cdot \pi \cdot h]^{1/2} \quad (*)$$

trong đó R là bán kính trong của kim tiêm, m_1 và m_2 là khối lượng của kim tiêm trước và sau khi tẩm, D là khối lượng riêng của pha tĩnh và h là chiều dài của kim tiêm (phần được tẩm pha tĩnh). Kết quả xác định chiều dày màng tẩm pha tĩnh polimetylphenylsiloxan trong dung môi diclometan với nồng độ 0,05 g/mL trên kim tiêm là 23,5 μm .

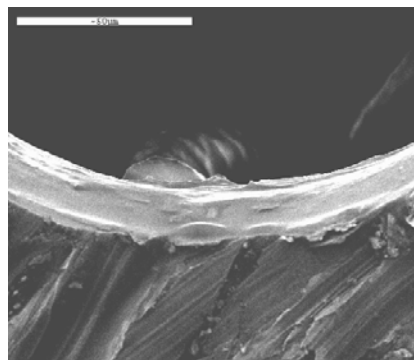
Kết quả xác định chiều dày màng tẩm pha tĩnh trên kính hiển vi điện tử quét (SEM) (hình 1, hình 2) là 22 μm . Như vậy kết quả xác định chiều dày màng tẩm qua tính toán bằng công thức bán thực nghiệm và xác định trên SEM là gần tương đồng nhau.

2.4. Mô tả quá trình vi chiết

Đưa kim tiêm vào trong lọ đựng mẫu phân tích (mẫu lỏng hoặc khí) đã được bịt kín. Tiến hành kéo, đẩy pittông lên xuống nhiều lần, làm cho một phần lượng mẫu phân tích đi vào kim tiêm và tiếp xúc liên tục với màng pha tĩnh, cân bằng phân bố tạm thời được thiết lập. Sau một khoảng thời gian đạt cân bằng phân bố toàn bộ, đưa kim vi chiết ra khỏi môi trường mẫu và đẩy ngay vào đầu injectơ của máy sắc kí khí. Tại đây nhờ dòng khí mang nóng, các chất phân tích được giải hấp ra khỏi màng pha tĩnh và đi vào cột tách sắc kí. Giải hấp xong kim vi chiết được đưa ra khỏi đầu injectơ của máy sắc kí khí, bảo quản lại và có thể tái sử dụng.



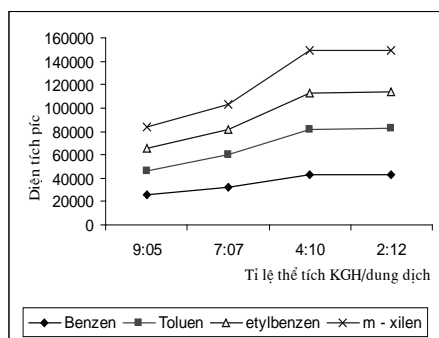
Hình 1. Mặt cắt của kim rỗng phủ trong



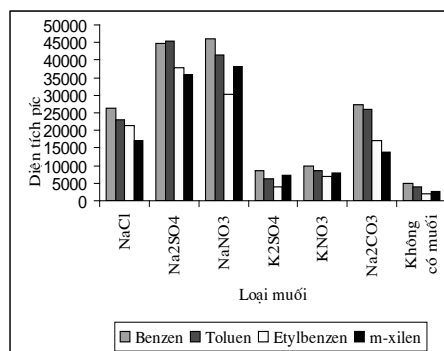
Hình 2. Màng pha tĩnh

2.5. Xây dựng quy trình vi chiết các hợp chất hidrocarbon thơm nhóm BTEX trong mẫu lỏng

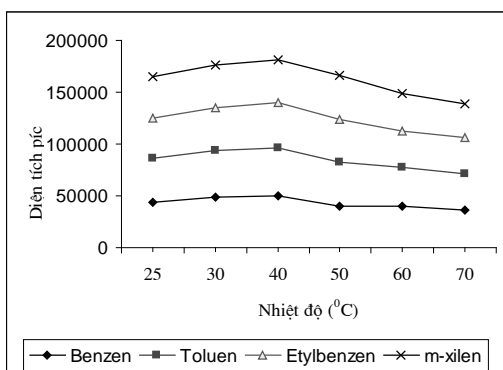
Để xây dựng quy trình vi chiết cần phải tối ưu hoá các yếu tố ảnh hưởng: Tỷ lệ thể tích không gian hơi (KGV) và dung dịch, nhiệt độ, loại muối thêm vào dung dịch, thời gian vi chiết... Mỗi yếu tố ảnh hưởng được nghiên cứu độc lập khi cố định các yếu tố còn lại.



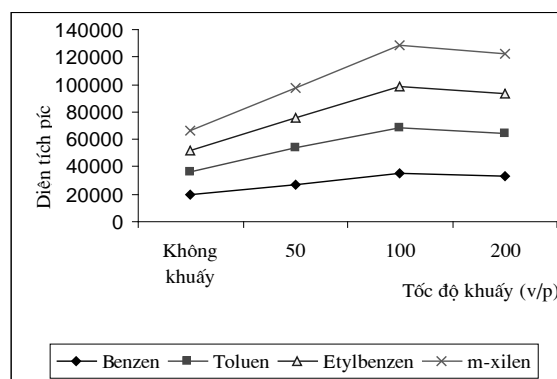
Hình 3. Ảnh hưởng KGV/dung dịch



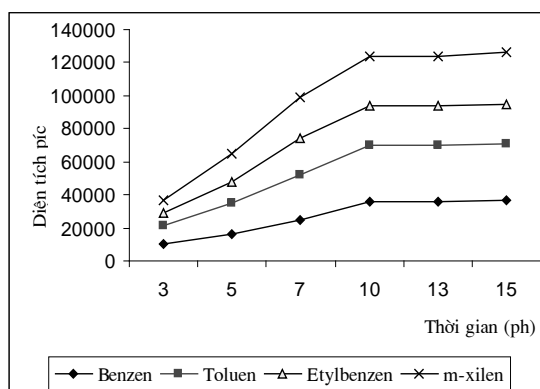
Hình 4. Ảnh hưởng loại muối



Hình 5. Ảnh hưởng nhiệt độ



Hình 6. Ảnh hưởng tốc độ khuấy



Hình 7. Ảnh hưởng thời gian vi chiết

Tỉ lệ thể tích KGH mẫu trên dung dịch: Mẫu được chứa trong lọ (14 ml) với các tỉ lệ thể tích khác nhau là: 9 : 5; 7 : 7; 4 : 10; 2 : 12, kết quả thu được như ở hình 3.

Ảnh hưởng của các loại muối khác nhau: Tiến hành khảo sát quá trình vi chiết khi thêm vào dung dịch nước từng loại muối gồm: NaCl, Na₂SO₄, NaNO₃, K₂SO₄, KNO₃, Na₂SO₄, kết quả thu được ở hình 4. Ảnh hưởng của nhiệt độ: Lọ mẫu dung dịch và KGH được đặt trong bình điều nhiệt và duy trì trong quá trình vi chiết ở những nhiệt độ khác nhau: 25°C (nhiệt độ phòng), 30°C, 40°C, 50°C, 60°C và 70°C, kết quả thu được như ở hình 5.

Tốc độ khuấy trong dung dịch: Khuấy dung dịch để cho cân bằng lỏng - hơi của các chất trong dung dịch và trên phần KGH liên tục được thiết lập nhanh trong quá trình vi chiết. Tốc độ khuấy được thay đổi lần lượt: không khuấy, 50 vòng/phút, 100 vòng/phút và 200 vòng/phút, kết quả được cho như ở hình 6.

Thời gian vi chiết: Thời gian vi chiết là khoảng thời gian được tính từ khi bắt đầu đưa kim vi chiết vào và đưa ra khỏi KGH. Thời gian vi chiết là tối ưu khi cân bằng phân bố của chất phân tích vào pha tĩnh được thiết lập. Để xác định thời gian đạt cân bằng phân bố, chúng tôi tiến hành vi chiết với những khoảng thời gian: 3 phút, 5 phút, 7 phút, 10 phút, 13 phút và 15 phút, kết quả khảo sát chỉ ra như ở hình 7.

2.6. Xây dựng quy trình vi chiết các hợp chất hidrcacbon thơm nhóm BTEX trong mẫu khí

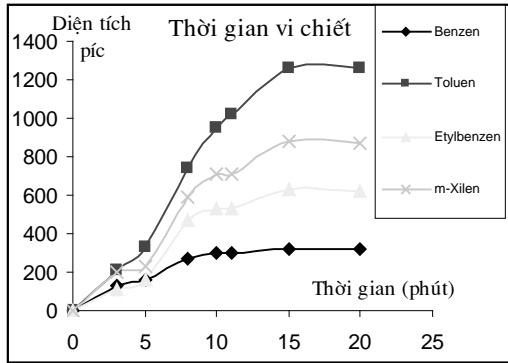
Tiến hành khảo sát các yếu tố ảnh hưởng:

Thời gian đạt cân bằng phân bố: Các chất chuẩn được cho đồng thời vào bình lấy mẫu có van khoá hai chiều và thể tích 1 lít: benzen (1 µL), toluen (5 µL), etylbenzen (5 µL), m-xilen (5 µL). Trong khi vi chiết được giữ cố định ở nhiệt độ 27°C và tốc độ kéo pittông là 10 lần /phút, kết quả thu được như ở hình 8.

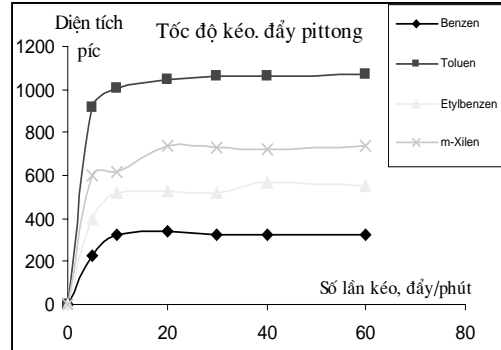
Tốc độ kéo-đẩy pittông: Khi khảo sát tốc độ kéo, đẩy pittông cũng cần phải cố định các điều kiện khác như nhiệt độ vi chiết, thể tích bình chứa mẫu và với cùng một khoảng thời gian là 15 phút, chỉ thay đổi số lần kéo, đẩy pittông trong 1 phút, kết quả thu được như ở hình 9.

Ảnh hưởng của nhiệt độ: Nhiệt độ có ảnh hưởng rất lớn đến kĩ thuật vi chiết, nhất là khi thực hiện với mẫu khí, vì các cân bằng động học trong quá trình vi chiết đều bị ảnh hưởng bởi nhiệt độ. Nhiệt độ quá thấp, cân bằng lỏng hơi của các cấu tử trong mẫu khí bị chuyển dịch về

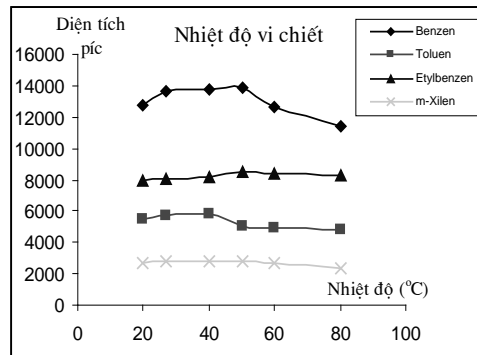
trạng thái tồn tại ở thể lỏng, còn khi nhiệt độ quá cao sẽ làm tăng quá trình giải hấp của các cấu tử chiết được ra khỏi pha tĩnh. Với các chất BTEX trong mẫu khí có nồng độ nhỏ ($\leq 5 \mu\text{L}/\text{lít}$ khí), chúng tôi khảo sát trong khoảng nhiệt độ 20°C đến 80°C , kết quả thu được như ở hình 10.



Hình 8. Ảnh hưởng thời gian vi chiết



Hình 9. Ảnh hưởng tốc độ kéo pittông



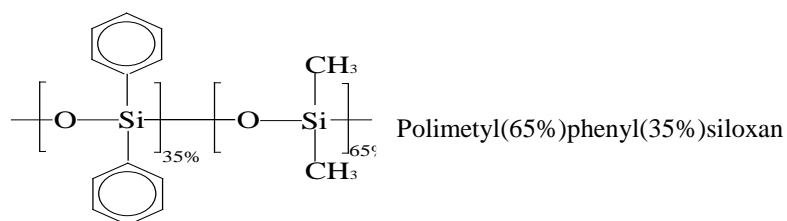
Hình 10. Ảnh hưởng nhiệt độ

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Pha tĩnh trong vi chiết pha rắn động sử dụng kim rỗng phủ trong

Lựa chọn pha tĩnh dung trong vi chiết nói chung và vi chiết pha rắn động sử dụng kim rỗng phủ trong là một trong những bước quan trọng nhất. Cơ sở lựa chọn pha tĩnh được dựa trên các yêu cầu về khả năng bám dính tốt, độ bền nhiệt cao, không tan trong môi trường chứa chất phân tích và có tính chọn lọc cao đối với các cấu tử cần chiết. Yếu tố chọn lọc phụ thuộc vào bản chất của từng loại pha tĩnh với nhóm các cấu tử cần chiết, tính tương đồng về cấu tạo cũng như độ phân cực tương đối.

Việc khảo sát cho thấy với các hidrocacbon thơm nhóm BTEX, pha tĩnh polimetylphenylsiloxan (OV-17) cho hiệu quả chiết tốt nhất. Điều này là phù hợp do pha tĩnh OV-17 có độ phân cực yếu và trong cấu trúc có vòng thơm tương đồng về cấu tạo với các hidrocacbon thơm.



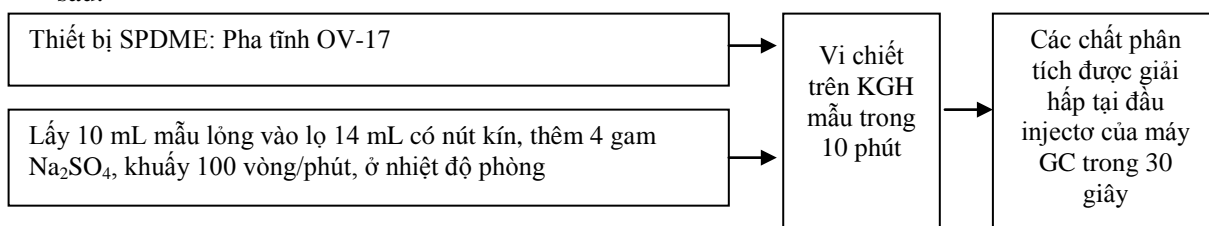
3.2. Chiều dày màng pha tĩnh

Lựa chọn được pha tĩnh phù hợp trong kỹ thuật vi chiết pha rắn động sử dụng kim rỗng phủ trong là một bước quan trọng, tuy nhiên chiều dày màng tẩm cũng quyết định đến hiệu quả vi chiết, nhất là về yếu tố thời gian và độ nhạy của phương pháp. Bước cải tiến quan trọng của kỹ thuật SPDME so với SPME thường là chiều dày màng tẩm có thể thay đổi được theo ý muốn. Hơn nữa, pha tĩnh được tẩm lên thành bên trong của kim rỗng do đó có thể tránh được những tác động cơ học làm biến dạng và dễ hỏng màng tẩm như trong kỹ thuật SPME thường [1].

Cũng cần chú ý rằng khi tẩm chiều dày màng tẩm quá lớn làm tăng lượng chất chiết được, dẫn đến độ nhạy của phương pháp tăng lên. Tuy nhiên khi chiều dày màng tẩm quá lớn làm cho phần rỗng của kim sau khi tẩm nhỏ lại, lượng mẫu (khí hoặc lỏng) tiếp xúc trực tiếp với màng pha tĩnh bị hạn chế, làm kéo dài thời gian đạt trạng thái cân bằng phân bố. Còn khi tẩm với chiều dày màng tẩm quá mỏng sẽ khó khăn để đạt được hiệu quả vi chiết như mong muốn. Với đường kính trong của kim tiêm trước khi tẩm là 0,38 mm và chiều dày màng pha tĩnh (OV-17) 22 μm (theo quan sát bằng kính hiển vi điện tử) thì đường kính phần rỗng sau khi tẩm vẫn còn là 0,336 mm, đủ lớn để cho lượng mẫu có thể tiếp xúc với pha tĩnh. Chiều dày màng tẩm 22 μm với các chất hydrocarbon thơm nhóm BTEX, thời gian đạt trạng thái cân bằng phân bố trong mẫu khí 15 phút và trong mẫu lỏng 10 phút là hoàn toàn có thể chấp nhận được với một kỹ thuật xử lý mẫu cho phân tích sắc kí.

3.3. Quy trình phân tích trong không gian hơi mẫu lỏng

Trên cơ sở khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến kỹ thuật SPDME với các hydrocarbon thơm nhóm BTEX trong nước kết hợp với sắc kí khí GC/FID, quy trình phân tích được đưa ra như sau:



Kết quả khảo sát độ thu hồi của phương pháp và áp dụng quy trình này vào phân tích một số mẫu nước thực tế ở quanh khu vực Hà Nội cho kết quả như ở bảng 1 và bảng 2.

Bảng 1. Xác định độ thu hồi của phương pháp

Tên chất	C×10 ⁻⁴ (g/ml)	Nồng độ tìm thấy (× 10 ⁻⁴ g/mL)					H (%)
		Lần 1	Lần 2	Lần 3	Lần 4	TB	
Benzen	8,78	8,36	8,70	8,62	8,51	8,55	97,38
Toluen	8,67	8,32	8,45	8,39	8,48	8,41	97,00
Etylbenzen	8,66	8,17	8,38	8,24	8,31	8,28	95,61
m-xilen	8,60	8,27	8,37	8,25	8,23	8,28	96,28

Bảng 2. Kết quả phân tích một số mẫu lỏng thực tế

Tên chất	Nồng độ các chất (× 10 ⁻⁶ g/mL)				
	Mẫu 1(M1)	Mẫu 2(M)	Mẫu 3(M3)	Mẫu 4(M4)	Mẫu 5(M5)
Benzen	(-)	(-)	(-)	37,51	(-)
Toluen	842,26	(-)	(-)	(-)	(-)
Etylbenzen	(-)	(-)	(-)	221,48	(-)
m-xilen	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)

Ghi chú: “-” là không phát hiện được chất trong mẫu. Mẫu 1: Nhà máy Sơn tổng hợp Hà Nội;

Mẫu 2: Công ty cổ phần thương mại Viglacera;

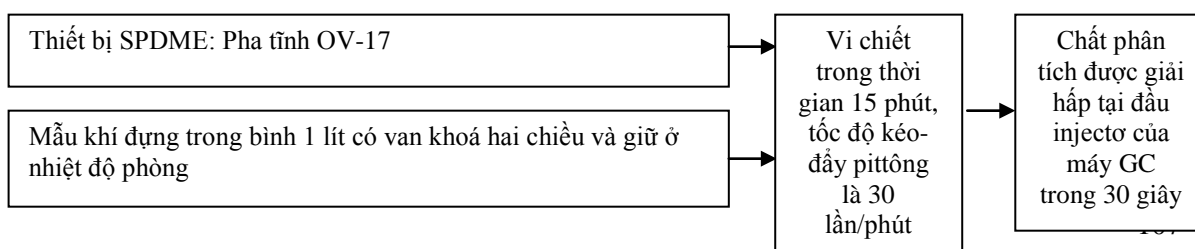
Mẫu 3: Xưởng Sơn nước - Viện Hóa học công nghiệp Việt Nam; Mẫu 4: Công ty diệt 8-3;

Mẫu 5: Công ty Sơn xã Cầu Diễn, Từ Liêm, Hà Nội.

Trong giới hạn phát hiện của phương pháp ở điều kiện nghiên cứu với các chất nhóm BTEX trong nước là $4,3 \times 10^{-7}$ g/mL. Kết quả phân tích một số mẫu thực tế cho thấy không phát hiện được các chất nhóm BTEX trong mẫu M2, M3 và M5. Toluen có ở M1 với nồng độ $842,26 \times 10^{-6}$ g/mL và M4 phát hiện được benzen $37,51 \times 10^{-6}$ g/mL, etylbenzen là 221,48 g/mL (tính được từ phương trình phân bố). Đây là kết quả phân tích kiểm chứng phương pháp, do đó số lượng mẫu còn hạn chế, số liệu mang tính cục bộ. Hơn nữa, các hợp chất nhóm BTEX dễ bay hơi nên nồng độ các chất phụ thuộc rất nhiều vào thời gian cũng như địa điểm lấy mẫu khác nhau.

3.4. Quy trình phân tích mẫu khí

Một trong những khó khăn gặp phải khi xử lý với mẫu khí đó là tính không ổn định và cần hệ thống lấy mẫu phức tạp. Tuy nhiên, với việc khảo sát được các điều kiện tối ưu cho kỹ thuật SPDME kết hợp với sắc kí khí GC/FID, trên đối tượng là các hidrocarbon thơm nhóm BTEX, quy trình phân tích được xây dựng đơn giản như sau:



Bảng 3. Kết quả phân tích một số mẫu khí thực tế

Mẫu	Hàm lượng các chất tính theo mg/m ³			
	Benzen	Toluen	Etylbenzen	m-Xilen
M1	4,09	-	-	11,56
M2	2,60	17,34	4,94	13,40
M3	5,63	17,04	-	34,02
M4	5,51	-	-	42,60
M5	-	-	-	-
M6	1,49	-	-	-
TCVSLĐ	5,00	100,00	-	100,00
TCVN 5940:1995	80,00	750,00	870,00	870,00
TCVN 5938:1995	TBND	0,1	0,6	-
	1-LTĐ	1,5	0,6	-

Trong bảng: TCVSLĐ: Tiêu chuẩn vệ sinh lao động số 3733/200/QĐ- BYT (mg/m³).

TCVN 5940:1995: Giới hạn tối đa cho phép của các chất BTEX vào không khí.

TCVN 5938:1995: Nồng độ tối đa cho phép của các chất nhóm BTEX trong không khí xung quanh.

TBND: Trung bình ngày đêm; 1-LTĐ: một lần tối đa; “-”: Không phát hiện được

Quy trình sau khi xây dựng được áp dụng để phân tích một số mẫu thực tế: Không khí tại xưởng sản xuất sơn - Viện Hoá học công nghiệp Hà Nội (M1); Không khí tại xưởng sản xuất sơn, Công ty cổ phần sơn Hà Nội (M2); Không khí tại gần cổng thải - Công ty cổ phần sơn Hà Nội (M3); Khí thải trực tiếp từ ống xả xe máy Wave - Trung Quốc sau 2 năm sử dụng (M4); Khí thải trực tiếp từ ống xả xe máy Wave - Thái Lan sau 2 năm sử dụng (M5) và không khí xung quanh khu vực cây xăng số 1- Lương Yên, Hai Bà Trưng, Hà Nội (M6), kết quả thu được như ở bảng 3.

Kết quả phân tích cho thấy, benzen có ở hầu hết các mẫu, điều này cũng dễ hiểu bởi đây là dung môi hữu cơ được dùng nhiều trong ngành công nghiệp sơn. Hơn nữa, benzen cũng là thành phần có mặt nhiều trong khí thải của các động cơ xăng dầu, nhất là những động cơ có chất lượng kém. Các mẫu khí lấy trực tiếp từ các xưởng sản xuất sơn và khu vực cổng rãnh chứa hầu hết các thành phần thuộc nhóm BTEX, do đây là các cơ sở sản xuất sơn nước, dung môi dùng là các hidrocarbon thơm. Mặc dù kết quả mang tính cục bộ và ở một thời điểm nhất định nhưng có thể nhận thấy các hidrocarbon thơm nhóm BTEX xác định được vẫn nằm dưới giới hạn tối đa cho phép (tiêu chuẩn vệ sinh an toàn lao động) trong tất cả các mẫu [1].

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã chế tạo thành công thiết bị vi chiết pha rắn động sử dụng kim rỗng phủ trong (SPDME) và khảo sát chiều dày màng pha tĩnh là polimetylphenylsiloxan (OV-17).

Xây dựng quy trình phân tích trực tiếp các hydrocacbon thơm nhóm BTEX trong mẫu nước và trong không khí trên cơ sở kỹ thuật SPDME kết hợp với sắc ký khí GC/FID.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Đức Huệ, Nguyễn Mai Dung, Trần Mạnh Trí - Nghiên cứu phương pháp vi chiết pha rắn trong không gian hơi kết hợp với sắc ký khí (GC/FID) phân tích nhóm hợp chất BTEX trong nước, Tạp chí Khoa học ĐHQG Hà Nội, KHTN&CN **22** (3A) (2006) 66-73.
2. Chu Văn Hải, Chu Phạm Ngọc Sơn, Phú Minh Tấn - Phân tích Benzene-Toluene-Xylene (BTX) trong không khí xung quanh thành phố Hồ Chí Minh, Tuyển tập công trình khoa học tại Hội nghị khoa học phân tích hoá, lí và sinh học toàn quốc lần thứ 2, 2005, tr. 276-278.
3. Nguyễn Thị Thanh Hải - Nghiên cứu ứng dụng phương pháp phân tích sắc ký khí xác định nồng độ benzen, toluen, xylen trong không khí môi trường lao động, Báo cáo đề tài nghiên cứu khoa học, Viện y học lao động và vệ sinh môi trường, Hà Nội, 2006.
4. United States Patent 6537827 - Method and device for solid phase microextraction and desorption, from: <http://www.freepatentsonline.com>
5. Musshoff F., Lachenmier D. W., Kroener L., Madea B. - J. Chromatogr. **A** (2002).
6. Musshoff F., Lachenmier D. W., Kroener L., Madea B. - Forensic Sci. Int.(2003).

SUMMARY

DETERMINATION OF THE BTEX GROUP AROMATIC HYDROCARBONS IN WATER AND IN AIR BY GC METHOD USING SOLID-PHASE DYNAMIC MICROEXTRACTION (SPDME)

Solid-phase dynamic microextraction (SPDME) is a modified method of fiber solid-phase microextraction (SPME). The method involves the sorption of analytes onto a thin film of stationary phase, which is coated on inner surface of a syringe needle followed by desorption of analytes from a sample into a chromatographic injector for analysis. A great advantage of SPDME over fiber of SPME, the SPDME is impossible to damage mechanically. In addition, the volume of the stationary phase of SPDME needle is larger than that of SPME fiber many times. Relying on that, we can increase the amount of analyte and sensitivity of analytical method. The study on SPDME technique based on SPME is a new modification and contribution to improve sample preparation technique for chromatographic analysis.

In this report, we present to make device for SPDME based on stationary phase of polymethylphenylsiloxane (OV-17) and veterinary syringe and study on the method of SPDME combined with the GC/FID and GC/MS for determination of the BTEX group aromatic hydrocarbons in water and in air.