**《土壤中挥发性有机物监测技术规范**

**（征求意见稿）》编制说明**

《土壤中挥发性有机物监测技术规范》

标准编制组

2024年5月

**目 录**

[1 项目背景 1](#_Toc10394)

[1.1 任务来源 1](#_Toc5619)

[1.2工作过程 1](#_Toc6358)

[1.2.1 成立标准编制组 1](#_Toc11735)

[1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料 1](#_Toc23175)

[1.2.3 确定标准制修订原则和技术路线 1](#_Toc846)

[1.2.4 形成标准方法文本和编制说明的送审稿 1](#_Toc26282)

[1.2.5开展标准技术审查和征求意见 2](#_Toc9457)

[2 标准制修订的必要性分析 2](#_Toc27835)

[2.1 挥发性有机物的理化性质及环境危害 2](#_Toc6769)

[2.2、挥发性有机化合物监测现状 3](#_Toc6978)

[3国内外相关分析方法研究 9](#_Toc28519)

[3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究 9](#_Toc20956)

[3.2 国内相关标准方法研究 10](#_Toc9663)

[4 基本原则和技术路线 10](#_Toc12420)

[4.1 基本原则 10](#_Toc21591)

[4.2 技术路线 10](#_Toc22056)

[图1 本标准制修订的技术路线图 11](#_Toc7117)

[5 主要技术内容 11](#_Toc28869)

[5.1范围 11](#_Toc10901)

[5.2规范性引用文件 11](#_Toc5036)

[5.3术语和定义 12](#_Toc4804)

[5.4采样准备 12](#_Toc11415)

[5.4.1 采样计划 12](#_Toc1848)

[5.4.2 采样设备和器具 12](#_Toc30390)

[5.4.3采样瓶质量检查 14](#_Toc775)

[5.4.4实验用水质量检查 15](#_Toc738)

[5.4.5甲醇质量检查 16](#_Toc13657)

[5.5 分析准备 17](#_Toc26254)

[5.5.1仪器和设备 17](#_Toc7446)

[5.5.2 试剂和材料 17](#_Toc28471)

[5.5.3 仪器性能检查 17](#_Toc23319)

[5.5.4 试验场所背景检验 17](#_Toc26209)

[5.6 样品采集、保存和流转 18](#_Toc14003)

[5.6.1 样品采集 18](#_Toc4704)

[5.6.1.1 样品筛查 18](#_Toc28638)

[5.6.1.2采样方法 18](#_Toc17022)

[5.6.2样品保存与流转 21](#_Toc4931)

[5.6.3样品含水率的测定 22](#_Toc26940)

[5.7分析步骤 22](#_Toc26602)

[5.7.1仪器参考条件 22](#_Toc7621)

[5.7.2 校准 22](#_Toc2934)

[5.7.3 测定 22](#_Toc26058)

[5.8 结果计算与表示 24](#_Toc14598)

[5.9 质量保证与质量控制 24](#_Toc29531)

[5.9.1 质量保证 24](#_Toc22570)

[5.9.2 样品采集、保存、流转质量控制 25](#_Toc7811)

[5.9.3 实验室质量控制 26](#_Toc7322)

[5.9.3.4试剂、器皿与耗材 28](#_Toc24739)

[5.9.4分析干扰与消除 29](#_Toc1165)

[5.9.5 安全与防护 30](#_Toc2029)

[5.10参考文献 30](#_Toc13028)

[6 知识产权说明 33](#_Toc19306)

[7 采标情况说明 33](#_Toc19330)

[8 重大意见分歧处理 33](#_Toc27526)

**1 项目背景**

**1.1 任务来源**

根据陕西省市场监督管理局《关于下达2022年地方标准计的

通知》（陕市监函〔2022〕380号），批准由陕西省环境监测中心站承担《土壤中挥发性有机物监测技术指南》标准制订项目任务，项目统一编号为SDBXM059-2022。

项目协作单位包括：陕西华信检测技术有限公司、陕西华邦检测服务有限公司。

**1.2工作过程**

**1.2.1 成立标准编制组**

陕西省环境监测中心站接到此项标准制修订任务后，立即成立了由我站相关部门及项目协作单位组成的标准编制组，承担此项标准的研究制定工作。

**1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料**

标准编制组开展了前期调研工作，查阅收集了国内外有关土壤中挥发性有机物监测技术的标准方法及文献资料，了解国内外相关分析方法的研究进展、相关质量标准及排放标准。在整理借鉴的基础上确定了本标准的技术路线和主要研究内容。

**1.2.3 确定标准制修订原则和技术路线**

标准编制组经过集中式会议讨论，分别就资料查询和制订需求分析、制订内容的可行性、标准制订方案等内容进行讨论。初步确定了标准制订原则和技术路线。

**1.2.4 形成标准方法文本和编制说明的送审稿**

2023 年1～5月，标准编制组形成标准文本和编制说明，并多次征求协作单位意见并修改。2023 年 11提交编制标准送审稿及编制说明。

**1.2.5开展标准技术审查和征求意见**

2023年12月，陕西省生态环境厅组织召开了标准技术审查会，提出根据工作实际和文本内容，建议将《土壤中挥发性有机物监测技术指南》修改为《土壤中挥发性有机物监测技术规范》，标准编制组根据技术审查会意见进行了完善和修改。2024年3月16日-4月15日，陕西省生态环境厅在厅网站进行广泛征集意见。共征集到10家单位22条反馈意见，其中2条未采纳，3条部分采纳，其余全部采纳，详细情况见“地方标准征求意见汇总处理表”。

**2 标准制修订的必要性分析**

**2.1 挥发性有机物的理化性质及环境危害**

挥发性有机物（volatile organic compounds,简称VOCs）一般是指沸点范围在 50℃～260℃，室温下饱和蒸气压超过 133.3Pa，常温下以蒸气形式存在的有机物，主要包括：低分子量的芳烃、脂肪烃、卤代烃、酮类、醋酸类、腈类、丙烯酸类、醚类等。VOCs 是污染地块中的典型污染物之一。近年来，我国在城市工业企业搬迁后遗留了大量污染地块，特别是焦化类、农药类、石油化工类、有机合成类等污染地块，部分污染地块土壤中VOCs 污染非常严重，具有含量高、分布广的特点。

VOCs由于具有易挥发的特性，土壤中的VOCs能够通过一系列的迁移转化过程进入大气或室内环境被人体呼吸摄入，最终对人体健康造成危害。VOCs呼吸暴露主要包括以下4个过程：①污染土壤VOCs在固相、液相（地下水）、气相以及非水相液体（存在非水相液体情形）之间分配并达到动态平衡；②动态平衡条件下，污染土壤气体中的VOCs在浓度梯度下通过分子扩散作用在其上方的非饱和土壤孔隙中迁移，这一过程中，受污染物的理化性质、土壤特性等因素影响，部分VOCs被生物降解或清洁土壤吸附，导致土壤气体中的VOCs浓度降低；③迁移至临近地表或建筑地板下土壤气体中的VOCs将进一步通过分子扩散等对流传质作用，经过表层土壤孔隙进入大气环境或经过建筑地板裂隙进入室内空气，在室外空气对流或室内空气换气作用下混合稀释；④混合稀释后的VOCs被位于污染区域室内外的人群呼吸吸入，造成健康危害。

**2.2、挥发性有机化合物监测现状**

近年来，我国发生的多起污染地块土壤相关事件，与VOCs呼吸暴露可能引起健康危害密切相关，比如著名的“常州毒地事件”等。污染土壤VOCs环境管理已经成为我国环境保护工作的热点之一。在我国《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 36600-2018）中规定了多达31种。

由于污染土壤中的部分VOCs具有较强的挥发性，国内外的部分研究及我国重大专项《土壤污染状况详查》表明，不同的采样和分析方法引起土壤中VOCs检测结果差异明显（来源：文献[姜林等, 2014.]），因此如何采集具有代表性样品和开展分析测试就显得尤为重要。

国内诸多标准中（表2-1），对土壤中 VOCs的采样技术规定，主要集中在样品的采集、现场筛查、样品保存、质量保证和质量控制环节，存在的主要问题如下：

1.分析方法和技术导则规定不尽一致。比如《地块土壤和地下水中挥发性有机物采样技术导则》（HJ 1019-2019）对样品采集规定：在40ml土壤样品瓶中预先加入5ml或10ml甲醇（农药残留分析纯级），以能够使土壤样品全部浸没于甲醇中的用量为准，称重（精确到0.01g）后，带到现场。采集约5g土壤样品，立即转移至土壤样品瓶中。土壤样品转移至土壤样品瓶过程中应避免瓶中的甲醇溅出，转至土壤样品瓶后应快速清除掉瓶口螺纹处黏附的土壤，拧紧瓶盖，清除土壤样品瓶外表面黏附的土壤。而《土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》（HJ 605-2011）规定，用60ml样品瓶采集一份测定高含量挥发性有机物和样品含水率，根据现场初筛结果，对于小于200μg/kg采集5g于40ml吹扫瓶中，对于大于200μg/kg采集1g和5g；

2.对现场样品采样过程及记录没有明确要求。比如根据实践经验，

样品采集前应对采样瓶进行称重，采集后应立即在现场称重，如果样品重量不满足标准要求要立即重新采集样品。通过近几年实践发现，大多数检测机构样品采集后带回实验室上机分析前称重，一旦发现样品采集重量不满足标准要求不得不组织人员重新采样，造成人员和经济成本的上升；

3.由于挥发性有机污染物极易受到环境污染，导致测定结果不

准确，但原有标准对此方面未明确要求和规定，导则二氯甲烷等易受污染的目标物测量结果偏高；

4.对样品采集过程中低浓度、高浓度运输空白和全程序空白如何采集未明确规定；

5.对样品分析过程测定顺序及出现异常情况处理未明确规定。比如如果内标无法出峰时如何处理等。

6.此外，还存在针对土壤中 VOCs样品保存、质量保证和质量控制、仪器设备、方法条件以及实验室分析的相关规定过于零散、文字表述不一致、部分关键技术规定仅做了要求，并没有切实可行的可操作性步骤。

针对上述问题，亟需制订土壤中挥发性有机物监测技术规范。

**表2-1 土壤中挥发性有机污染物系列标准**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **标 准** | **采 样** | **保存和流转** | **分 析** | **质量控制与质量保证** |
| 《建设用地土壤污染状况调查技术导则》（HJ 25.1-2019） | 1、应尽量减少对样品的扰动。  2、严禁对样品进行均质化处理 | / | / | / |
| 《建设用地土壤污染风险管控和修复 监测技术导则》（ HJ 25.2-2019） | 1、采用无扰动的采样方法和工具  2、钻孔取样可采用快速击入法、快速压入法及回转法  3、槽探可采用人工刻切块状土取样  4、禁止对样品进行均质化处理，不得采集混合样 | 1、采用密封性的采样瓶封装，样品应充满容器整个空间  2、4℃以下的低温运输、保存  3、浓度较高的样品装瓶后应密封在塑料袋中，避免交叉污染 | 1、现场样品分析时，可将污染土壤置于密闭容器中，稳定一定时间后，采用便携式仪器设备对容器中顶部的气体进行定性分析测试。 | 1、至少一个运输空白样 |
| 《土壤环境监测技术规范》（ HJ/T | 1、新鲜样品采集，用可密封的玻璃容器，样品要充满容器 | 1、低温保存运输  2、在4℃以下避光保存，可保存7 d | / | / |
| 《地块土壤和地下水中挥发性有机物采样技术导则》（HJ 1019-2019） | 1、采样前准备：钻探设备、非扰动采样器、自封袋、具聚四氟乙烯-硅胶衬垫螺旋盖的40 ml棕色玻璃瓶、便携式有机物快速测定仪  2、土壤采样：钻探取土、样品筛查、样品采集  3、在土壤样品采集过程中应尽量减少对样品的扰动，禁止对样品进行均质化处理，不得采集混合样  4、当采集用于测定不同类型污染物的土壤样品时，应优先采集用于测定挥发性有机物的土壤样品  5、使用非扰动采样器采集土壤样品  6、在40 ml土壤样品瓶中预先加入10 ml甲醇，称重（精确到0.01 g）后，带到现场。采集约5 g土壤样品，立即转移至土壤样品瓶中。  7、用60 ml土壤样品瓶另外采集一份土壤样品，用于测定土壤中干物质含量 | 1、装有土壤样品的样品瓶均应单独密封在自封袋中，避免交叉污染  2、土壤样品的保存和流转执行HJ 25.1、HJ 25.2和HJ/T 166的相关规定，样品保存时间执行相关土壤环境监测分析方法标准的规定 | 1、相关土壤环境监测分析方法标准 | 1、执行相关土壤和水质环境监测分析方法标准的规定  2、每批次土壤样品均应采集1个全程序空白样  3、每批次土壤样品均应采集1个运输空白样 |
| 《土壤和沉积物 挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法》（ HJ  605-2011） | 1、采样前，在每个40 ml 棕色样品瓶中放一个清洁的磁力搅拌棒，密封，贴标签并称重，记录其重量  2、现场使用便携式仪器对样品进行目标物含量高低的初筛  3、使用无扰动采样器采集样品  4、至少采集3 份平行样品  5、用60 ml 样品瓶采集一份样品，用于测定高含量样品中的挥发性有机物和样品含水率，填满密封  6、初筛时目标物含量小于200 μg/kg 时，采集约5 g 样品，大于等于200 μg/kg 时，应分别采集约1 g 和5 g 样品 | 1、冷藏运输  2、在4℃以下保存时间为7 d  3、样品存放区域应无有机物干扰 | 1、吹扫捕集  2、全扫描，为提高灵敏度，也可使用选择离子扫描  3、用平均响应因子或最小二乘法绘制校准曲线 | 1、每批样品应至少采集一个运输空白和一个全程序空白样品  2、若空白测试不合格，需查找原因，采取措施排除污染后重新采集样品分析  3、BFB检查质谱性能 |
| 《土壤和沉积物 挥发性有机物的测定顶空/气相色谱-质谱法》（ HJ 642-2013） | 1、现场使用便携式仪器对样品进行目标物含量高低的初筛  2、所有样品均应至少采集3 份平行样品  3、样品尽快采集至60 ml 样品瓶（或大于60 ml 其他规格的样品瓶）中，并尽量填满  4、浓度大于1000 μg/kg 时，视该样品为高含量样品  5、采集时切勿搅动土壤及沉积物  6、采样工具在使用前要用甲醇、纯净水充分洗净  7、要注意更换采样工具和清洗采样工具，以防止交叉污染 | 1、冷藏运输  2、4℃以下密封保存，保存期限不超过7 d  3、样品存放区域应无有机物干扰 | 1、顶空进样 | 1、每批样品应至少采集一个运输空白和一个全程序空白样品  2、若空白测试不合格，需查找原因，采取措施排除污染后重新采集样品分析 |
| 《土壤和沉积物 丙烯醛、丙烯腈、乙腈的测定 顶空-气相色谱法》（ HJ 679-2013） | 1、现场使用便携式仪器对样品进行目标物含量高低的初筛  2、所有样品均应至少采集3 份平行样品  3、样品尽快采集至60 ml 样品瓶（或大于60 ml 其他规格的样品瓶）中，并尽量填满  4、浓度大于1000 μg/kg 时，视该样品为高含量样品。  5、采集时切勿搅动土壤及沉积物  6、采集的土壤或沉积物样品，要轻缓放入采样瓶中，不留空间，迅速密封  7、初筛选结果大于300 mg/kg 时应视为高含量试样 | 1、冷藏运输  2、样品应在无有机物干扰的4℃以下环境中密封保存  3、丙烯醛的保存期限不超过2 d，乙腈和丙烯腈的保存期限不超过5 d | 1、顶空进样 | / |
| 《土壤和沉积物 挥发性卤代烃的测定吹扫捕集/ 气相色谱- 质谱法》（ HJ 735-2015） | 1、现场使用便携式仪器对样品进行目标物含量高低的初筛  2、采样前在样品瓶中放置磁力搅拌子，密封，称重  3、采集约5 g 样品至样品瓶中，快速清除掉样品瓶螺纹及外表面黏附的样品，立即密封样品瓶  4、另外采集一份样品于采样瓶中用于高含量样品和含水率的测定  5、初筛测定结果大于200 μg/kg 时，视该样品为高含量样品  6、采样工具在使用前要用甲醇、纯净水充分洗净  7、要注意更换采样工具和清洗采样工具，以防止交叉污染 | 1、冷藏运输  2、4℃保存，保存期为14 d  3、样品存放区域应无有机物干扰 | 1、吹扫捕集 | / |
| 《土壤和沉积物 挥发性卤代烃的测定顶空/气相色谱-质谱法》（ HJ 736-2015） | 1、现场使用便携式仪器对样品进行目标物含量高低的初筛  2、所有样品均应至少采集3 份平行样品  3、尽快采集样品于采样瓶（具聚四氟乙烯衬垫的60 ml 螺纹棕色玻璃瓶）中并尽量填满，密封采样瓶  4、初筛测定结果大于200 μg/kg 时，视该样品为高含量样品 | 1、冷藏运输  2、4℃保存，保存期为14 d  3、样品存放区域应无有机物干扰 | 1、顶空进样 | / |
| 《土壤和沉积物挥发性有机物的测定顶空/气相色谱法》（ HJ 741-2015） | 1、现场使用便携式仪器对样品进行目标物含量高低的初筛  2、采集样品的工具应用金属制品，用前应进行清洗  3、所有样品均应至少采集3份平行样品  4、22 ml顶空瓶中加入10.0 ml饱和氯化钠溶液，称重后，带到现场。用采样器采集约2 g的土壤或沉积物样品于顶空瓶中，立即密封  5、将样品尽快采集到采样瓶（具有聚四氟乙烯-硅胶衬垫螺旋盖的60 ml 或200 ml 的螺纹棕色广口瓶）中，并尽量填满。密封样品瓶。用于土壤中干物质含量、沉积物含水率和高含量样品的测定  6、初筛测定结果大于1000 μg/kg 时，视该样品为高含量样品  7、采集时切勿搅动土壤及沉积物  8、采样工具在使用前要用甲醇、纯净水充分洗净  9、要注意更换采样工具和清洗采样工具，以防止交叉污染 | 1、冷藏运输  2、4℃保存，保存期为7 d  3、样品存放区域应无有机物干扰 | 1、顶空进样 | 1、每批样品至少应采集一个运输空白。其分析结果应小于方法检出限，否则需查找原因，排除干扰后重新采集样品分析 |
| 《土壤和沉积物 挥发性芳香烃的测定顶空/气相色谱法》（ HJ 742-2015） | 1、现场使用便携式仪器对样品进行目标物含量高低的初筛  2、所有样品均应至少采集3 份代表性样品  3、用铁铲和不锈钢药勺将样品尽快采集到采样瓶中，并尽量填满。密封样品瓶  4、初筛测定结果大于1000 μg/kg 时，视该样品为高含量样品  5、采集时切勿搅动土壤及沉积物  6、采样工具在使用前要用甲醇、纯净水充分洗净  7、要注意更换采样工具和清洗采样工具，以防止交叉污染 | 1、冷藏运输 | 1、顶空进样 | 1、采样前在实验室将10.0 ml 饱和氯化钠溶液和2 g（精确到0.01 g）石英砂放入顶空瓶中密封，将其带到采样现场。采样时不开封，之后随样品运回实验室，在往复式振荡器上以150 次/min 的频率振荡10 min，待测 |

**3国内外相关分析方法研究**

**3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究**

**表3-1 监测分析方法一览表**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **序号** | **标准编号** | **标准名称** | **来源** | **方法原理** | **适用范围** |
| 1 | EPA Method 8260B | Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography-Mass Spectrometry（VOCs） | 国际标准 | 通过顶空、热脱附等方法，使用气相色谱质谱法测定不同基质中的VOCs | 水、气、土壤、沉积物、固废 |
| 2 | EPA Method 8121 | Chlorinated Hydrocarbons by Gas Chromatography Capillary Column Techniqu | 国际标准 | 通过顶空、热脱附等方法，使用气相色谱-ECD方法测定不同基质中的氯代烃 | 水、气、土壤、沉积物、固废 |
| 3 | EPA Method 8031 | Acrylonitrile by Gas Chromatograph | 国际标准 | 通过顶空法，使用气相色谱-ECD测定不同基质中的丙烯腈 | 水、土壤、沉积物、固废 |
| 4 | EPA Method 502.2 | Volatile Organic Compounds in Water by Purge and Trap Capillary Column Gas Chromatography with Photoionization and Electrolytic Conductivity Detectors in Series - Revision 2.（VOC） | 国际标准 | 通过吹扫捕集法，使用气相色谱-TCD测定水质中的VOCs | 水 |
| 5 | EPA Method 524.2 | Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column Gas Chromatography-Mass Spectrometry - Revision 4.1 | 国际标准 | 通过吹扫捕集法，使用气相色谱质谱法测定水质中的VOCs | 水 |
| 6 | ASTM. D4547. | Standard guide for sampling waste and soils for volatile organic  compounds. 2009. | 国际标准 | 甲醇提取或吹扫-捕集法/顶空法，采用光离子化检测器或其他便携式设备在现场进行样品中VOCs  总量的筛查，用以辅助收集合适的样品送至实验室进行VOCs 分析检测 | 固废、土壤和沉积物中VOCs 分析检测的样品收集、采样操作、样  品保存和预处理等 |
| 7 | EPA. 5035 | methodologies for collection, preservation,  storage, and preparation of soils to be analyzed for volatile organic compounds. 2004. | 国际标准 | 现场使用甲醇、硫酸氢钠作为保护剂（最大程度的抑制样品中的 VOCs挥发和生物降解损失）或使用水作为提取剂，样品在 48 h内完成分析 | 土壤 |
| 8 | ISO. 18400-102. | Soil Quality-Sampling-Part 102: Selection and application of sampling techniques. 2017. | 国际标准 | 明确了土壤 VOCs样品应采集原状土；采用甲醇作为保护剂防止土壤中 VOCs的挥发和降解；推荐选择“预装甲醇的样品瓶”或“不锈钢专用采样器” | 土壤 |

从表3-1可以看出，上述方法原理主要是通气相色谱-FID/ECD/TCD法和气相色谱-质谱法测定不同基质中挥发性有机物，对于土壤中VOCs的采样、运输、保存、分析和质量控制均有不同的描述。

**3.2 国内相关标准方法研究**

国内主要标准方法、原理及适应范围见表2-1。

国内上述标准中，既有对样品采集专门的方法，也有仅针对分析测试的方法，还有穿插在其他调查导则中的一些规定，但各个标准对采样、分析测试、质量保证和质量控制描述各不尽一致且国于零散。

**4 基本原则和技术路线**

**4.1 基本原则**

参考国外应用较广、较新的技术方法，结合国内环境监测能力和国家相关技术标准现状，选择符合实际的土壤中VOCs监测技术方法。

主要技术要求应具有内容较全面、针对性突出和可操作性强的特点。对于样品采集、现场筛查、样品保存、分析测试、质量保证和质量控制等全过程进行技术规定，确保关键技术的可操作性和满足现有各个零散的标准方法要求。

**4.2 技术路线**

本标准制修订的技术路线见图1。



**图1 本标准制修订的技术路线图**

**5 主要技术内容**

**5.1范围**

本标准针对土壤中VOCs的监测准备，分析准备，样品采集、保存流转，分析测试，质量保证和质量控制等方面进行了详细规定。对分散在其他各个标准中相关要求进行了梳理。根据标准编制要求，在 标准文本中规定：本标准规定了土壤中挥发性有机物监测的准备、样品采集、保存与运输、分析测试以及质量保证与质量控制的技术要求。本标准适用于土壤中挥发性有机物的监测。

**5.2规范性引用文件**

本标准编制说明中引用的国内现行标准共5项，具体如下：

HJ/T 166土壤环境监测技术规范

HJ 1019地块土壤和地下水中挥发性有机物采样技术导则

HJ 605土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法

HJ 25.1建设用地土壤污染状况调查技术导则

HJ 25.2建设用地土壤污染风险管控和修复 监测技术导则

**5.3术语和定义**

本标准包括8个术语和定义，其中挥发性有机化合物的定义引用自HJ 1019-2019，替代物、基体加标和校准确认标准溶液引用自HJ 605-2011。低浓度运输空白、低浓度全程序空白、高浓度运输空白以及高浓度全程序空白为本标准确定，根据实际工作需要明确了低浓度和高浓度运输空白和全程序空白的定义。使得在样品出现异常污染时，能够追溯及分析污染原因。

**5.4采样准备**

**5.4.1 采样计划**

**文本内容：土壤挥发性有机物现场采样计划按照HJ 1019执行，采样计划记录内容可参考附录A。**

**编制说明：**

1、本标准的附录A中，表A.1 土壤挥发性有机物监测计划表对采样计划内容进行了明确，使得可操作性和规范性得以提高，并且加强了采样过程的可追溯性，同时也保障了采样过程的质量控制。

2、与HJ/T 164 中“3.2.1.2 制定采样计划”基本一致，具体内容如下：“采样计划应包括：监测目的、监测点位、监测项目、拟采样时时间、采样人员及分工、安全保障措施等。”

**5.4.2 采样设备和器具**

**5.4.2.1采样设备和器具**

**文本内容：土壤挥发性有机物土壤采样设备和器具按照HJ 1019和HJ/T 166执行。**

**编制说明：**

由于HJ 1019和HJ/T 166对采样设备和器具规定的较为详细且与其他监测标准完全一致，故直接引用。

**5.4.2.2现场监测仪器**

**文本内容：便携式有机物快速测定仪：便携式光离子化检测仪（PID）或便携式火焰离子化检测仪（FID）等，精度应大于0.1ppm。**

**天平：精度应大于 0.01 g。**

**编制说明：**

1、对现场监测便携式有机物快速测定仪的精度做出了规定，“精度应大于0.1ppm”；

2、同时也针对所检测的VOCs类型和污染状况，选择使用携式光离子化检测仪（PID）或便携式火焰离子化检测仪（FID），也是目前较为普遍的仪器设备，同时保证了所有监测单位现场测试数据的一致性；

3、对现场的称量工具进行了规定“天平：精度为 0.01 g”。

**5.4.2.3运输设备**

**文本内容：样品冷藏箱：运输样品冷藏箱能保持测定挥发性有机物的土壤样品温度低于4℃以下。**

**编制说明：**

实际工作中，样品冷藏箱要求无有机化合物干扰，并具备温度显示功能，样品保存温度应能达到4℃以下。当冷藏箱不具备带温度显示功能的温度计时，应放置温度计在冷藏箱内。温度计应经计量检定或校准合格。根据标准编制要求，文本中按上述规定。

**5.4.3采样瓶质量检查**

**5.4.3.1 有机物背景值检查**

**文本内容：样品瓶在使用前，应进行背景值检查。将清洗好的磁转子、样品瓶、聚四氟乙烯-硅胶衬垫以及瓶盖，盖紧组装好。每批次抽取3%的样品瓶，按照本文件7.3的检验步骤进行检查，结果应满足本文件9.3.3.1要求，即为合格。**

**若样品瓶背景值检查不合格，则应重新对该批次磁转子、样品瓶、聚四氟乙烯-硅胶衬垫以及瓶盖，进行清洗、烘烤。可使用检验合格的实验用水，进行沸水浴清洗0.5~1h，再使用无挥发性有机物背景干扰的烘箱，在105±5℃，至少烘烤2h至干，然后放入密封的干燥器中备用。清洗烘烤后的样品瓶，需再次进行背景值测试，直至合格。**

**编制说明：**

1、本标准规定了样品瓶的背景值检查的抽样频率。“每批次抽取3%的样品瓶，按样品分析过程进行分析，目标化合物浓度不得超过空白试验分析结果要求。”抽取3%是参考《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范（试行》（HJ/T 373-2007）4.4.5.3采样瓶抽检和《地表水环境质量监测技术规范》（HJ 91.2-2022）7.2.1.2中的要求，并与之保持一致。

2、本标准对于样品瓶的背景值检查不合格时给出了处理方法：

“需重新对磁转子、样品瓶、聚四氟乙烯-硅胶衬垫以及瓶盖，进行清洗、烘烤。可使用检验合格的实验用水，进行沸水浴清洗0.5~1h，再使用无挥发性有机物背景干扰的烘箱，在105±5℃，至少烘烤2h至干，然后放入密封的干燥器中备用。清洗烘烤后的样品瓶，需再次进行背景值测试，直至合格。”该项规定是根据我省土壤污染状况详查大量实践经验得出。

**5.4.3.2 气密性检查**

**文本内容：检查合格的样品瓶在使用前每批次应抽取3%进行样品瓶气密性检查。按照本文件7.3的检验步骤进行检查，替代物的检验结果应满足本文件9.3.3.4要求，即为合格。**

**若密封性检查不合格，则应排查密封垫和瓶盖是否匹配或未盖紧等原因。需再次进行气密性检查，直至合格。**

**编制说明：**

1、样品瓶的密封性在土壤VOCs测定时尤为重要，密封性不好，样品很容易受到周围环境的污染以及交叉污染，特别是某些卤代烃（如二氯甲烷）的穿透力很强，密封性不好很容易造成污染。

2、检查合格的样品瓶在使用前，参照《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范（试行》（HJ/T 373-2007）4.4.5.3采样瓶抽检和《地表水环境质量监测技术规范》（HJ 91.2-2022）7.2.1.2中的要求，规定每批次抽取3%进行气密性检查。为了有效对样品瓶气密性进行检查，选取替代物作为样品进行全程序测试，若满足相关回收率要求即可。由于替代物在自然界本身没有，而且替代物与目标物性质相似，如果采用目标化合物开展检查，由于样品瓶极易受到污染，回收率不能完全代表实际检验结果，而且目标化合物多达65种，造成非常大的工作量，因此选取替代物作为目标物进行气密性检查既满足相关要求，又保证了检查质量。

**5.4.4实验用水质量检查**

**文本内容：****实验用水在使用前，应进行质量检查，每批用空白试剂水做3个~5个平行测定。用气密性注射器量取5.0 ml待检实验用水，作为空白试料。将空白试料加入至40 ml已进行背景检查、气密性检查合格的样品瓶中，按照本文件7.3的检验步骤进行检查，检验结果应满足本文件9.3.3.1要求，即为合格。**

**若实验用水检验不合格，应将其煮沸（除有机物）冷却后或者更换实验用水，重新进行实验用水检验，直至合格。**

**编制说明：**

1、样品分析时，会加入实验用水，使得土壤样品在样品瓶中能够充分搅动，有利于土壤中VOCs的释放。若是实验用水不合格，就会代入污染物使得样品受到污染。

2、实验用水在使用前，应进行质量检查。检查方法按照样品测试方法即可。

3、本标准给出了实验用水的处理方法。“若实验用水检验不合格，可将其煮沸（除有机物）冷却后或者更换实验用水，重新进行实验用水检验，直至合格。”

**5.4.5甲醇质量检查**

**文本内容：甲醇在使用前，应进行质量检验，每批用甲醇做3个～5个平行测定。用气密性注射器量取5.0 ml检验合格的实验用水，作为空白试料。将100μl的待用甲醇，作为待测样。将空白试料和待测样，依次加入至40 ml已进行背景检查、气密性检查合格的样品瓶中，按照本文件7.3条的检查步骤进行检验，检验结果应满足本文件9.3.3.1条的要求，即为合格。**

**若甲醇检验不合格，应将其纯化或者更换，重新进行甲醇质量检查，直至合格。**

**编制说明：**

1、在测定高浓度样品时，甲醇作为保护剂和萃取剂，其质量尤为重要，建议使用农残级的甲醇。

2、甲醇在使用前，应进行质量检验。检查方法按照高浓度样品测试方法即可。

3、若甲醇检验不合格，可将其纯化或者更换农残级的甲醇，重新进行甲醇质量检查，直至合格。

**5.5 分析准备**

**5.5.1仪器和设备**

**5.5.2 试剂和材料**

**5.5.3 仪器性能检查**

**编制说明：**

上述3条参照HJ 605执行即可。

### 5.5.4 试验场所背景检验

**文本内容：用气密性注射器量取5.0 ml检验合格的空白试剂水，装入40 ml已检查合格的样品瓶中，敞口在试验场所放置1h，随后盖上瓶盖和密封垫。按照本文件7.3的检验步骤进行检验，检验结果应满足本文件9.3.3.1要求，即为合格。**

**若试验场所检验不合格，应先检查试验场所是否存在检出目标物的存放源，若存在污染源，移除，加强通风后重新进行试验场所背景检验，直至合格。**

**编制说明：**

1、实验场所若存在污染源，则会造成样品污染，特别是当场所存在卤代烃（如二氯甲烷），其穿透能力强，很容易造成样品污染。

2、一般在实验过程中，场所背景污染是样品、器皿、溶剂等通过与场所环境空气接触造成，因此规定最大1h的接触时间后进行检测。

3、若试验场所检验不合格，应先检查试验场所是否存在检出目标物的存放源，若存在污染源，移除，加强通风后重新进行试验场所背景检验，直至合格。

**5.6 样品采集、保存和流转**

**5.6.1 样品采集**

### 5.6.1.1 样品筛查

**文本内容：土壤样品的采集按HJ/T 166和HJ 1019的相关规定执行。应在采样现场使用本文件5.4.2.2条所列的便携式有机物快速 测定仪对样品进行目标物含量初筛，初筛结果填写记录可参考附录B。应将快筛结果分成三个浓度梯度，浓度结果分级见表1。**

**表1 土壤挥发性有机物快筛浓度分级标准**

|  |  |
| --- | --- |
| 浓度分级 | 快筛结果（ppm） |
| 低浓度 | 0-200 |
| 中浓度 | 200-1000 |
| 高浓度 | ＞1000 |

**编制说明：**

1、采用便携式有机物快速测定仪现场快速筛选技术手段进行快筛分析，并要求提供快筛的仪器型号及性能。现场测定的数据和相关信息均应记录在附录B中。

2、一般需使用便携式有机物快速测定仪对土壤中VOCs 的总量进行筛查，常用的设备包括便携式光离子化检测器（PID）和火焰离子化检测器（FID）。

3、现场测定数据是实验室检测分析前判断样品浓度高低的高低的依据，因此本标准对现场测定相关数据设计了专用记录表，以便现场记录和实验室分析测试判断。

### 5.6.1.2采样方法

**文本内容：土壤挥发性有机物样品需单独采集，采集过程中应尽量减少对样品的扰动，禁止对样品进行均质化处理，不得采集混合样，土壤挥发性有机物现场称重记录可参考附录C。如存在挥发性有机物和其他土壤指标同时需要采样时，优先采集挥发性有机物。**

**采样前，取3个40 ml棕色样品瓶，其中2个放磁转子，1个加入10ml甲醇，密封，贴标签并称重（精确至0.01 g），记录其重量并在标签上注明。**

**采样时，采用非扰动采样器采集不少于5g、1g原状土壤样品推入加磁力搅拌子的采样瓶；采集不少于5g原状土壤样品推入盛有10ml甲醇（农残级）的采样瓶中，并且保证甲醇浸没样品。采样时，快速清除掉样品瓶螺纹及外表面上黏附的样品，密封样品瓶。**

**另外单独用60 ml样品瓶（或大于60 ml其他规格的样品瓶）采集一份样品，用于测定土壤样品含水率。**

**注1：若使用一次性塑料注射器采集样品，针筒部分的直径应能够伸入40 ml 样品瓶的颈部。针筒末端的注射器部分在采样之前应切断。一个注射器只能用于采集一份样品。若使用不锈钢专用采样器，采样器需配有助推器，可将土壤推入样品瓶。**

**注2：采用添加甲醇的方式进行 VOCs 样品的采集时，甲醇应在采样前预先添加至采样瓶中并称重，在使用当天进行第二次称重，如果发现瓶子中甲醇质量减少量大于0.1g，则不可用于样品采集。**

**编制说明：**

1、土壤中挥发性有机物极易逸散，也极容易受到外来污染，因此需要单独采集，并减少对样品的扰动；在实践中，由于相关检测标准没有规定需要在现场称重，导致很多检测机构现场采集样品重量不符合测试要求，有的甚至采集后在实验室分析测试之前分取少量样品，导致收到污染或逸散，造成数据不准确的情况较为普遍，因此本标准制定了土壤挥发性有机物现场称重记录表，以规范其采样时现场称重。

2、为了实验室分析遇到部分目标物浓度为高浓度，部分为中浓度或低浓度，采样时将3种可能性都考虑到，采集3种不同类型的样品。

3、为避免VOCs 在从土芯转移至样品瓶过程中的损失，通常采用非扰动采样器，包括：普通非扰动采样器、EncoreTM 采样器和一次性注射器。若使用一次性塑料注射器采集样品，针筒部分的直径应能够伸入40 ml 样品瓶的颈部。针筒末端的注射器部分在采样之前应切断。为避免交叉污染，一个注射器只能用于采集一份样品。通常，选择容积为10 ml 的一次性塑料注射器。若使用不锈钢专用采样器，采样器需配有助推器，可将土壤推入样品瓶。

4、关于土壤样品瓶中甲醇的用量。USEPA 5035 中的6.2.2.3 要求使用10 ml 甲醇和约5g的土壤，而ASTM. D4547 中要求甲醇体积（ml）与土壤质量（g）的比例应控制在1:1~10:1之间（需保证土壤全部浸没在甲醇中）。由于甲醇的危险特性，应尽量减少其使用量。本标准根据国内现有的污染地块环境监测经验，为保证土壤全部浸没在甲醇中，使用10 ml 甲醇。

5、采用添加甲醇的方式进行 VOCs 样品的采集时，甲醇应在采样前预先添加至采样瓶中并称重，为了防止甲醇的挥发损失，在使用当天应进行第二次称重，根据经验，如果发现瓶子中甲醇质量减少量大于0.1g，则不可用于样品采集，以免引起数据可比性差。

**5.6.1.3 空白样品**

**文本内容：空白样品包括运输空白和全程序空白。每个批次至少采集1套本文件3.5，3.6，3.7，3.8所列的高浓度和低浓度全程序空白样和运输空白样。高浓度运输空白和全程序空白分别为在40 ml棕色样品瓶中加入10ml甲醇；低浓度运输空白和全程序空白分别为在40 ml棕色样品瓶中加入5.0ml空白试剂水。**

**编制说明：**

检测方法及其他相关标准对全程序空白和运输空白均要求加入空白试剂水，但实践中，空白试剂水仅代表低浓度，对高浓度样品与之配套的是加入甲醇，因此本标准细化了该部门内容，明确了高浓度和低浓度采样不同的试剂。

**5.6.2样品保存与流转**

**5.6.2.1不同点位的土壤样品瓶应单独密封在自封袋中，避免交叉污染。**

**编制说明：**

由于便携式有机物快速测定仪不能判断污染物的种类，读数反映的是体积浓度，也无法直接换算成质量分数，因此在不能判断污染物种类的情况下，无法将便携式有机物快速测定仪的读数与上述标准进行比较，以判断土壤是否属于高含量样品。因此本标准规定装有不同土壤样品的样品瓶，均应密封在塑料袋中，避免交叉污染。

**5.6.2.2 采样现场、运输过程、实验室样品存放区均应配备冷藏设施，样品采样后应4 ℃以下避光保存，4℃以下保存，最长保存时间为7 d。**

**编制说明：**

HJ 25.2 规定“样品应置于4℃以下的低温环境（如冰箱）中运输、保存，避免运输、保存过程中的挥发损失，送至实验室后应尽快分析测试”。我国大多数相关标准（HJ/T 166、HJ 605、HJ 642、HJ 741、HJ 742）中均规定保存期限为7 d，因此，本标准建议采样现场、运输过程、实验室样品存放区均应配备冷藏设施，确保样品采样后4 ℃以下避光保存， 4℃以下保存，最长保存时间为7 d。

**5.6.2.3样品的交接流转应及时做好记录，记录内容应包括交样人、接样人、交接时间、样品数量、样品状态、保存条件、领样人、领样时间、样品编号和分析项目等信息。**

**编制说明：**

样品的交接流转应及时做好记录，记录内容应包括交样人、接样人、交接时间、样品数量、样品状态、保存条件、领样人、领样时间、样品编号和分析项目等信息，以防止混淆。

**5.6.3样品含水率的测定**

**文本内容：按HJ 605中7.3条要求测试。**

**编制说明：**

1、土壤中的污染物含量应以干重计算。由于只可以测定新鲜土样中的VOCs 的含量，当土样水分含量较大时，如以鲜重计算，由于含水率各不相同，各个实验室，不同时期采集的样品数据没有可比性。

2、用于测定样品含水率的土壤样品采集方式应与HJ 605 中“7.1 样品的采集”一致，具体内容如下：“用60 ml 样品瓶（或大于60 ml 其他规格的样品瓶）另外采集一份样品，用于测定高含量样品中的挥发性有机物和样品含水率。”

**5.7分析步骤**

**5.7.1仪器参考条件**

**文本内容：按HJ605中8.1条要求设置。**

**5.7.2 校准**

**文本内容：按HJ605中8.2条要求执行。**

**编制说明：**

按HJ 605要求设置或执行即可。

**5.7.3 测定**

**5.7.3.1 测定前准备**

**文本内容：测定前，先将样品瓶从冷藏设备中取出，使其恢复至室温。**

**编制说明：**

由于样品从冷藏箱取出后温度和室温不一致，导致样品溶液密度与校准曲线测定时不一致，进而影响进样体积，因此，样品从冷藏箱取出后要静置恢复至室温后再上机测定。

**5.7.3.2 空白试验**

**文本内容：用微量注射器或仪器自带经校准的在线加样系统，分别量取10.0μl内标标准溶液和10.0μl替代物标准溶液至用气密性注射器量取的5.0 ml 空白试剂水中，作为空白试料。再将空白试料加入至40 ml样品瓶中，按照仪器参考条件进行测定。**

**编制说明：**

HJ 605中，将空白试验在样品测定之后，但实践中，空白试验在样品之后测试，如果发现空白不合格，测试完毕的样品需要重新测定，而将空白放在样品测定之前，如果发现空白有问题可以及时查找原因，排除干扰后再测定样品，从而减轻了重复测定样品的工作量。

**5.7.3.3 低、中含量样品测定**

**文本内容：**

**按HJ 605中8.3.1条的要求执行。**

**由于现场初步判定结果仅为参考数据，在分析5g样品时，当出现目标物浓度超过标准系列最高点，则需进一步分析1g样品，当1g样品目标物未超过标准系列最高点时，5g样品中目标物组分超过标准系列最高点，结果以1g样品结果报出；当用1 g样品分析时，若目标物未检出，需重新分析5 g样品，目标物未检出组分的结果以5g样品结果报出；当用1 g样品分析时，若目标物质量浓度超过了标准系列最高点，应按照高含量样品测定方法重新分析样品，超过标准系列目标物组分的结果以甲醇样品结果报出。**

**编制说明：**

除执行HJ 605中8.3.1规定外，此处结合工作实际和经验，细化了测定时选取不同样品量的原则，以免在实际上机测定时，造成重复性工作，并避免样品污染和样品量不够的现象发生。

**5.7.3.4 高含量样品测定**

**文本内容：取本文件5.6.1.2中加入甲醇的采样瓶振摇2min，静置沉降后，用一次性巴斯德玻璃吸液管移取约1ml上清液至2ml棕色玻璃瓶中，必要时，上清液可进行离心分离。用微量注射器分别移取10.0～100μl上清液、10.0μl内标标准溶液和10.0μl替代物标准溶液，至用气密性注射器量取的5.0 ml空白试剂水中作为试料，放入40 ml样品瓶中（若无自动进样器，则直接放入吹扫管中），按照HJ 605中8.1仪器参考条件进行测定。其余按HJ 605中8.3.2执行。**

**在分析高浓度样品时，同一样品不同组分未检出和超过校准系列最高点有可能同时出现，要在分析完该样品时加入空白样品，进行空白检验。**

**编制说明：**

除执行HJ 605中8.3.2规定外，着重强调在分析完高浓度样品外，先插入1个空白样品检验仪器是否受到污染，然后在测定下一个样品，以免高浓度样品对低浓度样品的污染。

**5.8 结果计算与表示**

**文本内容：按照HJ 605中第9章节执行。**

**编制说明：**

本标准结果计算与表示与HJ 605没有差异，按照HJ 605执行。

**5.9 质量保证与质量控制**

**5.9.1 质量保证**

**文本内容：从事土壤监测的机构、其组织机构、监测人员、监测仪器与设备设施、管理体系等应按《检验监测机构资质认定评审准则》（市场监管总局2023年第21号）、RB/T 041及HJ 630等相关要求执行。**

**编制说明：**

土壤VOCs的测试，首先需要保证人、机、料、法、环均符合要求才能展开，确保试验室有资质和有能力。土壤采样过程的质量保证应符合HJ 25.1、HJ 25.2和HJ/T 166 中的相关要求。

**5.9.2 样品采集、保存、流转质量控制**

**文本内容：采样前，应严格按照本文件4.2条~4.5条的规定，对试剂和样品瓶进行检查，检查合格后方可使用。样品冷藏箱无有机物干扰，样品运输过程和实验室内存放区域均应无挥发性有机物干扰。**

**编制说明：**

HJ 25.1 中“6.3.6 其他注意事项”规定：“现场采样时，应避免采样设备及外部环境等因素污染样品，采取必要措施避免污染物在环境中扩散。现场采样的具体要求参照HJ 25.2。”

HJ 25.2“9 质量保证和质量控制”中的“9.1.1 款”规定：“应防止采样过程中的交叉污染。钻机采样过程中，在第一个钻孔开钻前要进行设备清洗；进行连续多次钻孔的钻探设备应进行清洗；同一钻机在不同深度采样时，应对钻探设备、取样装置进行清洗；与土壤接触的其他采样工具重复利用时也应清洗。一般情况下可用清水清理，也可用待采土样或清洁土壤进行清洗；必要时或特殊情况下，可采用无磷去垢剂溶液、高压自来水、去离子水（蒸馏水）或10%硝酸进行清洗。”

由于挥发性有机物特别容易挥发，易受到来自环境等各方面的污染，综合上述标准，本标准对样品采集、保存、流转全过程质量控制进行了详细规定。

**5.9.3 实验室质量控制**

**文本内容：**

**5.9.3.1 目标物定性**

**按HJ 605中11.1条的要求执行。**

**5.9.3.2 校准**

**按HJ 605中11.3条的要求执行。**

**5.9.3.3 样品**

**5.9.3.3.1空白试验分析结果应满足如下任一条件的最大者：**

**（1）目标物浓度小于方法检出限；**

**（2）目标物浓度小于相关环保标准限值的5%；**

**（3）目标物浓度小于样品分析结果的 5%。**

**若空白试验未满足以上要求，则应采取措施排除污染并重新分析同批样品。当分析空白试验样品时发现苯和苯乙烯出现异常高值，表明 Tenax可能变质失效，需进行确认，必要时需更换捕集管。**

**5.9.3.3.2每批样品应至少采集1套高浓度和低浓度全程序空白样和运输空白样。若怀疑样品受到污染，则需分析该空白样品，其测定结果应满足本文件9.3.3.1条所要求的空白试验的控制指标，否则需查找原因，采取措施排除污染后重新采集样品分析。**

**5.9.3.3.3 每批样品分析之前或24h之内，需进行仪器性能检查，测定校准确认标准溶液和空白试验样品。**

**5.9.3.3.4 每批样品（最多20个）应选择一个样品进行平行分析或基体加标分析。所有样品中替代物加标回收率均应在70%～130%，否则应重复分析该样品。若重复测定替代物回收率仍不合格，说明样品存在基体效应。此时应分析一个空白加标样品，其中的目标物回收率应在70%～130%。**

**5.9.3.3.5 若初步判定样品中含有目标物，则应分析一个平行样，平行样品中替代物相对偏差应在25%以内；若初步判定样品中不含有目标物，则须分析该样品的加标样品，该样品及加标样品中替代物相对偏差应在25%以内。**

**5.9.3.3.6 当替代物未检出时，应对该样品重新测定，若两次平行测定结果都为末检出，此时还应分析一个空白加标，目标化合物的回收率要在合格范围内，则可判定为基体效应，应填写挥发性有机物异常样品报告单，停止分析测试，异常样品报告单可参考附录D。若两次替代物异常两次分析结果若有不一致，则要查明原因，重新分析。**

**5.9.3.3.7 分析完高浓度样品时，可能会造成吹扫捕集管及分析管路的残留污染，此时应插入分析一个空白样品，其测定结果应满足本文件9.3.3.1条所要求 的空白试验的控制指标后，方可进入下一个样品分析，若空白试验控制指标不合格，应进行仪器设备管路清洗维护，直至空白试验的控制指标合格后，可开展下一个样品分析。**

**编制说明：**

1、空白试验对本实验来说特别重要，一般要求空白试验中目标化合物浓度要低于方法检出限，但由于个别挥发性有机物几乎无处不在，实践中很难做到全部目标化合物低于方法检出限，但如果目标物浓度小于相关环保标准限值5%或小于样品分析结果5%，也不影响其数据的使用，故本标准作此规定。

2、HJ 25.2 规定“采集土壤样品用于分析挥发性有机物指标时，建议每次运输应采集至少一个运输空白样”，HJ 605 规定“每批样品应至少采集一个运输空白和一个全程序空白样品”。本标准要求每批次样品均需设置一个运输空白和一个全程序空白样，与上述标准基本一致。同时给出了怀疑样品受到污染的处理方法。

3、当替代标回收率不合格或未检出时，应对该样品重新测试，若两次都不合格，则需要分析空白加标以排除仪器故障的可能，若空白加标目标化合物的回收率在合格范围内，说明该样品的基体效应影响测试结果，此时需要填写异常样品报告单。

在实践中，部分样品由于基体干扰，造成替代物回收率不合格或未检出的现象时有发生，如果严格按照相关分析标准执行该样品就无法分析，因此结合实际对该现象作处如上规定，只要有确凿证据证明替代物不合格是由于基体干扰引起，就可以结束试验，但要提供基体干扰的证据，特此设计了异常样品报告单（附录D）。

4、挥发性有机污染物有很强的附着性，特别是高浓度样品分析结束后，必须分析一个空白样品，并确保其目标化合物未检出，否则应进行仪器设备管路清洗维护，直至空白测试合格后，才可开展下一个样品分析。

### 5.9.3.4试剂、器皿与耗材

**文本内容：污染来自溶剂、试剂、不纯的惰性吹扫气体、玻璃器皿和其他样品处理设备。应使用检验合格的溶剂、试剂和惰性吹扫气体，样品贮存和分析时应尽量避免实验室中其他溶剂的污染，玻璃器皿和其他样品处理设备应清洗干净，不应使用非聚四氟乙烯密封垫圈、塑料管或橡胶组分的流量控制器，气相色谱载气管线及吹扫气管线应是不锈钢管或铜管。**

**编制说明：**

该部分列出了产生污染的主要类型，并结合实践经验提出了针对这些污染怎么消除的方法。

**5.9.3.5 场所环境**

**文本内容：**

**5.9.3.5.1有机实验室溶剂使用量大，特别是在土壤半挥发性有机物前处理中，会使用大量的二氯甲烷、丙酮等挥发性有机溶剂。二氯甲烷穿透力极强，很容易附着在实验器皿和实验人员衣物上，造成溶剂污染。在开展土壤挥发性有机物分析时，挥发性有机物测试用分析仪器、实验器皿、标曲配制应单独设立实验区域。**

**5.9.3.5.2 挥发性有机物样品和半挥发性有机物样品应分区、单独存放。**

**编制说明：**

结合实践经验，本部分列出了产生挥发性有机物场所污染的主要情景，针对这些情景提出了消除措施。

**5.9.4分析干扰与消除**

**文本内容：**

**5.9.4.1 若样品中含有大量水溶性物质、悬浮物、高沸点有机化合物或高含量有机化合物，在分析完后需用肥皂水和空白试剂水（5.2）清洗吹扫装置和进样针，然后在烘箱中 105℃烘干。**

**5.9.4.2 若样品中有些高沸点有机化合物被吹脱出来，它们将在目标物之后流出色谱柱。在程序升温完成后，气相色谱应设置烘烤时间确保高沸点有机化合物流出色谱柱。**

**5.9.4.3 要定期对仪器分流出口进行维护，对色谱柱进行老化，防止高沸点化合物对仪器性能产生影响。**

**5.9.4.4 酮类物质的吹扫温度升至80℃，吹扫捕集效率和回收率可明显提高。**

**5.9.4.5由于土壤中金属物质含量比较高，在样品分析完时，磁转子会吸附很多的黑色铁屑，清洗晾干后，可使用滤纸将其裹住揉搓，最后应在烘箱中烘干。**

**编制说明：**

1、有些有机污染物在进样口富集、降解，特别是高沸点化合物很容易污染进样口和色谱柱，因此应定期维护；

2、磁转子吸附的黑色铁屑太多时，对磁转子清洗以及对样品瓶中的土壤扰动造成影响，因此应及时清理。

**5.9.5 安全与防护**

**5.9.5.1 监测分析过程中用到的有机试剂，需在通风柜中进行配制操作。**

**5.9.5.2 采样过程中，现场采样人员应按要求佩戴防护器具，减少挥发性有机物的吸入和摄入，并避免皮肤与污染土壤的直接接触。**

**5.9.5.3 监测中所产生的所有废液和其它废弃物（包括检测后的残液）应集中密封存放，并附警示标志，委托有资质单位集中处置。**

**编制说明：**

由于VOCs 具有易挥发特性，因此现场采样人员应重点防范呼吸摄入途径引起的健康危害。此外，经口摄入和皮肤接触也是污染地块现场采样需要避免的暴露途径。因此现场采样人员和实验室分析人员必须佩戴口罩或防护面具，尽量减少呼吸吸入、经口摄入挥发性有机物。使用安全帽、工作服、一次性医疗手套等安全防护用品，避免皮肤与污染土壤直接接触，由于各个标准中对此方面规定较为详细，该部分内容为普适性规定。

**5.10参考文献**

[1] Alaska Department of Environmental Conservation. Draft field sampling guidance.2010.

[2] ASTM. D4547. Standard guide for sampling waste and soils for volatile organic compounds. 2009.

[3] California EPA. Guidance document for the implementation of united states environmental protection agency method 5035: methodologies for collection, preservation, storage, and preparation of soils to be analyzed for volatile organic compounds. 2004.

[4] ISO. 18400-102. Soil Quality-Sampling-Part 102: Selection and application of sampling techniques. 2017.

[5] ISO. 18400-105. Soil Quality-Sampling-Part 105: Packing, transport, storage and preservation of samples. 2017.

[6] ISO. 18400-106. Soil Quality-Sampling-Part 106: Quality control and quality assurance.2017.

[7] ISO. 22155. Soil quality-Gas chromatographic determination of volatile aromatic and halogenated hydrocarbons and selected ethers-Static headspace method. 2016.

[8] ISO. 18400-102. Soil Quality-Sampling-Part 102: Selection and application of sampling techniques. 2017.

[9] ITRC. Passive diffusion bag samplers ( Frequently Asked Questions). 2002.

[10] Maine Department of Environmental Protection. Compendium of field testing of soil samples for gasoline and fuel oil. 2012.

[11] New Jersey Department of Environmental Protection. Field sampling procedures manual. 2005.

[12] NIOSH(National Institute for Ocupational Safety and Health). NIOSH pocket guide to chemical hazards. 2007.

[13] USEPA. Method 5035. Closed-system purge-and-trap and extraction for volatile organics in soil and waste samples. 1996.

[14] USEPA. Method 8260B. Volatile organic compounds by Gas Chromatography/ Mass Spectrometry(GC/MS). 1996.

[15] USEPA. Method 8121. Chlorinated Hydrocarbons by Gas Chromatography Capillary Column Techniqu. 1994

[16] USEPA. Method 8031. Acrylonitrile by Gas Chromatograph. 1994

[17] USEPA. Method 502.2. Volatile Organic Compounds in Water by Purge and Trap Capillary Column Gas Chromatography with Photoionization and Electrolytic Conductivity Detectors in Series - Revision 2.（VOC）.1995.

[18] USEPA. Method 524.2. Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column Gas Chromatography-Mass Spectrometry - Revision 4.1. 1995.

[19] Washington State Department of Ecology. Collecting and preparing soil samples for VOC analysis. 2004.

[20] 北京市地方标准. DB11/T 656. 场地环境评价导则. 2009.

[21] 北京市地方标准. DB11/T 811. 场地土壤环境风险评估筛选值. 2011.

[22] 国家环境保护标准. HJ 25.1. 建设用地土壤污染状况调查技术导则. 2019.

[23] 国家环境保护标准. HJ 25.2. 建设用地土壤污染风险管控和修复 监测技术导则. 2019.

[24] 国家环境保护标准. HJ 605. 土壤和沉积物挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法. 2011.

[25] 国家环境保护标准. HJ 642. 土壤和沉积物挥发性有机物的测定顶空/气相色谱-质谱法. 2013.

[26] 国家环境保护标准. HJ 679. 土壤和沉积物丙烯醛、丙烯腈、乙腈的测定顶空-气相色谱法. 2013.

[27] 国家环境保护标准. HJ 682. 污染场地术语. 2014.

[28] 国家环境保护标准. HJ 735. 土壤和沉积物挥发性卤代烃的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法. 2015.

[29] 国家环境保护标准. HJ 736. 土壤和沉积物挥发性卤代烃的测定顶空/气相色谱-质谱法. 2015.

[30] 国家环境保护标准. HJ 741. 土壤和沉积物挥发性有机物的测定顶空/气相色谱法.2015.

[31] 国家环境保护标准. HJ 742. 土壤和沉积物挥发性芳香烃的测定顶空/气相色谱法.2015.

[32] 国家环境保护行业标准. HJ/T 166. 土壤环境监测技术规范. 2004.

[33] 国家环境保护行业标准. HJ/T 20. 工业固体废物采样制样技术规范. 1998.

[34] 姜林, 钟茂生, 姚珏君, 夏天翔, 蔡月华. 挥发性有机物污染土壤样品采样方法比较. 中国环境监测, 2014, 30(1): 109~114.

[35] 江梅, 邹兰, 李晓倩, 车飞, 赵国华, 李刚, 张国宁. 我国挥发性有机物定义和控制指标的探讨. 环境科学, 2017, 36(9): 3522~3523.

[36] 张卿川, 夏邦寿, 杨正宁, 陈家桂. 国内外对挥发性有机物定义与表征的问题研究.污染防治技术, 2014, 27(5): 3~7.

**6 知识产权说明**

任何单位使用本标准所产生得知识产权归使用单位和编制单位共有。

**7 采标情况说明**

本标准针对VOCs的特殊性，对HJ 25.1、HJ25.2、HJ1019和HJ/T 166中土壤采样部分进行了补充、细化。同时，本标准衔接了后续的土壤和沉积物中挥发性有机物相关监测方法，统一了零散分布于上述相关标准中的技术要求，针对各个标准规定不一致的内容进行统一，做到既满足各个标准要求，又操作简便的目的。

本标准借鉴了国外相关标准，并结合我国实际，规定了土壤中VOCs采样涉及的采样前准备、样品筛查、样品采集、样品保存与流转、样品分析、质量保证和质量控制的技术要求。在涉及到的采样过程方面，与国外标准相比，较为全面。在技术规定的详细程度上，国外土壤采样相关标准大多以指导性为主，而本标准相对简练。

总体而言，本标准的制订借鉴了国外标准的重要经验，也根据国内标准以及实践进行了适当完善，具有较好的操作性。

**8 重大意见分歧处理**

无。



（资料性）

土壤挥发性有机物采样计划表

表A.1 土壤挥发性有机物采样计划表

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 项目名称 |  | 监测目的 |  |
| 监测点位  （点位示意图） |  | | |
| 监测项目  （目标化合物） |  | | |
| 拟采样时间 |  | | |
| 监测组组长 |  | | |
| 现场采样分工 |  | | |
| 实验室分工 |  | | |
| 安全保障措施 |  | | |



（资料性）

土壤采样现场快筛数据记录表

表B.1 土壤采样现场快筛数据记录表

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目名称 | |  | | 项目地址 |  |
| 监测日期 | |  | | 天气 |  |
| 快筛型号型号 | |  | | 快筛仪器检出限 |  |
| 大气背景快筛结果 | |  | | 样品包装快筛结果 |  |
| 点位 | 点位坐标 | | | 筛查深度m | 快筛结果（ppm） |
| 经度 | | 纬度 |
|  |  | |  |  |  |
|  |  | |  |  |  |
|  |  | |  |  |  |
|  |  | |  |  |  |
|  |  | |  |  |  |
|  |  | |  |  |  |
|  |  | |  |  |  |
|  |  | |  |  |  |
|  |  | |  |  |  |
|  |  | |  |  |  |
|  |  | |  |  |  |
|  |  | |  |  |  |
|  |  | |  |  |  |
|  |  | |  |  |  |
|  |  | |  |  |  |
|  |  | |  |  |  |
|  |  | |  |  |  |
|  |  | |  |  |  |
|  |  | |  |  |  |
|  |  | |  |  |  |
|  |  | |  |  |  |

记录员： 复核人： 审核人：



（资料性）

土壤挥发性有机物现场称重记录表

表C.1 土壤挥发性有机物现场称重记录表

项目名称：

仪器名称： 仪器型号：

仪器管理编号： 溯源有效期：

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 样品编号 | 初重g  （样品瓶+甲醇/转子） | 终重g（样品瓶+甲醇/转子+样品） | 净重g（样品） |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
| 分析人： 复核人： 审核人： | | | | |



（资料性）

土壤挥发性有机物异常样品报告单

表D.1 土壤挥发性有机物异常样品报告单

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目名称 |  | | | |
| 样品编号 | 样品名称 | 检测指标 | 异常情况描述 | 备注 |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
| 说明：在样品检测时，如果遇到部分替代物回收率特别低，检测实验室应先从替代物溶液浓度配置是否准确，样品前处理替代物加入是否准确等方面排查原因，如确因基体干扰造成替代物回收率低，检测实验室应在样品测试后立即测试同样浓度替代物的空白，如果空白替代物回收率正常，则可判断为基体干扰原因，将基体干扰原因排查过程填写此表。 | | | | |

记录员： 复核人： 审核人：