ICS 点击此处添加ICS号

点击此处添加中国标准文献分类号

|  |
| --- |
|       |

**DB****61**

陕西省地方标准

DB 61/ XXXXX—XXXX

|  |
| --- |
|       |

土壤中挥发性有机物监测技术规范

Technical specifications for monitoring of volatile organic compounds

in soil

点击此处添加与国际标准一致性程度的标识

|  |
| --- |
| (征求意见稿)  |
|       |

XXXX - XX - XX发布

XXXX - XX - XX实施

陕西省市场监督管理局   发布

目 次

前 言 Ⅱ

1 范围 - 1 -

2 规范性引用文件 - 1 -

3 术语和定义 - 1 -

4 采样准备 - 2 -

5 分析准备 - 4 -

6 样品采集、保存和流转 - 4 -

7 分析步骤 - 5 -

8 结果计算与表示 - 6 -

9质量保证与质量控制 - 6 -

附 录A（资料性附录）表A.1土壤挥发性有机物采样计划表 - 9 -

附 录B（资料性附录）表B.1土壤采样现场快筛数据记录表 - 10 -

附 录C（资料性附录）表C.1土壤挥发性有机物现场称重记录表 - 11 -

附 录D（资料性附录 表D.1土壤挥发性有机物异常样品 报告单） - 12 -

前 言

本标准按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本标准的某些内容可能涉及专利。本标准的发布机构不承担识别专利的责任。

本标准由陕西省环境监测中心站提出并归口。

本标准起草单位：陕西省环境监测中心站、陕西华信检测技术有限公司、陕西华邦检测服务有限公司。

本标准主要起草人：周 弛、杜 薇、曹建平、高晓庆、张秦铭、王 斐、许依蕾、范智超、杨 瑾、张会强、刘 敏、贾 佳、郭晋君、刘建利、念娟妮

土壤中挥发性有机物监测技术规范

1 范围

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。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

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 挥发性有机污染物的测定 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

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

挥发性有机化合物 volatile organic compounds,VOCs

沸点低于或等于260℃，或在20℃和1个大气压下饱和蒸气压超过133.322Pa的有机化合物。

[来源：HJ 1019—2019，3.2]

3.2

替代物 surrogate standards

指样品中不含有，但其物理化学性质与待测目标物相似的物质。一般在样品提取或其他前处理之前加入，通过回收率可以评价样品基体、样品处理过程对分析结果的影响。

[来源：HJ 605—2011，3.2]

3.3

基体加标 matrix spike

指在样品中添加了已知量的待测目标物，用于评价目标物的回收率和样品的基体效应。

[来源：HJ 605—2011，3.3]

3.4

校准确认标准溶液calibration verification standards

指浓度在校准曲线中间点附近的标准溶液，用于确认校准曲线的有效性。

[来源：HJ 605—2011，3.4]

3.5

低浓度运输空白 low concentration trip blank

采样前在实验室将一份空白试剂水放入样品瓶中密封，将其带到采样现场。采样时不开封，之后随样品运回实验室，按与样品相同的操作步骤进行试验，用于检查样品运输过程中是否受到污染。

3.6

低浓度全程序空白 low concentration whole program blank

采样前在实验室将一份空白试剂水放入样品瓶中密封，将其带到采样现场。与采样的样品瓶同时开盖和密封，之后随样品运回实验室，按与样品相同的操作步骤进行试验，用于检查从样品采集到分析全过程是否受到污染。

3.7

高浓度运输空白 high concentration trip blank

采样前在实验室将一份试剂甲醇放入样品瓶中密封，将其带到采样现场。采样时不开封，之后随样品运回实验室，按与样品相同的操作步骤进行试验，用于检查样品运输过程中是否受到污染。

3.8

高浓度全程序空白 high concentration whole program blank

采样前在实验室将一份试剂甲醇放入样品瓶中密封，将其带到采样现场。与采样的样品瓶同时开盖和密封，之后随样品运回实验室，按与样品相同的操作步骤进行试验，用于检查从样品采集到分析全过程是否受到污染。

4 采样准备

4.1采样计划

土壤挥发性有机物现场采样计划按照HJ 1019执行，采样计划记录内容参加附录A。

4.2 采样设备和器具

4.2.1采样设备和器具

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。

4.2.2 现场监测仪器

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。

4.2.3 运输设备

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。

4.3采样瓶质量检查

4.3.1 有机物背景值检查

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、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7.3的检验步骤进行检查，结果应满足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、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。

4.3.2 气密性检查

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7.3的检验步骤进行检查，替代物的检验结果应满足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。

4.4实验用水质量检查

实验用水在使用前，应进行质量检查，每批用空白试剂水做3~5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7.3的检验步骤进行检查，检验结果应满足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。

4.5甲醇质量检查

甲醇在使用前，应进行质量检验，每批用甲醇做3~5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7.3的检查步骤进行检验，检验结果应满足9.3.3.1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。

5 分析准备

5.1仪器和设备

应按HJ 605要求执行。

5.2 试剂和材料

应按HJ 605要求执行。

5.3 仪器性能检查

应按HJ 605执行。

5.4 试验场所背景检验

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7.3的检验步骤进行检验，检验结果应满足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。

6 样品采集、保存和流转

6.1 样品采集

6.1.1样品筛查

土壤样品的采集按HJ/T 166和HJ 1019的相关规定执行。应在采样现场使用用于挥发性有机物测定的便携式仪器（4.2.2）对样品进行目标物含量初筛，初筛结果填写记录参见附录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（μg/kg） |
| 低浓度 | 0-200 |
| 中浓度 | 200-1000 |
| 高浓度 | ＞1000 |

6.1.2采样方法

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参见附录C。

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。

6.1.3 空白样品

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套高浓度和低浓度全程序空白样和运输空白样（3.5，3.6，3.7，3.8）。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。

样品采集

6.2 样品保存和流转

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。

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℃以下保存时间为7 d。

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。

6.3 样品含水率的测定

按HJ 605要求测试。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

按HJ605要求设置。

7.2 校准

按照HJ605执行。

7.3 测定

7.3.1 测定前准备

测定前，先将样品瓶从冷藏设备中取出，使其恢复至室温。

7.3.2 空白试验

用微量注射器分别量取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。

7.3.3 低、中含量样品测定

按HJ 605中8.3.1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。

7.3.4 高含量样品测定

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。

8 结果计算与表示

按照HJ605执行。

9质量保证与质量控制

9.1质量保证

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。

9.2样品采集、保存、流转质量控制

采样前，应严格按照本标准4.2~4.5的规定，对试剂和样品瓶进行检查，检查合格方可使用。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。

9.3实验室质量控制

9.3.1 目标物定性

按HJ 605执行。

9.3.2 校准

按HJ 605执行。

9.3.3 样品

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。

9.3.3.2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。若怀疑样品受到污染，则需分析该空白样品，其测定结果应满足空白试验的控制指标（9.3.3.1），否则需查找原因，采取措施排除污染后重新采集样品分析。

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。

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%。

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。

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未检出，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，异常样品报告单参见附录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。

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，其测定结果应满足空白试验的控制指标（9.3.3.1）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。

9.3.4试剂、器皿与耗材

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。应使用检验合格后的溶剂、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。

9.3.5场所环境

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。

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。

9.4分析干扰与消除

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。

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。

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。

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。

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。

9.5安全与防护

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置操作。

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。

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。

附 录A

（资料性附录）

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 |  |

附 录B

（资料性附录）

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：

附 录C

（资料性附录）

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：  |

附 录D

（资料性附录）

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：